

Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

Karl Lugner.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1914.)

Wie in einer Reihe von Arbeiten,¹ welche, von Prof. Goldschmiedt veranlaßt, dessen Schüler ausgeführt haben, gezeigt worden ist, kondensiert sich der Methylester der gelb gefärbten 2,3-Oxynaphtoesäure unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff mit aromatischen Aldehyden unter Bildung von halogenhaltigen Produkten. Ähnliches Verhalten ließ sich auch bei dem 1,3-Dioxynaphtoesäureäthylester-2² leicht nachweisen.

In diesen Verbindungen läßt sich das Halogen leicht durch Hydroxyl, Alkoxy, Amine etc. verdrängen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird sehr stark beeinflußt durch die Natur des Halogens und durch jene des Substituenten im Aldehyd.

Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt hat mir nun die Aufgabe übertragen, mit einem Dialdehyd, und zwar dem Terephthalaldehyd, mittels trockenem Halogenwasserstoffgas Kondensationen vorzunehmen. Es war zu vermuten, daß sowohl

¹ F. Friedl, Monatshefte für Chemie, *31*, 917 (1910), Benzaldehyd; L. Roslav, Monatshefte für Chemie, *34*, 1503 (1913), Benzaldehyd; M. Rebeck, Monatshefte für Chemie, *34*, 1519 (1913), *p*-Tolylaldehyd; F. Weishut, Monatshefte für Chemie, *34*, 1547 (1913), Anisaldehyd; J. Seib, Monatshefte für Chemie, *34*, 1567 (1913), *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

² H. Novak, Monatshefte für Chemie, *35*, 909 (1914), Benzaldehyd.

eine als auch beide Carbonylgruppen in Reaktion treten würden, so daß man zu einer in bezug auf Terephthalaldehyd asymmetrischen und zu einer symmetrischen Verbindung gelangen werde. Ich möchte gleich vorwegnehmen, daß immer nur ein Molekül Ester mit einem Molekül Aldehyd reagierten, gleichviel welche Mengenverhältnisse angewendet worden sind, so daß eine Aldehydgruppe intakt blieb. Gleichgültig war es hiebei, ob mit Chlorwasserstoffgas oder mit Bromwasserstoffgas kondensiert wurde. Nichtsdestoweniger zeigte die freie Aldehydgruppe großes Bestreben, sich bei den Umsetzungen des Halogens mit Alkoholen und Aminen auch an der Reaktion zu beteiligen, häufig in ungünstigem Sinne, da z. B. Terephthalaldehyd mit Ammoniak je nach der Art des Lösungsmittels ein Hydramid¹ oder ein Imid gibt. Es konnte niemals eine einheitliche Reaktion erzielt werden. Durch Methylalkohol wurde an Stelle des Halogens die zu erwartende Methoxygruppe eingeführt, gleichzeitig trat jedoch an der Aldehydgruppe Acetalbildung ein. Mit Anilin wurde die Bildung einer der Schiff'schen Base analogen Verbindung beobachtet, während an Stelle des Halogens der Anilinstoff getreten war. Die Oxydation zur entsprechenden Säure mißlang dagegen in allen Fällen, da entweder keine Reaktion eintrat oder bei stärkeren Oxydationsmitteln das Produkt an der Kondensationsstelle gespalten wurde. Sämtliche Versuche wurden mit dem Hydroxylderivat vorgenommen. Mit Silberoxyd in wässriger Acetonlösung wurde selbst nach andauerndem Kochen keine Umsetzung beobachtet. Die Oxydation nach den Angaben Sachs'² mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton führte nicht zum Ziel, da nur eine gelbgrüne Schmiere erhalten wurde, die nicht gereinigt werden konnte. Auch durch Lösen des Aldehyds in Benzol und anhaltendes Schütteln mit festem Kaliumpermanganat konnten krystallisierende Verbindungen nicht erlangt werden. Ebenso mißlang die Darstellung der Säure mittels Eisessigchromtrioxydlösung.

Bei der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf die Chlorverbindung konnten keine krystalli-

¹ Oppenheimer (Berl. Ber., 19, 576, 86).

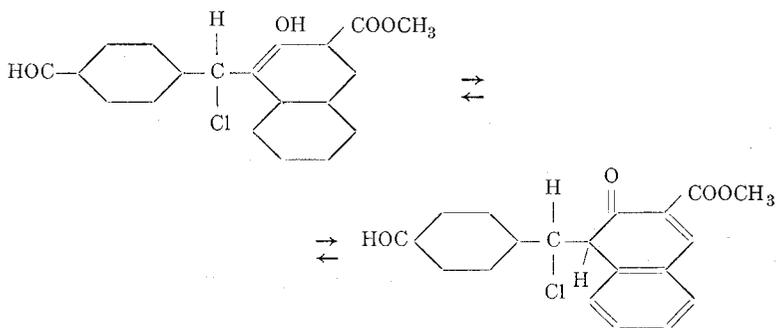
² Berl. Ber., 34, 497 (1901).

sierten Substanzen erhalten werden; das beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser sich abscheidende weiße, flockige Pulver ballt sich bald zu einer klebrigen Masse zusammen, die später wieder erstarrt.

Der Ersatz der Gruppe $=N.C_6H_5$ im Anil durch $=N.NH.C_6H_5$ bot keinerlei Schwierigkeiten.

Im allgemeinen sind die Verhältnisse analog denen des Chlorkondensationsproduktes der aromatischen Monoaldehyde. Auch hier gelingt der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl und Alkoxyl entsprechend leicht, während Phenol selbst bei tagelangem Kochen fast gar keinen Einfluß ausübt. Nur bei Anwendung von Natriumphenolat erzielt man rasch Umsetzung. Aus ganz analogen Gründen wirken auch die Amine leicht ein. In den weitaus meisten Fällen ist Kochen unentbehrlich, die Reaktion verläuft sofort und quantitativ bei Zimmertemperatur unter bedeutender Wärmeentwicklung.

1-(Chlor-*p*-Aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethyl- ester-3.



