

kann das Maximum der Wasserbildungsgeschwindigkeit von der Knallgas-Zusammensetzung fortgeschoben werden nach höheren oder niederen Sauerstoff-Gehalten des Gases, je nachdem sich der Katalysator schneller oder langsamer mit Wasserstoff sättigt.

Kann der Katalysator auch als Sauerstoffpol wirken, wie dies bei lockeren Iridium der Fall ist, so kann bei höherem Sauerstoff-Gehalt des Gases noch ein zweites Maximum sich ausprägen.

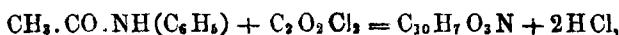
Allgemein läßt sich folgern, daß die größte katalysierende Wirkung des Kontaktes nicht dann zustande kommt, wenn Wasserstoff und Sauerstoff nach Maßgabe ihres Verbrauchs an einem absoluten Nullpol (d. h. elektrisch völlig neutralem) adsorbiert werden, sondern daß ein möglichst großes Wasserstoff- oder Sauerstoff-Potential frisch entwickelt werden muß, um auf die zutretenden Gase mit maximaler Geschwindigkeit zu wirken.

40. R. Stollé und M. Luther: Über die Einwirkungsprodukte von Oxalylchlorid auf Säure-anilide.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Januar 1920.)

Oxalylchlorid¹⁾ ($\frac{1}{4}$ Mol.) und Acetanilid (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff-Lösung wurden etwa 15 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das in fast quantitativer Ausbeute unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (2 Mol.) sich abscheidende, gelblich gefärbte Reaktionsprodukt:



krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadelchen, die unter vorheriger Erweichung nicht ganz scharf bei 143° schmelzen. Bei höherem Erhitzen tritt nach und nach Gasentwicklung und Dunkelfärbung auf.

0.2206 g Sbst.: 14.1 ccm N (14.5° , 734 mm). — 0.2368 g Sbst.: 15.05 ccm N (11° , 737 mm).

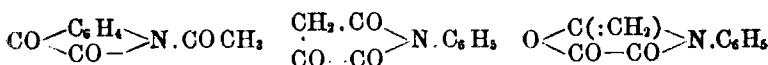
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.24, 7.21.

Ziemlich schwer löslich in Äther. Charakteristisch ist die Rotfärbung, die beim Eintragen in starke Kalilauge entsteht, aber schon beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Eisenchlorid gibt weder in alkoholischer noch in wäßriger Lösung eine Färbung. Eine Lösung des Körpers in Tetrachlorkohlenstoff nimmt mit dem gleichen Mittel verdünntes Brom unter Entfärbung auf.

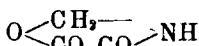
Der Versuch war unternommen worden zur Gewinnung von Acetyl-oxanilsäurechlorid als Ausgangsmaterial zur Darstellung

¹⁾ Für erneute Überlassung von Oxalylchlorid sei auch an dieser Stelle der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bestens gedankt.

von Acetyl-isatin¹⁾ (Formel I). Dieses kam als Einwirkungspro-

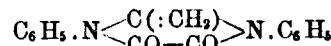


I.



IV.

II.



V.

III.

dukt schon der Farblosigkeit wegen nicht in Frage. Die ohne Kondensationsmittel schon wenig wahrscheinliche Bildung von Oxal-essigsäure-anil (Formel II) steht mit der Aufspaltbarkeit des Reaktionsprodukts durch Wasser nicht im Einklang und das isomere Oxy-maleinsäure-anil²⁾ zeigt völlig abweichende Eigenschaften. Es dürfte also ein Abkömmling des unbekannten Dioxo-[tetrahydro-oxazols] (IV.), ein 2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydro-oxazol] (Formel III), vorliegen.

Die Leichtspaltbarkeit durch Wasser erklärt sich wohl am besten unter der Annahme, daß zunächst ein Molekül Wasser unter Bildung eines 2-Methyl-2-oxy-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydro-oxazols] oder der isomeren Acetyl-oxanilsäure angelagert wird, bei weiterer Einwirkung dann Zerfall in Essigsäure und Oxanilsäure eintritt.

Eine Probe des 2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydro-oxazols], die längere Zeit an der Luft gestanden hatte, ließ unter dem Mikroskop nur mehr ganz vereinzelt Nadelchen erkennen und schmolz schon bei 65° unter Zersetzung. Die Stickstoff-Bestimmung ergab einen auf die um ein Molekül Wasser reichere Verbindung stimmen-den Wert.

0.2104 g Sbst.: 12.7 ccm N (11°, 740 mm),

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 6.76. Gef. N 7.07.

Der dem Präparat anhaftende Geruch nach Essigsäure zeigt schon, daß leicht weitergehende Spaltung eintritt.

2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydro-oxazol] wird durch Wasser in der Hitze leicht in Essigsäure und Oxanilsäure zerlegt; 1 g lieferte 0.7 g (ber. 0.87 g) der letzteren vom Schmp. 147° (Mischschmelzpunkt steigt). 25 ccm einer heiß bereiteten wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung von $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ verbrauchten zur Neutralisation (Phenol-phthalein als Indicator) 10 ccm Na_2CO_3 -Kalilauge (= 50 ccm Na_2CO_3 -Kalilauge); entsprechend der Bildung von zwei Carboxylgruppen.

