

0.9407 g $\text{ZnSO}_4 + 7\text{aq}$: 0.5992 g SnSO_4 . — 1.1020 g $\text{ZnSO}_4 + 7\text{aq}$:
0.7024 g SnSO_4 .

Ber. SO_4 33.39. Gef. SO_4 33.30, 33.33.

Die Analysenresultate dieser acht Versuchsreihen bestätigen die Brauchbarkeit der hier vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure; dieselbe wird insbesondere zur Werthbestimmung des Pyrits vortheilhaft anzuwenden sein.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dr. G. Vortman, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, für die mir bei der Ausführung jederzeit durch Rath und That gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

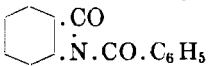
Wien, im Juli 1903. Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule.

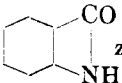
474. Gustav Heller: Benzoylirung des Isatins, Indigos und Anthranils.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

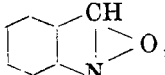
(Eingegangen am 1. August 1903.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Georg Fiesselmann¹⁾ angegeben, dass beim Benzoyliren der Anthranilsäure in Pyridinlösung bei gewöhnlicher Temperatur die primär gebildete Benzoylanthranilsäure in Benzoylanthranil übergeht, und dass dieses die

Constitution  besitzen muss. Aus dieser Thatsache glaubte ich, einen Rückschluss auf die damals noch umstrittene Constitution des Anthranils ziehen zu dürfen, und theilte demselben die

Formel  zu, welche der von Friedländer gefundenen Bildungsweise der Verbindung, sowie allen ihren Umsetzungen am besten gerecht wurde.

Dem gegenüber hat Eug. Bamberger, welcher vor zwei Jahren die Discussion der Formel des Anthranils aufnahm und dieselbe, entsprechend der von Friedländer und W. Schreiber²⁾ gegebenen

Formulirung, in folgender Weise fixirte: , vor Kurzem

seine Ansicht in eingehender Weise dargelegt³⁾ und zugleich neue experimentelle Thatsachen zur Begründung beigebracht.

¹⁾ Ann. d. Chem. **324**, 134 [1893].

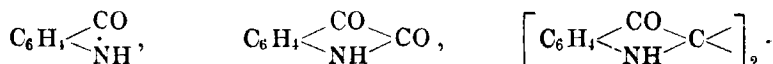
²⁾ Diese Berichte **28**, 1382 [1895].

³⁾ Diese Berichte **36**, 819 [1903].

Um die Berechtigung der von mir vertretenen Ansicht darzuthun, möchte ich zunächst auf die Benzoylirung des Anthranils zurückkommen. Bamberger weist eine Constitutionsanalogie zwischen Anthranil und Benzoylanthranil von der Hand, weil es zur Acylierung des Anthranils höherer Temperatur bedarf, und er glaubt aus der Thatsache, dass Anthranilsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von Benzoylchlorid in Benzoylanthranil übergeführt werden kann, engere Beziehungen der letzteren Verbindung zur Anthranilsäure als zum Anthranil annehmen zu sollen.

Ich habe an genanntem Orte¹⁾ schon auf die Aehnlichkeit des Anthranils in mancher Beziehung mit dem Isatin hingewiesen und in Folge dessen geprüft, wie dieses sich gegenüber Benzoylchlorid verhält. Der Versuch ergab, dass dasselbe in seiner tautomeren Form reagirt, und zwar ebenso schwer wie Anthranil, indem es in das bekannte Benzoylpseudoisatin übergeht.

Ferner wurde das Verhalten des Indigos gegen Benzoylchlorid in Betracht gezogen. Eine Zusammenstellung der Formeln ergibt die Aehnlichkeit der drei Verbindungen:



Auch hier erfolgt der Eintritt der Acylgruppe äusserst schwer, wobei zugleich eine Reduction stattfindet, in welcher der primär gebildete Dibenzoylindigo in Dibenzoylindigweiss übergeht, welches dann noch zwei Benzoylgruppen aufnimmt.

Es ergibt sich hieraus, dass die schwere Reactionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid nicht auffallend ist, da sie sich bei ähnlich constituirten Verbindungen wiederfindet. Die engere Beziehung des Benzoylanthranils zur Anthranilsäure erklärt sich so, dass das Benzoylchlorid mit der primären Amidogruppe der Anthranilsäure natürlich sehr energisch reagirt, und dass die gebildete Benzoylanthranylsäure im Entstehungszustande leicht den Ring schliesst. Es muss hierbei allerdings eine besondere Art von Molekularschwingung vorliegen, worauf ich später ausführlich eingehen werde.

