

287. Hugo Weil, Max Traun und Sigismund Marcel:
Über die Reduktion substituierter Salicylsäuren.

[Aus d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 10. Juli 1922.)

I. In Gemeinschaft mit Hrn. Max Traun:
Reduktion von Kresotinsäuren.

Drei von uns reduzierte Kresotinsäuren gaben mit Natrium-amalgam in Gegenwart von Borsäure in der früher beschriebenen Weise die entsprechenden Aldehyde in einer Ausbeute von etwa 33% der angewendeten Säuren (Salicylsäure gibt etwa 60%). 15.2 g Säure werden mit ca. 6 g Soda in 1 l Wasser gelöst und 10 g Borsäure zugegeben. Andererseits werden 90 g der käuflichen 40-proz. Bisulfit-Lösung mit Natronlauge bis nahe zum Verschwinden der lackmussauren Reaktion versetzt und ein neutral reagierendes Gemenge von Sulfit mit Bisulfit erhalten, das man mit der Lösung des kresotinsauren Salzes vereinigt. Reduktion unter lebhaftem Rühren mit 200 g $3\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam in Stücken zu 10—15 g, Reduktionsdauer ca. 5—6 Stdn. Während der Reduktion durch geeigneten Zusatz von Salzsäure stets schwach sauer halten. Bei rascherem Zusatz als angegeben tritt Schäumen ein, sonst nicht. Verkochen der Sulfit-Lösung mit Säure, wie früher, Übertreiben der Aldehyde mit Wasserdampf, Umkristallisieren; aus Alkohol in farblosen großen Krystallen vom bekannten Schmp. $\text{OH}:\text{CH}_3:\text{COH} = 2.1.3$: Schmp. 17°, 4.1.3: Schmp. 56°, 3.1.4: Schmp. 54°.

Hier sei noch erwähnt, daß bei der analogen Reduktion von Salicylsäure ohne den Zusatz des Sulfit-Gemisches α -Dioxy stilben in einer Ausbeute von 10% gewonnen werden konnte.

An Kresotinsäure wurden bei obigem Ansatz je 7—8 g zurückgewonnen.

Reduktion halogen-substituierter Salicylsäuren.

Es wurden die 5-Chlor-, 5-Brom- und die 3,5-Dibrom-salicylsäure der Reduktion unterworfen und die entsprechenden Aldehyde erhalten in Ausbeuten von 20%, 12.5% und 5% der angewendeten Säure.

Darstellung der 5-Chlor-salicylsäure: 10 g des Chlorhydrates der 5-Amino-salicylsäure (s. d.) werden mit ca. 3.5 g Nitrit bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure diazotiert und nach Sandmeyer unter Zusatz von Kupferchlorür gekocht. Nach dem Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff krystallisiert beim

Findampfen die 5-Chlor-salicylsäure in einer Ausbeute von 7—8 g. Sublimiert in prächtigen, großen, schneeweissen Nadeln vom Schmp. 167.5°.

Reduktion: 8.5 g der Säure mit ca. 3 g Soda in 0.5 l Wasser gelöst und mit einem lackmusneutral gestellten Sulfit-Gemisch aus 45 g 40-proz. Bisulfit versetzt. 10 g Borsäure, 100 g 3½-proz. Amalgam. Schwach sauer halten. Aldehyd wie oben isolieren. Schöne, fast farblose Krystalle. Schmp. 99.5°. Ausbeute 1.7 g. 3 g Säure zurückgewonnen.

Reduktion der 5-Brom-salicylsäure: Die Säure wurde dargestellt nach Hand¹⁾ in fast quantitativer Ausbeute. Reduktion wie vorher. Ausbeute 1.1 g aus 10.5 g Säure. Schmp. 104—105°. 4 g Säure zurückgewonnen.

Reduktion der 3,5-Dibrom-salicylsäure wie oben. Aus 15 g Säure 0.8 g Aldehyd vom Schmp. 85°. 10 g Säure zurückgewonnen. Während der Reduktion starkes Schäumen. Reduktionsdauer 8 Stdn.

Reduktion von Oxy-salicylsäuren.

