

Zum Abschluß sei bemerkt, daß in Antimonitlösungen, die durch Lösen von SbCl_3 oder Brechweinstein in 1 n NaOH hergestellt wurden, die also neben OH^- - und Antimonitionen noch andere Anionen enthalten, in der Halbkette $\text{Hg}/\text{Na}_3\text{SbO}_3$, NaOH (1 n), Cl^- (bzw. Tartrat-anion) die Antimonitionen ebenfalls maßgebend potentialbestimmend sind, die anderen Anionen jedoch auch merkliche Einflüsse zeigen, was aber nicht näher untersucht wurde. —

Herrn *E. Werner* bin ich für die Ausführung der Potentialmessungen zu Dank verpflichtet.

Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS).

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Bretschneider und W. Klötzer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Eine soeben erschienene Mitteilung von *R. Kuhn*¹ „Über die 2-Oxy-4-aminomethylbenzoesäure“ (III) veranlaßt uns, kurz unsere vor einiger Zeit abgeschlossenen² synthetischen Versuche auf dem Gebiet der p-Aminosalicylsäure (I) zusammenfassen, weil sie unter anderem auch die Synthese von (III) und Abwandlungen dieser Verbindung zum Inhalt haben. Die dem Übergang Prontalbin-Marfanil entsprechende Homologisierung der PAS nahmen wir, wie *R. Kuhn*, über die aus der Diazoniumverbindung von (I)³ dargestellte 4-Nitrilosalicylsäure (II) vor, deren Existenz als nicht isoliertes Zwischenprodukt von *Wessely* und Mitarbeitern⁴ kurz erwähnt wurde. Die Angaben der obgenannten Autoren bez. (II) stimmen mit unseren Befunden überein. II wurde durch Reduktion in Eisessig/Essiganhydrid in das nicht näher charakterisierte Acetylderivat von (III) übergeführt, das durch Verseifung mit Salzsäure in das in Wasser leicht lösliche, nur schwach sauer reagierende Chlorhydrat von (III) verwandelt wurde. Dieses von *R. Kuhn* und Mitarbeitern nicht erwähnte Salz schmilzt bei 255—257° u. Zers. Von (III) ausgehend, wurde die 4-(ω -Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV) als freie Aminosäure vom Zersp. 294° sowie als

¹ *R. Kuhn, F. Zilliken u. H. Trischmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 308 (1950).

² Vgl. Diss. *W. Klötzer*, Innsbruck, Jänner 1950.

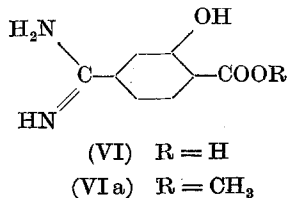
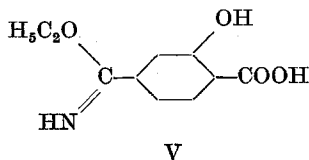
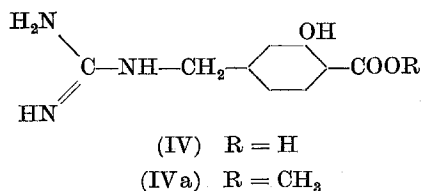
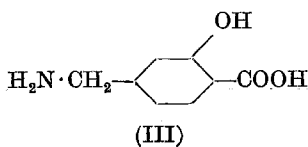
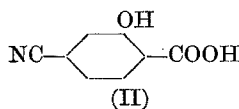
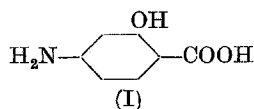
³ *J. T. Sheehan*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948).

