

52. Yasuhiko Asahina und Kazutaka Yamaguti: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro-camphene.

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

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Im Anschluß an die voranstehende Arbeit¹⁾ haben wir auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitro-camphene untersucht, wobei wir bemerkten, daß die Reaktion ganz analog wie bei Camphen selbst verläuft, nur der Sulfolacton-Ring scheint eine andere Stellung einzunehmen.

Läßt man Acetanhydrid-Schwefelsäure auf inaktives 6-Nitro-camphen (I)²⁾ einwirken, so erhält man ein neutrales Produkt $C_{10}H_{15}O_5NS$, dem wir in Analogie mit der Sulton-Bildung aus Camphen¹⁾ die Konstitution II (5-Nitro-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton) zuschreiben. Beim Reduzieren geht das letztere, das wir schlechthin α -Nitro-sulton nennen, in das zugehörige Amin, α -Amino-sulton (5-Amino-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton) (III) über. Wird das Amin diazotiert, so entsteht kein Oxy-Derivat, sondern dessen Anhydrid, Dehydro-iso-sulton (IV), das bei der Hydrierung in eine gesättigte Verbindung $C_{10}H_{16}O_3S$ (V) übergeht. Der Struktur nach stellt diese auch Camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton dar, ist aber infolge der verschiedenen Lage des Sulfolacton-Ringes nicht identisch mit dem Lippischen Sulton. Wir nennen es Iso-sulton.

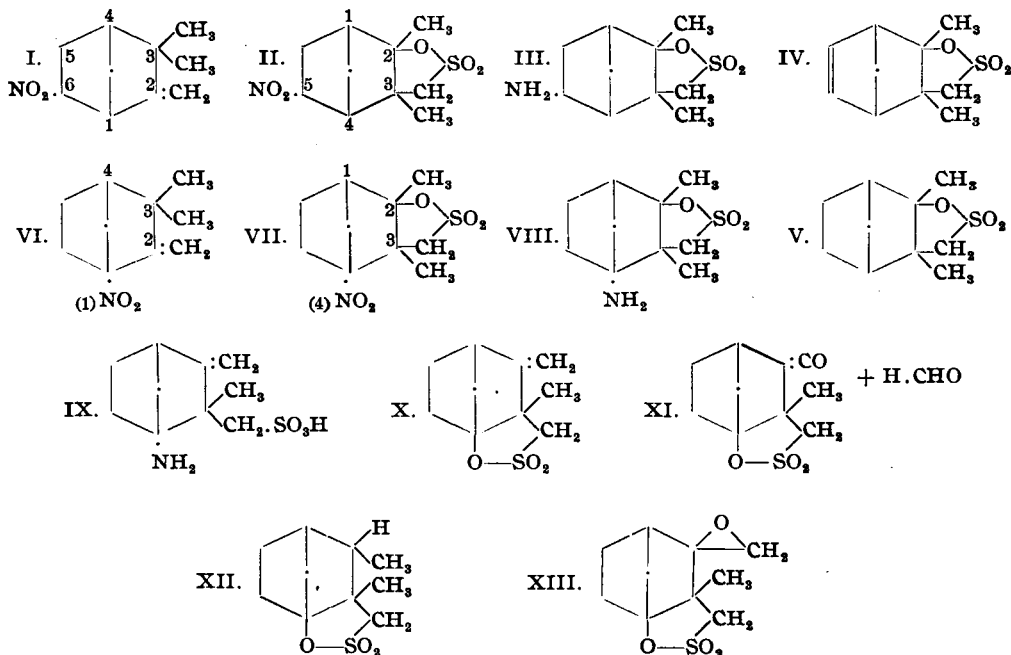
Genau nach derselben Methode gewannen wir zunächst aus 1-Nitro-camphen (VI)³⁾ 4-Nitro-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton (β -Nitro-sulton) (VII) und dann dessen Reduktionsprodukt, 4-Amino-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton (β -Aminosulton) (VIII). Beim Diazotieren in essigsaurer oder verd. salzsaurer Lösung liefert dieses einen mit Krystallen durchsetzten Sirup, der beim Acetylieren ein Acetoxy-sulton (das 4-Acetoxy-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton) gibt. Dieses ist optisch aktiv, aber nicht identisch mit dem aktiven Nebenprodukte¹⁾ der Campher- ω -sulfonsäure-Darstellung. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das β -Amino-sulton in konz. Salzsäure entsteht ein chlorhaltiger Stoff $C_{10}H_{15}O_3SCl$. Wird dagegen das β -Amino-sulton zunächst mit verd. Salzsäure erhitzt und dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, so wird ein krystallinisches Natriumsalz, $C_{10}H_{16}O_3NSNa$, erhalten. Da dieses gegen Permanganat unbeständig ist und bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff absorbiert, so besitzt es eine Doppelbindung. Wir erklären dessen Bildung so, daß das β -Amino-sulton beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Sulfolactonring-Öffnung und Wasser-Abspaltung in die 4-Amino-camphen- π -sulfonsäure (IX) übergegangen ist, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein neues Sulfo-lacton, Dehydro- ψ -sulton, $C_{10}H_{14}O_3S$ (4-Oxy-camphen- π -sulfonsäure-lacton) (X), liefert. Bei der Ozonolyse wird das Dehydro- ψ -sulton (X) in Formaldehyd und ein Ketosulfo-lacton (XI) gespalten, wodurch das Vorhandensein einer semicyclischen Methylen-Gruppe bewiesen wird. Bei der katalytischen Hydrierung sowie bei der Oxydation mittels Benzopersäure werden je zwei stereoisomere Dihydro-Derivate (ψ -Sultone) (XII) bzw. Oxyde (XIII) erhalten, welche durch die *endo*- und *exo*-Stellung des an die Doppelbindung eingetretenen Wasserstoffs bzw. Oxyd-Sauerstoffs zustande

