

und Reduction von Hexamethylenderivaten zu Methylpentamethen<sup>1)</sup>] und der scheinbare Widerspruch mit der Spannungstheorie lässt sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass die Tendenz des Sauerstoffes, sich doppelt mit einem Kohlenstoffatom zu verbinden, die Differenz in den Spannungsverhältnissen überwiegt.

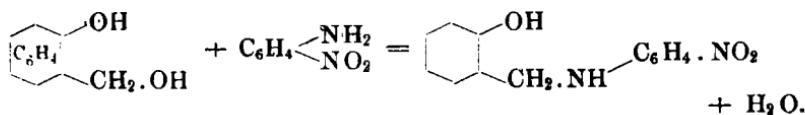
318. C. Paal und F. Härtel: Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen.

II. Ueber *o*-Oxybenzylbasen.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 4. Juli.)

In der ersten Mittheilung<sup>2)</sup> des Einen von uns und C. Benker wurde gezeigt, dass das *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin, ebenso wie das schon früher von C. Paal und G. Krambschröder dargestellte *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin<sup>3)</sup> nicht im Stande ist, Acetylervariate zu liefern, während sich die entsprechenden *m*- und *p*-substituirten Nitrobenzyl-nitraniline glatt in Formyl- und Acetyl-Verbindungen überführen lassen.

Im Anschlusse an diese Versuche berichten wir nachstehend über die Darstellung der drei *o*-Oxybenzylnitraniline und ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Vor einigen Jahren fand der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Senninger<sup>4)</sup> eine bequeme Methode zur Darstellung *o*-oxybenzylirter aromatischer Amine, die auf der Condensation des *o*-Oxybenzylalkohols (Saligenin) mit primären aromatischen Aminen beruht. Nach diesem Verfahren stellten wir die drei *o*-Oxybenzylnitraniline dar:



Die schon früher von O. Fischer und O. Emmerich<sup>5)</sup> beschriebene Methode: Reduction der aus Salicylaldehyd und primären aromatischen Aminen entstehenden *o*-Oxybenzylidenbasen war in unserem Falle nicht anwendbar, weil bei der Reduction jedenfalls auch die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen worden wäre.

Auf Grund der bei den *o*- und *p*-nitrobenzylirten Nitranilinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass sich *o*-Oxybenzyl-*m*- und *p*-Nitranilin gegen Essigsäureanhydrid normal verhalten, d. h. dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1251.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1799.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 265.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 241, 343.

bei beiden Verbindungen sowohl das Phenolhydroxyl, als auch der Iminrest acetyliert würden. Beim *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin sollte dagegen nur eine Monacetylverbindung entstehen, in welcher der Wasserstoff des Hydroxyls durch Acetyl vertreten ist. Unsere Versuche bestätigten diese Voraussetzungen.

Wird *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin mit Essigsäureanhydrid einmal aufgekocht, so tritt keine Einwirkung ein. Erst bei längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss des Anhydrids wurde eine Acetylverbindung erhalten, die bei der Analyse auf ein Monoacetyl derivat stimmende Zahlen lieferte. Da sich die Substanz in verdünntem ätzendem Alkali nicht löste, so musste das Acetyl, wie erwartet, an den Phenolrest getreten sein. Diese Acetylverbindung ist intensiv gelb gefärbt.

Wurde *o*-Oxybenzyl-*m*-nitranilin mit Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht, so resultierte eine farblose, in ätzenden Alkalien unzersetzte lösliche Substanz, die sich ebenfalls als Monoacetyl derivat erwies. Da sie alkalilöslich ist, so muss in ihr der Iminrest acetyliert sein.

Lässt man Essigsäureanhydrid längere Zeit auf das Ausgangsproduct wirken, so entsteht eine alkaliunlösliche, ebenfalls farblose Diacetverbindung.

Endlich wurde auch das *o*-Oxybenzyl-*p*-nitranilin der Acetylierung unterworfen und hierbei nur die Diacetverbindung erhalten.

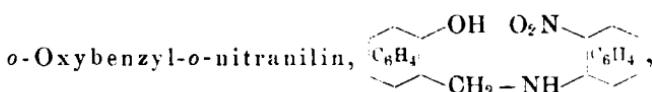
Der reactionshemmende Einfluss der orthoständigen Nitrogruppe zeigte sich bei vorstehend erwähnten Versuchen in der augenfälligsten Weise.

Während beim *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin selbst nach stundenlangem Kochen mit Essigsäureanhydrid der Iminrest intact bleibt, erweist sich derselbe im *o*-Oxybenzyl-*m*-nitranilin als besonders reactionsfähig, er wird vor dem Hydroxylrest acetyliert. Ebenso bildet auch beim *o*-Oxybenzyl-*p*-nitranilin der paraständige Nitrorest kein Hindernis für die vollständige Acetylierung.

