

Das Salz krystallisirt in schönen glänzenden, weissen Nadeln. Es ist mässig löslich: 100 Theile Wasser bei 20° lösen 2.5 Theile desselben; bei Siedehitze etwa drei Mal so viel. Verdünnte Lösungen zeigen eine intensive himmelblaue Fluorescenz. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, aussalzbare Nadelchen und giebt mit R-Salz einen leicht löslichen rothen Farbstoff.

Die Säure ist identisch mit der β -Naphthylamintrisulfosäure des erloschenen D. R.-P. 27378, entspricht also der durch Sulfiren von β -Naphtol erhältlichen 2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure ¹⁾.

Wir haben aber zur Sicherheit noch ein Mal ihre Constitution bestimmt, indem wir in der üblichen Weise über die Hydrazintrisulfosäure die zu Grunde liegende Naphthalintrisulfosäure darstellten. Diese wurde durch ihr Trisulfochlorid charakterisirt, das durch den Schmelzpunkt 194° und alle sonstigen Eigenschaften leicht als Naphthalin-1.3.6-trisulfochlorid ²⁾ erkannt wurde.

Eine isomere Säure konnte aus dem Sulfirungsgemisch nicht gewonnen werden; die Umlagerung der Sulfaminsäure verläuft also ganz glatt und einheitlich, und zwar orientirt in diesem Falle die Amidogruppe in die 3-Stellung, wofür bis jetzt noch kein Beispiel bekannt war ³⁾.

Elberfeld, im Juli 1894.

407. P. Rehländer: Ueber einige Oxazoline und Thiazoline der Anissäurereihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel habe ich aus substituirten Anisamiden einige neue Oxazoline und aus dem Thioanisamid zwei Thiazoline bereitet. Die Darstellung und das Verhalten dieser Körper, welche sich wenig von den bisher bekannten derartigen Basen ⁴⁾ unterscheiden, sind im Folgenden kurz beschrieben.

I. Bromalkylirte Anisamide.

1 Molekül Bromalkylamin und 1 Molekül Anisylchlorid werden in einem Kölbchen mit 2 Molekülen 12 procentiger Natronlauge über-

¹⁾ D. R. P. 22038 (Farbwerke Höchst), Levinstein, diese Berichte 16, 462 und Limpach, diese Berichte 16, 726.

²⁾ Armstrong, Wynne, Proc. of the Chem. soc. 1890, 125.

³⁾ Julius, Chemikerzeitung 1894, 180.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1117, 1122, 3213, 3219; 25, 2385, 3048; 26, 1077, 1321.

gossen und 10 Minuten durchgeschüttelt, während man durch Wasserkühlung dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Nun verdünnt man mit Wasser und saugt das Reactionsproduct ab, verreibt es tüchtig mit verdünnter Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Die Ausbeuten lassen zu wünschen übrig, da einerseits bei der kurzen Dauer der Einwirkung und der niedrigen Temperatur keine vollständige Umsetzung des Säurechlorids erfolgt, andererseits das entstandene Amid schon bei dieser Temperatur durch das Natriumhydrat weiter verändert wird, so dass es nicht angezeigt scheint, die Reaktionsdauer zu verlängern.

Die erhaltenen Amide zeigten folgende Eigenschaften:

1) β -Bromäthylanisamid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, wurde aus 12 g β -Bromäthylaminbromhydrat, 10 g Anisylchlorid und 40 ccm Natronlauge erhalten. Das Rohproduct lieferte aus wasserfreiem, heissen Benzol oder aus Essigester krystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich, in Essigester und Benzol wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NBr}$.

Procente: C 46.5, H 4.7, Br 31.0.

Gef. » » 46.7, » 4.8, » 30.9.

2) γ -Brompropylanisamid, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, entsteht aus 9 g γ -Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge, ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligoïn und Essigester schwerer, in kaltem Wasser nicht löslich und krystallisirt aus wasserfreiem Ligoïn in weissen Nadeln, die bei 77.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$.

Procente: C 48.5, H 5.2, Br 29.4.

Gef. » » 48.2, » 5.5, » 29.5.

