

### Reaktion zwischen Chlor- und Brom-nitro-indandion und Natriumjodid.

a) In wäbr. Lösung: Etwa 0.1 g pulverisiertes Chlor- bzw. Brom-nitro-indandion schüttelt man mit 2—3 ccm Wasser durch und gibt 0.5 ccm einer gesättigten Natriumjodid-Lösung zu. Mit Chlor-nitro-indandion färbt sich die Flüssigkeit hellgelb. Beim Stehenlassen nimmt die Intensität der Farbe allmählich zu. Mit Brom-nitro-indandion färbt sich die Suspension sofort dunkelbraun. Schüttelt man beide Flüssigkeiten mit 0.5—1 ccm Schwefelkohlenstoff, so ist der Unterschied in der Farbe noch stärker.

b) In Alkohol-Äther-Lösung: 0.1 g pulverisiertes Chlor- bzw. Brom-nitro-indandion schüttelt man mit etwa 1 ccm absol. Alkohol + absol. Äther (1:1), dekantiert und löst den Rückstand in 4—5 ccm Alkohol-Äther. Zu beiden Lösungen gibt man 1 ccm gesättigter Natriumjodid-Lösung in Alkohol. Beide Flüssigkeiten färben sich sofort braun. Gibt man 10 ccm Wasser zu und schüttelt kräftig durch, so ist nach der Schichtbildung das Jod in der oberen Ätherschicht gelöst. Beide Lösungen sind gleich tiefbraun gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Chlors bzw. Broms wurden 0.3—0.4 g Chlor- bzw. Brom-nitro-indandion in 20 ccm absol. Alkohol-Äther gelöst und 10 ccm einer 5-proz. Lösung von Natriumjodid in absol. Alkohol zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Gibt man etwa 10 ccm Wasser zu, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, so entsteht ein homogenes Wasser-Alkohol-Äther-Genisch. Dann wird das freigemachte Jod mit 0.1-n. Natriumthiosulfat titriert (Stärke als Indicator).

Auf 0.3340 g Chlor-nitro-indandion wurden verbr. 23.4 ccm 0.1-n. Natriumthiosulfat = 0.2922 g Jod = 78.8 % d. Th. (ber. 0.3770 g Jod).

Auf 0.4944 g Brom-nitro-indandion wurden verbr. 28.9 ccm 0.1-n. Natriumthiosulfat = 0.3670 g Jod = 86.8 % d. Th. (ber. 0.4227 g Jod).

### 117. Leonhard Birkofer: Über Diacylderivate primärer heterocyclischer Amine.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]  
(Eingegangen am 16. Juni 1943.)

Anlässlich einer anderen Untersuchung wurden Diacylderivate des 3-Amino-1.2.4-triazols (A), des 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazols (C) und des Adenins dargestellt.

3-Amino-1.2.4-triazol liefert beim Kochen in Essigsäureanhydrid ein Diacylderivat, welches schon beim Übergießen mit kaltem Wasser zu Monoacetylaminotriazol verseift wird. Die durch Erhitzen mit Propionsäure- und Buttersäureanhydrid erhaltenen Dipropionyl- und Dibutyryl-Verbindungen verlieren sogar bereits beim Kochen mit absol. Alkohol einen Acylrest.

Diacetyl-5-amino-3-methyl-1.2.4-triazol kann nach mehrstündigem Kochen in Wasser praktisch unverändert zurückerhalten werden; das Dipropionyl-Derivat geht dabei vollständig in Monopropionylaminomethyltriazol über; Dibutyryl-aminomethyltriazol wird bereits beim Kochen mit absol. Alkohol hängig verseift.

Vom Adenin war bisher nur das Monoacetylderivat<sup>1)</sup> bekannt. Vermeidet man bei der Aufarbeitung eine Behandlung mit Wasser, so kann Diacetyl-adenin isoliert werden. Unter denselben Bedingungen lassen sich Dipropionyl- und Dibutyryl-adenin darstellen. Alle drei Diacyl-adenine gehen beim Kochen mit Wasser in die entsprechenden Monoderivate über, während absol. Alkohol keine Acylabspaltung verursacht.

Die Versuche zeigen, daß bei den untersuchten Diacyl-Verbindungen die Abspaltbarkeit einer Acylgruppe nicht nur von der Konstitution der Amino-Verbindung, sondern auch von der Natur des Säurerestes stark abhängig ist. Mit steigender Kettenlänge des Acylrestes nimmt die Verseifbarkeit zu. Die Schmelzpunkte der Diacyl-Verbindungen liegen hier alle tiefer als die der Monoacyl-Verbindungen. Sowohl bei den Di- als auch bei den Mono-Verbindungen sinken die Schmelzpunkte mit steigender Acylrestkettenlänge.

