

1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und später etwa 2 Stunden bis zum Sieden des Toluols erhitzt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass der Niederschlag mit Phenolphthalein keine Rothfärbung mehr giebt.

Nach dem Erkalten wird filtrirt, und das Filtrat auf  $\frac{2}{3}$  seines Volumens eingeengt und mit viel Ligroin versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird zweimal auf dieselbe Weise gereinigt und bildet, aus Alkohol langsam krystallisiert, feine, gelbliche Nadeln, die bei 189—190° schmelzen.



Einige Versuche, das durch Behandlung des Dimethylnaphthols mit Chromsäure<sup>1)</sup> entstehende Product, das durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden kann, als Chinon zu charakterisiren, verliefen resultatlos<sup>2).</sup>

#### 270. Edgar Wedekind: Ueber stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Sowohl das Santonin als die aus letzterem durch Umlagerung entstehende Santonsäure<sup>3)</sup> enthalten auf Grund der Untersuchungen der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreucci und Francesconi den Atomcomplex .CH<sub>2</sub>.CO., eine Combination, von der durch manche Erfahrungen bekannt ist, dass sie in Folge des Einflusses des Carbonylsauerstoffs mindestens ein reactionsfähiges Wasserstoffatom besitzt.

Da nun der in zweiter Linie genannte Körper zugleich eine Säure ist, welche sich nicht, wie die Santoninsäure, leicht in ihr Lacton verwandelt, so war zu hoffen, unter dem Einfluss von Alkalien zu neuen Condensationsproducten mit Diazoniumchloriden zu gelangen.

Der Versuch zeigte, dass die Santonsäure im Gegensatz zur Santoninsäure in alkalischer Lösung ausserordentlich reactionsfähig ist; es bildete sich eine schöne, intensiv gelb gefärbte Säure, deren Zusammensetzung unerwarteter Weise darauf hinwies, dass zwei Benzolazogruppen in das Santonsäuremolekül eingetreten seien.

Die zur Darstellung des neuen Körpers erforderliche Santonsäure wurde am besten durch 12-stündigtes Kochen von 100 g Santonin

<sup>1)</sup> Beilstein, 3. Aufl. II. 894.

<sup>2)</sup> Vgl. Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 345.

<sup>3)</sup> Vergl. u. A. diese Berichte 6, 1201; 13, 2210, und Gazz. chim. Ital. 12, 415.

mit 130 g Baryt in concentrirter wässriger Lösung gewonnen. Nachdem die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, wird mit Aether aufgenommen und aus Alkohol-Aether umkrystallisiert.

Zur Vornahme der Condensation werden 25 g Santonsäure in 40 g Natronlauge (1 : 10) gelöst und langsam in der Kälte mit einer Diazolösung, bereitet aus 17.6 g Anilin, 14.3 g Nitrit und 25 g conc. Salzsäure versetzt. Die erhaltene gelb-rothe Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, der gebildete, gelbe, mitunter etwas schmierige Niederschlag nach gründlichem Waschen getrocknet und wiederholt aus kaltem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 125—130°.

$C_{27}H_{28}O_4N_4$ . Ber. C 68.64, H 5.93, N 11.86.

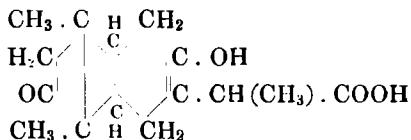
Gef. » 68.32, » 5.7, » 11.66, 11.56.

Die Säure entsteht mit quantitativen Ausbeuten; sie löst sich leicht in Alkalien sowie in Ammoniak und liefert ein gelbgrünes Silbersalz, welches sich mit Jodalkylen zu den entsprechenden Estern umsetzt.

Die merkwürdigste Eigenschaft des neuen Condensationsproductes ist sein Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure; werden 25 g in Alkohol gelöst und  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit einer Lösung von 40.2 g Zinnchlorür in 46.2 g conc. Salzsäure gekocht, so hat sich eine tiefrote Flüssigkeit gebildet, die, mit Wasser gefällt, einen leuchtend-rothen Niederschlag liefert; dieser wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt.

Es ist anzunehmen, dass durch die Reduction eine Azogruppe unter Anlagerung von Wasserstoff aufgespalten wird unter Bildung des salzauren Salzes einer primären Base; dafür sprechen die salzartigen Eigenschaften des Körpers, welcher in wässriger Lösung ein rothes Chloroplatinat liefert.

Ueber die Constitution des Einwirkungsproductes von Diazoniumchlorid auf Santonsäure lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen; es ist jedoch wegen der gelben Farbe des Körpers wahrscheinlich, dass beide Azogruppen die Hydrazonconfiguration besitzen. Bei Betrachtung der Francesconi'schen<sup>1)</sup> Santonsäureformel bleibt es jedoch noch zweifelhaft, an welchen Kohlenstoffatomen die zweimalige Verkettung eingetreten ist:



Ein Versuch, dieser Frage durch Kuppelung mit dem Tetrazochlorid des *o*-Tolidins näher zu kommen, leistete bis jetzt keine Dienste.

<sup>1)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma 5, II, 214, 222.

Um den eventuellen Einfluss des Hydroxyls auf den Gang der Reaction kennen zu lernen, wurden Kuppelungen mit Glykolsäure, Milchsäure und Mandelsäure vorgenommen: der zuerst genannte Körper lieferte dabei eine Substanz, welche den früher beschriebenen<sup>1)</sup> Einwirkungsproducten von Diazoniumchlorid auf Halogenessigsäuren äusserst ähnlich ist.

Das Condensationsproduct von Diazoniumchlorid mit Santonsäure sei vorläufig als »Disazosantonsäure« bezeichnet.

Schliesslich sei erwähnt, dass es unter besonderen Cautelen auch gelang, das Santonin bezw. die Santoninsäure mit dem Diazoniumchlorid des Anilins zu verketten; die Eigenschaften<sup>2)</sup> dieses Körpers weichen aber von denjenigen des oben beschriebenen ab.

Zweck dieser vorläufigen Mittheilung ist, die Fachgenossen zu bitten, dies neue Arbeitsgebiet in den angedeuteten Richtungen mir und meinen Mitarbeitern für einige Zeit zu überlassen.

#### 271. G. Errera: Condensationsproducte aus Acetondicarbon-säureester und Orthoameisensäureester.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf  $\beta$ -Ketonsäureester hat Claisen<sup>3)</sup> gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als Condensationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Aethoxylgruppen gegen den Carbonylsauerstoff aus; bei Anwendung von Essigsäureanhydrid reagirt der Orthoameisensäureester mit dem Methylen des Ketonsäureesters, indem unter Austritt von zwei Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

Die erste Reaction hat Claisen<sup>4)</sup> schon auf den Acetondicarbon-säureester angewandt, die zweite nicht, und es schien mir interessant, sie bei dieser Verbindung, die zwei reactionsfähige Methylengruppen enthält, zu prüfen. Obgleich es mir noch nicht gelingen wollte, die primär entstehenden Reactionsproducte zu isoliren, so sprechen doch die Verbindungen, die aus ihnen unter Einwirkung von Ammoniak entstehen, für die Auffassung, dass der erste Vorgang bei der Einwir-

<sup>1)</sup> E. Wedekind, diese Berichte 30, 2996.

<sup>2)</sup> z. B. Schmp. 112—114°.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 297, 1.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1005.