1) B. **71**, 312 [1938].

2) A. **441**, 181 [1925]; B. **70**, 584 [1937].

3) Journ. chem. Soc. London **79**, 644 [1901]; A. **436**, 279 (Ann. 1) [1924].

kommen. Die aus dem β -Amino-sulton beim Diazotieren in konz. Salzsäure entstandene, chlorhaltige Verbindung dürfte wohl das Anlagerungsprodukt von Chlorwasserstoff an das Dehydro- ψ -sulton (X) sein.



Beschreibung der Versuche.

α -Nitro-sulton (5-Nitro-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton).

20 g inaktives 6-Nitro-camphen²⁾ werden in ein eisgekühltes Gemisch von 20 g konz. Schwefelsäure und 40 g Acetanhydrid eingetragen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht über 20° steigen darf. Nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank verdünnt man mit 300 g Eis in Stücken, extrahiert das Ausgeschiedene mit Chloroform, entsäuert und entwässert die Chloroformlösung und verdampft. Der so erhaltene Sirup, der beim Reiben unter Äther-Zusatz krystallinisch erstarrt, bildet aus Alkohol farblose Tafeln vom Schmp. 133—134°. Ausb. etwa 5 g. In Alkalilauge ist die Substanz unlöslich. Durch heiße konz. Kalilauge sowie alkohol. Kalilauge wird sie aufgenommen; beim Ansäuern der Lösung scheidet sich nichts mehr aus.

3.725 mg Sbst.: 6.245 mg CO₂, 1.840 mg H₂O. — 7.725 mg Sbst.: 0.348 ccm N (13°, 775 mm). — 5.025 mg Sbst.: 4.400 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₅O₅NS. Ber. C 45.94, H 5.79, N 5.36, S 12.26.

Gef. „ 45.72, „ 5.53, „ 5.48, „ 12.03.

α -Amino-sulton (5-Amino-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton).

