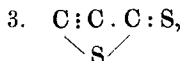
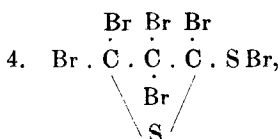


Wenn man aber voraussetzt, dass die Structur des Tricarboniumdisulfids der des unsymmetrischen Allylens, d. h. Methylacetylen analog ist, so kann die Structur durch folgende Formel ausgedrückt werden:



dessen Bromid entweder durch Formel



oder durch die Formel 2 ausgedrückt wird.

Einer jeden dieser Formeln entspricht eine Isomerie, wenn nämlich die Atomgruppe SBr in der Kette an zweiwerthigen Kohlenstoff gebunden ist.

Dass im Moleküle eine Doppelverketzung vorkommen muss, ist aus den obigen Formeln ersichtlich; doch folgt dieses auch daraus, dass, wenn eine — aus drei Atomen Kohlenstoff und zwei Atomen Schwefel bestehende — Verbindung sich mit Brom zu einer gesättigten Verbindung vereinigt, die Zahl der Atome im Molekül 13 sein müsste; das Molekül der Bromverbindung des Tricarboniumdisulfids besteht hingegen nur aus 11 Atomen.

Ob die Atomgruppe SBr im Molekül nur einmal oder zweimal vorkommt und ob sie an drei- oder zweiwerthigen Kohlenstoff in der Kette gebunden sei, kann man aus den bisherigen Daten nicht feststellen.

Bisher konnte ich mich mit dieser Frage nicht eingehender befassen, hoffe aber in kurzer Zeit auch hierüber mittheilen zu können.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass im experimentellen Theile meiner Arbeit mich Herr Stud. Pharm. Kolomann Emszt eifrig unterstützte.

#### 557. Gust. Komppa: Ueber eine neue Synthese des Cumarons.

(Eingeg. am 5. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei meinen Arbeiten über kernsubstituirte Styrole<sup>1)</sup> habe ich eine neue Synthese des Cumarons aufgefunden, welche ein etwas allgemeineres Interesse beansprucht, da dadurch die Constitution desselben

<sup>1)</sup> Ueber kernsubstituirte Styrole. Academische Abhandlung von Gustav Komppa, Helsingfors 1893. Siehe auch diese Berichte 26, Ref. 677.

sicher bewiesen wird. Da die citirte Abhandlung nicht allgemein zugänglich ist, so theile ich hier die erhaltenen, diesbezüglichen Resultate in aller Kürze mit.

Wie bekannt, hat Perkin<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Brom- oder  $\alpha$ -Chlorcumarin und Fittig und Ebert<sup>2)</sup> aus Cumarindibromid die Cumarilsäure dargestellt. Auf Grund ihrer Untersuchungen<sup>3)</sup> geben die letztgenannten

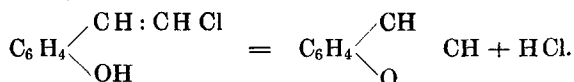
dieser Säure folgende Constitution:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$ . Durch

Destillation derselben mit Kalk haben Fittig und Ebert (l. c.) dann die entsprechende Grundsubstanz Cumaron erhalten, welche also

folgende Formel besitzen würde:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}$ . Rössing<sup>4)</sup> hat

den Körper nachher aus *o*-Aldehydphenoxyessigsäure dargestellt.

Streng bewiesen sind die Constitutionen für diese Körper aber nicht, wie Fittig und Ebert auch selbst zugeben. Ich habe nun gefunden, das *o*-Amido- $\omega$ -chlorstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}:\text{CHCl}$ , auf gewöhnliche Weise, durch Diazotiren und Kochen mit Wasser leicht in das entsprechende Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}:\text{CHCl}$ , übergeführt werden kann und dass das so erhaltene *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol beim Kochen mit wässriger Kalilauge Chlorwasserstoff abspaltet und in Cumaron übergeht:



Durch diese Synthese ist seine Constitution sichergestellt.