Hydrochinon- und Pyrogallol-carbonsäure ließen sich unter den bisher angewendeten Bedingungen nicht reduzieren. Es tritt starkes Schäumen ein und man kann die Säuren in der angewendeten Menge zurückgewinnen. Dagegen lässt sich Resorcylsäure reduzieren: 5 g Resorcylsäure in 0.5 l Wasser mit Soda neutralisiert, dazu Sulfit-Gemisch aus 26 g Bisulfit-Lösung, 70 g 3½-proz. Amalgam, 6 Stdn. Während der Reduktion sowohl als auch beim nachherigen Verkochen Abscheidung von viel Schmiere. Abfiltrieren und Ausäthern. Ausbeute 1 g Resorcyl-aldehyd in großen gelben Krystallen vom Schmp. 134—135°. Keine unveränderte Säure.

Reduktion der 5-Amino-salicylsäure.

Herstellung der Säure: 25 g 5-Nitro-salicylsäure werden mit etwa 8 g Soda in 0.6 l Wasser gelöst und etwa 40 g 80-proz. Zinkstaub zugegeben. Man setzt nun langsam rohe konz. Salzsäure zu. Die freiwerdende Nitro-säure wird sofort von dem Zinkstaub reduziert. Man fährt mit dem Zusatz von Salzsäure so lange fort, bis eine völlige Aufhellung der anfangs dunkelbraunen Flüssigkeit eintritt, und vermeidet erhebliche Erwärmung durch

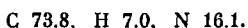
¹⁾ A. 234 133.

Zusatz von wenig Eis. Man filtriert und scheidet bei mäßiger Wärme das Chlorhydrat der Amino-säure durch Zusatz von Kochsalz ab. Ausbeute 80—90% der Theorie.

9.5 g des Chlorhydrates der 5-Amino-salicylsäure wurden mit 6 g Soda in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, Sulfit-Gemisch aus 40 g 40-proz. Bisulfit und 10 g Borsäure zugegeben und wie vorher mit 100 g $3\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam im Laufe von 6 Stdn. reduziert. Keine Schaumbildung, gegen Schluß Aufhellung der bis dahin dunkeln Flüssigkeit. Aus dem mit Schwefelsäure verkochten Reduktionsgemisch konnte weder durch Ausäthern noch durch Übertreiben im Wasserdampf ein Aldehyd gewonnen werden. Daß die Lösung trotzdem eine Substanz aldehydischer Natur enthielt, geht aus ihrem starken Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung und gegen Silberlösung hervor, welche letztere unter Spiegelbildung reduziert wird. Eine Probe der borsauren Reduktionsflüssigkeit ließ beim Versetzen mit Soda Ammoniak-Geruch erkennen, und eine quantitative Bestimmung ergab etwa 60% der theoretisch möglichen Menge an Ammoniak. Die Reduktion der Amino-salicylsäure erfolgt also unter Abspaltung der Aminogruppe.

Versetzt man die Reduktionsflüssigkeit mit essigsaurem Natrium und einer essigsauren Lösung von Phenyl-hydrazin, so erfolgt eine so reichliche Ausscheidung, daß die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Die Ausbeute an Phenylhydrazon ließ sich nicht bestimmen, da es nach dem Aufstreichen auf Ton lange vor dem Trockenwerden völlig verschmilzt. Unter großen Verlusten läßt es sich aus Holzgeist umkristallisieren, nachdem man es zuvor durch Aufstreichen auf Ton leicht getrocknet hat. Man erhält dann strohgelbe Blättchen vom Schmp. 151°. Aber auch in diesem Zustande ist das Phenyl-hydrazon wenig haltbar; der Schmp. sinkt rasch: er beträgt am zweiten Tag 134°, am dritten 125°, am vierten 118°, am fünften 97°, am sechsten 93°, am achten 86°, am neunten 80°, am zehnten 75°, am elften Tag war völlige Verschmierung eingetreten. Die Zersetzung wächst durch Erwärmen, Sonnenbestrahlung und Aufbewahren im Vakuum. Am besten hält es sich an einem kühlen, vor Licht geschützten Ort.

Als Mittel von 7 Analysen, die 5 verschiedenen Darstellungen entsprachen, wurden folgende Werte erhalten:



Es ist zu vermuten, daß die Substanz sauerstoff-frei ist und bei den die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas vorbereitenden Handlungen einen Teil desselben verliert, da die Rohre nur sehr langsam luftfrei werden.