Bimolare Mengen 2,3-Oxynaphtoesäuremethyl-ester wurden in absolutem Äther suspendiert und 1 Mol fein pulverisierter Terephthalaldehyd zugefügt. In die gut gekühlte Suspension wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung des Lösungsmittels eingeleitet. Auch bei sämtlichen nachfolgend beschriebenen Substanzen ist ein Gleichgewichtszustand zwischen der Enol- und der Ketoform anzunehmen. Der Einfachheit halber wurden später nur die ersteren durch eine Formel ausgedrückt.

Nach mehrtägigem Stehen in gut verschlossenem Gefäße wurde der am Boden und an den Wänden des Kolbens befindliche Krystallbrei abgesaugt. Er besteht aus gelb gefärbten Nadeln, die stark gekrümmte Flächen haben.

Aus Benzol siebenmal umkrystallisiert, zeigt die Substanz schließlich den konstanten Schmelzpunkt $180\cdot5^\circ$. Die Ausbeute an reinem Produkt war sehr gering. Die Analyse zeigt, daß sich an der Kondensation nur eine Aldehydgruppe beteiligt hat.

- I. $0\cdot1253\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3108\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0478\text{ g}$ H_2O .
 II. $0\cdot1729\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0679\text{ g}$ AgCl .
 III. $0\cdot1652\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0653\text{ g}$ AgCl .
 IV. $0\cdot2423\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot1568\text{ g}$ AgJ .

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{Cl}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$
C ...	67·66	—	—	—	67·68	66·77
H ...	4·27	—	—	—	4·26	4·21
Cl ...	—	9·72	9·78	—	10·00	12·35
OCH_3	—	—	—	8·55	8·76	10·79

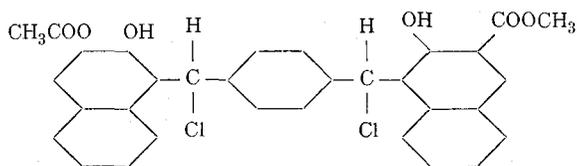
Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung.

Lösungsmittel Benzol. $k = 2600$.

Lösungsmittel	Substanz	Siede- punkts- erhöhung	Molekulargewicht		
			Gefunden	Berechnet für	
				$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_2$
I. $15\cdot61\text{ g}$	$0\cdot1532\text{ g}$	$0\cdot081^\circ$	315	355	575
II. $15\cdot61$	$0\cdot2790$	$0\cdot142$	327		
III. $15\cdot61$	$0\cdot4221$	$0\cdot214$	329		

Es konnte also trotz Anwendung eines Überschusses an Ester und mehrtägiger Einwirkung von Chlor- oder Brom-

wasserstoffgas das erwartete symmetrische Kondensationsprodukt



nicht erhalten werden.

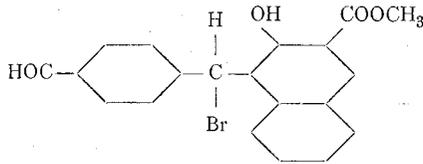
Molekulare Mengen von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester und Terephthalaldehyd mit nur geringem Überschuß des letzteren lieferten nach 14 tägigem Stehen ganz vorzügliche Ausbeuten fast reinen Produktes. Es zeigte den Schmelzpunkt 176° , so daß nach zweimaligem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol stets ein analysenreines, bei 181° schmelzendes Präparat erzielt wurde.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Aceton, Essigäther, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Äther, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht wie bei den analogen Derivaten des Benzaldehyds und seiner untersuchten Substitutionsprodukte eine intensive Kirschrotfärbung, die auf Zusatz minimaler Mengen konzentrierter Salpetersäure über Olivgrün in Smaragdgrün umschlägt. Nach einiger Zeit geht diese Farbe in ein liches Braun über. 10% Schwefelsäure enthaltender Eisessig gibt erst in der Wärme eine schwache Rosafärbung. 70prozentige Perchlorsäure färbt die Substanz und Lösung wie Schwefelsäure. Auch Zinntetrachlorid gibt Rotfärbung, die Lösung fluoresziert orange, beim Erwärmen entsteht ein liches Gelb, das beim Erkalten wieder in Rot übergeht. Eisenchlorid gibt sofort die Grünfärbung, die beim Stehen, rascher durch Kochen, an Intensität zunimmt.¹

¹ Die Eisenchloridreaktionen wurden alle in methylalkoholischer Lösung durchgeführt.

**1-(Brom-*p*-Aldehydbenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Die Kondensation mit trockenem Bromwasserstoffgas wurde in vollkommen analoger Weise wie die mittels Chlorwasserstoff durchgeführt. Auch hier gelang es nicht, beide Aldehydgruppen des Terephtalaldehyds in Reaktion treten zu lassen, sondern es setzten sich immer nur je ein Molekül des Esters und des Aldehyds um. Im Gegensatz zur Kondensation mit Salzsäuregas geht hier der in Äther suspendierte Aldehyd allmählich vollkommen in Lösung, das Reaktionsprodukt kristallisiert aber bedeutend langsamer und schlechter. Auch bleiben die Ausbeuten bedeutend hinter denen der Chlorverbindung zurück. Die gelbe Krystallisation wurde aus trockenem Benzol zweimal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des analysierten reinen Präparates lag zwischen 169 bis 170°. Es ist schwerer löslich als die entsprechende Chlorverbindung.

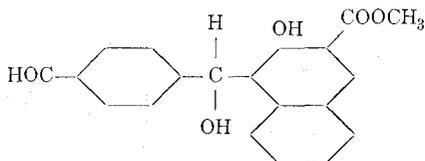
Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Bromkondensationsprodukt eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz minimaler Mengen konzentrierter Salpetersäure in Grün umschlägt. 10prozentige Schwefelsäure in Eisessig färbt die Substanz in der Kälte nicht, beim Erwärmen wird die Lösung rotorange. Perchlorsäure gibt eine rotviolette Färbung, Zinntetrachlorid wird schwach rosa gefärbt, während die Substanz eine tiefdunkelbraune Farbe annimmt. Alkoholische Eisenchloridlösung bewirkt dieselben Erscheinungen wie beim Chlorderivat.

