

77. J. v. Braun und Margarete Rawicz: Synthesen in der fettaromatischen Reihe XII. (Derivate des *m*-Phenylendiamins und *m*-Nitrilanilins in ihrer Geschmacks- und hämolytischen Wirkung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. März 1916.)

Vor drei Jahren wurden von dem einen von uns in Gemeinschaft mit H. Deutsch und O. Koscielski¹⁾ gelegentlich der Synthese von Derivaten der ω, ω' -Diarylparaffine zwei Abkömmlinge des Diphenylhexans beschrieben: die 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-Verbindung (II.) und das 4.4'-2.2'-Tetraminoderivat (IIa.). Beide Stoffe können als Derivate des *m*-Nitrilanilins und *m*-Phenylendiamins oder besser noch des Nitro-*m*-toluidins (I.) und des 2.4-Toluylendiamins (Ia.) aufgefaßt werden, und wir hatten daher damit gerechnet, daß sich bei ihnen die charakteristischen physiologischen Eigenschaften von I und Ia — vielleicht sogar noch in verstärktem Maße — wiederfinden würden: das Nitro-*m*-toluidin zeichnet sich bekanntlich durch seinen starken süßen Geschmack²⁾, das Toluylendiamin durch hämolytische Wirkungen aus. Überraschenderweise zeigte sich, daß beide physiologische Eigenschaften bei II und IIa — für die Untersuchung der letzteren Substanz wie auch der im Folgenden beschriebenen Polyamine sind wir Hrn. Prof. Pick in Wien zu bestem Danke verpflichtet — völlig verloren gehen. Dieser Verlust beim Übergang von I in II und von Ia in IIa konnte zwei Ursachen haben: entweder war es die Verlängerung der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette, welche die Substanzen an der Entwicklung ihrer physiologischen Wirkungen hinderte, oder das zweimalige Auftreten im Molekül der Komplexe

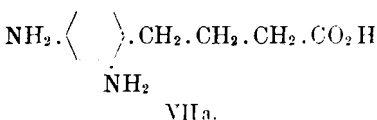
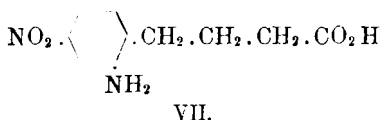
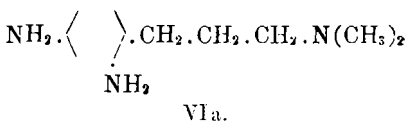
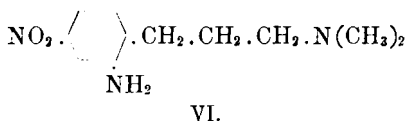
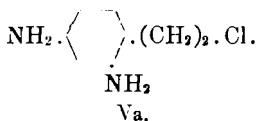
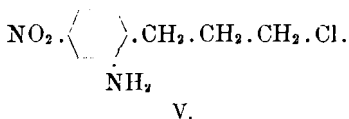
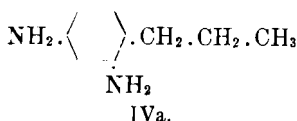
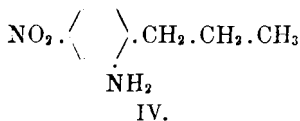
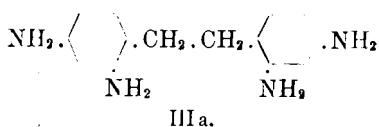
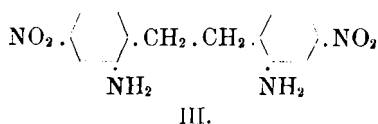
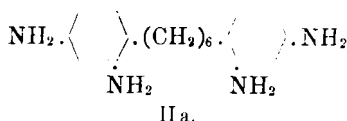
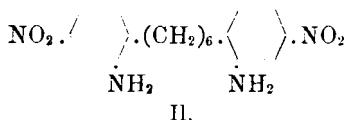
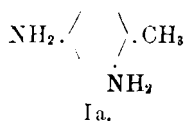
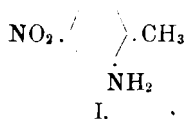
$$\text{NO}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_2 \dots \text{ resp. } \text{NH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_2 \dots$$

NH_2
 NH_2

Erscheinung. Zur Beantwortung dieser Frage, die uns bei der noch so lückenhaften Kenntnis der Zusammenhänge zwischen chemischem Bau und physiologischer Wirkung einer Untersuchung wert schien, stellten wir synthetisch die Verbindungspaare III und IIIa, IV und IVa her:

¹⁾ B. 46, 1511 [1913].