3) β -Brompropylanisamid, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CHBrCH}_3$, wird aus 9 g β -Brompropylaminbromhydrat, 7 g Anisylchlorid und 30 ccm Natronlauge dargestellt. Das getrocknete Rohproduct löst man in heissem Benzol und fällt es mit Ligoïn aus. Die Löslichkeit ist dieselbe, wie bei den beiden vorher beschriebenen Amiden.

Beim Umkrystallisiren lagert es sich in der Wärme leicht durch die im Lösungsmittel gewöhnlich enthaltene, geringe Menge Wasser in ein Oxazolinsalz um; dieses letztere wird dann durch Auswaschen der ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser entfernt. Die mit Ligoïn ausgefallten, feinen Nadeln des reinen Amids schmelzen bei 85°

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$.

Procente: C 48.5, H 5.1.

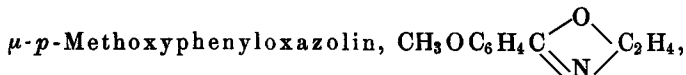
Gef. » » 48.8, » 5.3.

II. Oxazoline und Pentoxazoline.

Von kaltem Wasser werden die Amide nicht gelöst; erwärmt man sie aber mit Wasser, so gehen sie bei 90° schnell in Lösung; auf Zusatz von Natronlauge fällt nunmehr die betreffende Oxazolinbase aus und kann mit Aether ausgeschüttelt werden. Dieses Verfahren liefert aber nur geringe Ausbeuten, weil die Oxazolinsalze in der Hitze unter Aufnahme von Wasser Amidoalkylanisate (s. u.) geben. Um diese weitere Reaction zu vermeiden, wurde Wasser möglichst ausgeschlossen und in folgender Weise verfahren:

Man löste ein Molekül Alkylanisamid in wenig absolutem warmen Alkohol und fügte 1 Molekül alkoholisches Kali hinzu; es schied sich Bromkalium aus. Man beendigte die Reaction durch einmaliges Aufkochen und verdunstete die abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuumexsiccator, wobei die betreffende Base als Oel oder in Krystallen zurückblieb.

Diese Basen riechen beim Erwärmen ähnlich wie Chinolin; in Wasser sind sie wenig, in Ligroin ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Halogenide sind in Wasser sehr leicht löslich und haben einen beissenden Geschmack; sie geben mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Kaliumbichromat und Ferrocyanium schwer lösliche, gefärbte Niederschläge.



wurde aus 7 g Bromäthylanisamid und 10 ccm 2.7-normaler alkoholischer Kalilauge dargestellt. Das bräunliche, krystallinische Rohproduct schießt aus heissem Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 63° an.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 67.8, H 6.2.

Gef. » » 67.5, » 6.3.

Das in Wasser unlösliche Pikrat schmilzt bei 192°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_9$.

Procente: N 13.8.

Gef. » » 13.8.

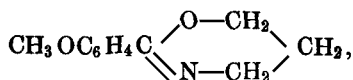
Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 164—166°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NAuCl}_4$.

Procente: C 37.7.

Gef. » » 37.7.

Das Chlorhydrat der Base gab ferner mit Ferrocyanium einen schwer löslichen, gelbgrünen Niederschlag und mit Kaliumbichromat ein sich bei 116° zersetzendes Salz.

2) μ -*p*-Methoxyphenylpentoxazolin,

aus 5 g γ -Brompropylanisamid und 7 ccm alkoholischer Kalilauge (2.7 normal), ist ein Oel, das man am besten durch das Bromhydrat reinigt. Letzteres giebt, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, Krystalle vom Schmelzpunkt 143°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, HBr.

Procente: C 48.5, H 5.1.

Gef. » » 48.6, » 5.3.

Das Pikrat $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ schmolz bei 131—133°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$.

Procente: N 13.3.

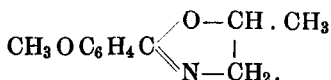
Gef. » » 13.4.

Das schwer lösliche Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung bei 187—188°.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 24.5.

Gef. » » 24.4.

3. β -Methyl- μ -*p*-methoxyphenyloxazolin,

Angewandte Mengen: 5 g β -Brompropylanisamid, 7 ccm 2,7 normaler alkoholischer Kalilauge. Die Base war ein Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Sie wurde als Bromhydrat aus heissem, absoluten Alkohol, in Krystallen vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, HBr.

