

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

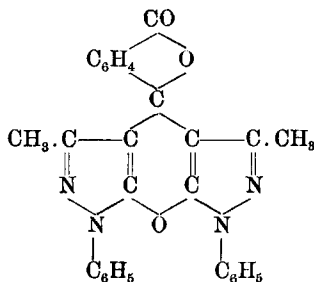
Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons

Von G. Rohde

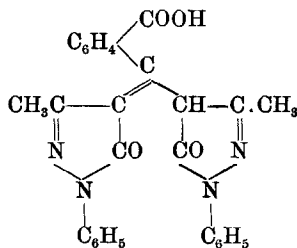
Nach Versuchen von Schülern und eigenen Beobachtungen

(Eingegangen am 11. Juli 1935)

Als Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons oder S_{III} wird im folgenden die Verbindung:



bezeichnet, die bei der Einwirkung wasserabsaltender Mittel auf die Säure:

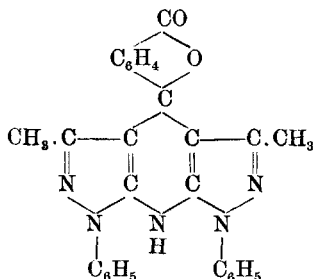


(S_I) entsteht¹⁾. Bei ihrer Darstellung mittels Essigsäureanhydrid

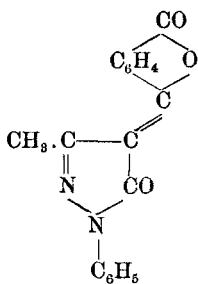
¹⁾ H. Müller, Diss. München, Techn. Hochschule 1909, S. 11 ff.
Ferner vgl. M. Bauer, Diss. München, Techn. Hochschule 1904, S. 25 u. 27;

und konz. Schwefelsäure empfiehlt es sich, unabhängig von der dabei stattfindenden Selbsterhitzung, die Lösung noch einige Minuten besonders zu erhitzen. Man vermeidet dann, daß sich dem Fluoran ein Vorprodukt beimischt, das anscheinend eine acetylierte Lactonform von S_I ist und sich dadurch anzeigt, daß der Niederschlag, der sich nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Wasser abgeschieden hat, im Gegensatz zu S_{III} beim Erhitzen in seiner Mutterlauge zusammenbackt und in Alkohol leicht löslich ist.

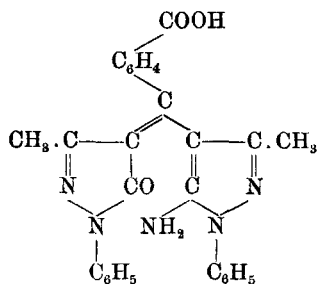
Die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran geschah in der Absicht, die Iminoverbindung:



zu erhalten. Statt dieser entstand jedoch ein Additionsprodukt (R_1), dessen Säurecharakter und rote Farbe, zusammen mit der Eigenschaft, wie S_I beim Erhitzen mit Nitrobenzol Phthalidenphenylmethylpyrazolon:



(S_{II}) abzuspalten, auf die Verbindung:

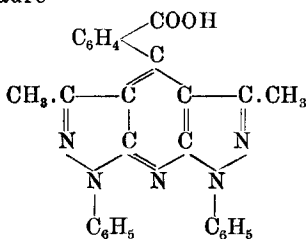


hinweist.¹⁾

G. Schultz u. G. Rohde, dies. Journ. [2] 87, 139 (1913), sowie die Dissertationen H. Schenkenberger, München, Techn. Hochschule 1920, S. 8 und W. Simon, ebenda, 1926 (ungekürzte Fassung) S. 16.

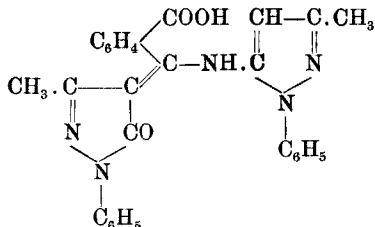
¹⁾ H. Müller, Diss. S. 17 ff.

Hiermit steht in Einklang, daß sich R_1 in eine um 1 Mol. Wasser ärmere Säure



(W_1) überführen läßt, die ganz analoge Fluoreszenzerscheinungen zeigt, wie die Acridylbenzoesäure¹⁾. Besonders konnte aber in der Folge die angenommene Konstitution von R_1 noch dadurch erhärtet werden, daß sich dieses auch durch Zusammenlagerung von Phthalidenphenylmethylpyrazolon mit 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol erhalten läßt²⁾.