0·3211 g Substanz gaben 0·1493 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ O ₄ Br
Br.....	19·79	20·01

**1-(Hydroxy-*p*-Aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Durch Kochen des Chlorkondensationsproduktes in alkoholfreiem Aceton mit der berechneten Menge Wasser konnte selbst nach mehreren Stunden keine nennenswerte Reaktion beobachtet werden. Setzt man aber zur heißen Lösung des Chlorkondensationsproduktes in Aceton langsam Wasser bis zur bleibenden Trübung zu, so genügt schon einstündiges Kochen, um praktisch vollständige Umsetzung zu erhalten. Aus der erkalteten Lösung fällt alsbald eine schön krystallisierte Verbindung aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser blieb der Schmelzpunkt der Substanz bei 167° konstant; sie besteht aus gelben, glitzernden, unter dem Mikroskop als derbe Prismen mit rissigen Flächen erscheinenden Kryställchen, die bei 159° schmelzen und in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther leicht löslich sind. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt beträgt ungefähr 70% der Theorie.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine dem Chlorkondensationsprodukt analoge Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt.

Einfacher ist die Darstellung des Hydroxyderivates aus dem Bromkondensationsprodukt. Hier verläuft der Austausch schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit. 1 g Bromkondensationsprodukt wurde in zirka 70 cm^3 Aceton gelöst und zu der etwas trüben Lösung 5 cm^3 Wasser zugefügt. Es trat sofort Rotfärbung ein. Nach einstündigem Stehen unter gelegentlichem Umschütteln fiel auf weiteren Zusatz von Wasser eine bräunliche Krystallisation aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 166° zeigte.

0·1680 g Substanz gaben 0·4406 g CO₂ und 0·0745 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		Carbinol C ₂₀ H ₁₆ O ₅	Äther C ₄₀ H ₃₀ O ₉
C	71·53	71·41	73·37
H	4·96	4·80	4·62

Es ist demnach das Carbinol entstanden wie in den von Friedl,¹ Seib² und Weishut² studierten Fällen. Rebek⁴ gewinnt bei analoger Arbeitsweise den Äther, aus der Bromverbindung jedoch das Hydroxylderivat.

Wird das von Weishut dargestellte Chlorkondensationsprodukt des Anisaldehyds⁵ mit der berechneten Menge Wassers längere Zeit gekocht, so entsteht auch hier der Äther.

Die Substanz gibt dieselben Färbungen wie die Chlorverbindung, mit konzentrierter Schwefelsäure kirschrot, mit Salpetersäure versetzt, smaragdgrün, mit Eisessig-Schwefelsäuregemisch schwach rosa und mit Perchlorsäure kirschrot. Von Zinntetrachlorid hingegen wird nur die Substanz braun gefällt, die Lösung bleibt jedoch fast farblos. Eisenchlorid gibt sofort eine tief indigoblaue Färbe, die beim Erwärmen in Dunkelgrün übergeht.

Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, respektive Bromkondensationsproduktes mit Wasser.

Um die Reaktionsfähigkeit der Halogene zu bestimmen, wurden Lösungen in Benzol bei konstanter Temperatur mit Wasser geschüttelt.

Zu Vergleichszwecken wurde, wie in den analogen Fällen, die von Friedl⁶ dargestellte Chlorverbindung zu gleicher Zeit

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 925 (1910).

² Monatshefte für Chemie, 34, 1581 (1913).

³ Monatshefte für Chemie, 34, 1553 (1913).

⁴ Monatshefte für Chemie, 34, 1529 (1913).

⁵ Monatshefte für Chemie, 34, 1555 (1913).

⁶ Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).

der nämlichen Umsetzung unterworfen. Wegen der geringen Löslichkeit konnte die Konzentration bei diesem Versuche nicht dieselbe sein, wie bei analogen Substanzen in früheren Arbeiten ($\frac{1}{125}$ n.) benutzt worden ist, sondern es wurden $\frac{1}{250}$ n.-Lösungen angewendet.

I. 0·3256 g 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3,

II. 0·3546 g 1-Chlor-*p*-Aldehydobenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3,

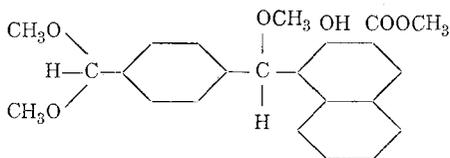
III. 0·3990 g 1-Brom-*p*-Aldehydobenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3

wurden in je 250 cm^3 Benzol gelöst, mit je 100 cm^3 Wasser versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur die Reaktion durchgeführt. In bestimmten Zeitintervallen wurden je 10 cm^3 der Wasserschicht entnommen und mittels $\frac{1}{100}$ n. Kalilauge der Gehalt an Salzsäure durch Titrieren mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Sämtliche bei der Umsetzung benutzten Jenaer Gläser waren gedämpft, auch wurde nur frisch destilliertes und ausgekochtes Wasser verwendet.

Zeit	Kublkzentimeter KOH			In Prozenten HCl, respektive HBr			Temperatur
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	
30m	0·24	0·18	1·25	2·5	1·9	12·9	19°
1h	0·37	0·28	3·39	3·8	2·9	35·1	20
1 30	0·53	0·36	4·47	5·5	3·7	46·3	20
2 30	0·71	0·52	6·54	7·4	5·4	67·8	20
3 30	0·87	0·63	7·82	9·0	6·5	81·0	20
4 30	0·93	0·70	8·11	9·6	7·2	84·0	19
5 30	1·01	0·80	8·62	10·5	8·3	89·3	20
6 30	1·05	0·86	8·80	10·9	8·9	91·2	20

Aus den Beobachtungen ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion bei dem Terephtaldehydkondensationsprodukte im Vergleiche mit jener des Benzaldehydderivates bei Anwendung derselben Halogenwasserstoffsäure zurücktritt und daß die Umsetzung des bromhaltigen Terephtalabkömmlings viel schneller erfolgt als bei dem chlorhaltigen, was in vollster Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen steht.

