

Die Acetylierung des Chinoval-Derivats in Pyridin bei 20° lieferte X vom Schmp. 86—87° zurück. Gegen Alkalien war es beständig, mit Säuren verharzte es sehr rasch unter Schwarzfärbung. Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat⁷⁾ in Alkohol nahm es 1 Mol. H₂ auf, doch war das Hydrierungsprodukt nicht in kristallisiertem Zustand erhältlich. Ebenso wenig gelang es, durch Hydrierung des Diacetyl-Derivates X ein kristallisiertes Reaktionsprodukt zu fassen. Auch der Abbau des freien Glykals und seines Diacetyl-Derivates mit Ozon gab nur amorphe Substanzen.

Zur Oxydation wurden in eine Lösung von 3.8 g Dibrom-phenyl-amino-chinoval (0.01 Mol.) in 50 ccm siedendem absol. Aceton 12.5 g feinst gepulvertes KMnO₄ (= 0.12 Atome Sauerstoff) in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Oxydation wurde der Manganschlamm abgesaugt, reichlich mit Aceton gewaschen und mit Wasser erschöpfend ausgekocht. Aus der wäßr. Lösung schied sich beim Ansäuern mit verd. HCl ein gelblicher Niederschlag ab, der nach Umkrystallisieren aus verd. Methanol, dann aus Benzol, bei 136—138° unt. Zers. schmolz und sich als identisch erwies mit 2.4-Dibrom-oxanilsäure vom Schmp. 138°. Die Aceton-Lösung hinterließ beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup, bei dessen Destillation mit Wasserdampf reines 2.4-Dibrom-anilin vom Schmp. 76° überging.

421. Heinz Ohle und Georg Haeseler: Über einige Derivate des Phenyl-dioxypropyl-amins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 16. September 1936.)

Um die beim Studium der *N-p*-Tosyl-6-phenyl-amino-chinovose gemachten Beobachtungen¹⁾ durch ein einfacheres Beispiel zu ergänzen, unterzogen wir das Additionsprodukt von *p*-Toluolsulfanilid an Epichlorhydrin (I) einer eingehenden Untersuchung.

Die Kondensation dieser beiden Stoffe ging zwar glatt vonstatten, jedoch war das *N-p*-Tosyl-phenyl-[3-chlor-2-oxy-propyl]-amin (II) schwer zu reinigen, ebenso sein O-Acetyl-Derivat. Durch vorsichtige Behandlung mit NaOH ging II in das gut kristallisierte *N-p*-Tosyl-phenyl-[2.3-oxido-propyl]-amin (III) über, an das sich leicht Benzoesäure zum *N-p*-Tosyl-phenyl-[3-benzoxy-2-oxy-propyl]-amin (IV) addieren ließ. Die glatte Bildung von III ist zugleich ein Beweis dafür, daß in II die Toluolsulfanilido-Gruppe am endständigen C-Atom steht. Bei weiterer Benzoylierung von IV wurde das ebenfalls gut kristallisierte *N-p*-Tosyl-phenyl-[2.3-dibenzoxy-propyl]-amin (V) bereitet. Die IV und V entsprechenden Acetylverbindungen konnten nicht kristallisiert erhalten werden.

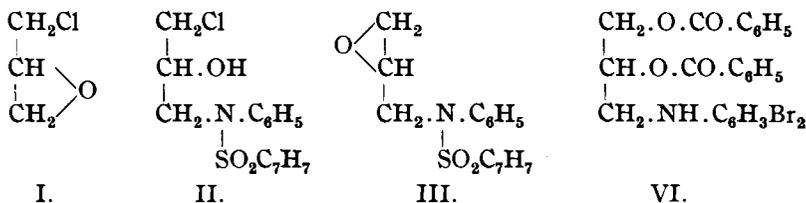
Die Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig nahmen wir daher mit dem Dibenzoyl-Derivat V vor, um einen durchsichtigen Weg zu haben, der nur über kristallisierte Stoffe führt. Auch hier wurde die Tosylgruppe als Ditolyl-disulfid abgespalten und 2.4-Dibrom-phenyl-[2.3-dibenz-

⁷⁾ Dargest. nach E. Schmidt, B. 52, 409 [1919].

¹⁾ vergl. H. Ohle, H. Friedeberg u. G. Haeseler, B. 69, 2311 [1936].

oxy-propyl]-amin (VI) gebildet, das sich in einem Falle fast quantitativ aus der Eisessig-Lösung als Hydrobromid abschied. VI ließ sich mit Pyridin-Acetanhydrid bei 20° nicht acetylieren, dagegen entstand beim Kochen mit Acetanhydrid ein sirupöses *N*-Acetyl-Derivat. Versuche, VI auf anderem Wege zu bereiten, z. B. durch Kondensation von 2,4-Dibrom-anilin bzw. dessen *N*-Tosyl-Derivat mit Epichlorhydrin, α -Chlorhydrin, Dibenzoyl- α -chlorhydrin oder Aceton-glycerin- α -jodhydrin führten nicht zum Ziele. Das durch Verseifung von VI entstandene 2,4-Dibrom-phenyl-[2,3-dioxy-propyl]-amin blieb zwar sirupös, lieferte aber bei der Oxydation mit KMnO_4 in Aceton 2,4-Dibrom-anilin und 2,4-Dibrom-oxanilsäure.

