

derselben Verbindung vom Schmp. 253—254° (v. Kostanecki: 256°). Beide Präparate lassen sich aus Eisessig unverändert umkrystallisieren.

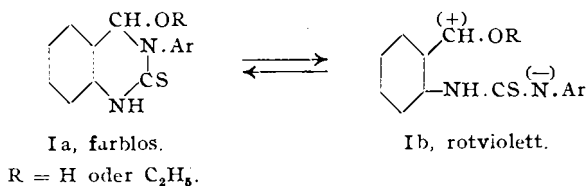
2) Versuch der Kondensation von Fluorenylidenacetophenon mit sich selbst: Ansatz in üblicher Weise aus 0.02 Mol. (5.6 g) Fluorenylidenacetophenon in Benzol mit 0.01 Mol. Aminomagnesiumverbindung. Nach der Aufarbeitung 4.2 g Krystalle vom Schmp. des Ausgangsproduktes.

3) Versuch der Kondensation von α -Brom-chalkon mit Chalkon: Zu 0.05 Mol. Aminomagnesiumverbindung werden nacheinander die Benzollösungen von 0.05 Mol. (14.3 g) α -Brom-chalkon und 0.05 Mol. (10.4 g) Chalkon hinzugefügt. Aufarbeitung wie üblich. Der Rückstand krystallisiert auch nach zwei Monaten nicht aus, trotz vielfacher Verdünnung mit Petroläther usw.

156. C. V. Gheorghiu: Heteropolare Verbindungen, VI. Mitteil.*): Additionsprodukt des Piperidins mit 2-Thion-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydrochinazolin.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Jassy (Iași), Rumänien.]
(Eingegangen am 19. Juli 1943.)

In früheren Mitteilungen habe ich gezeigt¹⁾, daß die 2-Thion-3-aryl-4-äthoxy- (bzw. oxy)-tetrahydrochinazoline (Ia), welche bei gewöhnlicher Temperatur auch in Lösung farblos sind, durch Erwärmen in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln rotviolette Farbe annehmen, die beim Erkalten wieder verschwindet. In Analogie mit von Löwenbein und Katz²⁾, W. Dilthey und Mitarbb.³⁾ auf Spiropyrane beobachteten Farberscheinungen vermutete ich, daß beim Erhitzen eine ioniode Dissoziation stattfindet, bei welcher je ein heteropolares, koordinativ ungesättigtes Kohlenstoff- und Stickstoff-Atom entsteht, infolge deren die Lösung sich färbt:



W. Dilthey und R. Wizinger⁴⁾ haben gezeigt, daß ein Zusatz von Piperidin die Farbphänome der Spiropyrane in der Hitze zum Verschwinden bringt. Auch in der Reihe der Triphenylmethan-Farbstoffe, besonders bei Parafuchsin und Krystallviolett, bewirkt der Zusatz von Piperidin zu ihren

*) V. Mitteil.: A. Cişman u. C. V. Gheorghiu, Ann. sci. Univ. Jassy **26** I, 424 [1939].

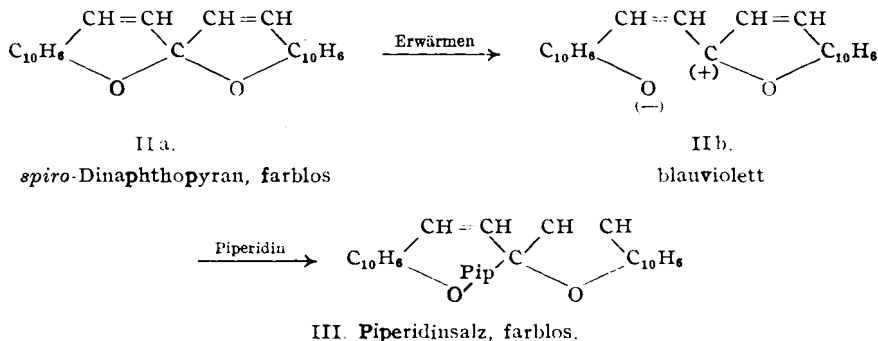
¹⁾ C. V. Gheorghiu, Compt. rend. Acad. Sciences **197**, 622 [1933]; **199**, 68 [1934]; Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 223 [1935].

²⁾ B. **59**, 1377 [1926].

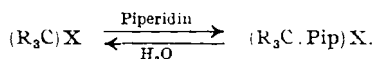
³⁾ W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1926]; W. Dilthey u. H. Wübken, B. **61**, 964 [1928].