1-(Methoxy-p-dimethoxymethyl-benzyl)-2-Oxynaphtoesäure-methylester-3.



2 g Chlorkondensationsprodukt wurden in absolutem Äther gelöst, mit 6 cm^3 (zirka 5 Mole) Methylalkohol versetzt und durch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach dem Einengen fielen gelbe Kryställchen aus, die aber zum größten Teil unverändertes Ausgangsmaterial waren. Da durch sechsstündiges Kochen keine nennenswerte Umsetzung erfolgte, wurde Methylalkohol als Lösungsmittel gewählt, und zwar wurden 3 g Chlorkondensationsprodukt in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und durch 4 Stunden am Wasserbad gekocht. Nach kurzem Stehen trat eine schöne Krystallisation von gelben Nadeln ein, die den Schmelzpunkt 148.5° zeigten. Nach dreimaligem Auflösen in Methylalkohol und Versetzen der handwarmen Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung war der Schmelzpunkt der ausfallenden glitzernden, gelben, schön ausgebildeten Nadelchen, die unter dem Mikroskop als lange, dünne Platten erscheinen, konstant bei 150° . Sie sind in Benzol und Aceton leicht, in Methylalkohol und Äther schwerer löslich, in Wasser und Ligroin dagegen fast unlöslich.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure allmählich in Dunkelgrün übergeht. Eisessig-Schwefelsäuregemisch gibt in der Kälte keine, in der Wärme nur eine schwach gelbe Farbenreaktion. Perchlorsäure färbt die Lösung intensiv kirschrot, Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, die Lösung schwach rot, in der Wärme wird die Lösung gelb, beim Erkalten erscheint wieder die rote Farbe. Mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

I. 0.1663 g Substanz gaben 0.4233 g CO_2 und 0.0870 g H_2O .

II. 0.1952 g Substanz gaben 0.4977 g CO_2 und 0.1066 g H_2O .

III. 0·1797 g Substanz gaben 0·3763 g Ag J.

IV.¹ 0·1945 g Substanz gaben 0·4559 g Ag J.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	69·42	69·54	—	—
H	5·85	6·11	—	—
OCH ₃	—	—	27·67	30·97 ¹

	Berechnet für		
	C ₁₉ H ₁₂ O ₃ (OCH ₃) ₂	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ (OCH ₃) ₃	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ (OCH ₃) ₄
C	71·98	69·08	69·67
H	5·18	5·80	6·10
OCH ₃	17·72	24·35	31·32

Die Analyse zeigte demnach, daß nicht nur an Stelle des Chloratoms die Methoxylgruppe eingeführt wurde, sondern daß auch an der freien Aldehydgruppe Acetalbildung eingetreten war, die durch die bei der ersten Reaktion frei werdende Salzsäure begünstigt wurde. E. Fischer und Giehe² beobachteten in diesem Falle vollkommen analoge Acetalbildung beim Digerieren von Aldehyden mit Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure als Katalysator. Dies scheint auch der Grund zu sein, daß bei den ersten Darstellungsversuchen ein einheitliches Produkt nicht erhalten werden konnte, da ein zu geringer Überschuß an Methylalkohol vorhanden war, vielleicht auch teilweise das Methylalkoholat entstand.

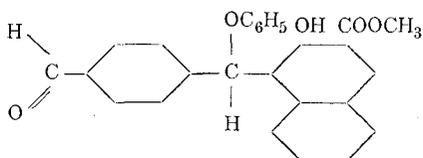
Das dem Methoxy- entsprechende Äthoxyprodukt konnte trotz mehrmaligem Versuch nicht dargestellt werden. Das Chlorkondensationsprodukt wurde in Benzol aufgelöst und mit einem Molekül Äthylalkohol gekocht, dann wurden weitere zwei Moleküle Alkohol hinzugefügt und durch 3 Stunden gekocht. Es trat selbst nach monatelangem Stehen keine Kristallisation ein, desgleichen auch, wenn Äthylalkohol selbst

¹ Unter Zusatz von Phenol. Weishut, Monatshefte für Chemie, 33 (1912).

² Berl. Ber., 30, 3053 (1897); Berl. Ber., 31, 545 (1898).

als Lösungsmittel verwendet wurde. Es konnte nur im besten Falle ein gelber Lack erhalten werden.

**1-(Phenoxy-*p*-Aldehydobenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Die Darstellung dieses Produktes bot beträchtliche Schwierigkeiten. Es ist unumgänglich notwendig, mit möglichst geringem Überschuß von Phenol zu arbeiten. Stundenlanges Kochen von Chlorkondensationsprodukt und Phenol in Benzol als Lösungsmittel bewirkten keine Umsetzung. Es mußte hier die Reaktion mit Natriumdraht durchgeführt werden. Molare Mengen Phenol und Chlorkondensationsprodukt wurden in absolutem Benzol gelöst, mit der berechneten Menge Natriumdraht versetzt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler unter häufigem Zerquetschen des Drahtes, um ihn von der Salzkruste zu befreien, gekocht; hierauf wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, etwas eingengt und das Benzol frieren gelassen. Nach dem Schmelzen befand sich am Boden des Gefäßes ein gelber Krystallbrei, der im wesentlichen aus der Oxyphenylverbindung bestand. Durch viermalige Krystallisation aus wässrigem Aceton wurden schmierige Produkte abgetrennt und der konstante Schmelzpunkt 171° erreicht. Die Ausbeute von 3 g Ausgangsmaterial betrug 1 g.

Die Verbindung ist kaum gelblich gefärbt und bildet Büschel feiner, zarter Nadelchen, die erst bei starker Vergrößerung deutlich erkennbar sind. Sie sind in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich.