Die hier durchgeführte Reaktionsfolge stützt also völlig die Schlüsse, die wir in der vorhergehenden Mitteilung in bezug auf die Konstitution der Derivate der 6-[2,4-Dibrom-phenyl-amino]-chinovose gezogen haben, insbesondere, daß bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion weder die Abspaltung noch die Wanderung einer Acylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff noch Acetylierung am Stickstoff eingetreten ist.



Beschreibung der Versuche.

N-p-Tosyl-phenyl-[3-chlor-2-oxy-propyl]-amin (II).

Nachdem äquimolare Mengen *p*-Toluolsulfanilid und Epichlorhydrin auf 120° erhitzt waren, wurde die Reaktion durch Zusatz eines Tropfens Pyridin eingeleitet, wobei die Temperatur der Schmelze rasch bis auf 150° anstieg. Nach beendeter Reaktion verrieben wir die abgekühlte Schmelze mit einem Gemisch von Benzol und Benzin, wobei das Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 86% d. Th. krystallisierte. Das Rohmaterial verschmiert allmählich beim Aufbewahren an der Luft, läßt sich aber durch mehrfaches Umlösen aus Benzol in durchaus beständige Nadeln umwandeln, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° bei 96—97° schmelzen.

0.1437 g Sbst.: 0.2994 g CO_2 , 0.0700 g H_2O . — 0.1726 g Sbst.: 6.12 ccm N (21°, 746 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NSCl}$ (339.7). Ber. C 56.52, H 5.34, N 4.12.
Gef. „ 56.82, „ 5.45, „ 4.04.

N-p-Tosyl-phenyl-[2,3-oxido-propyl]-amin (III).

Zu einer Lösung von II in Äthanol tropften wir bei 100° die äquivalente Menge NaOH in solchem Tempo, daß die durch Zusatz von etwas Phenolphthalein als Indicator erzeugte Rotfärbung jeweils verschwunden war, bevor frische Natronlauge zugesetzt wurde. Beim Abkühlen fiel das Äthylenoxyd sofort in reinem Zustand aus. Schmp. 77°. Ausbeute 92% d. Th.

0.1222 g Sbst.: 0.2845 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1617 g Sbst.: 6.40 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1733 g Sbst.: 0.1350 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ (303.2). Ber. C 63.32, H 5.65, N 4.62, S 10.58.
Gef. „ 63.49, „ 5.69, „ 4.57, „ 10.70.

N-p-Tosyl-phenyl-[2-oxy-3-benzoxy-propyl]-amin (IV).

Äquimolare Mengen III und Benzoesäure wurden innig gemischt und bei 120° verschmolzen. Auf Zusatz eines Tropfens Pyridin trat die Reaktion sofort ein. Das Additionsprodukt wurde aus seiner Lösung in Aceton durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen Nadeln vom Schmp. 117—118° ausgefällt.

0.1379 g Subst.: 0.3286 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₂₃H₂₃O₅NS (425.3). Ber. C 64.90, H 5.45.

Gef. „ 64.99, „ 5.20.

N-p-Tosyl-phenyl-[2.3-dibenzoxy-propyl]-amin (V) wurde aus IV durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin bereitet. Nach Umlösen aus Alkohol schmolz es bei 135—136°.

0.1560 g Subst.: 0.3886 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.2722 g Subst.: 6.41 ccm N (19° 740 mm). — 0.1725 g Subst.: 0.0787 g BaSO₄.

C₃₀H₂₇O₆NS (529.3). Ber. C 68.02, H 5.14, N 2.65, S 6.06.

Gef. „ 67.94, „ 5.24, „ 2.57, „ 6.27.

2.4-Dibrom-phenyl-[2.3-dibenzoxy-propyl]-amin (VI).

3 g der Verbindung V wurden mit 9 g Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stdn. geschüttelt. Nach dieser Zeit war das gesamte Material in Lösung gegangen. Die mit viel Äther verdünnte Flüssigkeit schied nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat-Lösung beim Einengen die Verbindung VI in Prismen ab, die nach Umlösen aus Methanol bei 122.5° schmolzen. Ausbeute 90% d. Th.

0.1551 g Subst.: 0.2933 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1410 g Subst.: 3.33 ccm N (19°, 736 mm). — 0.1565 g Subst.: 0.1100 g AgBr.

C₂₃H₁₉O₄NBr₂ (533.0). Ber. C 51.78, H 3.59, N 2.63, Br 29.99.

Gef. „ 51.57, „ 3.80, „ 2.68, „ 29.91.