⁴⁾ B. **59**, 1856 [1926].

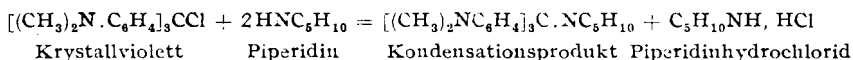
Lösungen in Pyridin die Farbaufhellung. Die zitierten Autoren nehmen als Ursache der Farbaufhellung die Bildung von Piperidinsalzen an, derartig, daß sich Piperidin in die koordinative Lücke am Hauptchromophor des Farb-Ions, z. B. am heteropolaren Kohlenstoff-Atom anlagert:



Der Übergang von Farbsalzen der Triphenylmethan-Reihe zu farblosen Piperidinsalzen findet gemäß folgendem Schema statt:

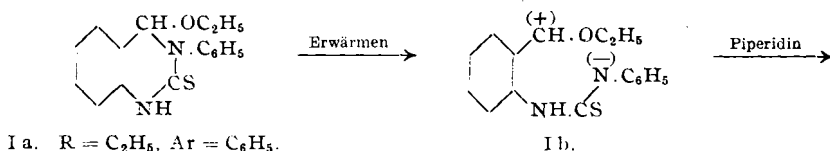


R. Cernătescu und M. Poni⁵⁾ haben gezeigt, daß im Verlauf der Farbaufhellung eines Farbstoffsalzes mit Piperidin, z. B. Krystallviolett, sich ein Kondensationsprodukt aus dem Farbstoff und Base gemäß folgendem Schema bildet:

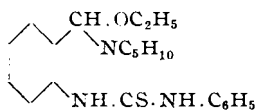
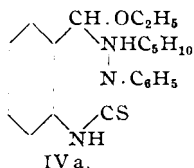


Im Falle des 2-Thion-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydrochinazolins konnte ich ein Additionsprodukt mit Piperidin vom Schmp. 142° erhalten, das weder die Färbungsphänomene, die bei den Derivaten des 2-Thion-tetrahydrochinazolins in Erscheinung treten, noch die Bildung von farbigen Salzen mit Säuren zeigt. Versetzt man eine alkohol. Lösung dieses Additionsproduktes mit Kalilauge, dann entsteht eine gelbe Färbung. Durch Erwärmen in alkalischer Lösung wird dieses Piperidin-Additionsprodukt unter Abscheidung von Piperidin zersetzt.

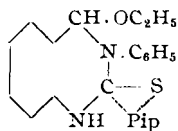
Es ist anzunehmen, daß die Anlagerung der Base wie im Falle der Spiropyrane an die heteropolare Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff-Atom unter Decyclisierung erfolgt:



⁵⁾ Bull. Sect. sci. Acad. roum. **24**, 132 [1941].



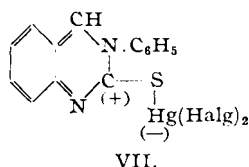
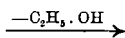
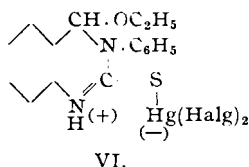
Man könnte auch annehmen, daß die Anlagerung des Piperidins am Thiotetrahydrochinazolin-Derivat an der C=S-Bindung stattfindet (V).



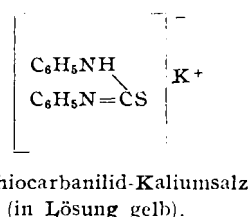
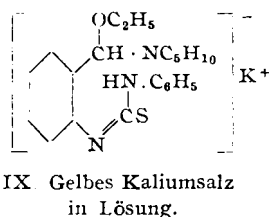
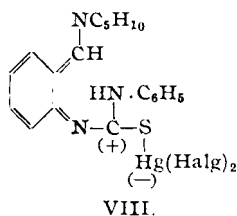
Diese Annahme ist wenig wahrscheinlich, weil, wie bekannt, Piperidin an Phenylsenföl sich nicht an die C=S, sondern an die C=N-Bindung anlagert⁶⁾.

Andererseits wäre es schwierig, die Bildung eines in Lösung farbigen Alkalisalzes und der Mercurihalogenid-Komplexsalze zu erklären.

Die Derivate des 2-Thion-4-äthoxy-tetrahydrochinazolins bilden, wie ich mit L. Manolescu⁷⁾ früher gezeigt habe, mit Mercurihalogeniden farblose Komplexe vom Typus VI, die unter Alkoholverlust leicht in gelbe chinoide Mercurihalogenid-Komplexe (VII) übergehen:



Das Additionsprodukt mit Piperidin gibt mit Mercurihalogeniden gelbe chinoide Mercurihalogenid-Komplexe vom Typus VIII.