⁴ *F. Wessely*, Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

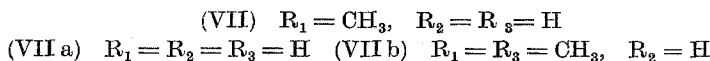
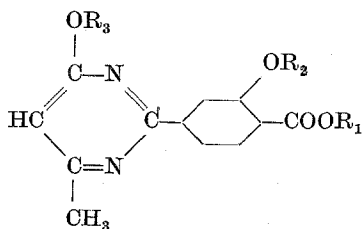
Hydrochlorid des Methylsters vom Zersp. 119—120° (IV a) erhalten. Weiterhin wurde von (II) ausgehend über das 4-(Carbiminoäthoxy)salicylsäurehydrochlorid (V) vom Zersp. 270—273° die 4-(Amidino)salicylsäure (VI) erhalten (Zersp. über 340°). Weiters wurde das ihr entsprechende Methylsterhydrochlorid (VI a) Zersp. über 340° dargestellt. Die freien Aminosäuren (IV und VI) sind in Wasser sehr schwer löslich, die entsprechenden Methylsterchlorhydrate (IV a und VI a) hingegen leicht. Das Methylsterchlorhydrat (VI a) wurde mit Acetessigester zum 2'-Oxy-4'-methyl-6'-(3-oxy-4-carbomethoxyphenyl)pyrimidin (VII) Schmelzp. 242° kondensiert, welches durch alkalische Verseifung in die entsprechende bikarbonatlösliche Carbonsäure (VII a) (Zersp. 312°) übergeführt wurde. Für die direkte Umwandlung der Carbonsäure (VI) in (VII a) konnten keine Versuchsbedingungen ausfindig gemacht werden. Die Carbonsäure (VII a) konnte mit Methanol-HCl mit guter Ausbeute in den Ester (VII) rückverwandelt werden und liefert mit Diazomethan ein in Alkali unlösliches und keine charakteristische Eisenchloridreaktion zeigendes Dimethylderivat (VII b) (Schmp. 172°). Dies steht im Einklang mit dem Befund von *J. Herzig*⁵, nach dem aromatische ortho-Oxycarbonsäureester mit Diazomethan nicht methylierbar sind.

Die Ergebnisse der Prüfung auf tuberkolustatische Wirksamkeit der dargestellten Verbindungen sollen der ungekürzten Mitteilung beigelegt werden.

Formelübersicht.



⁵ *J. Herzig*, Mh. Chem. 24, 889 (1903).



Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LX., kurze Mitteilung: Über das vermeintliche
 2,3,10,11-Dinaphthoperylen B. Schiedts.

Von

A. Zinke und W. Zimmer.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
 der Universität Graz.

(Eingelangt am 17. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Dem aus Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol entstehenden Kohlenwasserstoff schrieb *B. Schiedt*¹ die Mol.-Formel $C_{36}H_{20}$ und die Struktur eines Dinaphthoperylens I zu. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig liefert er ein Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ und eine Dicarbonsäure $C_{35}H_{16}O_6$. Letztere ergibt durch Alkalischemelze eine Phenanthrenmonocarbonsäure-(I) und eine nicht anhydrierbare Phenanthrendicarbonsäure mit unbekannter Stellung der Carboxyle.

Eine Untersuchung der Abbausäure führte *A. Zinke, F. Bossert* und *E. Ziegler*², ausgehend von der von *Schiedt* für den Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$ aufgestellten Strukturformel, zur Annahme, daß das Chinon der Formel II, die Abbausäure der Formel IIIa ($C_{36}H_{20}O_6$) entspricht. Letztere wäre demnach ein Derivat des 1,8-Dinaphthylphenanthrens IIIb. Der bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure entstehende Kohlenwasserstoff schien diese Auffassung zu stützen, denn die Werte seiner Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{34}H_{22}$ (IIIb).

Bei der Weiterführung der Versuche machten wir nun die überraschende Feststellung, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chromsäure wieder die Abbausäure liefert. Bei der Zinkstaubdestillation kann demnach keine Decarboxylierung stattgefunden haben, wie sie ein Übergang der Säure IIIa in IIIb erfordern würde. Der Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons.

Diese Befunde veranlaßten uns, das Mol.-Gewicht des *Schiedtschen* Kohlenwasserstoffes, das dieser Forscher mit Hilfe der *Rast*-Methode (Campher) ermittelte¹, zu überprüfen.

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

² Mh. Chem. 80, 204 (1949).