## Tafel.

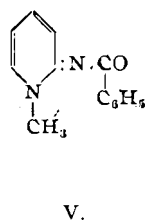
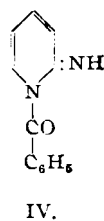
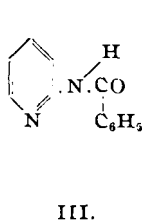
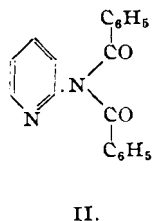
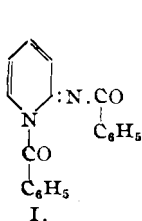
## Schmelzpunkte und Beständigkeit

+ bedeutet: Verliert einen Acylrest beim Kochen mit Alkohol; — bedeutet: Gegen kochenden Alkohol praktisch beständig

Von siedendem Wasser werden alle Diacylverbindungen leicht verseift, ausgenommen das Diacetyl-aminomethyltriazol.

Säurerest	Aminotriazol		Aminomethyltriazol		Adenin	
	Mono-	Di-	Mono-	Di-	Mono-	Di-
Acetyl .....	295° bis 300°	190° bis 191° —	284°	203° —	über 280°	195° —
Propionyl- .....	268° bis 271°	130° +	265°	134° —	235° bis 237°	180° bis 182° —
Butyryl- .....	233° bis 234°	107° bis 114° +	258°	86° +	212° bis 215°	152° bis 154° —

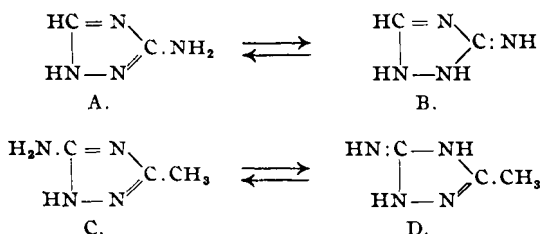
Tschitschibabin<sup>2)</sup> erhielt bei der Benzoylierung von  $\alpha$ -Amino-pyridin ein Dibenzoyl- $\alpha$ -amino-pyridin. Dieses hatte keine basischen Eigenschaften; es bildete z. B. kein Pikrat und kein Chlorplatinat, woraus geschlossen werden konnte, daß dieser Verbindung Formel I und nicht II zukommt. Beim Erwärmen des Dibenzoylprodukts mit Wasser oder Alkohol wurde leicht eine Benzoylgruppe abgespalten, und es entstand das basische Monobenzoyl-aminopyridin (III), nicht *N*-Benzoyl- $\alpha$ -pyridonimid (IV). Das Monobenzoylprodukt lieferte mit Methyljodid ein Jodmethylat, das beim Behandeln mit Alkali eine Base bildete, die mit *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-benzoylimid (V) identisch war.



<sup>1)</sup> A. Kossel, Ztschr. physiol. Chem. **12**, 246 [1888].

<sup>2)</sup> A. E. Tschitschibabin u. J. G. Bylinkin, B. **55**, 998 [1922].

Ebenso wie  $\alpha$ -Amino-pyridin können 3-Amino-1.2.4-triazol und 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol in tautomeren Formen reagieren.

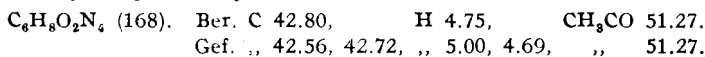


Die sich davon ableitenden Diacylverbindungen wären dann Derivate des 1.2.4-Triazol-(3)-imids (B) und des 3-Methyl-1.2.4-triazol-(5)-imids (D). Da nach den genannten Befunden von Tschitschibabin die am Stickstoffatom des heterocyclischen Ringes gebundene Benzoylgruppe besonders leicht verseift wird, liegt die Annahme nahe, daß auch bei den untersuchten Diacylverbindungen die leicht abspaltbare Acylgruppe an ein Stickstoffatom des heterocyclischen Ringes gebunden ist. Demnach dürften sich die Diacylverbindungen von den Formen B und D ableiten.

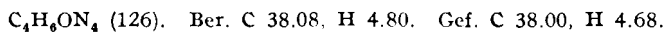
### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Amino-1.2.4-triazol<sup>3)</sup>.