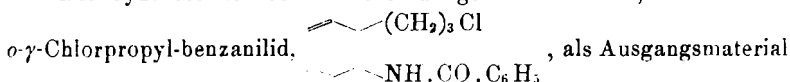
²⁾ Vergl. G. Cohn, Die organischen Geschmacksstoffe, Berlin 1914.



und konnten feststellen, daß tatsächlich die Verdoppelung des substituierten Benzolkerns im Molekül die Entfaltung der physiologischen Eigenschaften hemmt: denn III und IIIa schließen sich in ihrem indifferenten Verhalten eng an II und IIa an, während sich bei IV und IVa die Eigenschaften von I und Ia — wenn auch etwas geschwächt — wiederfinden.

Das Resultat ist sehr merkwürdig, und es dürfte lohnend sein, auch in anderen Gruppen von Substanzen mit ausgeprägter physiologischer Wirkung den Einfluß einer solchen Verdoppelung oder gar Verdreifachung an sich wirksamer Atomkomplexe zu verfolgen.

Die Synthese der beiden Verbindungen IV und IVa, die sich mit



durch relativ einfache Umformungen durchführen ließ, gab uns Veranlassung, auch noch etwas weiter zu gehen und den Einfluß zu verfolgen, den der Eintritt gewisser Substituenten in die an den Benzolkern gebundene Alkylgruppe auf das physiologische Verhalten ausübt. Zu diesem Zweck wurden die sechs Verbindungen V, VI, VII, Va, VIa und VIIa untersucht, von denen V, Va und VI bereits in früheren Mitteilungen¹⁾ beschrieben worden sind. Die von Hrn. Prof. Pick in Angriff genommene Untersuchung des hämolytischen Verhaltens von Va, VIa und VIIa mußte leider durch die Zeitumstände eine Unterbrechung erfahren und wird wohl später erst zu Ende geführt werden können. Was die Geschmacksverhältnisse bei der linksstehenden Reihe V, VI, VII betrifft, so erwies sich VII als gänzlich geschmacklos — eine sehr bemerkenswerte Tatsache, wenn

man sich den süßen Geschmack von $\text{NO}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ auf der einen
 NH_2

und von $\text{NO}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CO}_2\text{H}^2)$ auf der anderen Seite vergegenwärtigt — ;
 NH_2

VI erwies sich als sehr bitter, was wiederum bemerkenswert er-

scheint, wenn man sich an den süßen Geschmack von $\text{NO}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{C}_3\text{H}_7$
 NH_2

und an die völlige Geschmacklosigkeit von $\text{NO}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ er-
 NH_2

innert, und nur V zeigte noch den süßen Geschmack von IV, wenn auch in sehr abgeschwächtem Maße. Wie außerordentlich stark der Geschmack von Unterschieden in der Zusammensetzung abhängt, die noch viel geringfügiger als die eben betonten sind, das trat besonders deutlich zutage bei der Untersuchung der schon von früher her be-

kannten β -gechlorten Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3^3)$, die
 NH_2

ganz bedeutend stärker süß als V schmeckt und sich IV nähert.

¹⁾ J. v. Braun, A. Grabowski und M. Rawicz, B. 46, 3169 [1913].
 J. v. Braun und B. Bartsch, B. 46, 3050 [1913].

²⁾ G. Cohn, l. c.

³⁾ J. v. Braun, A. Grabowski und M. Rawicz, B. 46, 3169 [1913].

Experimentelles¹⁾.