3.2 g α -Nitro-sulton, gelöst in 50 ccm Eisessig, absorbieren mit Palladium-Kohle als Katalysator innerhalb von 5 Stdn. 890 ccm Wasserstoff (ber. 910 ccm). Beim Verdampfen im Vak. bleibt ein dicker Sirup (2.2 g),

der in Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert wird. Die mit festem Kaliumhydroxyd scharf getrocknete Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen ein Öl, das im Vak. der Wasserstrahlpumpe unter Zersetzung siedet.

Benzoyl-Derivat: 0.5 g Roh-Base werden in 10 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 0.5 g Benzoylchlorid versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Öl aus, das mit Äther extrahiert wird. Der Äther-Rückstand bildet beim Umlösen farblose, feine Nadeln vom Schmp. 190°:

3.830 mg Sbst.: 8.540 mg CO₂, 2.187 mg H₂O. — 6.244 mg Sbst.: 0.250 ccm N (26°, 764 mm). — 6.135 mg Sbst.: 4.265 mg BaSO₄.

C₁₇H₂₁O₄NS. Ber. C 60.84, H 6.32, N 4.18, S 9.55.

Gef. „ 60.81, „ 6.39, „ 4.50, „ 9.55.

Dehydro-iso-sulton und Iso-sulton.

Dehydro-iso-sulton: Man löst 2 g sirupöses α -Amino-sultonacetat in 10 ccm Wasser und fügt zu der mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung 10 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung tropfenweise hinzu. Unter Stickstoff-Entwicklung fällt ein krystallinischer Niederschlag, der beim Umlösen farblose feinkörnige Krystalle vom Schmp. 197° bildet. Die Acetonlösung entfärbt Permanganat momentan.

3.715 mg Sbst.: 7.595 mg CO₂, 2.130 mg H₂O. — 5.370 mg Sbst.: 4.96 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₀H₁₄O₃S. Ber. C 56.02, H 6.59, S 14.95. Gef. C 55.76, H 6.41, S 14.81.

Iso-sulton: 0.5 g Dehydro-sulton, gelöst in 20 ccm absol. Alkohol, absorbieren mit Palladium-Kohle als Katalysator 53 ccm Wasserstoff (für eine Doppelbindung ber. 52.3 ccm). Aus 50-proz. Alkohol umgelöst, bildet das Reduktionsprodukt farblose, unregelmäßig verzweigte, sich campherartig anfühlende Prismen vom Schmp. 168°.

3.815 mg Sbst.: 7.787 mg CO₂, 2.487 mg H₂O. — 5.455 mg Sbst.: 4.70 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₀H₁₆O₃S. Ber. C 55.50, H 7.45, S 14.81. Gef. C 55.67, H 7.29, S 14.49.

β -Nitro-sulton (4-Nitro-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton).

4.0 g 1-Nitro-camphen (Schmp. 52—53°, $[\alpha]_D^{25}$: +104.30°³) werden bei Zimmertemperatur in ein Gemisch von 2 g konz. Schwefelsäure und 4 g Acetanhydrid tropfenweise eingetragen, wobei bald eine klare hellgelbe Lösung entsteht, aus der sich bei weiterem Stehenlassen allmählich ein krystallinisches Pulver abscheidet. Nach 12 Stdn. saugt man ab, wäscht mit Acetanhydrid und dann mit Alkohol. Ausb. 2.8 g. Aus Essigester umgelöst, bildet es farblose derbe Prismen vom Schmp. 258°. Es ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Essigester ziemlich leicht, in Äther schwer löslich. In kalter Alkalilauge ist es unlöslich. Bei 1-stdg. Kochen mit konz. Kalilauge oder bei 10 Min. langem Kochen mit alkohol. Kalilauge wird es gelöst; beim Ansäuern scheidet sich nichts mehr aus. Die Acetonlösung ist gegen Permanganat beständig, die alkalisch-wäßrige Lösung entfärbt Permanganat langsam.

0.1940 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 10 ccm, α : -0.10° (25°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{25}$: -5.15°.