Die letztere Verbindung ist bei der Spaltung von R_1 mittels siedendem Nitrobenzol in Substanz bisher nicht gefaßt worden. Ein Teil davon tritt mit S_{11} anscheinend wieder zu R_1 zusammen, von dem aus der Nitrobenzollösung nicht unbeträchtliche Mengen zurückgewonnen werden können, ein anderer Teil vereinigt sich mit S_{11} zu einer gelben, schön kristallisierenden Verbindung (R_9), die auch beim Schmelzen von R_1 entsteht und früher für eine desmotrope Form von R_1 gehalten wurde³⁾. Wie H. Schenkenberger⁴⁾ erkannt hat, ist sie die Verbindung:



oder eine tautomere Form derselben. Sie entspricht Verbindungen, wie sie zuerst M. Bauer⁵⁾ und später H. Schenken-

¹⁾ H. Müller, Diss. S. 18 u. 31.

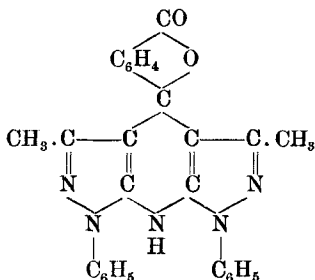
²⁾ J. Ederer, Diss. München, Techn. Hochschule 1913, S. 3–11.

³⁾ H. Müller, Diss. S. 18 u. 22 ff.

⁴⁾ Diss. S. 34. ⁵⁾ Diss. S. 44.

berger¹⁾ durch Verschmelzen von S_{II} mit primären und sekundären Aminen dargestellt haben und wurde auf diesem Wege von J. Ederer²⁾ aus S_{II} und 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol neben R_1 erhalten. Ihre Bildung beim Erhitzen von R_1 mit Nitrobenzol bedeutet eine durch die Aminogruppe in R_1 bewirkte Abweichung von S_1 . Aus letzterem entsteht unter gleichen Bedingungen zwar ebenfalls ein gelber, schön krystallisierter Körper³⁾. Derselbe ist aber im Unterschiede von R_g nitrobenzohaltig und steht noch in nächster Beziehung zu S_1 , da er schon beim Waschen mit Alkohol und beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Nitrobenzol in S_1 übergeht⁴⁾.

Die oben erwähnte, der Acridylbenzoesäure entsprechende Verbindung W_1 wird sehr glatt erhalten, wenn man R_1 mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien kocht⁵⁾. Außerdem bildet sie sich beim Erhitzen von R_1 mit Alkohol, dem man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt hat⁶⁾, sowie in kleiner Menge neben andern Substanzen bei der Darstellung von R_1 und beim Erhitzen desselben auf Schmelztemperatur. Ihre Säurenatur erweist sie dadurch, daß sie außer in Alkalien und Ammoniak auch in Alkalicarbonaten und Alkalibicarbonaten löslich ist und sich esterifizieren läßt. Theoretisch interessant ist, daß sie durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung übergeführt werden kann, aus der sie beim Kochen mit alkoholischen Alkalien wieder zurückgebildet wird. Sie vermag also auch als das Lactonimin:



¹⁾ A. a. O.

²⁾ Diss. S. 9.

³⁾ Von H. Müller, Diss. S. 5 ff. mit S_g bezeichnet.

⁴⁾ G. Schultz u. G. Rohde, dies. Journ. [2] 87, 132 (1913) und W. Nicolaus, Diss. München, Techn. Hochschule 1913, S. 35 ff.

⁵⁾ H. Müller, Diss. S. 31.

⁶⁾ A. a. O.

zu reagieren, dessen Bildung bei der Einwirkung von Ammoniak auf S_{III} angestrebt wurde.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten von R_I bei Versuchen, es durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure oder Methylalkohol und Chlorwasserstoff in den Methylester überzuführen. Eine Esterifizierung findet nämlich hierbei nur insoweit statt, als unter Abspaltung von Ammoniak der Methylester von S_I gebildet wird¹⁾. Im übrigen entsteht eine weiße, bei 314° schmelzende Verbindung ($(R_{III})^2$), die mit W_I isomer ist, sich nur schwer und unvollkommen, aber ohne Zersetzung in wäßrigen Alkalien löst und eine Acetyl- und Benzoylverbindung gibt, die beim Kochen mit alkoholischen Alkalien R_{III} wieder zurückbilden. Welche Konstitution die Verbindung hat, wurde nicht ermittelt. Keinesfalls ist sie die Iminoform von W_I , wie schon daraus hervorgeht, daß ihre Acetylverbindung völlig verschieden von der von W_I ist.