Als Ausgangsmaterial diente das schon von Lipp<sup>5)</sup> dargestellte *o*-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol. Bei der Bereitung desselben blieb ich nach mehreren Versuchen bei folgendem Verfahren stehen, das nur eine Modification des Lipp'schen ist. Mittels desselben erhält man leicht und schnell reines *o*-Nitrochlorstyrol, obgleich auch hier die Ausbeute nur 16 pCt. der angewandten technischen *o*-Nitrozimmtsäure beträgt: 57.5 g kryst. Soda, in 400 ccm Wasser gelöst, wurden durch Einleiten von Chlor in Natriumhypochlorit übergeführt und diese Flüssigkeit in eine auf 50° erwärmte, filtrirte Lösung von 39 g technischer *o*-Nitrozimmtsäure und 15 g calc. Kaliumcarbonats in 400 ccm Wasser allmählich unter Umschütteln eingetragen. Nach zweistündigem Stehen wurde die überschüssige unterchlorige Säure mit schwefliger Säure zerstört, mit Soda gesättigt und die Flüssigkeit dann mit Aether dreimal extrahirt. Sobald das Lösungsmittel abdestillirt war,

1) Zeitschr. f. Chem. 1871, 178. 2) Ann. d. Chem. 216, 162.

3) loc. cit. und Ann. d. Chem. 226, 354.

4) Diese Berichte 17, 3000.

5) Diese Berichte 17, 1070.

erstarrte der Rückstand in langen, gelblichen Nadeln, welche nach dem Trocknen auf Thonplatten 6.2 g wogen und aus fast reinem *o*-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol bestanden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schönen, langen Nadeln, die bei 57.5—58.5° schmelzen. (Lipp: 58—59°.)

Auch die entsprechende Amidoverbindung ist schon von Lipp (l. c.) dargestellt, aber nicht genauer untersucht worden. Zur Darstellung derselben habe ich den Nitrokörper mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure reducirt, die Base nach dem Abdampfen des Alkohols mit Natronlauge freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet sie lange, schöne Prismen, die bei 55.5—56.5° schmelzen. Aus Alkohol scheidet sie sich wieder in stark lichtbrechenden, gut ausgebildeten monoklinen Krystallen aus (von Prof. J. F. Wük gemessen).

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NCl$ .

Procente: C 62.75, H 5.23, N 9.15.

Gef. » » 62.84, » 5.21, » 9.30.

Zur weiteren Charakterisirung habe ich noch die folgenden Derivate dargestellt.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet lange, braungelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_8NCl_2)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 27.13.

Gef. » » 27.45.

Acetyl-*o*-amido- $\omega$ -chlorstyrol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CHCl \\ NHCOCH_3 \end{smallmatrix}$

Zu einer ätherischen Lösung der Base wurde Essigsäureanhydrid in Ueberschuss zugefügt. Die Mischung erstarrte nach wenigen Sekunden zu einer krystallinischen Masse, die auf gewöhnliche Weise weiter gereinigt wurde. Aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bildet sie blendend weisse, verfilzte Nadelchen, die den Schmelzpunkt 158 bis 159° besitzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}NOCl$ :

Procente: N 7.16.

Gef. » » 7.28.

*o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CHCl \\ OH \end{smallmatrix}$

5.1 g *o*-Amidochlorstyrol wurden in sehr verdünnter Schwefelsäure (8 g  $H_2SO_4$  enthaltend) gelöst, die klare Lösung mit Eis abgekühlt und dann eine ebenso kalte Lösung von 2.3 g Natriumnitrit allmählich zugefügt. Danach liess ich die Lösung eine Zeit lang an der Luft stehen und erst dann wurde sie mit Wasserdämpfen langsam bis zum Kochen erhitzt. Mit den Wasserdämpfen destillirte ein an

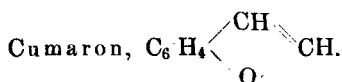
der Luft sich braun färbendes Oel über, das beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nach kurzer Zeit zu langen Nadeln erstarrte.

Dieselben wurden auf Thonplatten gestrichen und dann aus heissem Lignoïn umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 2 g. So erhielt ich das Phenol in dicken, langen Nadeln, die bei 54.5—55.5° schmolzen. Es hält sich lange Zeit unverändert an der Luft und löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und heissem Lignoïn, schwer in kaltem Lignoïn und Wasser. Seine wässrige Lösung giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit eine violette, mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7OCl$ .