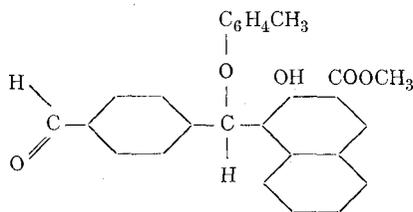
0·01520 g Substanz gaben 0·4212 g CO_2 und 0·0683 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4 \cdot OC_6H_5$
C	75·58	75·69
H	5·03	4·89

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe vollständig auf. Auf Zusatz von Spuren Salpetersäure wird die Lösung kirschrot. Ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure gibt keine Färbung. Perchlorsäure färbt die Substanz gelb, beim Erwärmen löst sie sich vollkommen, die Perchlorsäure färbt sich dabei tiefdunkel orange. Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, die Lösung ist gelb und fluoresziert, beim Erwärmen wird sie dunkelgelb. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelbgrüne Lösung.

**1-(*p*-Kresoxy-*p*-Aldehydbenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Auch die Umsetzung der Chlorverbindung mit *p*-Kresol konnte erst auf Zusatz von Natrium erzwungen werden. Die nach sehr langem Stehen ausgefallene Krystallmasse schmilzt bei 198°. Sie wurde aus Benzol und dann noch aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält kleine, schöne, lichtgelbe, seiden-glänzende Nadeln, die bei 203° schmelzen. Die Ausbeute beträgt zirka 60% der Theorie.

Die Löslichkeit ist ungefähr die gleiche wie bei der 1-Phenoxyverbindung.

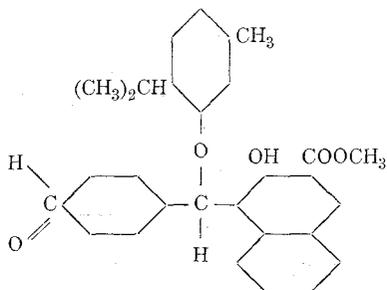
0·1704 g Substanz gaben 0·4722 g CO₂ und 0·0793 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4 \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3$
C	75·57	76·02
H	5·28	5·21

Dieses Derivat färbt die konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls kirschrot. Spuren von Salpetersäure verändern nicht die Farbe der Lösung, erst auf weiteren Zusatz wird sie lichtbraun. Ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure bewirkt nur schwache Färbung. Auch Perchlorsäure gibt nur schwer charakteristische Farben. Erst bei starkem Erwärmen geht die lichtrosa Lösung in Rotbraun über. Zinntetrachlorid färbt die Substanz dunkelrot, die Lösung ist rosa, gelb fluoreszierend. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe und geht schließlich in Rotbraun über. Eisenchlorid gibt Gelbgrünfärbung.

**1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Der Versuch, das Thymolderivat durch Kochen von molekularen Mengen der Chlorverbindung und Thymol in absoluter Benzollösung darzustellen, mißlang. Selbst zehnstündiges Kochen erbrachte keine nennenswerte Umsetzung, sondern hauptsächlich nur eine gelbe Schmiere. Auch andere Lösungsmittel versagten. Erst nachdem 2·43 g (1 Mol) Chlor-kondensationsprodukt in 50 cm^3 absolutem Äther suspendiert wurden und mit 1·02 g (1 Mol) Thymol und 0·16 g (1 Mol) Natriumband versetzt, durch 1 Stunde gekocht wurden, ergab

sich durch langsames Eindunsten der vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltrierten Äthermenge eine gelbe Krystallisation, nebst reichlichem gelben Öle, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 179° , sie wurden viermal durch Krystallisation aus Äther gereinigt, worauf er bei 186° konstant blieb. Es sind gelbe rhombische Blättchen, die mit Ausnahme von Petroläther in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus Chloroform scheiden sich schöne, zu Büscheln vereinigte, 4 *mm* lange Nadeln ab, die jedoch einen etwas tieferen Schmelzpunkt zeigten als die aus Äther erhaltenen Krystalle. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

0·1368 g Substanz gaben 0·3848 g CO_2 und 0·0757 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_5$
C	76·72	76·89
H	6·19	6·03

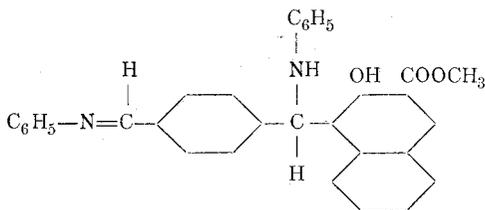
Mit Schwefelsäure entsteht dieselbe Farbe wie bei den früheren Reaktionen. Auf Zusatz von Salpetersäure geht die kirschrote Lösung über Orange in Dunkelgelb über. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Kälte keine, in der Wärme eine weingelbe Färbung. Perchlorsäure wird sofort kirschrot, beim Erwärmen wird die Lösung dunkelbraun. Zinntetrachlorid gibt sofort eine Karminfärbung. Beim Erwärmen geht die Lösung über Orange in Zitronengelb über. Die Substanz wird dabei braun; die Eisenchloridreaktion ist grün.

Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung.

Leitet man in die Lösung der Chlorverbindung in Benzol trockenes Ammoniakgas ein, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung der Lösung ein, die nach kurzer Zeit wieder in ein lichtiges Gelb übergeht. Gleichzeitig fällt quantitativ Chlorammon aus. Dieses wurde abfiltriert, nachdem durch etwa

eine Stunde Ammoniakgas durchgeleitet worden war. Erst nach langsamer Verdunstung des Benzols über Paraffin wurde nach 14 Tagen eine geringe Krystallisation erhalten; die Hauptmenge wurde als Öl abgeschieden. Aus anderen organischen Lösungsmitteln konnten überhaupt keine Krystalle erhalten werden. Die Ausbeuten erwiesen sich aber stets als zu klein, um rationelle Trennungen des Reaktionsgemisches durchführen zu können. Wie einleitend erwähnt, mag die kondensierende Wirkung des Ammoniaks an der Aldehydgruppe mitgespielt haben. Der Schmelzpunkt variierte bei den einzelnen Krystallfraktionen ganz beträchtlich und schwankte zwischen 145° und 200°, der Austausch des Chloratoms scheint auch hier sehr leicht durchzuführen zu sein, da schon ein Einleiten in der Dauer von einer Minute in die handwarme Lösung das Chlorammon quantitativ ausscheiden ließ.