Die Esterifizierung von R_I — dargestellt wurde der Methylester³⁾ — gelang erst mittels der Thionylchloridmethode von H. Meyer⁴⁾. Neben dem Methylester von R_I entsteht dabei der Methylester der fluorescierenden Säure sowie eine in orangegelben Stäbchen krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 240° , deren Konstitution noch unbekannt ist. Als 4. Produkt wird anscheinend auch der Methylester von S_I gebildet⁵⁾.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Dr. Hans Fischer danke ich herzlich für die mir wiederum in seinem Institut erwiesene Gastfreundschaft.

G. R.

Spezielle Angaben

R_I

H. Müller⁶⁾ hat R_I dargestellt, indem er S_{III} mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr 4 Stunden auf etwa 112° erhitzte, die entstandene Lösung mit Wasser verdünnte und R_I mit verdünnter Salzsäure fällte. Er erhielt es so als gelben

¹⁾ H. Luftschitz, Diss. München, Techn. Hochschule 1910, S. 12.

²⁾ H. Müller, Diss. S. 27 ff.

³⁾ W. Simon, Diss. S. 24.

⁴⁾ H. Meyer, Wiener Monatshefte 25, 1181.

⁵⁾ W. Simon, Diss. S. 27.

⁶⁾ Diss. S. 17.

Niederschlag und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen roten schiefen Prismen vom Schmp. 182°. Ausbeute 7 g aus 8 g S_{III} .

Über die Konzentration seines Ammoniaks hat Müller nichts angegeben. Da er aber bei vorausgehenden, die Einwirkung von Ammoniak auf S_I betreffenden Versuchen höchst konz. alkoholisches Ammoniak anwandte¹⁾, gilt das gleiche wohl auch für S_{III} .

Bei eigenen Versuchen wurde 10-prozent. alkoholisches Ammoniak benutzt und das etwa 2,5-fache der für die Bildung des Ammonsalzes von R_I nötigen Menge Ammoniak genommen. Abweichend von den Beobachtungen Müllers blieb hierbei stets etwas S_{III} ungelöst, selbst wenn das Erhitzen (Durchschnittstemperatur 110°) bis auf 14 Stunden ausgedehnt wurde. Von 15 g S_{III} waren unter diesen Bedingungen 1,4 g zurückgeblieben, während die Ausbeute an rohem R_I 11,35 g betrug.

Das rohe R_I , das frisch gefällt orangegelb und voluminös ist, wird beim Erwärmen in seiner Mutterlauge und ebenso bei längerem Verweilen in derselben rot und dicht. Zur Reinigung wurde es zunächst mit Alkohol ausgekocht und der hellrote, fein krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann Krusten aus kleinen roten schiefen Prismen, die oft sehr verkürzt sind und dann rhomboedrischen Habitus haben. Je nachdem dieselben aber aus heißen, konz. Lösungen oder aus verdünnteren, schon erkalteten sich abscheiden, verhalten sie sich bei der Schmelzpunktsbestimmung sehr verschieden. Im 1. Falle erfolgt deutlicheres Schmelzen meist erst über 190°, ist unvollständig, zuweilen von einem undeutlichen Wiedererstarren gefolgt und, von Fall zu Fall wechselnd, zwischen 216—224° beendet. Im 2. Falle findet man Schmelzpunkte, die — langsames Erhitzen von etwa 160° an vorausgesetzt — meist um 172—173° liegen. Noch während des Schmelzens oder kurz darauf steigt die Schmelze auf und erstarrt einige Grade höher zu einer blaß rötlichen Krystallmasse. Bei weiterem Erhitzen tritt dann Bräunung

¹⁾ Ebenda, S. 9. Die bezüglichen Versuche bezweckten die Bildung des Säureamids von S_I , führten aber zur Bildung von Rubazonsäure und von Phthalimid.

ein und ungefähr in denselben Grenzen wie bei der hochschmelzenden Krystallisation das 2. Schmelzen.

Durch Umkrystallisieren unter den angegebenen Bedingungen lassen sich beide Krystallisate ineinander überführen. Ferner wurde beobachtet, daß niedrig schmelzendes Material, von welchem nachgewiesen ist, daß es 1 Mol. Alkohol enthält, schon nach 40'-langem Erhitzen im Toluolbad die Schmelzverhältnisse des hochschmelzenden R_1 zeigt. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die hochschmelzenden Präparate alkoholfrei sind oder doch nur noch wenig alkoholhaltiges R_1 enthalten. Dem widerspricht aber, daß aus einem solchen Präparat durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen in einem geschlossenen Knierohr auf $180-190^\circ$ noch 7,71% Alkohol abgespalten werden konnten und andererseits niedrigschmelzendes Material, von dem nach obigem eine Probe bei 40'-langem Erhitzen im Toluolbade in hochschmelzendes Material übergegangen war, bei 3-stündigem Erhitzen im Toluolbad nur 0,46% an Gewicht verlor. Diese Unstimmigkeiten sind noch aufzuklären.