Bezüglich der durch Alkalizugabe auftretenden gelben Farbe ist die Bildung eines dem Thiocarbanilid-Alkalisalz ähnlichen Salzes sehr wahrscheinlich.

Die Versuche, das Kaliumsalz des Additionsproduktes mit Piperidin in analysiertem Zustand darzustellen, scheiterten.

Beschreibung der Versuche.

Mitbearbeitet von Léonie Stoicescu.

Additionsprodukt des Piperidins mit 2-Thion-3-phenyl-4-äthoxy-tetrahydrochinazolin (IVb): 1 g 2-Thion-3-phenyl-4-äthoxy-

⁶⁾ Gebhard, B. 17, 3039 [1884].

⁷⁾ C. V. Gheorghiu u. L. Manolescu, Compt. rend. Acad. Sciences 201, 78 [1935]; Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1353 [1936].

tetrahydrochinazolin wurde in 15 ccm Xylol gelöst und die Lösung bis zum Auftreten der rotvioletten Farbe erwärmt; dann fügte man 1 ccm Piperidin zu und erwärmte einige Stdn. unter Rückfluß. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle, die nach Unkrystallisieren aus Alkohol bei 142° schmolzen, ab. Das erhaltene Produkt zeigt die Farberscheinungen der 2-Thion-3-aryl-4-oxy-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin-Derivate nicht; durch Säuren tritt keine Halochromie auf. Bei Zusatz von Alkali (KOH) zeigt die alkohol. Lösung des Additionsproduktes Gelbfärbung. Durch Erwärmen in alkalischer Lösung wird das Produkt unter Abscheidung von Piperidin zersetzt.

$C_{21}H_{27}ON_3S$. Ber. C 68.29, H 7.31. Gef. C 68.29, 68.67, H 7.99, 7.64.

Chinoider Mercurichlorid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=Cl): Man versetzt eine heiße alkohol. Lösung des Piperidin-Additionsproduktes (VIb) mit der berechneten Menge Mercurichlorid, gelöst in demselben Lösungsmittel. Beim Erkalten scheidet sich der gelbe chinoide Mercurichlorid-Komplex krystallinisch aus. Dieser Komplex wird durch Erwärmen unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

$C_{19}H_{21}N_3S_2Cl_2Hg$. Ber. Hg 33.60. Gef. Hg 33.75, 33.16.

Chinoider Mercuribromid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=Br): Dargestellt wie das vorangehende Präparat.

$C_{19}H_{21}N_3S_2Br_2Hg$. Ber. Hg 29.25. Gef. Hg 29.12, 29.68.

Chinoider Mercurijodid-Komplex des Additionsproduktes mit Piperidin (VIII, Halg=J): Dargestellt wie das vorangehende Präparat.

$C_{19}H_{21}N_3S_2J_2Hg$. Ber. Hg 26.01. Gef. Hg 26.43.

157. Karl Freudenberg und Hermann Richtzenhain: Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. August 1943.)

Die Frage nach der Entstehung des Lignins in der Pflanze ist in ein neues Stadium getreten, seit aus dem isolierten Fichtenlignin sowohl als auch aus dem im Fichtenholz lagernden Lignin große Mengen von Vanillin und diesem verwandte Stoffe isoliert worden sind¹⁾. Nimmt man im Fichtenholz 26—28% Lignin an, so beträgt die Ausbeute, die bei Verwendung von nicht vorbehandeltem Holzmehl besonders günstig ist, über 30% des Lignins. Die 8 das Vanillin liefernden Kohlenstoffatome sind jedoch nicht die einzigen des Ligningerüstes; es müssen mindestens 2 weitere vorhanden sein, deren eines einer Carbinolgruppe angehört. So kommt die durch die Elementarzusammensetzung des Lignins und des Holzes sowie durch andere Abbaureaktionen gestützte Auffassung zustande, daß die Vanillin usw. bildende Gruppe des isolierten Lignins und des Lignins in situ mindestens 10 Kohlenstoffatome enthält.

Auf eine solche Gruppe bezogen, beläuft sich die Ausbeute an isolierten Vanillinkörpern auf etwa 50%. Bedenkt man die Empfindlichkeit des

*) 56. Mitteil. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbb.; 55. Mitteil.: K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie, im Druck.

¹⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. **73**, 167 [1940].