Benzoylirung des Isatins. Alf. Schwartz¹⁾ hat bereits vor 40 Jahren versucht, Isatin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu acylieren, aber nur ein amorphes Pulver erhalten.

C. Schotten²⁾ hat Benzoylisatin durch Erhitzen der Benzoylisatinsäure über den Schmelzpunkt oder mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

¹⁾ Jahresberichte 1863, 557.

²⁾ Diese Berichte 24, 774 [1891].

Erwärmt man Isatin mit überschüssigem Benzoylchlorid, so erfolgt bei 150° nur sehr unvollständige Einwirkung, durch welche ca. 10 pCt. Benzoylisatin gebildet werden; vollständiger verläuft die Reaction bei höherer Temperatur, wobei allerdings anderweitige Zersetzungen nebenher laufen. Das beste Resultat lieferte folgender Versuch. 2 g Isatin wurden mit 10 g Benzoylchlorid 2 Stunden auf 170° erhitzt. Die Masse wurde dann mit Wasser und Soda behandelt, bis alles Benzoylchlorid zersetzt war. Der dunkelgefärbte Rückstand, welcher nur noch spurenweise unverändertes Isatin enthielt, wurde getrocknet und mit Toluol ausgekocht; beim Erkalten schied sich zunächst ein harziges Product ab, und aus dem Filtrat krystallisirte dann auf Zusatz von etwas Aether allmählich Benzoylpseudoisatin vom Schmp. 206° aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ca. 15 pCt. der Theorie.

0.1326 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_9O_3N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.64.

Die Verbindung zeigte alle Eigenschaften des bekannten Benzoylpseudoisatins¹⁾ und wurde auch durch die Ueberführung in Benzoylisatinsäure vom Schmp. 188° charakterisirt.

Benzoylirung des Indigos. Alf. Schwartz²⁾ hat auch versucht, den Indigo durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu benzoyliren, und zu diesem Zwecke die Agentien auf 180° erhitzt; er erhielt aber nur ein braunes Product, welches des Charakters einer chemischen Verbindung entbehrt.

Dickhuth³⁾ erwärmte Indigo mit Benzoësäureanhydrid und Benzoylchlorid und beobachtete eine Rothfärbung der Masse. Isoliren konnte er aber nur ein mit dem von Schwartz erhaltenen identisches, amorphes Product.

Die Benzoylirung erfolgt ebenso schwer wie die des Isatins. Folgendes Verfahren führte zu einer krystallisirten Substanz. 13 g Indigo wurden in der fünffachen Menge Pyridin suspendirt und 15 g Benzoylchlorid zugegeben; die Masse wurde eine Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, dann abgekühlt, nochmals 15 g Benzoylchlorid zugegeben und bei 100° einwirken gelassen; dabei findet eine unvollständige Lösung des Indigos statt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wobei eine blaue, harzige Masse zurückbleibt. Von Benzoësäure wird dieselbe durch verdünnte Sodalösung befreit, getrocknet, mit Methylalkohol verrührt und erwärmt, wobei das Product krystallinisch wird. Man lässt jetzt einige Stunden stehen, um in Lösung gegangenen Ben-

¹⁾ Diese Berichte 24, 774 [1891].

²⁾ Jahresberichte 1863, 557.

³⁾ Dissertation. Jena 1893.

zoylkörper wieder auskrystallisiren zu lassen, und extrahirt die filtrirten Substanzen mit Alkohol im Soxhlet'schen Apparat. Aus dem Filtrat scheidet sich der benzoylirte Indigo in bläulichen Nadeln ab. Die Verbindung wird dann in heissem Eisessig gelöst, aus dem sie leicht krystallisirt. Chemisch rein erhält man sie durch Lösen in warmem Aceton, wobei sämmtlicher Farbstoff zurückbleibt; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser das Benzoylproduct in farblosen, verwachsenen Nadelchen ab, welche bei 217—218° ohne Farbenänderung schmelzen. Aus Eisessig schiessen scharf abgeschnittene, büschelig verwachsene Nadeln an. Die Ausbeute beträgt 10—15 pCt. des angewandten Indigos. Die Analyse zeigte, dass vier Benzoylgruppen in das Indigomolekül eingetreten sind. Da die Verbindung sich leicht in Indigo zurückverwandeln lässt, so muss gleichzeitig eine Reduction sich vollzogen haben und demnach Tetrabenzoylindigweiss vorliegen, wofür auch die Eigenschaften der Substanz, sowie die Aehnlichkeit mit Tetraacetylindigweiss¹⁾ sprechen.