4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-dibenzyl (III.) erhält man durch Nitrieren von *o*-Diaminodibenzyl in konzentrierter Schwefelsäure in der bekannten Weise. Es fällt mit Soda als orange gefärbte Krystallmasse aus, die sich gar nicht in Wasser, nur spurenweise in organischen Lösungsmitteln löst und nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 254° schmilzt.

0.1082 g Sbst.: 0.2194 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₄H₁₄O₄N₄. Ber. C 55.63, H 6.09, N 18.54.

Gef. » 55.29, » 5.87, » 18.70.

Die *meta*-Stellung der zwei Nitrogruppen zu den Aminogruppen geht daraus hervor, daß das durch Reduktion entstehende Tetraaminprodukt sich identisch erweist mit dem Produkt der Reduktion von Tetranitrodibenzyl, in welchem die 4.2.4'.2'-Stellung der Nitrogruppen durch Oxydation bewiesen werden konnte. Dieses 4.2.4'.2'-Tetranitro-dibenzyl, welches bis jetzt offenbar noch unbekannt war, kann sehr leicht und in sehr guter Ausbeute (70 %) erhalten werden, wenn man Dibenzyl in die 10-fache Menge stärkster Salpetersäure (1.53) bei -15° einträgt, eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, in Eiswasser gießt, die abgeschiedene feste Masse mit Alkohol auskocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Verbindung, die hellgelb gefärbt ist, schmilzt bei 168—169°.

0.1608 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₄H₁₀O₈N₄. Ber. N 15.49. Gef. N 15.75.

Durch Oxydation mit Chromsäure liefert sie reine 2.4-Dinitrobenzoesäure (Schmp. 179°, Mischprobe). Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure führt zum

4.2.4'.2'-Tetraaminodibenzyl (IIIa), das nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen, mit Natronlauge in schönen, glänzenden, bräunlich gefärbten Blättchen gefällt wird. Zur Reinigung wird die Base mit etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser, worin sie sich heiß ziemlich löst, umkrystallisiert.

0.1607 g Sbst.: 0.4078 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 25.6 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₄H₁₈N₄. Ber. C 69.42, H 7.43, N 23.14.

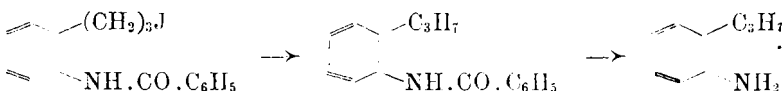
Gef. » 69.20, » 7.74, » 23.36.

Der Schmelzpunkt des Tetramins, das alle Farbreaktionen eines *m*-Diamins (Bismarckbraun-, Chrysoidin-, Toluylenblau-, Toluylenrot-

¹⁾ Einzelheiten der im Folgenden beschriebenen Versuche vergl. in der Inaugural-Dissertation von M. Rawicz (Breslau 1914).

Reaktion) zeigt, liegt bei 150°. Ein damit völlig identisches Produkt erhält man, wenn man 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-dibenzyl in kleinen Portionen in eine heiße Lösung von Zinnchlorür (4-fache Menge) in konzentrierter Salzsäure (10-fache Menge) einträgt, das sich sofort an Stelle der Nitroverbindung abscheidende feste Zinndoppelsalz nach mehrstündigem Erwärmen mit Wasser in Lösung bringt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, eindampft und Alkali zusetzt.

Für die Synthese des 2-Amino-4-nitro-propylbenzols (IV.) und des 2.4-Diamino-propylbenzols (IVa.) mußte erst ein bequemer Zugang zum *o*-Propyl-anilin geschaffen werden, das man zwar nach Piccinini und Camozzi¹⁾ aus α -Methyl-dihydroindol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° erhalten kann, das aber nach diesem Verfahren, wie wir uns überzeugten, nur in schlechter Ausbeute entsteht. Recht bequem kommt man, wie wir fanden, zum Ziele, wenn das γ -Chlorpropyl-benzanilid, das aus Tetrahydrochinolin in beliebigen Mengen zugänglich ist²⁾, nach Ersatz des Chlors durch Jod mit Zinkstaub reduziert und den Benzoylrest durch Verseifung entfernt:



Zur Reduktion werden 10 g Jodpropyl-benzanilid in einem Gemisch von 180 g konz. Salzsäure und 120 g Eisessig gelöst und langsam unter Turbinieren mit 50 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur bei 0° zu halten ist. Nach zehnstündigem Turbinieren zeigt eine Probe mit Wasser ausgefällt gewöhnlich keine Halogenreaktion mehr. Man läßt den Zinkstaub absitzen, gießt die Flüssigkeit ab und fällt mit Wasser. Die rohe, fast ganz reine Verbindung (Ausbeute 5.4 g = 90 %) zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den von Piccinini und Camozzi für das Benzoyl-*o*-propylanilin angegebenen Schmp. (119°) und geht beim Erhitzen mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 150° quantitativ in *o*-Propylanilin über, das unter 15 mm völlig konstant bei 116° siedet.

0.1423 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.1192 g H₂O.

C₉H₁₃N. Ber. C 80.09, H 9.63.

Gef. » 80.21, » 9.36.

Von den noch nicht bekannten Derivaten der Base stellten wir den Propylphenyl-phenyl-thioharnstoff, C₃H₇.C₆H₄.NH.CS.NH.C₆H₅ und den Dipropylphenyl-thioharnstoff, (C₃H₇.C₆H₄.NH)₂CS, dar. Der erstere bildet sich leicht mit Hilfe von Phenylsenföl und

¹⁾ G. 28, II, 91 [1898]. ²⁾ J. v. Braun, B. 37, 2921 [1914].

krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen, sich an der Luft schnell rosa färbenden Nadeln vom Schmp. 120°.

0.1108 g Sbst.: 0.0979 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈N₂S. Ber. S 11.85. Gef. S 12.13.

Der Dipropylphenyl-thioharnstoff bildet sich beim Kochen der Base mit Schwefelkohlenstoff allein ebenso träge, wie alle Thioharnstoffe mit zwei *ortho*-substituierten Anilinresten; sehr glatt geht aber die Bildung vonstatten, wenn man nach der Vorschrift des einen von uns ¹⁾ bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Die in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung schmilzt bei 129°.

0.1218 g Sbst.: 0.3257 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1269 g Sbst.: 0.0982 g BaSO₄.

C₁₉H₂₄N₂S. Ber. C 73.08, H 7.69, S 10.26.

Gef. » 72.93, » 8.04, » 10.62.

2-Amino-4-nitro-propylbenzol (IV.) wird durch Nitrieren des *o*-Propylanilins in der üblichen Weise bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure erhalten und durch Lösen in Äther und Fällern mit Petroläther gereinigt. Es stellt schöne, orangerote Nadeln vom Schmp. 72° dar.

0.0665 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₉H₁₂O₂N₂. Ber. N 15.56. Gef. N 15.58.

Nach dem Diazotieren läßt sich die Verbindung leicht kuppeln: Das Kupplungsprodukt mit Dimethylanilin ist ziegelrot gefärbt und schmilzt bei 180° (C₁₇H₂₀O₂N₄. Ber. N 17.95. Gef. N 17.83), das dunkelrote Kupplungsprodukt mit β -Naphthol zeigt den Schmp. 156° (C₁₉H₁₇O₂N₃. Ber. N 12.54. Gef. N 12.61).

2.4-Diamino-propylbenzol (IVa.) wird leicht durch Reduktion der Amino-nitro-Verbindung mit Zinnchlorür gewonnen. Es siedet unter 14 mm Druck konstant bei 176° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer schneeweißen Masse, die bei 24—25° schmilzt und sich an der Luft schnell gelb färbt.

0.1079 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.0861 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 749 mm).

C₉H₁₄N₂. Ber. C 72.00, H 9.33, N 18.67.

Gef. » 72.04, » 9.33, » 18.33.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 190° und bräunt sich schnell:

0.1156 g Sbst.: 0.1500 g AgCl.

C₉H₁₆N₂Cl₂. Ber. Cl 31.84. Gef. Cl 32.08.