1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



2 Mol Anilin und 1 Mol Chlorkondensationsprodukt wurden durch 1½ Stunden in trockenem Benzol gekocht. Zu Beginn der Umsetzung trat Rotfärbung der Lösung ein und gleichzeitig fiel ein dicker Brei von salzsaurem Anilin aus. Das Benzol färbte sich nach kurzer Zeit gelb. Es wurde hierauf der Niederschlag abgesaugt, mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat eingengt. Die ausfallenden Kryställchen schmolzen bei 157 bis 159°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 168° konstant. Die Analyse zeigte, daß das Anilin nicht nur mit dem Halogen, sondern auch mit der Aldehydgruppe reagiert hatte, so daß eine den Schiff'schen Basen analoge Verbindung entstanden war.

- I. 0·1688 g Substanz gaben 0·4877 g CO₂ und 0·0842 g H₂O.
 II. 0·2163 g Substanz gaben 10·4 cm³ Stickstoff bei 751 mm Druck und 20°.

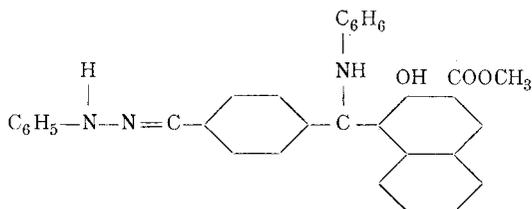
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C ₂₆ H ₂₁ O ₄ N	C ₃₂ H ₂₆ O ₃ N ₂
C	78·80	—	75·88	78·98
H	5·58	—	5·15	5·39
N	—	5·54	3·41	5·76

Es wurden daher auf 1 Mol Chlorverbindung 3 Mol Anilin angewendet. Die vorübergehende Rotfärbung konnte abermals beobachtet werden. Nach viertelstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Gleichzeitig wurde Wasser in kleinen Tröpfchen im Benzol abgeschieden. In der vom ausgeschiedenen Chlorhydrat abfiltrierten Lösung trat bald Krystallisation ein. Der abgeschiedene Krystallbrei zeigte den Schmelzpunkt 168°, der beim weiteren Umkrystallisieren aus Benzol auf 171° stieg. Das bei dieser Darstellungsweise erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem bei 168° schmelzenden der früheren Darstellung. Das Präparat, bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, stellt sich als aus kurzen dünnen Stäbchen bestehend dar.

Die Substanz wird von konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dabei wird diese selbst, solange sie ungelöst ist, kirschrot gefärbt. Die Löslichkeit ist bedeutend geringer als bei sämtlichen oben beschriebenen Derivaten. Mit Salpetersäure entsteht auch hier eine olivgrüne Farbe, die bald in Braun umschlägt. Eisessig Schwefelsäure löst das grün angefarbte Derivat sehr schnell mit orangeroter Farbe, während Perchlorsäure nur die Substanz schwach braun färbt. Beim Erwärmen erscheint auch hier die Kirschrotfärbung, die bei weiterem Erhitzen in Rotbraun übergeht. Durch Zinntetrachlorid wird die Substanz gelbbraun, die Lösung rosa. Die Eisenchloridreaktion ist positiv.

1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Darstellung des Hydrazons der Chlorverbindung durch Versetzen der benzolischen oder alkoholischen schwach essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin versagte. Wohl reagierte das Chloratom fast momentan, aber die Darstellung scheiterte immer an der Unmöglichkeit, das Hydrazon in Krystallform abzuscheiden. Gewöhnlich konnte nur eine dunkelrote Schmiere erhalten werden.

Wenn aber an Stelle des Chlorkondensationsproduktes das oben beschriebene Anilprodukt zur Umsetzung verwendet wurde, so gelang der Ersatz der Gruppe $N.C_6H_5$ durch $N.NH.C_6H_5$ in vollkommen einwandfreier Weise. Analoge Verdrängungen wurden auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt in großer Zahl von dessen Schülern ausführlich beschrieben und auch von anderer Seite wurden einschlägige Reaktionen bearbeitet. In der Regel wurde bei in Wasser unlöslichen Aldehyden in methylalkoholischer Lösung gearbeitet. Der geringen Löslichkeit meines Anilproduktes in Alkohol halber wurde auf dieses Lösungsmittel verzichtet und die Reaktion in Benzol durchgeführt, wo sie glatt vor sich ging.

2·4 g Anil wurden in Benzol gelöst und mit 0·7 g frisch destillierten Phenylhydrazins versetzt. Es trat keinerlei Farbumschlag mehr ein. Während des Kochens schon fiel eine gelbe Krystallmasse aus, die sich beim Erkalten des Lösungsmittels bedeutend vermehrte. Die abgesaugte Krystallisation zeigte einen Schmelzpunkt von 202° unter teilweiser Zersetzung. Im vorgeheizten Bade wurde 204 bis 205° beobachtet. Die Substanz ist nicht licht- und luftbeständig. Im verschlossenen Gefäße hält sie sich im Dunkeln recht gut.

Das Hydrazon wird in fast analysenreinem Zustand abgetrennt, so daß eine weitere Reinigung überflüssig erscheint.

Das Präparat besteht aus wetzsteinförmigen Kryställchen.