Alkoholbestimmungen in niedrigschmelzendem R_1
(Temp. $180-190^\circ$)

1,000, 0,6176 g Subst.: 0,0915, 0,0546 g Alkohol.

$C_{28}H_{28}N_5O_3 + C_2H_5(OH)$ Ber. Alkohol 8,79 Gef. Alkohol 9,15¹⁾, 8,84

Alkoholbestimmung in hochschmelzendem R_1
(Temp. $180-190^\circ$)

0,6940 g Subst.: 0,0535 g Alkohol = 7,71%

In Wirklichkeit ist die Alkoholmenge in allen 3 Fällen allerdings etwas geringer, da wegen der Bildung kleiner Mengen von fluorescierender Säure beim Schmelzen von R_1 auch etwas Wasser in dem abgespaltenen Alkohol enthalten ist.

Krystallisiert man alkoholhaltiges R_1 aus Chloroform um, so wird es alkoholfrei. Es ist dann hellrot, fein krystallinisch und besitzt einen mittleren Schmelzpunkt von 209° . Von Müller²⁾ mit derartigem Material ausgeführte Analysen hatten folgende Ergebnisse:

¹⁾ Simon, Diss. S. 20 (ungekürzte Fassung).

²⁾ Müller, Diss. S. 19.

0,1604, 0,1534 g Subst.: 0,4140, 0,3960 g CO₂, 0,0746, 0,0694 g H₂O.
 — 0,1284 g Subst.: 17,85 ccm feuchten N (19°, 718 mm).

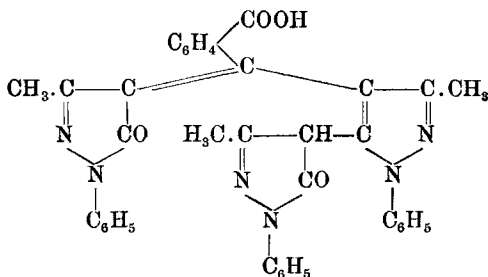
C ₂₈ H ₂₃ N ₅ O ₃	Ber. C 70,44	H 4,82	N 14,67
	Gef. „ 70,39, 70,4	„ 5,17, 5,02	„ 15,07

Als hauptsächlichste Nebenprodukte begleiten das rohe R₁ fluoreszierende Säure und eine in orangegelben Nadelchen krystallisierende, ebenfalls Säurecharakter besitzende Substanz vom Schmp. 268°. Beide Substanzen reichern sich in den alkoholischen Auskochen des rohen R₁ an, finden sich aber auch noch in den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren desselben. Um sie zu isolieren, schafft man noch vorhandenes R₁ durch Auskrystallisierenlassen und Auslesen so weit wie möglich fort und behandelt die restlichen Krystallisationen mit konz. Salzsäure.

Diese führt die fluoreszierende Säure in ein in der überschüssigen Säure fast unlösliches, grünlichgelbes Salz über, während die orangefarbene Substanz und Reste von R₁ damit in Lösung gehen. Das mit konz. Salzsäure ausgewaschene Salz wird dann in Wasser suspendiert und die schon hierbei größtenteils regenerierte Säure durch Aufkochen der Suspension vollends frei gemacht.

Ihr mit konz. Salzsäure in Lösung gegangener Begleiter fällt schon auf Zusatz genügender Mengen Wassers wieder aus, ebenso die mit in Lösung gegangenen Reste von R₁. Man filtriert die Fällung ab, wäscht sie aus und führt das vorhandene R₁ durch Kochen der Fällung mit alkoholischem Alkali in fluoreszierende Säure über. Deren Trennung von der orangefarbenen Substanz geschieht dann mit Hilfe von konz. Salzsäure. Die orangefarbene Substanz hat sich als identisch erwiesen mit einem Produkt, das neben S₁ entsteht, wenn man bei dessen Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon zu hoch erhitzt. Nach Versuchen von Simon¹⁾ entsteht es nahezu quantitativ, wenn man S_{III} mit Phenylmethylpyrazolon bei 175° zusammenschmilzt. Seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach dürfte es die Konstitution:

¹⁾ Diss. S. 34 ff. (ungekürzte Fassung).



haben.