Diese Vermutung erhielt ihre Bestätigung, als es gelang, ein sauerstoff-freies Chlorhydrat der Substanz herzustellen. Verreibt man sie mit konz. Salzsäure, so färbt sie sich röthlich und wandelt sich, ohne vorher in Lösung gegangen zu sein, in einen krystallinischen Körper vom scharfen Schmp. 137° um, der sich auch bei langem Aufbewahren als unveränderlich erweist. Derselbe Körper wurde manchmal durch Einleiten von Salzsäure-gas in eine methylalkoholische Lösung des Phenyl-hydrazons erhalten. In anderen Fällen bildete sich dabei eine rötliche Lösung, anscheinend unter Spaltung des Phenyl-hydrazons. Das Chlorhydrat verpufft bei unvorsichtigem Erhitzen ziemlich heftig unter Ausstoßen roter Dämpfe.

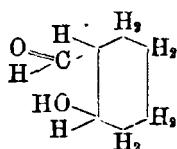
Gef. C 59.1, 59.4, 59.0, H 6.2, 6.5, 6.2, N 15.2, 15.1¹⁾, Cl 19.4, 19.8, 19.8.

Hieraus ergibt sich angenähert die Formel $C_{19}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$.

Ber. C 60.1, H 6.3, N 14.7, Cl 18.8.

Aus der Formel ersieht man deutlich: 1. daß neben der Reduktion des Carboxyls eine Kernhydrierung stattgefunden hat; 2. daß auf ein Mol. der angewendeten Salicylsäure zwei Phenyl-hydrazin-Reste eingetreten sind — vermutlich eine Art Osazon-Bildung, weil die Aldehydogruppe im reduzierten cyclischen Kern in Orthostellung zur OH-Gruppe steht (Dextrosazon bildete beim Verreiben mit konz. Salzsäure ein ganz ähnliches Chlorhydrat); 3. daß die Aminogruppe eliminiert worden ist, wovon schon eingangs die Rede war.

Daraus ergibt sich für den Aldehyd die Formel $C_7H_{12}O_2$:



Hexahydro-salicylaldehyd.

Ein völlig haltbares und ebenfalls sauerstoff-freies Derivat des Aldehydes wird erhalten, wenn man statt des Phenyl-hydrazins *p*-Bromphenyl-hydrazin anwendet.

$C_{19}H_{20}N_4Br_2$. Ber. C 49.1, H 4.3, N 12.0, Br 34.5.
Gef. • 50.5, 50.8, ▶ 4.6, 4.9, • 10.5, 10.6, ▶ 34.0, 33.8.¹⁾

¹⁾ Diese Zahlen geben den Stand der Angelegenheit, soweit sie in Gemeinschaft mit Hrn. Traun bearbeitet wurde. Die Konstitution dieser Körper wurde in einer späteren Arbeit in Gemeinschaft mit Hrn. Sigismund Marcel (s. nächste Seite) völlig aufgeklärt. H. Weil.

Das Produkt ist demnach noch nicht einheitlich. Umkristallisieren änderte die Zusammensetzung nicht (s. die zweiten Analyzenzahlen).

Noch weniger einheitlich ist das ebenfalls völlig haltbare Derivat aus *p*-Nitrophenyl-hydrazin, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht auf einfache Weise umkristallisieren läßt.

$C_{19}H_{20}O_4N_6$. Ber. C 57.6, H 5.1, N 21.2.
Gef. » 56.4, » 5.1, » 17.9.

Auch hier scheint Stickstoff-Abspaltung bei den die Analyse einleitenden Hantierungen stattzufinden.

II. In Gemeinschaft mit Hrn. Sigismund Marcel.

Bei der Fortführung dieser Arbeit haben wir bei der Reduktion der 5-Amino-salicylsäure mit Natrium-amalgam in borsaurer Lösung bemerkt, daß sich dabei stets und in wechselnder Menge der 5-Amino-salicylaldehyd¹⁾ bildet, der in seinen Eigenschaften und denen seines Hydrazons sich als völlig identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen Aldehyd erwies. Wir haben noch nicht feststellen können, welche Umstände dem Verbleiben dieses Aldehydes in der Reduktionsflüssigkeit besonders förderlich sind, und welche es beeinträchtigen. Seine Menge kann bis zu 16% der Theorie betragen.