0.1418 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 7.8 ccm N (21°, 739 mm). — 0.2023 g Sbst.: 7.9 ccm N (21.5°, 741 mm).

C₄₄H₂₈O₆N₂. Ber. C 77.65, H 4.12, N 4.12.

Gef. » 76.76, 76.6, » 4.24, 4.25, » 4.33, 4.38.

Die Verbindung ist in Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, ebenso in Pyridin, in Aether beim Erwärmen verhältnissmässig leicht, schwer dagegen in Ligroin.

Wässrige Natronlauge spaltet die Substanz beim Erhitzen zunächst nicht, erst bei längerer Einwirkung tritt allmählich Blaufärbung ein; setzt man dagegen zur warmen, alkoholischen Lösung Alkali, so erfolgt sofort Farbenänderung durch Roth nach Grün hin. Diese Lösung enthält offenbar Indigweiss, denn nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich Indigo ab.

Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure tritt keine Spaltung ein, ebensowenig durch wässrige Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, welche alsbald in Grün übergeht; beim Verdünnen mit Wasser sondern sich Flocken von derselben Farbe ab. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so färbt sie sich blaugrün, und auf Zusatz von Wasser zeigt sich die Flüssigkeit nur schwach grün gefärbt. Rauchende Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach bräunlicher Farbe, welche beim Erhitzen in Blau übergeht; dieselbe Nuance zeigt die wässrige Lösung.

Im Gegensatz zu dem Dibenzoylindigweiss von D. Vorländer und B. Drescher²⁾ wird die Lösung des Tetrabenzoylindigweiss in

¹⁾ Diese Berichte 24, 4134 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1859 [1901].

Eisessig auf Zusatz von Natriumnitrit weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändert. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich wieder die farblose Substanz ab. Die Lösung in Eisessig wird ferner durch Bichromatlösung auch beim Erwärmen nicht oxydirt.

Benzoylirung des Anthranils. Dieselbe erfolgt quantitativ erst beim Erhitzen von Anthranil mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 145—150°. Nach dreistündiger Einwirkung wurde die Masse mit Wasser und Sodalösung behandelt und 2.2 g Benzoylanthranil aus 1.2 g angewandtem Anthranil erhalten. Dieselbe Verbindung resultirt, wenn man die Benzoylirung in Pyridinlösung vornimmt. Bamberger¹⁾ hat schon angegeben, dass bei gewöhnlicher Temperatur Benzoylchlorid nicht einwirkt; dagegen erfolgt Reaction beim Erhitzen der Agentien auf dem Wasserbade. Bei Anwendung der fünffachen Menge Pyridin und der berechneten an Benzoylchlorid konnten nach einstündigem Erhitzen 75 pCt. des angewandten Anthranils als Benzoylanthranil abgeschieden werden.

Von grossem Werthe für die Beurtheilung der Constitution des Anthranils dürfte die Thatsache sein, dass dasselbe sich methylieren lässt. Die nähere Untersuchung bleibt vorbehalten.

475. Hans Kreis und August Hafner: Ueber natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride.

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir gezeigt, dass die von uns aus thierischen Fetten isolirten Krystalle gemischte Glyceride sind, und es ist uns ferner gelungen, nachzuweisen, dass die Krystalle aus Rinder- und Hammel-Fett aus α -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, bestehen. Hinsichtlich der aus Schweinefett abgeschiedenen Verbindung, in der wir ein β -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$, vermuthet haben, ergab indessen die nähere Untersuchung ein ganz unerwartetes und überraschendes Resultat. Schon die inzwischen durchgeführte Synthese des β -Palmitodistearins belehrte uns, dass dieses Glycerid, welches, beiläufig bemerkt, dem α -Palmitodistearin in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Krystallform) sehr ähnlich ist, nicht mit den aus Schweinefett abgeschiedenen Krystallen identisch sein konnte. Und während die Untersuchung der Fettsäuren bei

¹⁾ Diese Berichte 36, 822 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1123 [1903].