Zur Gewinnung von R_1 aus S_{II} und 1,3,5-Phenylmethylaminopyrazol¹⁾ erhitzt man molekulare und gut gemischte Mengen beider Substanzen im Ölbad auf 125°. Der Prozeß ist beendet, wenn die geschmolzene Masse sich bei weiterem Erhitzen wieder verfestigt hat. Das Reaktionsprodukt — eine rote, glasige, von gelben Schlieren durchzogene Masse — enthält nebeneinander R_1 und R_g . Man löst es in verdünnter Natronlauge, filtriert die Lösung von geringen Mengen von unverändertem S_{II} und Phenylmethylaminopyrazol ab und säuert sie an. Es fällt dann ein gelber voluminöser Niederschlag, den man aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst R_g in Form einer gelben Krystallmasse ab. Bei weiterem, längerem Stehen folgen dann die roten Krystalle von R_1 .

Abspaltung von S_{II} aus R_1

Man erhitzt R_1 nach Analogie von S_1 solange mit etwa dem 4-fachen Gewicht Nitrobenzol, bis die ursprünglich gelbrote Lösung braunrot geworden ist und auch in dünner Schicht — beim Umschwenken — keinen gelben Ton mehr hat.²⁾ Kühlt man dann ab und versetzt die Lösung mit etwa dem 5-fachen Volumen Alkohol, so erfüllt sie sich, besonders beim Schütteln, rasch mit den langen, feinen, bräunlichroten Nadeln von S_{II} . Die Ausbeute kann sich bis auf etwa 25% des angewandten R_1 steigern. Das S_{II} ergänzende 2. Spaltungsstück von R_1 , das Phenylmethylaminopyrazol-1,3,5, ist noch nicht isoliert worden.

¹⁾ Vgl. Ederer, Diss. S. 9.

²⁾ Vgl. H. Müller, Diss. S. 22.

R_g

Wird beim Erhitzen von R_I mit Nitrobenzol der zur Abscheidung von S_{II} nötige Zusatz von Alkohol nach erfolgter Farbwandlung unterlassen, so scheidet sich bei längerem Stehen statt S_{II} . . . R_g ab. Dasselbe krystallisiert aus der Nitrobenzollösung in gelben, flachen, zu Krusten vereinigten Prismen oder Nadeln, die als Rohprodukt wechselnd zwischen 234 und 237° schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol läßt sich der Schmelzpunkt bis auf 242° bringen. Das Schmelzen erfolgt unter Zersetzung. Vorher tritt Rötung ein. Mit Sodalösung lassen sich der Nitrobenzolmutterlauge noch weitere Mengen von R_g neben etwas unverändertem oder zurückgebildetem R_I entziehen. Die Trennung beider kann durch Auskochen des Gemisches mit Aceton bewirkt werden, in welchem R_g leichter löslich ist wie R_I . Aus 15 g R_I , die in der angegebenen Weise in Portionen von je 5 g verarbeitet wurden, erhielt Müller¹⁾ 7 g R_g .

Die Analyse ergab ihm folgende Zahlen:

0,1765, 0,1732 g Subst.: 0,4559, 0,4449 g CO_2 , 0,08, 0,0775 g H_2O .
0,2346 g Subst.: 31,97 ccm feuchten N (17°, 709 mm).

$C_{28}H_{23}N_5O_3$	Ber. C 70,44	H 4,82	N 14,67
	Gef. „ 70,44, 70,05	„ 5,03, 4,97	„ 14,73

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist R_g schwer löslich. Wäßrige Lösungen der Alkalien, Alkalicarbonat und -bicarbonate lösen es mit gelber Farbe. Auch in konz. Säuren ist es löslich, wird aber durch Wasser wieder daraus ausgefällt. Beim Kochen mit Alkalien bleibt es im Gegensatz zu R_I unverändert. Erhitzt man es mit Nitrobenzol, so spaltet es wie R_I . . . S_{II} ab²⁾. Glatte erfolgt diese Abspaltung, wenn man R_g mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erhitzt³⁾. Kocht man es mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, so entsteht unter primärer Abspaltung der Ketonensäure (vgl. Formel auf S. 335) der von W. Nicolaus⁴⁾ dargestellte Methylester dieser Säure. Das 2. Spaltungsstück dieser Reaktion, das 1,3,5-Phenyl-

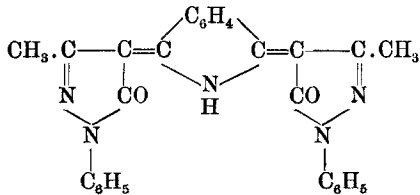
¹⁾ Diss. S. 22.

²⁾ H. Müller, Diss. S. 23.

