

Alkohol schwerlösliche Rückstand konnte aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert werden; im Verlaufe von mehreren Stunden krystallisierte er daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 210°, schwerlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzin, Benzol, leicht löslich in Chloroform. Die Verbindung hat den gleichen Schmelzpunkt wie Tribenzamid, aber der Mischpunkt mit diesem Körper ergibt eine starke Depression.

4,515; 3,144 mg Subst. gaben 0,321; 0,223 cm³ N₂ (734; 734 mm, 22,5°; 23°)
 C₃₄H₃₃O₂N₃ Ber. N 8,15 Gef. N 7,93; 7,90%

Diese Verbindung ist wahrscheinlich das Benzoylderivat der sekundären Base Formel XI. Sie wird noch weiter untersucht werden.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

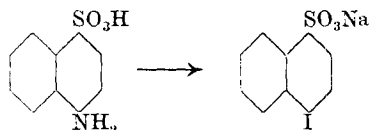
26. Quelques dérivés de l'acide 4-iodo-naphtalène-1-sulfonique

par Henri Goldstein, Theodor Blezinger et Hans Fischer.

(5. II. 37.)

Dans une communication précédente¹⁾, nous avons décrit la synthèse de l'acide 4-iodo-1-naphtoïque. Comme la méthode est peu pratique, nous avons cherché à la simplifier; dans ce but, nous avons essayé d'obtenir le 4-iodo-1-naphtonitrile en traitant le 4-iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium par le cyanure de potassium (distillation dans le vide); en réalité, nous n'avons pas réussi à obtenir par cette voie le nitrile cherché et le seul produit que nous ayons isolé est le 1,4-dicyano-naphtalène²⁾.

Nous avons préparé le 4-iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium, par réaction diazoïque, à partir de l'acide naphthionique:



A l'époque où nous avons entrepris nos recherches³⁾, cette méthode n'avait pas encore été décrite; on ne connaissait alors que les brèves données d'Armstrong⁴⁾ concernant l'action de la chlorhydrine sul-

¹⁾ Helv. **18**, 813 (1935).

²⁾ Darmstaedter et Wichelhaus, A. **152**, 309 (1869).

³⁾ Les essais de M. Blezinger datent de 1930 déjà et ont été signalés à la Société suisse de Chimie dans notre communication orale du 28 février 1931; voir Helv. **14**, 662 (1931).

⁴⁾ Ch. N. **56**, 241 (1887); J. **1887**, 1888.

furique sur l' α -iodonaphtalène. Récemment, *Cumming* et *Muir*¹⁾ ont obtenu le 4-iodo-naphtalène-1-sulfonate de potassium en utilisant, en principe, la même méthode que la nôtre; nous croyons néanmoins utile de décrire brièvement nos essais, car ils apportent quelques compléments à l'étude publiée par ces auteurs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4-Iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium.

A une solution de 28,5 gr. de naphthionate de sodium dans 250 cm³ d'eau on ajoute 7 gr. de nitrite de sodium et laisse couler lentement dans un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 100 cm³ d'eau, en maintenant la température entre 5 et 10°; le diazoïque, qui précipite, est essoré, lavé à l'eau froide, puis introduit dans un mélange de 15 cm³ d'acide sulfurique concentré, 300 cm³ d'eau et 50 gr. d'iodure de sodium; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, ajoute 200 cm³ d'eau chaude, chauffe à l'ébullition et filtre; le produit, coloré en rouge, se dépose par refroidissement. On recristallise dans 500 cm³ de soude caustique à 2%; rendement: 6,8 gr., soit 18%; en traitant l'eau-mère par du chlorure de sodium solide, on récupère 3 gr. de produit impur, soit 7%. Par cristallisation dans l'eau bouillante, en présence de noir animal, on obtient des aiguilles aplaties, presque incolores.

La substance contient une molécule d'eau de cristallisation, qui est éliminée par séchage à 120°. Analyse de la substance anhydre:

15.147 mgr. subst. ont donné 2.873 mgr. Na₂SO₄
 C₁₀H₆ISO₃Na Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6.14%

Sel de baryum.

Ce sel précipite lorsqu'on traite une solution du sel sodique par le chlorure de baryum; on recristallise dans l'eau bouillante. Paillettes incolores.

21.390 mgr. subst. ont donné 6.078 mgr. BaSO₄
 (C₁₀H₆ISO₃)₂Ba Calculé Ba 17.06 Trouvé Ba 16.72%

Sel d'argent.

Le sel sodique est dissous dans l'eau bouillante et traité par une solution concentrée de nitrate d'argent; la cristallisation commence déjà à chaud. On recristallise dans l'eau bouillante. Belles aiguilles légèrement brunâtres.