Schliesslich sei auf den Einfluss hingewiesen, den die eintretenden Acetylreste je nach ihrer Stellung auf die Farbe der betreffenden Acylverbindungen ausüben. Aus dem rothen *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin entsteht eine gelbe Monoacetylverbindung, während die Mono- und Diacetyl-Derivate der *m*- und *p*-Nitranilide, wie schon erwähnt, farblos sind. Durch den Eintritt des Acetylrestes in das von der chromophoren Nitrogruppe entferntere Phenolhydroxyl wird demnach nur eine Abschwächung der Farbe von Roth in Gelb bedingt; wird aber der mit der Nitrogruppe am gleichen Kern befindliche Iminrest acetyliert, so verschwindet die Färbung.

Im Anschlusse an die vorstehend angeführten Versuche wurde auch das *o*-Oxybenzylanilin,  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot NH \cdot C_6H_5$ , der Acetylierung unterworfen. Je nach der Dauer der Einwirkung des Anhydrids resultirte das in verdünnter Lauge lösliche *o*-Oxybenzylacetanilid oder das darin unlösliche *o*-Acetoxybenzylacetanilid.

Die in der Mittheilung des Einen von uns und Senninger (loc. cit.) beschriebene Acetylverbindung war seinerzeit auf Grund einer unrichtigen Analyse für ein Monacetederivat und zwar, da sie sich in ätzendem Alkali nicht löste, für *o*-Acetoxybenzylanilin angesehen worden. Da ihre Eigenschaften nahezu mit der vorstehend erwähnten Diacetylverbindung übereinstimmen, so lag offenbar diese Substanz in noch nicht ganz reinem Zustande vor.



bildet sich beim Schmelzen eines Gemisches von Saligenin (1 Mol.-Gew.) mit überschüssigem *o*-Nitranilin ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.). Bei Anwendung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die Componenten unter Zusatz von ein wenig absolutem Alkohol 1 Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf  $140-150^\circ$  zu erhitzen. Das Reactionsproduct wurde der Schmelze durch Erwärmung mit verdünnter Natronlauge, in welcher es sich löst, entzogen und in die kalte, filtrirte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Oxybase wird dadurch in rothen, krystallinischen Flocken ausgefällt, die sich sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Alkohol lösen. Die Substanz krystallisiert bei langsamter Ausscheidung aus diesen Lösungsmitteln in schönen, dunkelrothen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen. Bei rascher Krystallisation bilden sich rothe, flache Nadeln vom Schmp.  $125^\circ$ . Aus Benzol-Ligroin erhielten wir die Substanz in grossen, dunkelrothen, radialfaserigen Halbkugeln.

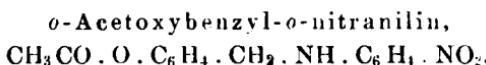
0.1913 g Sbst.: 0.4497 g  $CO_2$ , 0.0942 g  $H_2O$ .

0.208 g Sbst.: 21.5 ccm N ( $18^\circ$ , 739 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 64.11, » 5.47, » 11.60.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Oxybase mit rothgelber Farbe. Concentrirte Lauge fällt aus der Lösung das Natriumsalz in rothen, krystallinischen Flocken.



Wird das *o*-Nitranilid mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erhitzt, so bleibt es zum grössten Theil unverändert. Es wurde daher eine Stunde mit der 3-4-fachen Menge des Auhydrats rückfliessend ge-

kocht. Bei der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit viel Wasser schied sich die Acetylverbindung in gelben Flocken ab, die aus verdünntem Alkohol in intensiv gelb gefärbten, bei 93° schmelzenden Nadeln krystallisirten und sich in der Wärme leicht in Aether, fast garnicht in Ligroin lösen. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz in der Kälte nicht gelöst. Beim Erhitzen tritt allmäßliche Verseifung und Lösung ein.

0.2186 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_4$ . Ber. N 9.78. Gef. N 9.99.

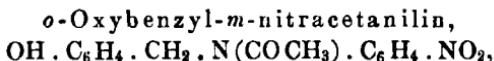


wurde wie das *o*-Nitranilid durch Erhitzen der Componenten im Rohr auf 150° dargestellt und isolirt. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, gelb bis orange gefärbten Nadeln von Schmp. 115°, die sich organischen Lösungsmitteln gegenüber ungefähr wie das *o*-Nitranilid verhalten. Bei rascher Krystallisation bekamen wir die Substanz in Gestalt goldglänzender, flacher Nadeln oder Blättchen.

0.2222 g Sbst.: 0.5189 g  $CO_2$ , 0.1027 g  $H_2O$ .

0.2121 g Sbst.: 21.6 ccm N (15°, 729 mm).

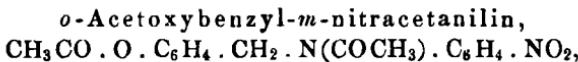
$C_{13}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.  
Gef. » 63.69, » 5.14, » 11.43.



bildet sich beim Auflösen und kurzen Aufkochen der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Nach Zersetzung des nicht in Reaction getretenen Anhydrids mit verdünnter Sodalösung schied sich das Acetylproduct krystallinisch flockig ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es fast farblose, bei 126° schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von verdünnter Natronlauge wird es ebenfalls gelöst und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

0.1116 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_4$ . Ber. N 9.78. Gef. N 9.93.