Aus der ätherischen Mutterlauge wurden 72% d. Th. an Ditolyl-disulfid isoliert.

Bei einem 2. Ansatz mit 7 g der Verbindung V und 25 g Bromwasserstoff-Eisessig war auch noch nach 3-stdg. Schütteln bei 40° sehr viel Bodenkörper vorhanden, der sich jedoch nicht als Ausgangsmaterial, sondern als das Hydrobromid des 2.4-Dibrom-phenyl-[2.3-dibenzoxy-propyl]-amins erwies. Schmp. 176—178°. Ausbeute 96% d. Th. Beim Anreiben mit Wasser verschmierte es unter Abspaltung von freier HBr, die dem Wasser kongosaure Reaktion erteilte. Die alkohol. Lösung gab mit Silbernitrat sofort eine starke Fällung von AgBr. Durch Schütteln mit Wasser und Äther wurde es weitgehend in freie Base und freien HBr zerlegt.

0.1767 g Subst.: 0.1617 g AgBr.

C₂₃H₁₉O₄NBr₂, HBr (613.9). Ber. Br 39.05. Gef. Br 38.95.

Die Base ließ sich in ein Nitrosamin und ein *N*-Acetyl-Derivat überführen, die aber beide nicht krystallisierten. Von dem sirupösen Acetyl-Derivat wurde nach Trocknen im Vakuum bei 80° über Ätzkali eine Acetylbestimmung nach Freudenberg mit der Kochzeit für an Sauerstoff gebundenes Acetyl ausgeführt.

0.2338 g Subst.: 1.16 ccm *n*/₄-NaOH.

C₂₅H₂₁O₅NBr₂ (575.0). Ber. COCH₃ 7.48. Gef. COCH₃ 5.35.

Zur Oxydation wurden 2.6 g der Verbindung VI (5 Millimol) in Alkohol gelöst und durch Kochen mit 10 Millimol NaOH verseift. Nach dem Eindampfen trennten wir die Base durch Extraktion des Rückstandes mit Äther ab, wuschen die ätherische Lösung mit Wasser, trockneten mit CaCl_2 , verdampften den Äther und lösten den Sirup in absol. Aceton. Der siedenden Lösung wurden in kleinen Portionen 2.8 g KMnO_4 (etwa 5.5 Atome O pro Mol. VI) zugefügt. Nach beendeter Reaktion isolierten wir aus der Aceton-Lösung durch Eindampfen und Wasserdampfdestillation 2.4-Dibrom-anilin, aus dem Manganschlamm 2.4-Dibrom-oxanilsäure.

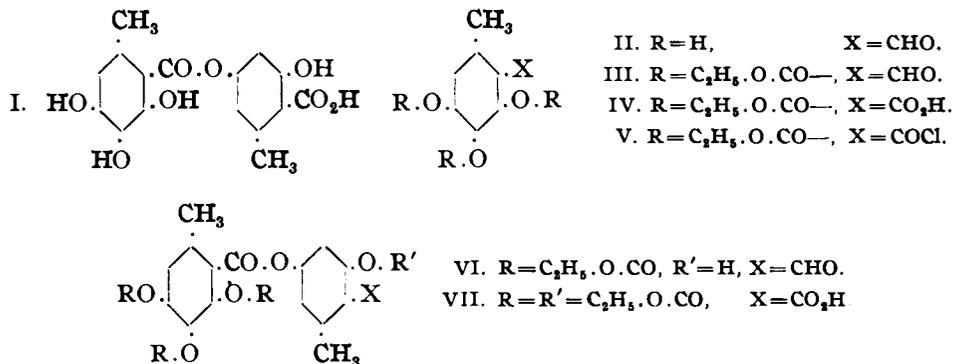
**422. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXI. Mitteil.: Synthese der
Diploschistes-Säure.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 25. Juli 1936.)

Koller und Hamburg¹⁾ haben aus einer Krusten-Flechte *Diploschistes scruposus* neben Lecanorsäure ein Depsid $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$ isoliert, für das sie den Zopfschen Namen Diploschistes-Säure beibehielten. Durch Erhitzen mit Methylalkohol erhielten sie aus ihr Orcin und den Methyl-ester einer Säure, die bei der Kohlensäure-Abspaltung 5-Methyl-pyrogallol gab. Hieraus leiteten die genannten Forscher für Diploschistes-Säure die Konstitutionsformel I ab.

Um die Säure zu synthetisieren, haben wir zunächst das Trimethyl-äther-gallussäure-chlorid nach Rosenmund zum Trimethyl-äther-gallusaldehyd reduziert, welcher sich nach Kishner leicht in den 5-Methyl-pyrogallol-trimethyläther umwandeln ließ. Dieser wurde entmethyliert und dann nach Gattermann-Adams in 6-Methyl-pyrogallol-1-aldehyd (II) übergeführt.



¹⁾ Monatsh. Chem. 65, 367 [1935].