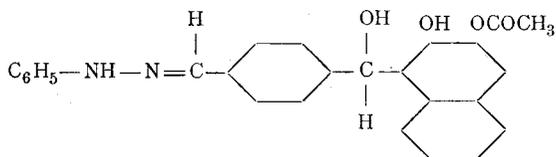
0.1932 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm Druck 14.7 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₂ H ₂₇ O ₃ N ₃
N	8.78	8.39

Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kaum in der Kälte, die Substanz wird dabei dunkelbraun, beim Erwärmen erhält man aber eine kirschrote Lösung. Salpetersäure bewirkt eine olivbraune Farbe, die auf weiteren Zusatz in Smaragdgrün umschlägt. Bei längerem Stehen wird sie orangegelb. 10% Schwefelsäure, enthaltend Eisessig, färbt die Substanz rot, später olivgrün, während die Lösung dunkelorange ist; beim Erwärmen wird sie etwas lichter. Perchlorsäure färbt das Derivat olivgrün, die Lösung zitronengelb; beim Erwärmen geht sie über Rot in Rotbraun über. Zinntetrachlorid verhält sich in der Kälte indifferent; beim Erwärmen wird die Substanz schmutziggelblich. Die Lösung bleibt ungefärbt. Auch hier gibt Eisenchlorid die grüne Reaktion.

1-(Hydroxy-*p*-aldehydphenylhydrazonebenzyl)-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Darstellung des Hydrazons der Hydroxyverbindung gelingt leicht. Molare Mengen des Aldehyds und Phenylhydrazin wurden in Benzol gelöst und durch 10 Minuten gekocht. Auch hier begann in der Hitze die Krystallisation des Hydrazons. Nach kurzem Stehen wurden die ausgefallenen Kryställchen abgesaugt, die den Schmelzpunkt 213° zeigten.

Im Lösungsmittel konnten Wassertröpfchen beobachtet werden. Das Hydrazone wurde zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert. Im analysenreinen Zustand schmilzt es bei 215°. Im Lichte und an der Luft färbt es sich bald braun.

Das Hydrazone des Hydroxyproduktes ist in sämtlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als das des Anilinderivates.

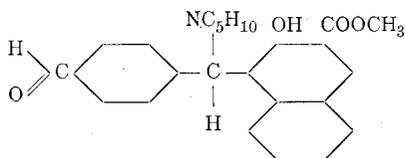
0·2107 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm Druck 11·4 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₂₂ O ₄ N ₂
N	6·24	6·57

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz sofort zu einer dunkelvioletten Lösung. Durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure geht die violette Farbe allmählich in ein liches Olivgrün über. 10prozentige Schwefelsäure gibt dieselben Reaktionen wie beim Anilphenylhydrazone. Perchlorsäure färbt die Substanz sofort schwarzviolett an, während die Lösung schwach grün gefärbt ist. Beim Erwärmen wird auch hier die Lösung rotbraun. Zinntetrachlorid bräunt die Substanz, die Lösung fluoresziert schwach rot. Eisenchlorid gibt die bekannte Grünfärbung.

1-Piperidino-*p*-Aldehydbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethyl-ester-3.



Dieses Derivat wurde durch Lösen des Chlorkondensationsproduktes in Benzol und Versetzen mit bimolaren Mengen Piperidin darzustellen versucht; dies gelang jedoch nicht, da beim langsamen Einengen der vom Chlorhydrat befreiten Lösung des Piperidinproduktes nur ein gelber Lack erhalten werden konnte. Auch durch Verdunsten des Benzols im

Vakuum über Paraffin wurde keine Krystallisation beobachtet. Ebenso schlugen die Versuche fehl, aus anderen Lösungsmitteln zu analysenreinen Substanzen zu gelangen.

Löst man jedoch die Chlorverbindung in Chloroform, so scheidet sich zwar das Piperidinchlorhydrat nicht ab, doch durch das Versetzen des Reaktionsgemisches mit einer größeren Äthermenge gelingt die Trennung ziemlich vollständig, da ersteres in Äther unlöslich ist.

Nach den Angaben von Rusz und Kekulé¹ ist eine Reaktion des Chloroforms mit dem Piperidin nicht zu erwarten, da das *o*-Ameisenpiperidid erst durch mehrtägiges Kochen entsteht.

Das Kondensationsprodukt wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit der zweifach molaren Menge Piperidin versetzt. Die Reaktion verläuft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in kurzer Zeit. Gleichzeitig tritt intensive Rotfärbung auf, die bald in Goldgelb übergeht. Die klare Lösung wurde noch eine Viertelstunde gekocht und dann mit ungefähr der zehnfachen Menge trockenen Äthers versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde das fast quantitativ ausgefallene Piperidinchlorhydrat abfiltriert. Es zeigte den Schmelzpunkt 235° (Schmelzpunkt des reinen Piperidinchlorhydrats 237°). Durch langsames Verdunsten des Äther-Chloroformgemisches trat eine reichliche Krystallisation von sechseckigen, etwas in die Länge gezogenen glänzenden Blättchen ein. Die weitere Reinigung wurde aus denselben Lösungsmitteln vorgenommen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 171° konstant. Schwefelsäure färbt die Substanz rot, die Lösung goldgelb. Auf Zusatz von Salpetersäure wird die Farbe lichter, durch vorsichtiges Erhitzen dagegen olivbraun. 10prozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid geben keinerlei Farbenreaktionen. Perchlorsäure wird goldgelb gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe über Grün und Olivgrün in Rotbraun über. Auch Eisenchlorid gibt eine ganz charakteristische Reaktion. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Piperidids wird

¹ Berl. Ber., 20, 3247 (1887).

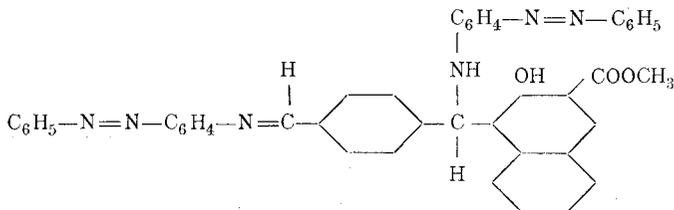
diese rotgelb, um sofort über Lila und Violett in Dunkelblau überzugehen.

- I. 0·1009 *g* Substanz gaben 0·2738 *g* CO₂ und 0·0577 *g* H₂O.
 II. 0·2561 *g* Substanz gaben 7·21 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 748 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₂₅ H ₂₅ O ₄ N
C	74·01	—	74·41
H	6·40	—	6·25
N	—	3·24	3·48

1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-Oxy-naphtoesäuremethylester-3.