¹⁾ J. v. Braun, B. 33, 2726 [1900]; J. v. Braun und E. Beschke, B. 39, 4369 [1906].

das in rotgelben Nadeln krystallisierende Pikrat zeigt den Schmp. 179°:

0.0690 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{21}H_{20}O_{14}N_8$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.57,

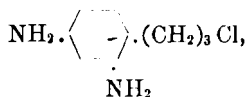
die in Alkohol sehr schwer lösliche Dibenzoylverbindung verflüssigt sich bei 233°:

0.1021 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 750 mm).

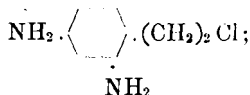
$C_{23}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.07.

Die Farberscheinungen, die das neue Metadiamin zeigt, sind, wie zu erwarten war, von denen des Toluylendiamins nicht zu unterscheiden.

Unter den eingangs tabellarisch zusammengestellten Verbindungen befindet sich als diamidiertes Analogon des Nitrokörpers $NO_2.C_6H_3(NH_2).(CH_2)_3Cl$ nicht das Phenylpropan-Derivat:



sondern das niedere Homologe:



wir haben uns entschlossen, diese bereits früher¹⁾ dargestellte Verbindung für die physiologischen Versuche heranzuziehen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß sowohl bei der Verseifung der Benzoylver-

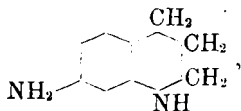
bindung $C_6H_5.CO.NH \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right\rangle \cdot (CH_2)_3Cl$, als auch bei der Reduktion

$NH.CO.C_6H_5$

der Nitroverbindung $NO_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right\rangle \cdot (CH_2)_3Cl$ unerwarteterweise Ring-

NH_2

schluß und Bildung von *m*-Amino-tetrahydrochinolin:



erfolgt und uns einstweilen andere Wege, die zum 2.4-Diamino-chlorpropyl-benzol führen würden, nicht zur Verfügung stehen.

¹⁾ J. v. Braun und B. Bartsch, B. 46, 3150 [1913].

Während die Nitroverbindung VI schon früher¹⁾ beschrieben worden ist, war das entsprechende Diamin VIa noch unbekannt: wir konnten es ohne Schwierigkeit durch Reduktion von VI mit Zinnchlorür als dickes Öl von glycerinähnlicher Konsistenz gewinnen, das unter 16 mm bei 214—216° ohne Zersetzung siedet.

0.1546 g Subst.: 0.3866 g CO₂, 0.1332 g H₂O. — 0.0680 g Subst.: 13 cem N (20°, 750 mm).

C₁₁H₁₉N₃. Ber. C 68.39, H 9.84, N 21.76.

Gef. » 68.20, » 9.64, » 21.47.

Die Base, die schwach basischen Geruch besitzt, ist in frisch destilliertem Zustand farblos, bräunt sich aber bald; die Salze sind an der Luft zerfließlich; der Eintritt der N(CH₃)₂-Gruppe in die Seitenkette beeinflußt die Farbenercheinungen, die durch die zwei *meta*-ständigen Aminogruppen hervorgerufen werden, nicht im geringsten.

Etwas unständlicher, als wir erwartet hatten, erwies sich die Synthese der 4-Nitro-2-amino-phenylbuttersäure (VII). Versucht man nämlich, das unschwer zugängliche salzsaure Salz der Amino-phenylbuttersäure²⁾ — die Säure selbst existiert nur in der Lactamform — bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zu nitrieren, so wird — auch bei sorgfältiger Kühlung — nur wenig Nitrosäure gebildet. Sie wird in einer Ausbeute von knapp 5 % isoliert, wenn man das Nitrierungsprodukt auf Eis gießt, mit Soda neutralisiert und mit wenig verdünnter Salzsäure ansäuert. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes scheidet sich beim Konzentrieren des Filtrats in feinen, rotbraunen Nadeln ab, ist in kalten Laugen und Säuren unlöslich, schmilzt bei 225°, enthält ein Molekül Wasser weniger, wie die Nitroaminosäure:

0.1830 g Subst.: 0.3906 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅N₂. Ber. C 58.25, H 4.85,

Gef. » 58.21, » 4.78,

und muß als das nitrierte Lactam,

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\
 \text{CH}_2, \text{ angesehen} \\
 \text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}
 \end{array}$$

werden, denn es läßt sich direkt aus dem *o*-Aminophenylbuttersäurelactam durch saure Nitrierung erhalten. Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt also auf die primär gebildete nitrierte Aminosäure wasserentziehend ein.