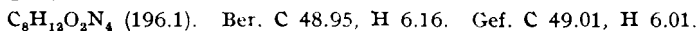
1 g Aminotriazol wurde in 6—7 ccm Essigsäureanhydrid durch 4—5 Min. langes Kochen gelöst. Nach dem Abkühlen schied sich eine weiße krystalline Masse ab, die nach dem Waschen mit Toluol aus Toluol umkrystallisiert wurde. Schmp. 190—191°. Nach der Analyse lag Diacetylaminotriazol vor.



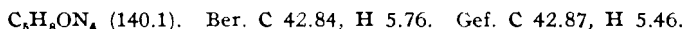
Das Diacetylaminotriazol ließ sich auch aus Methanol und Äthanol umkrystallisieren. Beim Versuch, aus Wasser umzukrystallisieren, entstand unter Abspaltung einer Acetylgruppe das Monoacetylaminotriazol; Schmp. 295—300° (Zers.).



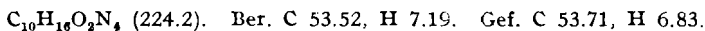
1 g Aminotriazol wurde 30 Min. mit 8 ccm Propionsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach 2-tägigem Stehenlassen im Eisschrank (Feuchtigkeitsausschluß) wurde der Krystallbrei abgesaugt und aus trockenem Toluol umkrystallisiert; Schmp. 130°. Es lag Dipropionylaminotriazol vor.



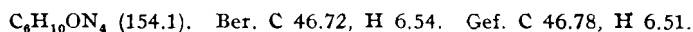
Das Dipropionylaminotriazol ist sehr empfindlich gegen Spuren von Wasser und Äthanol. Beim Kochen mit absol. Alkohol oder Wasser trat Verseifung zum Monopropionyl-Produkt ein; Schmp. 268—271°.



1 g Aminotriazol wurde mit 7 ccm Buttersäureanhydrid 30 Min. gekocht. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei 0° wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus trockenem Toluol umkrystallisiert. Schmp. 107—114°. Es war Dibutyrylaminotriazol entstanden.



Beim Kochen in Alkohol oder Wasser entstand das Monobutyrylaminotriazol; Schmp. 234—235°.



<sup>3)</sup> Dargestellt nach J. Thiele u. W. Manchot, A. **303**, 54 [1898].

5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol<sup>4</sup>).

3 g Aminomethyltriazol wurden in etwa 20—30 ccm Essigsäureanhydrid 5 Min. gekocht. Beim Abkühlen schied sich das Diacetyl-aminomethyltriazol ab; Schmp. 203—204° nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder Alkohol.

$C_7H_{10}O_2N_4$  (182.1). Ber. C 46.14, H 5.53. Gef. C 46.26, H 5.46.

Kochen mit Wasser rief keine Verseifung zum Monoacetylprodukt hervor. Nach 30 Min. Kochen mit 2-n. Essigsäure entstand aber das bereits bekannte Monoacetyl-aminomethyltriazol; Schmp. 284<sup>0\*</sup>).

1 g Aminomethyltriazol wurde mit 7 ccm Propionsäureanhydrid 35 Min. gekocht. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei 0° wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und nach dem Trocknen über NaOH und  $P_2O_5$  aus trockenem Toluol umkrystallisiert. Schmp. 134—135°. Es lag Dipropionyl-aminomethyltriazol vor.

$C_9H_{14}O_2N_4$  (210.1). Ber. C 51.40, H 6.71. Gef. C 51.61, H 6.45.

Nach 10 Min. Kochen mit Wasser war Monopropionyl-aminomethyltriazol vom Schmp. 265° entstanden.

$C_9H_{10}ON_4$  (154). Ber. C 46.72, H 6.53. Gef. C 46.89, H 6.21.

2 g Aminomethyltriazol wurden 35 Min. mit 10.5 ccm Buttersäureanhydrid gekocht. Da nach mehrtägigem Stehenlassen bei 0° keine Krystallisation erfolgte, wurde auf ein Drittel des Gesamtvolumens eingeeengt. Die sich nunmehr abscheidenden Krystalle von Dibutyryl-aminomethyltriazol wurden abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 86—87°.

$C_{11}H_{18}O_2N_4$  (238.1). Ber. C 55.44, H 7.62. Gef. C 55.67, H 7.18.

Beim Kochen mit Alkohol oder Wasser ging das Dibutyryl-aminomethyltriazol in das bei 258—259° unter Zersetzung schmelzende Monobutyryl-aminomethyltriazol über.

$C_7H_{12}ON_4$  (168.1). Ber. C 49.97, H 7.19. Gef. C 49.90, H 7.08

## Adenin.

1 g Adenin wurde in etwa 20 ccm Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Produkt wurde aus Toluol oder aus Alkohol umkrystallisiert. Das Diacetyl-adenin schmilzt unter Zersetzung bei 195°.