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Diss. S. 45.

bestimmung auffallenderweise als den Hauptbestandteil der rückständigen Schmelze erhalten. Seinen Eigenschaften nach ist er identisch mit einer Substanz, die A. Laszló¹⁾ im hiesigen Laboratorium beim Verschmelzen des Imids von S_{II} mit Phenylmethylpyrazolon, dann von Phthalimid mit Phenylmethylpyrazolon, sowie von S_I mit Harnstoff erhalten hat. Aus Pyridin krystallisiert bildet er nahezu schwarze lanzettförmige Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, die bei 278° schmelzen. Seine Konstitution entspricht vielleicht der Formel²⁾:



Die Darstellung von R_g aus S_{II} und Phenylmethylaminopyrazol = 1, 3, 5 nach Ederer³⁾ wurde schon bei der auf gleichem Wege bewirkten Darstellung von R_i (vgl. S. 333) mitbeschrieben. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften entspricht die in der angegebenen Weise erhaltene Substanz völlig dem nach dem Nitrobenzolverfahren erhaltenen R_g.

Die fluorescierende Säure (W_i)

Während alkoholisches Ammoniak R_i selbst bei vielstündigem Erhitzen im Druckrohr auf eine Temperatur von etwa 110° nur zu einem kleinen Teil in fluorescierende Säure überführt (vgl. die Darstellung von R_i), verläuft diese Reaktion innerhalb einiger Minuten, wenn man R_i auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Kalilösung (1:3) erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die anfänglich tief orangerote Lösung durchsichtig hellbraun mit blauer Fluorescenz geworden ist und bei weiterem Kochen nicht mehr abbläßt. Man verdünnt dann die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser und säuert sie an. W_i fällt hierbei als gelblichweißer, käsiger Niederschlag, der beim Verbleiben oder Erhitzen in seiner

¹⁾ Diss. München, Techn. Hochschule 1911, S. 13 ff.

²⁾ Vgl. M. Kolb, Diss. München, Techn. Hochschule 1913.

³⁾ Diss. S. 9.

Mutterlauge krystallinisch wird. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Schmp. 276—277° mit Sinterung von 270° an.

Statt mit alkoholischem Alkali kann man die Umwandlung auch mit wäßrigem Alkali bewirken. In diesem Falle — benutzt wurde starke Natronlauge — geht nur ein Teil von R_1 in Lösung, der andere verwandelt sich in ein zunächst dunkelorange-rotes, beim Erhitzen flüssig werdendes Harz, in welchem das in überschüssiger konz. Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz von R_1 vorliegt. Bei Fortsetzung des Erhitzens werden dann Lösung und Harz allmählich heller, bis sie nach 12—15-minutenlangem Kochen ganz hell bräunlich geworden sind.

Man läßt nun erkalten, trennt das hierbei zu einer blättrigen weißen Krystallmasse erstarrte Harz, in dem jetzt das in überschüssiger Natronlauge ebenfalls schwer lösliche Natriumsalz der fluorescierenden Säure vorliegt, von der Mutterlauge und löst es in Wasser. Seine Lösung ist hell bräunlich mit stark blauer Fluorescenz, ebenso seine mit Wasser verdünnte Mutterlauge. Die aus beiden beim Ansäuern sich ausscheidende fluorescierende Säure hat ungefähr den Reinheitsgrad wie die auf dem vorigen Wege erhaltene. Schmp. 276° mit Sinterung von 273° ab. Langsam erfolgt die Umwandlung von R_1 durch Alkalien auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die fluorescierende Säure in farblosen Nadeln mit bläulichem Schimmer und einem Schmp. 277—278°. Zersetzungserscheinungen treten beim Schmelzen nicht ein. In der Mutterlauge sich selbst überlassen, verwandeln sich die Nadeln in körnige Krystalle, die unter dem Mikroskop rhomboedrischen Habitus zeigen¹⁾. Werden diese neuerdings aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man wieder die Nadeln. Leichter wie in Alkohol, aber immer noch ziemlich schwer ist W_1 in Essigester, Aceton und Eisessig löslich, wesentlich schwerer, aber leichter wie in Alkohol, in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Methylalkohol. Auch die Lösungen in organischen Lösungsmitteln besitzen die starke, blaue Fluorescenz der Alkali- und

¹⁾ Luftschitz, Diss. München, Techn. Hochschule 1910, S. 17; Simon, Diss. S. 18 (ungekürzte Fassung).

Ammonsalzlösungen. Dagegen fluorescieren die Lösungen in konz. Salz- und Schwefelsäure, in denen sich W_I mit gelber Farbe löst, grün. Die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes wurde schon früher erwähnt, ebenso seine leichte Dissoziierbarkeit durch Wasser, insbesondere beim Kochen.

Analysen¹⁾. 0,1718, 0,1427 g Subst.: 0,4620, 0,3844 g CO_2 , 0,0725, 0,0574 g H_2O . — 0,2021 g Subst.: 23,63 ccm feuchten N (17,9°, 717,5 mm).