¹⁾ B. 46, 3176 [1913].

²⁾ J. v. Braun, B. 40, 834 [1907].

Um die nitrierte Säure selbst in genügender Ausbeute zu fassen, mußten wir daher den Umweg über den Äthylester der *o*-Amino-phenylbuttersäure machen. Nitriert man ihn in schwefelsaurer Lösung, so gewinnt man in ausgezeichneter Ausbeute den 4-Nitro-2-amino- γ -phenylbuttersäureester in Form orangeroter Nadeln vom Schmp. 64° , die in Äther und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Petroläther unlöslich sind.

0.1446 g Sbst.: 0.3634 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.1219 g Sbst.: 11.85 ccm N.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 57.14, H 6.35, N 11.11.

Gef. » 57.22, » 6.69, » 11.20.

Der Ester besitzt nur schwach basische Eigenschaften.

Das Chlorhydrat wird in ätherischer Lösung in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 112° gefällt,

0.0829 g Sbst.: 0.0400 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 12.31. Gef. Cl 11.93,

zersetzt sich aber sofort durch Spuren von Wasser unter Gelbfärbung. Die Acetylverbindung ist fest und schmilzt bei 62° ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 5.92. Gef. N 9.29), der Phenylthioharnstoff zeigt den Schmp. 118° :

0.1404 g Sbst.: 0.0852 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$. Ber. S 8.27. Gef. S 8.33.

Zur Darstellung der 4-Nitro-2-amino- γ -phenylbuttersäure dampft man den Ester zweimal mit wenig Salzsäure ein; eine längere Einwirkung von Salzsäure ist zu vermeiden, da sie zur Bildung von *m*-Nitro-homocarbostyryl führt. Die sehr schwach basische Nitrosäure wird aus dem Chlorhydrat durch Zusatz von viel Wasser hydrolytisch in Form von goldgelben Nadeln in Freiheit gesetzt, löst sich leicht in Alkohol, Äther, siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und kann aus Wasser gut umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 131° .

0.1348 g Sbst.: 0.2643 g CO_2 , 0.0624 g H_2O . — 0.0812 g Sbst.: 7.64 ccm N (16.5° , 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 53.57, H 5.36, N 12.50.

Gef. » 53.47, » 5.18, » 12.41.

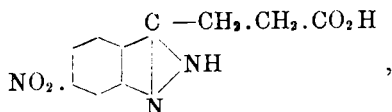
Das Chlorhydrat scheidet sich in Äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 168° ab, die durch Wasser momentan zersetzt werden.

0.1519 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 13.63. Gef. Cl 14.10.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren geht die Säure, wie schon erwähnt, leicht in das Lactam über, und da sie sich in kalten Säuren schwer löst, ist es zweckmäßiger, um ihre Umsetzungen zu studieren,

sich ihres Esters zu bedienen. Von diesen Umsetzungen möge hier kurz der leichte Übergang in das Indazolderivat:



erwähnt werden: man erhält es, wenn man den Ester warm in der 150-fachen Menge 8-prozentiger Schwefelsäure löst, abkühlt, mit Natriumnitrit diazotiert und die farblose Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt; die sich allmählich goldgelb färbende Lösung scheidet beim Abkühlen auf Zimmertemperatur das Indazolderivat fast rein ab, während stärkeres Abkühlen eine weitere, mit der Phenolverbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verunreinigte Menge ausfallen läßt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird die Nitroindazyl-propionsäure rein als goldgelbes Krystallpulver vom Schmp. 243° gewonnen.