Molare Mengen der Chlorverbindung wurden in Benzol gelöst, mit der bimolaren Menge von Aminoazobenzol versetzt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde heiß vom abgeschiedenen Chlorhydrat abfiltriert und ergab nach mehrtägigem Stehen eine intensiv rote Krystallisation kleiner Nadeln, die an der Luft bald eine dunkelbraune Farbe annehmen. Am besten gelingt noch ihre Reinigung durch Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser. Obwohl dies viermal geschah, konnte dennoch keine analysenreine Substanz erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Deshalb wurde der Versuch mit 1 Mol des Chlorkondensationsproduktes und 3 Molen Aminoazobenzol wiederholt. Nach einstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Aus der vom abgeschiedenen Chlorhydrat befreiten roten Benzollösung fiel alsbald eine rote Krystallisation aus, die abgesaugt

wurde. Auch hier kam zur weiteren Reinigung Aceton allein in Betracht, da aus sämtlichen anderen Lösungsmitteln nur ein schwarzbraunes Öl erhalten werden konnte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Substanz analysenrein und schmolz bei 219°. Es sind orangefarbige, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln.

Das Chlorhydrat des Aminoazobenzolderivates ist violettrot gefärbt und bildet sich leicht durch Behandeln der Base mit Salzsäuredämpfen.

Die bei 219° schmelzende Substanz wurde analysiert.

- I. 0·1357 *g* Substanz gaben 0·3772 *g* CO₂ und 0·0628 *g* H₂O.
 II. 0·1821 *g* Substanz gaben 18·7 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 744 *mm* Druck.

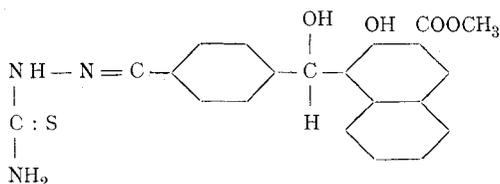
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₄₄ H ₃₄ O ₃ N ₆
	I.	II.	
C	75·81	—	76·04
H	5·18	—	4·94
N	—	11·75	12·11

Hieraus ergibt sich, daß sowohl das Halogen als die Aldehydgruppe mit dem Amin reagiert hat.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt sofort die intensive Kirschrotfärbung, mit Spuren von Salpetersäure versetzt, wird die Farbe lichter, gleichzeitig tritt ein grüner Unterton ein. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb, 10% Schwefelsäure in Eisessig ruft ein leuchtendes Rot hervor, das leicht violett fluoreszierend, beim Erwärmen in Dunkelzinnoberrot übergeht. Perchlorsäure erzeugt eine tiefrotgelbe Farbe; beim Erwärmen wird sie olivgrün und schließlich rotbraun. Zinntetrachlorid färbt die Substanz tief orangerot und die Lösung schwach rot. Beim Erwärmen wird die Lösung schwach fluoreszierend, die Substanz dagegen rotbraun. Mit Eisenchlorid wird die Flüssigkeit rotgelb und beim Erwärmen etwas dunkler.

**1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazon-benzyl)-oxy-
naphtoesäuremethylester-3.**



Die Darstellung des Thiosemicarbazons wurde nach den Angaben von Freund und Schander¹ durchgeführt. Das Carbinol wurde in Alkohol gelöst und mit einer konzentriert-wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Thiosemicarbazid versetzt. Nach einstündigem Kochen und geringem Einengen fiel in reichlicher Menge ein gelber Krystallbrei aus. Die Substanz schmilzt bei 210°. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Das Thiosemicarbazon erwies sich als analysenrein. Es sind gelbe, lange, dünne mikroskopische Nadeln, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Dieses Derivat färbt wie die meisten anderen konzentrierte Schwefelsäure kirschrot, bei vorsichtigem Zusatz einer Lösung von wenig Salpetersäure in Schwefelsäure geht die kirschrote Farbe über Violett und Blau in Grün über, das nach einigem Stehen in ein mistfarbenes Braun umschlägt. Eisessig-Schwefelsäure ergibt keine nennenswert gefärbten Tonungen. Perchlorsäure gibt die bekannte Kirschrotfärbung, die auch hier beim Erwärmen über Olivgrün in Rotbraun umschlägt. Zinntetrachlorid färbt die Substanz taubengrau, während die Lösung ungefärbt bleibt. Beim Erwärmen geht die Farbe der Substanz in Graubraun über. Eisenchlorid gibt die Grünfärbung, die allmählich dunkler wird.

- I. 0·1346 g Substanz gaben 0·3049 g CO₂ und 0·0587 g H₂O.
- II. 0·1749 g Substanz gaben 15·9 cm³ Stickstoff bei 21° und 747 mm.
- III. 0·2315 g Substanz gaben 0·1275 g BaSO₄.
- IV. 0·2181 g Substanz gaben 0·1286 g AgJ.

¹ Berl. Ber., 35, 2602 (1902).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{19}O_4N_3S$
C	61·41	—	—	—	61·57
H	4·85	—	—	—	4·68
N	—	10·40	—	—	10·27
S	—	—	7·57	—	7·84
OCH_3	—	—	—	7·79	7·58

Silbersalz. Dieses Salz wird durch Fällen der alkoholischen Thiosemicarbazonlösung mit alkoholischer Silbernitratlösung dargestellt. Es fällt in Gestalt weißer, amorpher Flocken aus, die sich beim Absaugen zu einer gelatinösen Masse verdichten. Im trockenen Zustand ist es gelblich, geht aber bald in ein dunkelbraunes Pulver über. Es ist ziemlich lichtempfindlich¹ und besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt allmählich bei Temperaturen über 150°.

0·1972 g Substanz gaben 0·0421 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{21}H_{19}O_4N_3S Ag$
Ag	21·35	20·86

Zum Schlusse obliegt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmidt, für das lebenswürdige Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit auch an dieser Stelle zu danken.

¹ Salkowsky, Berl. Ber., 26, 2497, und Neuberg und Neimann, Berl. Ber., 35, 2050 (1902).