Procente: C 48.5, H 5.1.

Gef. » » 48.4, » 5.2.

Das Pikrat schmolz bei 177°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$.

Procente: N 13.3.

Gef. » » 13.3.

Das Platindoppelsalz hat den Schmelzpunkt 201°.

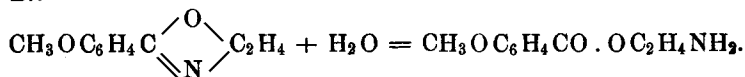
Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 24.5.

Gef. » » 24.4.

III. Amidoalkylanisate.

Wie oben erwähnt, lösen sich die substituirten Anisamide in heissem Wasser unter Umlagerung zu Oxazolinbromhydraten auf. Durch weitere Einwirkung des heissen Wassers verwandeln sich diese Oxazolinsalze unter Wasseraufnahme in Amidoalkylanisate, z. B.:



Diese Basen bilden, gleich den Oxazolinen, wohl charakterisirte Salze, deren Geschmack im Gegensatz zu dem beissenden der Oxazolinsalze ein rein salziger ist; die Basen sind in Wasser mässig, leicht in Alkohol und Aether löslich; ihre Chlor- und Bromhydrate werden von Wasser sehr leicht, die Pikrate und Platindoppelsalze kaum gelöst; auch konnte ein schwer lösliches Bichromat erhalten werden, während die bisher dargestellten Amidoalkylbenzoate und Toluylate meist keine Fällung mit Kaliumbichromat gaben.

Zur Darstellung dieser Basen wurden 5 g reines Bromalkylanisamid mit je 50 ccm Wasser 3—4 mal auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator zu einer festen Salzmasse, die man aus absolutem Alkohol, wenn nöthig unter Zusatz von Aether, umkrystallisirte.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung dieses Salzes wurde durch Zusatz von Kaliumhydrat die Base abgeschieden.

1. β -Amidoäthylanisat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Das Bromhydrat dieser Base lieferte, aus Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°. Mit Kaliumhydrat liess sich eine feste Base frei machen, die mit Aether ausgeschüttelt, aus Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 52° anschoss. Das leichter als die Base zu reinigende Bromhydrat wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}, \text{HBr}$.

Procente: C 43.5, H 5.1, Br 29.0.

Gef. » » 43.9, » 5.3, » 28.1, 28.5.

Das schwer lösliche Pikrat schmolz bei 173°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$.

Procente: N 13.2.

Gef. » » 13.3.

Das schwer lösliche Chloroplatinat schmolz bei 217°.

2. γ -Amidopropylanisat, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.

Das Bromhydrat dieser Base wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 95—97°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}, \text{HBr}$.

Procente: C 45.5, H 5.5.

Gef. » » 45.6, » 5.5.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 161—162°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 12.8.

Das Platinsalz hat den Schmelzpunkt 205°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}O_3N)_2$, H_2PtCl_6 .

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.8.

3. β -Amidopropylanisat, $CH_3O \cdot C_6H_4COOCH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

Das Bromhydrat dieser Base liess sich nur schwierig aus absolutem Alkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiren; es schoss in kleinen Nadeln vom Schmp. 164—167° an.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N$, HBr.

Procente: C 45.5, H 5.5.

Gef. » » 45.6, » 5.6.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 189°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}O_3N$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 12.7.

Das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung bei 213°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}NO_3)_2$, H_2PtCl_6 .

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.2.

IV. Thioanisamid und Derivate.

Das zur Darstellung des Thioanisamids erforderliche Anisnitril bereitete ich durch Destillation von Anissäure mit Rhodanblei.

20 g Anissäure wurden mit 45 g Rhodanblei im Mörser gut verrieben und in einer tubulirten Retorte mit Thermometer über freier Flamme erhitzt. Die Masse schwärzt sich und kommt unter Ausstossung brennbarer Dämpfe allmählich in Fluss. Man lässt den Inhalt ungefähr 15 Minuten unter Rückfluss sieden, treibt ihn dann über und erhält als Fraction zwischen 245—255° ein schwach gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Mit verdünntem Alkali gekocht und mit Aether ausgezogen, giebt dieses Oel Anisnitril in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie.