0.1007 g Sbst.: 15.5 ccm N (20° , 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.48.

Sehr einfach erwies sich, nachdem wir einmal im Besitz der Nitro-amino-phenylbuttersäure waren, die Gewinnung der 2,4-Diamino-phenylbuttersäure (VIIa.), denn zu unserer Überraschung stellten wir fest, daß sie im Gegensatz zur 2-Amino-phenylbuttersäure kaum Tendenz zur intramolekularen Anhydridisierung zeigt und ohne besondere Mühe rein erhalten werden kann.

Durch Behandlung des Nitro-amino-phenylbuttersäureesters mit Zinnchlorür und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen zur Trockne erhält man das schwach bräunliche, salzsaure Salz der Diaminosäure, das durch Auskochen mit etwas Alkohol farblos und analysenrein wird (Schmp. 208°).

0.1144 g Sbst.: 10.6 ccm N (17° , 749 mm). — 0.1037 g Sbst.: 0.0951 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 10.49, Cl 26.60.

Gef. » 10.62, » 26.96.

Zur Darstellung der Säure selbst wurde das Salz mit einem kleinen Überschuß verdünnten Ammoniaks versetzt, unter Erneuerung des Wassers zweimal zur Trockne eingedampft, noch einmal mit wenig warmem Wasser aufgenommen und 15 Stunden sich selber überlassen. Dabei schied sich die Säure in feinen, rotbraunen Nadeln ab, die nach dem Trocknen in wenig Alkohol gelöst wurden. Durch Zusatz von wenig Petroläther konnten geringe dunkle Verunreinigungen, durch Zusatz von viel Petroläther die Säure selbst als lichtgelbes, feinkrystallinisches Pulver abgeschieden werden.

0.1129 g Sbst.: 0.2555 g CO₂, 0.3730 g H₂O. — 0.0866 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 61.72, » 7.23, » 14.51.

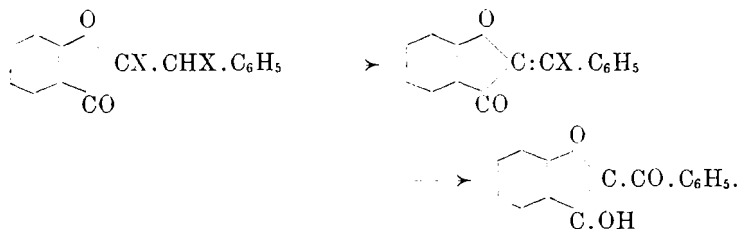
Die 2,4-Diamino-phenyl-buttersäure schmilzt bei 159°, löst sich leicht in heißem Wasser mit deutlich saurer Reaktion und wird sehr leicht von Alkohol aufgenommen. Ihre Benzoylverbindung schmilzt bei 154°.

78. K. v. Auwers:

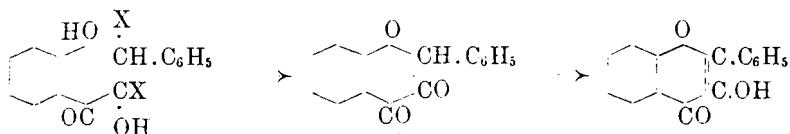
Zur Bildung von Flavonolen aus Benzal-cumaranonen.

(Eingegangen am 16. März 1916.)

Gemeinsam mit P. Pohl habe ich vor einiger Zeit¹⁾ gezeigt, daß die Haloide der Benzalverbindungen von Cumaranon durch Alkali in zweifacher Weise verändert werden können. Entweder entstehen durch einfache Abspaltung von Halogenwasserstoff halogenierte Benzalderivate, die im allgemeinen recht widerstandsfähig gegen Alkali sind, jedoch unter Umständen bei kräftiger Einwirkung in Benzoyl-cumaranone oder richtiger Benzoyl-oxy-cumaranone übergehen:



Oder es wird zunächst der Cumaronring aufgespalten, worauf nach dem Schema:



Flavonole entstehen. Der Verlauf der Reaktion hängt somit davon

¹⁾ A. 405, 243 [1914].