3.510 mg Sbst.: 5.900 mg CO₂, 1.760 mg H₂O. — 7.22 mg Sbst.: 3.45 ccm N (25°, 760 mm). — 0.1470 g Sbst.: 0.1328 g BaSO₄ (Carius).

C₁₀H₁₆O₆NS. Ber. C 45.94, H 5.79, N 5.36, S 12.27.

Gef. „ 45.84, „ 5.61, „ 5.35, „ 12.40.

β -Amino-sulton (4-Amino-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton).

Eine Lösung von 8 g β -Nitro-sulton in 320 g Eisessig wird unter starkem Umrühren mit 48 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Wenn eine Probe der Eisessiglösung bei Wasserzusatz klar bleibt, saugt man den Zinkschlamm ab, verdampft das essigsäure Filtrat, löst den Rückstand im Wasser, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und entfernt das Schwefelzink. Dem Filtrat setzt man unter Eiskühlung konz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu, wobei sich eine krystalline Substanz ausscheidet, die man mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Rückstand (6.0 g) kommt aus Äther in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 75—76°. Die freie Base scheint wasserhaltig zu sein, denn sie verwittert beim Liegengelassen an der Luft bald und trübt sich.

Chlorhydrat: Dargestellt durch Lösen in Salzsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Base. Farblose Prismen vom Schmp. 255° unt. Zers.

0.0948 g Sbst., gelöst in Wasser zu 10 ccm, α : +0.03° (22°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{22}$: +3.17°.

5.410 mg Sbst.: 8.900 mg CO₂, 3.060 mg H₂O. — 4.020 mg Sbst.: 0.193 ccm N (27°, 745 mm). — 0.0878 g Sbst.: 0.0776 g BaSO₄ (Carius). — 4.730 mg Sbst.: 2.570 mg AgCl.

C₁₀H₁₈O₃NSCl. Ber. C 44.83, H 6.78, N 5.23, S 11.98, Cl 13.26.

Gef. „ 44.88, „ 6.33, „ 5.23, „ 12.13, „ 13.44.

Benzoyl-Derivat: 0.5 g Base werden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 0.4 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 12 Stdn. wird das Gemisch in viel Äther gelöst und die Lösung nach Waschen mit Salzsäure und dann mit Sodalösung verdampft. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 208.5°. Sie sind in Äther ziemlich schwer löslich.

0.0918 g, gelöst in Alkohol zu 10 ccm, α : +0.15° (26°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{26}$: +16.34°.

3.700 mg Sbst.: 8.220 mg CO₂, 2.080 mg H₂O. — 4.295 mg Sbst.: 0.165 ccm N (17°, 770 mm). — 0.0827 g Sbst.: 0.0586 g BaSO₄ (Carius).

C₁₇H₂₁O₄NS. Ber. C 60.86, H 6.32, N 4.18, S 9.56. Gef. C 60.63, H 6.28, N 4.58, S 9.74.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das β -Amino-sulton.

Werden 0.5 g β -Amino-sulton in 2 ccm 10-proz. Schwefelsäure oder Essigsäure gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 0.7 g Natriumnitrit versetzt, so scheidet sich unter Stickstoff-Entwicklung ein Öl (β -Oxy-sulton) aus, das auch beim Extrahieren mit Äther nur teilweise krystallisiert. Ausb. 0.2 g.

4-Acetoxy-camphenhydrato- π -sulfonsäure-lacton (β -Acetoxy-sulton): Man löst 0.5 g rohes β -Oxy-sulton in 5 ccm Acetanhydrid, fügt dazu einen Tropfen konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung in Wasser. Die so gefällte Substanz bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 186° unt. Zers.

0.1060 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 10 ccm, α : +0.30° (25°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{25}$: +28.30°.

3.507 mg Sbst.: 6.707 mg CO₂, 1.947 mg H₂O. — 6.215 mg Sbst.: 4.41 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₂H₁₈O₆S. Ber. C 52.52, H 6.62, S 11.69. Gef. C 52.16, H 6.21, S 11.66.