Zur Bereitung von

Thioanisamid, $CH_3O \cdot C_6H_4CSNH_2$

werden 10 g Anisnitril im Rohr mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak und 30 ccm absolutem Alkohol übergossen, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und im zugeschmolzenen Rohr dreiviertel

Stunden auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Masse, die aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, das Thioanisamid in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 148—149° liefert.

Analyse: Ber. für C_8H_9NOS .

Procente: C 57.6, H 5.5.

Gef. » » 57.6, » 5.5.

μ -*p*-Methoxyphenylthiazolin, $CH_3OC_6H_4C \begin{smallmatrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{smallmatrix} C_2H_4$.

5 g Thioanisamid werden mit 50 g trockenem Aethylenbromid in einem Kolben mit Luftkühlrohr erhitzt. Es entsteht vorübergehend eine klare Lösung, die sich bald durch Ausscheidung von Krystallen trübt; bei höherer Temperatur wird sie wieder klar und beginnt beim Sieden Bromwasserstoff auszustossen. Wenn nach einer halben bis dreiviertel Stunde die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, lässt man erkalten und zieht das hierbei sich ausscheidende Bromhydrat der neuen Base mit heissem Wasser aus. Aus der wässrigen, vom Aethylenbromid befreiten Schicht fällt man mit Alkali die Base, nimmt sie in Aether auf und krystallisirt aus Ligroin um. Sie liefert wohl ausgebildete, messbare Krystalle von gelblicher Farbe, die bei 54½° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}ONS$.

Procente: C 61.9, H 5.7.

Gef. » » 61.8, » 5.9.

Die Base ist in Wasser schwer, in Ligroin besser, in Alkohol und Aether leicht löslich; sie besitzt den charakteristischen Thiazolin-geruch und ist mit Wasserdämpfen schwer und nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_8N_4S$.

Procente: N 13.5.

Gef. » » 13.5.

Das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung von 213°.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}ONS)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.4.

Gef. » » 24.2.

μ -*p*-Methoxyphenylpenthiazolin, $CH_3OC_6H_4C \begin{smallmatrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{smallmatrix} C_3H_6$,

wurde analog dem vorangehenden Thiazolin bereitet; es empfahl sich jedoch, diese Base durch Umkrystallisiren ihres Halogenhydrats zu reinigen, da sie selbst durch Krystallisation nur schwer von den Nebenproducten befreit werden konnte. Man erhitzte 2 g Thioanisamid

mit 10 g Trimethylenchlorobromid so lange zum Sieden, als die gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung dauerte. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle des ausgeschiedenen Halogenhydrates abgesaugt, mit Aether gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dieses Salz schmolz bei 197—198°; die daraus frei gemachte Base wurde in Aether aufgenommen und aus heissem Ligroin in gut ausgebildeten, wasserklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 46° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS$.

Procente: C 63.8, H 6.3.

Gef. » » 63.5, » 6.4.

Im Verhalten stellt sich die Base dem Methoxyphenylthiazolin an die Seite; ihr schwer lösliches Pikrat schmolz bei 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ONS, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Procente: N 12.8.

Gef. » » 13.0.

Das schwer lösliche Chloroplatinat schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}ONS)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 23.6.

Gef. » » 23.8.

408. Guido Banse: Ueber einige Abkömmlinge des *p*-Cyantoluols.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Während das von N i e m e n t o w s k i¹⁾ beschriebene *o*-Nitro-*p*-tolunitril ($CN:NO_2:CH_3 = 1:2:4$) aus *o*-Nitro-*p*-toluidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen worden ist, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel einige Substitutionsproducte direct aus dem *p*-Tolunitril selber hergestellt. Die erhaltenen Körper sind im Folgenden kurz beschrieben.

I. *p*-Tolunitril und Salpetersäure.

m-Nitro-*p*-tolunitril,

$C_6H_3(CN)(NO_2)(CH_3) = 1:3:4$.

2 g *p*-Tolunitril werden in 10 ccm entrötheter rauchender Salpetersäure unter Abkühlung gelöst und die erhaltene Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es fallen gelbliche Flocken aus, die man durch

¹⁾ Diese Berichte 21, 1535.