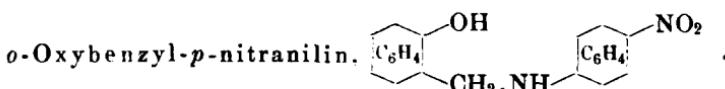


entsteht durch viertelstündiges Kochen des *m*-Nitranilids oder des vorstehend angeführten Acetylterivates mit Essigsäureanhydrid neben etwas Harz. Nach der Zersetzung des unangegriffenen Anhydrids mit Sodalösung wurde die krystallinisch ausfallende Diacetverbindung in Alkohol gelöst, einige Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das

heisse Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisiert die neue Verbindung in weissen, concentrisch angeordneten, kurzen, derben Nadeln aus, die bei 99° schmelzen und sich in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme ziemlich leicht lösen. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz nicht aufgenommen.

0.213 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$ . Ber. N 8.54. Gef. N 8.89.



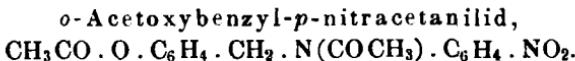
Die Darstellung dieses Körpers gelang uns glatt nur bei Anwendung kleiner Mengen der Ausgangsmaterialien in folgender Weise: Je 0.5 g Saligenin und 0.8 g *p*-Nitranilin werden, innig gemengt, in Reagensgläsern im Oelbade 10—15 Minuten auf 150—160° erhitzt, die erkalten Schmelzen gepulvert, mit verdünnter, warmer Natronlauge behandelt und nach dem Erkalten filtrirt. Durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat wird die Verbindung in gelben Flocken gefällt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man die Oxybenzylbase in prächtigen, goldglänzenden Tafeln und Flittern, die bei 138° schmelzen und von den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, in der Wärme ziemlich reichlich aufgenommen werden. Während die Substanz aus Alkohol in Tafeln oder Blättchen krystallisiert, schied sie sich aus anderen Lösungsmitteln in Nadeln ab.

0.2 g Sbst.: 0.4693 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.

0.2212 g Sbst.: 22.8 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 63.99, » 4.95, » 11.61.

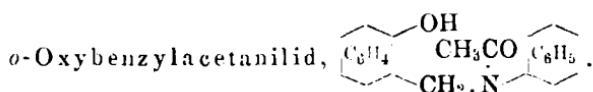


Die vorstehend beschriebene Verbindung wird durch kurzdauern-des Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung entsteht ein Gemisch von unverändertem Ausgangsproduct und dem Diacetyl-derivat, die nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids durch Behandlung mit verdünnter, kalter Natronlauge getrennt werden.

Der darin unlösliche Rückstand, aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte die neue Verbindung in feinen, farblosen, bei 79° schmelzen-den Nadeln; leicht löslich in heissem Chloroform, Eisessig und Benzol.

0.2321 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$ . Ber. N 8.54. Gef. N 8.69.



*o*-Oxybenzylanilin wurde mit Essigsäureanhydrid längere Zeit rückfliessend gekocht, die nach Zersetzung des nicht in Reaction getretenen Anhydrids ausfallende Masse in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht und das Filtrat vorsichtig mit Wasser versetzt. Es schied sich ein Gemenge der Mono- und Diacet-Verbindung, erstere in Nadeln, letztere in Blättchen aus, die durch verdünnte, kalte Natronlauge getrennt wurden. Die nadelförmigen Kryssalte gingen dabei in Lösung und wurden durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgefällt. Diese Substanz stellt die in der Ueberschrift genannte Acetylverbindung dar. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in bei 132° schmelzenden weissen Nadeln.

0.1014 g Sbst.: 0.276 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 74.68, H 6.22

Gef. » 74.32, » 6.37.



wurde durch Umkrystallisiren des vorstehend erwähnten, in Natronlauge unlöslichen, aus Blättchen bestehenden Rückstandes aus Alkohol in grossen, farblosen, länglichen Tafeln vom Schmp. 98—99° erhalten, die leicht von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, aufgenommen werden.

0.2111g Sbst.: 0.5558 g CO<sub>2</sub>, 0.1187 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 72.08, H 6.01.

Gef. » 71.81, » 6.25.

### 319. M. Cremer: Ueber Glykogenbildung im Hefe-Presssaft. (Eingegangen am 10. Juli.)

Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Presssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt. Versetzt man denselben mit dem halben Volumen 10-prozentiger Trichloressigsäure, so giebt das Filtrat oft schon direct mit Jod-Jodkalium-Lösung die bekannte, beim Erwärmen verschwindende, beim Erkalten wieder auftretende Rothfärbung. Speichel und Diastase können zur weiteren Identificirung dienen.