Verseifung des β -Amino-sultons mittels verd. Salzsäure:
4-Amino-camphen- π -sulfonsäure.

Man erhitzt eine Lösung von 3 g β -Amino-sulton in etwa 30 ccm 10-proz. Salzsäure 15 Min. zum Sieden, neutralisiert sie mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und filtriert von etwa entstandener Fällung ab. Fügt man zum Filtrat Natronlauge im Überschuß, so erhält man einen krystallinen Niederschlag (2.0 g), der beim Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln bildet. Die wäßr. Lösung entfärbt Permanganat momentan.

4.540 mg Sbst. (scharf bei 110° getr.): 1.240 mg Na_2SO_4 (Abrauchen mit Schwefelsäure).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NSNa}$. Ber. Na 9.08. Gef. Na 8.84.

5.81 mg Sbst. (wasserhaltig): 0.350 mg Gew.-Verlust bei 110°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.23. Gef. H_2O 5.96.

0.0580 g Sbst. absorbieren mit Palladium-Kohle als Katalysator 6.1 ccm Wasserstoff (25°, 758.7 mm), was einer Doppelbindung entspricht.

Dehydro- ψ -sulton (4-Oxy-camphen- π -sulfonsäure-lacton).

Man löst 2 g 4-amino-camphen- π -sulfonsaures Natrium in 5 ccm Wasser, säuert durch Zusatz von 10 ccm 10-proz. Essigsäure an, fügt eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit hinzu und erwärmt einige Min. auf 60°, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört. Die ausgeschiedene Substanz (1.0 g) bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 115—116°. Die Acetonlösung entfärbt Permanganat langsam, liefert weder ein Phenylurethan noch ein Acetat.

0.1011 g Sbst., gelöst in Alkohol zu 10 ccm, α : -0.13° (22°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -12.86° .

3.970 mg Sbst.: 8.100 mg CO_2 , 2.210 mg H_2O . — 5.320 mg Sbst.: 4.89 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 56.02, H 6.59, S 14.98. Gef. C 55.73, H 6.23, S 14.81.

Dehydro- ψ -sulton-hydrochlorid (?): Man löst 1 g β -Amino-sulton in 6 ccm 30-proz. Salzsäure und fügt dazu eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit, wobei sich unter heftigem Aufbrausen 0.6 g Krystalle abscheiden. Aus Alkohol umgelöst, bilden sie farblose Prismen vom Schmp. 175—176° unt. Zers. Diese enthalten Chlor, das sich weder durch katalytische Hydrierung noch durch Reduktion mittels Zinks und Essigsäure entfernen läßt.

0.4682 g Sbst., gelöst in Alkohol zu 10 ccm, α : -0.09° (25°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -1.92° .

3.800 mg Sbst.: 6.690 mg CO_2 , 2.030 mg H_2O . — 5.258 mg Sbst.: 4.685 mg BaSO_4 (Carius). — 5.595 mg Sbst.: 3.120 mg AgCl (Carius).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{SCl}$. Ber. C 47.87, H 6.03, S 12.50, Cl 14.15.

Gef. „ 48.01, „ 5.98, „ 12.22, „ 13.80.

ψ -Sultone (4-Oxy-dihydro-camphen- π -sulfonsäure-lactone).

0.5 g Dehydro- ψ -sulton, gelöst in 30 ccm Eisessig, absorbieren mit Palladium-Kohle als Katalysator sehr rasch 64.4 ccm Wasserstoff (ber. für eine Doppelbindung 52.3 ccm). Das Reduktionsprodukt wird nach Abdampfen des Eisessigs aus Alkohol umkrystallisiert. Zuerst scheiden sich farblose Blättchen vom Schmp. 143° ab. Aus deren Filtrat kommen bei längerem Stehenlassen farblose, derbere Prismen, die, mit der Pinzette gesammelt

und nochmals aus Alkohol umgelöst, bei 147° schmelzen. Trotz der nahe-
liegenden Schmelzpunkte schmilzt eine Mischprobe beider Präparate schon
bei 110—115° unscharf.