2-Methylen-3-phenyl-4,5-dioxo-[tetrahydro-oxazol] lagert schon beim Erwärmen mit Alkohol, vielleicht unter vorübergehender Auf-

¹⁾ B. 46, 3915 [1914].

²⁾ B. 40, 2302 [1907].

spaltung, ein Molekül desselben an. Die beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden farblosen Nadelchen schmelzen bei 98°.

0.246 g Sbst.: 12.8 ccm N (12.5°, 744 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.01.

Beim Erwärmen mit Wasser tritt Spaltung in Essigsäureester und Oxanilsäure ein. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff entfärbt Bromlösung nicht. Dieses Verhalten steht mit der Formel eines 2-Methyl-2-äthoxy-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazols] im Einklang. Anilin im Überschuß wirkt auf 2 Methylen-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazol] unter Bildung von Acetanilid und Oxanilid ein. In ätherischer Lösung scheint in der Kälte bei Anwendung gleichmolekularer Mengen ein Anlagerungsprodukt zu entstehen.

Diäthyl-essigsäure-anilid liefert, mit Oxalylchlorid (1:1) in Schwefelkohlenstoff-Lösung gekocht, 2-[Diäthyl-methylen]-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazol]. Dasselbe stellt, aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert, glänzende Kräställchen vom Schmp. 69° dar. Starke Kalilauge ruft keine Färbung hervor.

0.2155 g Sbst.: 10.6 ccm N (11.5°, 742 mm).

$C_{14}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.51. Gef. N 5.55.

Figée¹⁾ gibt dem aus gleichmolekularen Mengen von Oxalylchlorid und Propionsäure-anilid entstehenden Produkt vom Schmp. 138° die Formel des Methyl-oxalessigsäure-anils, weist aber bei der Verschiedenheit von dem von Wislicenus und Sattler²⁾ aus Oxaläther und Propionsäure-anilid erhaltenen isomeren Körper vom Schmp. 191—192° auf die Notwendigkeit einer eingehenderen Prüfung hin³⁾. Die Formel eines 2-Äthyliden-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazols] erklärt auch das Verhalten des Figéeschen Produkts gegen heiße verdünnte Kalilauge, wobei er die Bildung von Anilin und Oxalsäure feststellte.

Entsprechend würde der von Figée⁴⁾ aus Phenyl-essigsäure-anilid und Oxalylchlorid gewonnene Körper vom Schmp. 238—239° als 2-Benzyliden-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazol] zu bezeichnen sein.

2-Methylen-3-phenyl-4.5-dioxo-[tetrahydro-oxazol]⁵⁾ der Formel III entspricht im Bau und auch im Verhalten dem v. Pechmannschen Vinyliden-oxanilid⁶⁾ der Formel V.

¹⁾ R. 34, 301 [1915]. ²⁾ B. 24, 1256 [1891].

³⁾ Vergl. auch B. 35, 1628 [1902]. ⁴⁾ R. 34, 304 [1916].

⁵⁾ B. 30, 2791 [1897] und B. 33, 616 [1900].

Das aus Benzanilid und Oxalylchlorid entstehende, chlorhaltige, noch nicht näher untersuchte Produkt vom Schmp. 110° zeigt ausgesprochenen Geruch nach Benzoylchlorid, was vielleicht auf eine dem Lävulinsäurechlorid ähnliche Konstitution schließen lässt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt¹⁾.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität, 6. Januar 1920.

41. Karl W. Rosenmund und H. Dornsaft:

Über die Muttersubstanz des Adrenalins.

**Erwiderung auf die Bemerkungen
von F. Knoop zu der gleichnamigen Arbeit.**

(Eingegangen am 18. Dezember 1919.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. F. Knoop²⁾ die Hypothese, welche wir über eine Bildungsmöglichkeit des Adrenalins aufgestellt hatten³⁾, einer Kritik unterzogen, die wir ihrem sachlichen Ergebnis nach wie der Form wegen nicht unbeantwortet lassen können.

Wenn Hr Knoop den normalen Abbau der Aminosäuren im Tierkörper, wie er sich auf Grund von Forschungsergebnissen darstellt, seiner Kritik als alleinigen Ausgangspunkt zugrunde legt, so berücksichtigt er hierbei nicht, daß es sich hierbei nur um Hauptreaktionen handelt und daß, mit seinen eigenen Worten zu reden, »der Organismus sicher noch andere Wege zu gehen weiß, wenn er besondere Zwecke verfolgt, zu denen die Bildung des Adrenalins vielleicht gehört«.

Die außerordentlich geringen Mengen Adrenalin, welche in den Nebennieren gefunden werden — ungefähr 30000 Rinder sind für die Herstellung von 1 kg Adrenalin erforderlich —, lassen es aber als wahrscheinlich erscheinen, daß es nicht die Hauptreaktionen des Aminosäure-Abbaus sind, welche zu seiner Bildung führen, sondern daß nur Reaktionen untergeordneter Art an seinem Aufbau beteiligt sind.

¹⁾ Andererseits sind Versuche zur Darstellung von Abkömmlingen des CO.O >C< im Gange. Derselbe scheint einem bei Einwirkung von CO.O

Oxalylchlorid auf Diphenylen-essigsäure entstehenden Produkt C₁₆H₈O₄, das in gelben Nadelchen vom Schmp. 230° (unstetig bei starker Rotfärbung) krystallisiert, zugrunde zu liegen. R. Stollé.

²⁾ B. 52, 2266 [1919].

³⁾ B. 52, 1734 [1919].