$C_{28}H_{21}N_5O_2$	Ber. C 73,2	H 4,57	N 15,25
	Gef. „ 73,34, 73,46	„ 4,68, 4,47	„ 15,44

Der Methylester der fluoreszierenden Säure²⁾

In eine Suspension von W_I in dem 10-fachen Gewicht absoluten Methylalkohols leitet man trocknes Salzsäuregas ein. Unter kräftiger Erwärmung und Gelbfärbung geht W_I hierbei in Lösung, und wenn man die Lösung dann zur Verdunstung stellt, beginnt sich alsbald das salzsaure Salz des Methylesters in gelben, intensiv grün fluoreszierenden Nadeln abzuschneiden. Verteilt man dieselben auf Ton, so verlieren sie allmählich ihre Färbung und werden im Verlauf einiger Tage völlig farblos. Sie haben dann alle Salzsäure abgegeben und sind in den Ester selbst übergegangen. Rasch vollzieht sich diese Abspaltung der Salzsäure beim Kochen mit Wasser und noch rascher beim Kochen mit Alkohol. Der freie Ester wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln mit schwachem blauem Flächenschimmer erhalten. Auch aus Essigester, Aceton und Benzol kann man ihn gut umkrystallisieren. Bemerkenswert ist seine leichte Löslichkeit in Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur. Alle diese Lösungen fluorescieren schön blau. Er schmilzt ohne Zersetzung bei 226,5° und ist seiner Konstitution entsprechend in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischen Alkalien wird er quantitativ in fluoreszierende Säure zurückverwandelt.

0,1258, 0,1072 g Subst.: 0,3368, 0,2892 g CO_2 , 0,0574, 0,0528 g H_2O . — 0,1377 g Subst.: 18,6 ccm feuchten N (18°, 718 mm)³⁾.

$C_{20}H_{23}N_5O_2$	Ber. C 73,57	H 4,86	N 14,8
	Gef. „ 73,02, 73,57	„ 5,07, 5,47	„ 14,72

¹⁾ H. Müller, Diss. S. 33.

²⁾ Vgl. H. Müller, Diss. S. 34 u. H. Luftschitz, Diss. S. 7.

³⁾ H. Luftschitz, Diss. S. 7.

Acetylierung der fluorescierenden Säure

Erhitzt man die fluorescierende Säure mit dem 20-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid während etwa 1 Stunde zum Kochen, so erhält man eine hell weingelbe Lösung, aus der sich beim Stehen farblose schmale Blättchen von rechteckigem oder fast rechteckigem Umriß abscheiden. Ihre Menge ist der des Ausgangsmaterials nahezu gleich. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 300°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid bewirkt keine wesentliche Veränderung. Gegen verdünnte Sodalösung ist die Substanz auch bei langem Stehen unempfindlich, und auch verdünnte Natronlauge wirkt erst beim Kochen etwas darauf ein. Rasch wird die Substanz dagegen beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali in fluorescierende Säure zurückverwandelt.

Analysen, die der Berichterstatter dem mikrochemischen Laboratorium des Instituts verdankt, hatten folgendes Ergebnis:

5,530 mg Subst.: 14,470 mg CO₂, 2,410 mg H₂O. — 2,275 mg Subst.: 0,294 ccm N (22°, 727 mm).

C ₃₀ H ₃₈ N ₅ O ₃	Ber. C 71,85	H 4,59	N 13,97
	Gef. „ 71,86	„ 4,84	„ 14,37

Hiernach liegt also ein Acetylderivat der fluorescierenden Säure vor, und zwar mit Rücksicht auf seine Widerstandsfähigkeit gegen Sodalösung und verdünntes wäßriges Alkali kein gemischtes Säureanhydrid, sondern die Acetylverbindung der Iminoform der fluorescierenden Säure. Die von H. Müller¹⁾ beim Erhitzen der Säure mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure erhaltene Acetylverbindung vom Schmp. 267° konnte bei eigenen Versuchen nach Müllers Vorschrift nie erhalten werden. Stets ergaben sich sehr unscharf schmelzende Gemische, aus denen neben fluorescierender Säure eine in kahnförmigen Krystallen sich abscheidende Verbindung vom Schmp. 295—297° isoliert werden konnte, die nach ihren Eigenschaften offenbar die oben beschriebene Acetylverbindung in noch nicht ganz reinem Zustande ist.

¹⁾ Diss. S. 33.