3.490 mg Sbst. (Schmp. 143°): 7.130 mg CO₂, 2.300 mg H₂O. — 5.175 mg Sbst.:
4.90 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₀H₁₆O₃S. Ber. C 55.50, H 7.45, S 14.86. Gef. C 55.80, H 7.37, S 15.20.

0.1014 g Sbst. (Schmp. 143°), gelöst in Alkohol zu 10 ccm, α : +0.05° (25°, 1 dm).
Mithin $[\alpha]_D^{25}$: +4.93°.

3.680 mg Sbst. (Schmp. 147°): 7.485 mg CO₂, 2.550 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃S. Ber. C 55.50, H 7.45. Gef. C 55.47, H 7.75.

Wegen Mangels an Material haben wir die Drehung des Präparats vom Schmp. 147°
nicht bestimmt.

Dehydro- ψ -sulton-oxyde.

Löst man 2.8 g Dehydro- ψ -sulton in Äther, fügt dazu eine ätherische
Lösung von 2.1 g Benzopersäure (91.4 %) und destilliert den Äther
auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen krystallinischen Rückstand,
der sich beim Umlösen aus Alkohol in zwei Bestandteile trennen läßt. Das
schwerer lösliche Oxydationsprodukt (0.5 g) bildet farblose Prismen vom
Schmp. 172°.

0.1014 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 10 ccm, α : -0.15° (23°, 1 dm). Mithin
 $[\alpha]_D^{23}$: -14.79°.

Das leichter lösliche (1.4 g) bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 15.3°.

0.1058 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 10 ccm, α : -0.09° (25°, 1 dm). Mithin
 $[\alpha]_D^{25}$: -8.47°.

3.505 mg Sbst. (Schmp. 172°): 6.680 mg CO₂, 1.905 mg H₂O. — 5.900 mg Sbst.
(Schmp. 172°): 5.09 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₀H₁₄O₄S. Ber. C 52.17, H 6.09, S 13.93. Gef. C 51.98, H 6.08, S 13.83.

3.725 mg Sbst. (Schmp. 153°): 7.120 mg CO₂, 2.010 mg H₂O. — 6.290 mg Sbst.
(Schmp. 153°): 5.38 ccm 0.01-n. KOH (S-Best. nach Pregl).

C₁₀H₁₄O₄S. Ber. C 52.17, H 6.09, S 13.93. Gef. C 52.13, H 6.04, S 13.73.

Ozonolyse des Dehydro- ψ -sultons.

Keto-sulfolacton (XI): Man löst 1 g Dehydro- ψ -sulton in 20 ccm
Chloroform und leitet unter Eiskühlung 3 Stdn. ozonisierte Luft ein. Dann
verdampft man das Chloroform in Vak. und fügt zum sirupösen Rückstand
30 ccm Wasser. Bei 12-stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur krystallisiert
der Sirup vollständig. Ausb. 0.5 g. Aus Alkohol umgelöst, bildet der Stoff
farblose, lange Nadeln vom Schmp. 171—172°. Sie sind in Äther ziemlich
schwer löslich.

0.1016 g Sbst., gelöst in Benzol zu 10 ccm, α : +0.48° (30°, 1 dm). Mithin $[\alpha]_D^{30}$:
+47.25°.

3.858 mg Sbst.: 7.080 mg CO₂, 1.940 mg H₂O. — 6.945 mg Sbst.: 6.46 ccm 0.01-n.
KOH (S-Best. nach Pregl).

C₉H₁₂O₄S. Ber. C 49.95, H 5.60, S 14.83. Gef. C 50.05, H 5.63, S 14.91.

p-Nitrophenylhydrazon: Dargestellt durch Hinzufügen von 0.1 g *p*-Nitro-
phenylhydrazin zur Eisessig-Lösung von 0.1 g Keto-sulfolacton. Hellgelbe, feine Nadeln
vom Schmp. 230° (aus Alkohol).