9.034 mgr. subst. ont donné 4.810 mgr. AgI
 C₁₀H₆ISO₃Ag Calculé I 28.79 Trouvé I 28.78%

Sel d'aniline.

On mélange, à chaud, une solution du sel sodique avec une solution de chlorhydrate d'aniline; le sel d'aniline se dépose déjà à chaud. Par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient des aiguilles ou des paillettes incolores, fondant à 308° (corr.).

4.657 mgr. subst. ont donné 0.118 cm³ N₂ (22°, 749 mm.)
 C₁₀H₆ISO₃NH₃C₆H₅ Calculé N 3.28 Trouvé N 2.89%

Ether éthylique.

On chauffe au reflux, pendant deux heures, 0,1 gr. de sel d'argent avec une solution de 0,5 cm³ d'iodure d'éthyle dans 5 cm³ de benzène anhydre; on élimine l'iodure

¹⁾ J. Roy. techn. Coll. 3, 223 (1934).

d'argent par filtration, évapore à sec et cristallise dans l'alcool éthylique dilué. Cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 102° (corr.).

12,482 mgr. subst. ont donné 8,040 mgr. BaSO₄
 C₁₀H₈ISO₃C₂H₅ Calculé S 8,86 Trouvé S 8,85%

L'éther méthylique a été obtenu, d'après la même méthode, au moyen d'iodeure de méthyle; après cristallisation dans l'alcool méthylique dilué, il fond à 113° (corr.).

Nous renonçons à décrire la préparation du chlorure, de l'amide et de l'anilide, notre mode opératoire étant presque identique à celui de Cumming et Muir¹⁾; d'après nos essais, les points de fusion (corr.) sont les suivants: chlorure 124,5°; amide 206,5°; anilide 136,5°.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

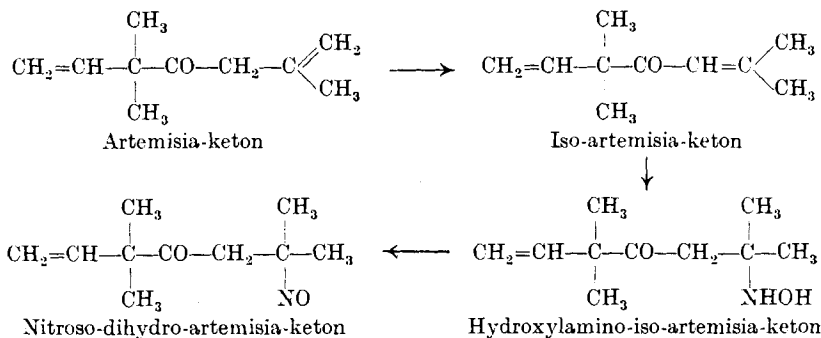
27. Notiz über das Artemisia-keton

von Y. Asahina und S. Takagi.

(2. II. 37.)

Vor einiger Zeit haben Ruzicka, Reichstein und Pulver²⁾ dem von uns³⁾ strukturell aufgeklärten Artemisia-keton eine biochemisch wichtige Bedeutung beigemessen. Sie zitieren unsere frühere Arbeit in dem Sinn, als ob wir die Konstitution des „zweiten Spaltstücks“ des Ketons unbewiesen gelassen hätten. Dies rührt von einem mangelhaften Referate im Bericht von Schimmel & Co. 1921, S. 9 her. Ebensovienig wurde unsere Schlussfolgerung von Simonsen⁴⁾ richtig zitiert. Um also späteren Missverständnissen vorzubeugen, möchte ich hier unsere damalige Beweisführung und die physikalischen Konstanten einiger Derivate kurz angeben.

Durch Oxydation des Artemisia-ketons mittels Permanganat erhielten wir die Dimethyl-malonsäure und durch Oxydation des Tetrahydroderivats mit Chromsäure die Dimethyl-äthyl-essigsäure, wodurch die Atomgruppierung der ersten Hälfte ermittelt wurde. Andererseits haben wir das Hydroxylamino-iso-artemisia-keton (Anlagerungsprodukt des Hydroxylamins an Iso-artemisia-keton) mit Quecksilberoxyd behandelt und eine Nitroso-Verbindung dargestellt, die in festem Zustand farblos ist, aber geschmolzen oder gelöst sich schön blau färbt. Da die echte Nitroso-Gruppe in einer aliphatischen Verbindung nur ein tertiäres Wasserstoffatom ersetzen kann, so nimmt die in β-Stellung zur Carbonylgruppe angelagerte Oxyaminogruppe die Verzweigungsstelle der zweiten Hälfte des Artemisia-ketons ein:



¹⁾ l. c.

²⁾ Helv. 19, 646 (1935).

³⁾ J. Pharm. Soc. Jap., 464, 837—846 (1920).

⁴⁾ The Terpenes, I., S. 90—91 (1931).