$R_{III}^1)$

Man erhitzt R_I mit dem 15-fachen Gewicht Methylalkohol, dem man das 4-fache Gewicht von R_I an konz. Schwefelsäure zugefügt hat. Es entsteht eine tief orangerote Lösung, aus der sich nach 4—6-stündigem Kochen, bisweilen aber auch erst, nachdem die Reaktionsflüssigkeit noch längere Zeit gestanden hat, R_{III} in weißen Krystallkörnern oder auch in Nadeln abscheidet. Eine Abscheidung nach nur $1/2$ -stündigem Erhitzen, wie Müller angibt, wurde nie beobachtet. Der ersten Abscheidung folgen bei fortgesetztem Erhitzen, allmählich abnehmend, noch mehrere. Um Stoßen zu vermeiden, filtriert man die ausgeschiedenen Krystalle vor jedem neuen Erhitzen ab. Den späteren Krystallisationen mischt sich Methylester von S_I bei (vgl. S. 329), der aber durch Behandeln der Abscheidungen mit Sodalösung leicht entfernt werden kann. Weitere Mengen dieses Esters erhält man beim Eindunsten der letzten alkoholisch-schwefelsauren Mutterlaugen von R_{III} oder durch Eingießen dieser Mutterlaugen in Wasser. Bei einem mit 5 g R_I ausgeführten Versuch wurden etwa 60% rohes R_{III} erhalten. Zur Reinigung löst man es in Pyridin, in dem es in der Hitze reichlich löslich ist und spritzt es mit Wasser aus. So erhält man es in farblosen, anscheinend rechtwinklig begrenzten Stäbchen, die man mit Alkohol auswäscht. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 314° (Müller gibt 317° an). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

Analysen, noch von H. Müller²⁾ ausgeführt, hatten folgendes Ergebnis:

0,1457, 0,2516 g Subst.: 0,3907, 0,6726 g CO_2 , 0,0545, 0,1091 g H_2O . — 0,1489 g Subst.: 21,48 ccm feuchten N (19° , 720 mm).

$C_{28}H_{21}N_5O_2$	Ber. C 73,20	H 4,57	N 15,25
	Gef. „ 73,13, 72,90	„ 4,15, 4,81	„ 15,68

Die erwähnte Acetylverbindung (vgl. S. 329) erhält man durch Erhitzen von R_{III} mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Es ist eine aus Pyridin + Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen krystallisierende Substanz vom Schmp. $218—219^{03}$), die in heißem Pyridin leicht, in Me-

¹⁾ Vgl. H. Müller, Diss. S. 27 u. H. Luftschitz, S. 12.

²⁾ Diss. S. 29.

³⁾ Müller, Diss. S. 30 gibt den Schmp. 220° an.

thyl- und Äthylalkohol schwer löslich ist. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bildet sie R_{III} zurück.

Darstellung des Methylesters von R_I mittels der Thionylchloridmethode von Hans Meyer¹⁾

Man übergießt R_I mit der 3-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid, saugt nach beendeter Einwirkung den Überschuß desselben unter gleichzeitiger Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit auf 40—50° möglichst vollständig mittels der Wasserstrahlpumpe ab und läßt zu dem roten, dickflüssigen Rückstand unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und unter Rühren solange tropfenweise absoluten Methylalkohol zufießen, als noch Einwirkung erfolgt. Durch Zugabe von weiteren Mengen Methylalkohol wird dann gebildeter Methylester der fluorescierenden Säure zur Abscheidung gebracht und die davon abfiltrierte methylalkoholische Mutterlauge zur Verdunstung gestellt. Hierbei hinterbleibt ein roter, öligler Rückstand, den man mit verdünnter kalter Natronlauge behandelt. Dadurch wird eine Substanz in Lösung gebracht, die rein in orangefarbenen Nadelchen vom Schmp. 240° krystallisiert; der Methylester von R_I , der alkaliunlöslich ist, bleibt zurück. Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhält man ihn rein. Er bildet dann breite, rote Nadelchen vom Schmp. 203°.

0,1440, 0,1523 g Subst.: 0,3730, 0,3940 g CO_2 , 0,0675, 0,0699 g H_2O . — 0,2417 g Subst.: 30,9 ccm N (17,6°, 720 mm).

$C_{29}H_{25}N_5O_3$	Ber. C 70,87	H 5,09	N 14,25
	Gef. „ 70,64, 70,55	„ 5,21, 5,1	„ 14,30

Außer in Aceton ist der Ester auch in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, etwas schwerer in Essigester. Auffallend ist sein im Verhältnis zu R_I hoher Schmelzpunkt. Da aber beim Kochen mit Alkalien — besonders leicht in alkoholischer Lösung — fluorescierende Säure daraus entsteht, wie dies nach dem Verhalten des primär zu erwartenden R_I gegen kochende Alkalien der Fall sein muß, so kann an seiner Natur nicht wohl gezweifelt werden.

¹⁾ W. Simon, Diss. S. 24 ff. (ungekürzte Fassung).