6.007 mg Sbst.: 0.662 ccm N (32°, 758 mm).

C₁₅H₁₇O₅N₃S. Ber. N 11.96. Gef. N 12.05.

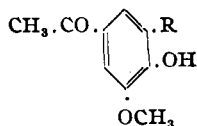
Formaldehyd: Man verdünnt das wäßr. Filtrat des krystallisierten Keto-sulfolactons mit 30 ccm Wasser, destilliert auf dem Drahtnetz und fügt zum Vorlauf (12 ccm) 0.7 g Dimedon, gelöst in wenig Alkohol. Das nach 12-stdg. Stehenlassen ausgeschiedene Kondensationsprodukt bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 189—190°, die sich durch direkten Vergleich als identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Dimedon erweisen.

53. Sin'iti Kawai, Futoru Yoshimura und Koichi Ashino: 5-Aldehydo-acetovanillon, ein in seiner stark sauren Natur der Pikrinsäure ähnlicher Stoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

Nach einigen Schwierigkeiten gelang uns schließlich die Synthese des 5-Aldehydo-acetovanillons (IV), und dabei zeigte sich eine valenzchemisch interessante Tatsache, die wir im folgenden kurz mitteilen wollen.



- I. R = H
 II. R = CH₃.CH:CH₃
 III. R = CH:CH.CH₃
 IV. R = CHO
 V. R = CH₃.CH₂.CH₃

Zuerst wurde Acetovanillon (I) mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff nach Gattermann-Adams¹⁾ behandelt, wobei wir aber nur das Ausgangsmaterial wieder erhielten. Da das gelbe krystallinische Natriumsalz des Acetovanillons in Wasser ziemlich schwer löslich ist, erschien das Reimer-Tiemannsche Verfahren auch aussichtslos²⁾; wir wählten daher folgenden Umweg³⁾, zwar mit Erfolg, jedoch mit schlechter Ausbeute.

Zuerst wurde Acetovanillon-allyläther dargestellt, der mit Hilfe der Claisenschen Phenol-allyläther-Umlagerung⁴⁾ in 5-Allyl-acetovanillon (II) übergeführt wurde. Dieses wurde durch Kochen mit amyalkoholischer Kalilauge in 5-Propenyl-acetovanillon (III) umgewandelt; die Umlagerung mit gewöhnlichem alkoholischen Kali mißlang. Der Ozonabbau des 5-Propenyl-acetovanillons lieferte 5-Aldehydo-acetovanillon (IV) als farblose, bei 145—146° schmelzende Krystalle.

Das 5-Aldehydo-acetovanillon besitzt sauren Charakter wie die Pikrinsäure. Es löst sich in Wasser mit schwach gelber Farbe⁵⁾ und zersetzt Bicarbonatlösung lebhaft. Das ebenfalls saure Acetovanillon löst sich in Wasser farblos und viel schwerer als das 5-Aldehydo-acetovanillon. Decarbo-usninsäure⁶⁾ verhält sich bei der Titration wie eine zweibasische Säure⁶⁾;

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 [1923]; **46**, 1518 [1924].

²⁾ Gattermann-Wieland, „Praxis d. organ. Chemikers“, 23. Aufl., S. 227.

³⁾ Eine ähnliche Arbeitsweise zur Darstellung des *o*-Veratrumaldehyds und *Homo-o*-veratrumaldehyds (F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. **148**, 95 [1937]) haben wir erst nach Abschluß unserer Arbeit in der Literatur gefunden.

⁴⁾ L. Claisen u. O. Eisleb, A. **401**, 116 [1913].

⁵⁾ Y. Asahina u. M. Yanagita, B. **69**, 1646 [1936].

⁶⁾ F. H. Curd u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 895.