Procente: C 62.14, H 4.53.

Gef. » » 62.13, » 4.50.



1.5 g *o*-Oxychlorstyrol wurden in einem Ueberschusse von ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung das Kaliumsalz des Phenols aus. Beim Erwärmen durch Einleiten von Wasserdämpfen löste sich das Salz wieder auf, und sobald die Lösung zu kochen anfang, schied sich ein Oel aus, welches mit den Wasserdämpfen leicht überging. Das ganz farblose, zu Boden sinkende Oel wurde aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem raschen Abdestilliren des Lösungsmittels wurde das Oel einer Destillation unterworfen. Dabei stieg die Temperatur sofort auf 172° und bei 174° (uncorr.) war Alles übergegangen. Fittig und Ebert geben für Cumaron den Sdp. 168.5—169.5° und Rössing 170° an.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6O$ .

Procente: C 81.36, H 5.08.

Gef. » » 81.27, » 4.92.

Uebrigens zeigte die Verbindung auch alle für Cumaron angegebenen Eigenschaften; sie war unlöslich in Alkalien, hatte ein höheres spec. Gewicht als Wasser und wurde durch Schwefelsäure in amorphe Producte umgewandelt. Zur noch besseren Charakterisirung habe ich das Cumarondibromid dargestellt. Es besass alle von Fittig und Ebert angegebenen Eigenschaften.

Aus allem diesem geht hervor, dass das Oel mit dem Cumaron identisch ist.

Zu den oben angeführten Eigenschaften des Cumarons will ich noch das von mir beobachtete sehr leichte Verdunsten desselben

bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso wie mit Aetherdämpfen hinzufügen.

Versuche zur synthetischen Darstellung des noch unbekannten Benzothiophens auf analoge Weise sind im Gange.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

### 558. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolidon.

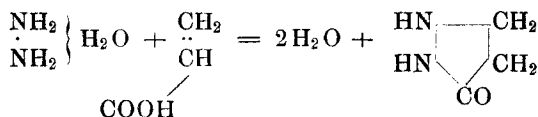
(Eingegangen am 5. December; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich diese Berichte 26, 1721 zeigte, entsteht bei der Einwirkung von Propiolsäureester auf Hydrazinhydrat Pyrazolon; es war in Folge dessen voranzusehen, dass bei der Condensation von Acrylsäure resp. deren Estern mit Hydrazinhydrat das Pyrazolidon oder Dihydropyrazolon entstehen würde, von dem Knorr <sup>1)</sup> und Duden bereits Derivate durch Einwirkung aliphatisch substituierter Acrylsäuren auf Phenylhydrazin erhalten haben.

Der Reactionsverlauf ist nun thatsächlich entsprechend dem erwarteten



Hydrazinhydrat und Acrylsäure reagiren unter spontaner energischer Erwärmung; mit Hydrazinacetat tritt Reaction beim Erhitzen auf 115—120° ein. Man isolirt das Pyrazolidon, indem man das Reaktionsgemisch völlig abdestillirt (wobei ziemlich viel Kohle zurückbleibt), mit Aether ausschüttelt, mit etwas Soda wäscht, und über Chlorcalcium getrocknet fractionirt. Ausbeute etwa 20—25 pCt. der Theorie. Siedepunkt 132—135°; riecht scharf und pyrazolonähnlich; ist in Alkali unlöslich, löslich in Säuren; wird von Eisenchlorid violettroth, von salpetriger Säure gelbroth gefärbt.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 41.9, H 7.0, N 32.6, O 18.5.

Gef. » » 42.1, » 7.1, » 32.9, » 17.9.

Dampfdichte in Victor Meyer's Apparat; Heizflüssigkeit Anilin.

$\delta$ -Luft 3.123,  $\delta$ -Wasserstoff 45.096.

<sup>1)</sup> L. Knorr und P. Duden, Diese Berichte 25, 759: 26, 103.