$C_9H_9O_2N_5$  (219.1). Ber. C 49.30, H 4.14. Gef. C 49.59, H 4.02.

Beim Kochen mit Wasser wurde das Produkt zu Monoacetyl-adenin verseift<sup>6</sup>). Schmp. über 280° unter Zersetzung.

$C_7H_7ON_5$  (177.1). Ber. C 47.43, H 3.98. Gef. C 47.35, H 4.15.

1 g Adenin wurde 15 Min. mit 3.5 ccm Propionsäureanhydrid gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und darauf mit Ligroin ausgekocht. Der Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 235—237°. Es lag Monopropionyl-adenin vor.

$C_8H_9ON_5$  (191.1). Ber. C 50.24, H 4.75. Gef. C 49.95, H 4.82.

Aus dem Ligroinextrakt schieden sich Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 180—182° schmolzen. Es lag Dipropionyl-adenin vor.

$C_{11}H_{13}O_3N_5$  (247.1). Ber. C 53.41, H 5.30. Gef. C 53.63, 53.61, H 4.97, 5.10.

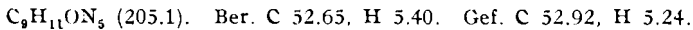
<sup>4</sup>) Dargestellt nach J. Thiele u. K. Heideureich, B. **26**, 2599 [1893].

<sup>5</sup>) J. Thiele u. W. Manchot, A. **303**, 40 [1898], geben den Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser „über 270°“ an.

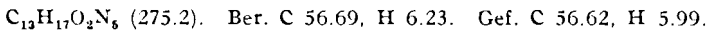
<sup>6</sup>) A. Kossel, Ztschr. physiol. Chem. **12**, 246 [1888], erhielt beim Acetylieren des Adenins nur das Monoacetylprodukt.

Beim Kochen mit Wasser wurde das Dipropionyl-adenin zu Monopropionyl-adenin verseift.

1 g Adenin wurde mit 4.85 ccm Buttersäureanhydrid 15 Min. gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit trockenem Toluol gewaschen und dann 2-mal mit je 250 ccm Ligroin ausgekocht. Der Rückstand wurde aus wenig Toluol umkrystallisiert. Schmp. 212—215°. Es lag Monobutyryl-adenin vor.

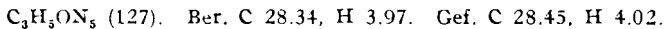


Aus den beiden Ligroinextrakten schied sich das Dibutyryl-adenin aus, das nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 152—154° schmolz. Beim Kochen in Alkohol blieb es unverändert, wohingegen es beim Kochen in Wasser zu Monobutyryl-adenin verseift wurde.



5-Amino-tetrazol<sup>7)</sup>.

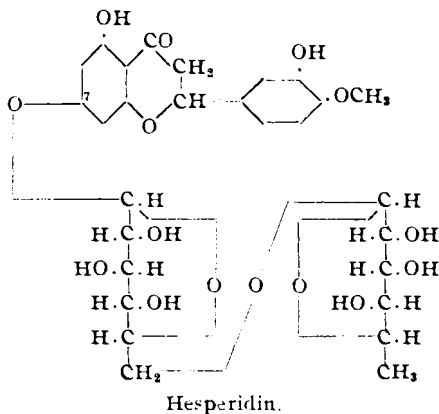
2 g Aminotetrazol wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich Monoacetyl-aminotetrazol aus. Schmp. 271<sup>00)</sup>.



**118. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Synthese des Hesperidins.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]  
(Eingegangen am 2. Juni 1943.)

Das altbekannte Hesperidin ist in seiner Konstitution völlig aufgeklärt<sup>1)</sup> und besitzt die nachstehende Formel eines Hesperetin-β-rutinosids-(7):



Sobald wir die Kondensationsfähigkeit des Phloracetophenon-glucosids mit *p*-Oxy-benzaldehyd zum entsprechenden Chalkon<sup>2)</sup> durchführen konnten, die uns die Synthese des *p*-Phlorrhizins ermöglichte, begannen wir mit den Versuchen, das Hesperidin auf einem analogen Weg zu synthetisieren.

<sup>7)</sup> Dargestellt nach J. Thiele, A. **270**, 54 [1892], aus Diazoguanidinnitrat.

<sup>8)</sup> R. Stollé, B. **62**, 1118 [1929], fand den Schmp. 269°.

<sup>1)</sup> G. Zemplén u. A. K. Tettamanti, B. **71**, 2511 [1938].

<sup>2)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár, B. **75**, 645 [1942].