Nach Abscheiden des Amino-salicylaldehydes ist es uns gelungen, aus dem Filtrat ein analysenreines *p*-Bromphenylhydrazon darzustellen, das völlig beständig war und einen unveränderlichen Schmp. von 204° zeigte, während der Schmp. des früher erhaltenen Körpers (186°) innerhalb einer Woche um 4° tiefer war. Die reine Substanz war fast farblos und nicht wie früher gelb gefärbt, was vermutlich einer Verunreinigung mit etwas Bromhydrazon des Amino-salicylaldehydes zuzuschreiben war. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß auch aus den von Amino-salicylaldehyd befreiten Flüssigkeiten das Brom-hydrazon nicht sofort analysenrein gewonnen wurde. Dieses Ergebnis wurde erst durch fraktionierte Krystallisation erreicht, bei der noch Körper von niedrigerem Schmp. abgeschieden werden konnten.

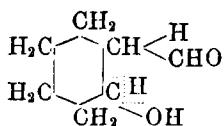
Unsere Hoffnung, nun auf solche Art auch ein beständiges Phenylhydrazon zu erhalten, hat sich nicht verwirklicht. Zwar ist es gelungen, den Schmp. auf 156–157° zu erhöhen, und das Hydrazon krystallisierte nicht mehr in wachsgelben, sondern in weißen Blättchen, allein seine Zersetzungswärme war nicht geringer als früher, wie folgende Übersicht zeigt. Nach 1 Stde. Schmp. 155°, nach 4 Stdn. 152°, nach 24 Stdn. 146°, nach 46 Stdn. 143°, nach 70 Stdn. 133°, nach 86 Stdn. 130°, nach 134 Stdn. 123°

¹⁾ B. 55, 2666 [1922].

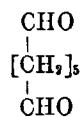
Das Produkt war nun braungelb geworden, hielt sich in diesem Zustande noch etwa 14 Tage und verschmierte dann unter Gasentwicklung.

Eine völlige Aufklärung der Natur der bei dieser Reduktion der Hauptmenge nach entstehenden Substanz wurde erst durch die Möglichkeit der Isolierung des Aldehydes selbst und die Darstellung eines Semicarbazons aus diesem Aldehyd gegeben. Der Aldehyd selbst ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, und nur durch viellägiges Extrahieren seiner Lösung mit Äther in einem Apparat nach Kutscher und Steude¹⁾ gelang es uns, Mengen von nicht mehr als jeweils etwa 0.2 g in den Äther zu erhalten.

Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Produkt war ein dickes Öl von großer Wasser-Löslichkeit, das stark nach grünen Tabaksblättern roch, die Schleimhäute angreift, die Haut bräunt und auf der Zunge ein starkes Brennen verursacht. Nach ganz kurzer Zeit geht dieses Öl durch Polymerisation in einen festen, fast ganz weißen Körper über, der seine Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln völlig eingebüßt hatte und deshalb nicht durch Umkrystallisieren in analysenreine Form gebracht werden konnte. Um Derivate dieses Körpers herstellen zu können, haben wir dem Äther vor dem Abdunsten einen Tropfen Wasser zugesetzt, so daß beim Abdämpfen eine konz. wäßrige Lösung hinterblieb, die keine rasch eintretenden Polymerisationserscheinungen zeigte. Aus diesen Lösungen ließ sich ein gut krystallisiertes Semicarbazone herstellen, dessen Analyse mit voller Sicherheit ergab, daß zwei Semicarbazidreste eingetreten waren, also ein Bis-Semicarbazone vorlag, daß also der zugrunde liegende Aldehyd zwei Aldehydogruppen besitzen muß und demnach nicht Hexahydro-salicylaldehyd sein kann, sondern nur der ihm isomere Dialdehyd mit offener Kette, der Dialdehyd der Pimelinsäure.



Hexahydro-salicylaldehyd



Pimelinaldehyd

Es sei ausdrücklich erwähnt, daß sich aus den extrahierten Reduktionslösungen durch Phenyl-hydrazin oder *p*-Bromphenyl-hydrazin noch starke Fällungen von Hydrazonen erhalten ließen, und daß die so erhaltenen Körper in ihren wesentlichen Eigenschaften mit den aus dem isolierten

¹⁾ II. 39, 473.

Aldehyd erhaltenen übereinstimmten. Sie sind nicht Osazone, sondern Bis-hydrazone. Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Da der 5-Amino-salicylaldehyd bis jetzt noch nicht bekannt war, so haben wir ihn zum Zwecke des Vergleiches noch auf einem anderen Wege hergestellt. Seine Herstellung gelingt leicht durch reduzierende Spaltung von Azofarbstoffen aus Salicylaldehyd und Azokomponenten (z.B. Diazo-sulfanilsäure). Die Farbstoffe lassen sich in völlig normaler Weise herstellen. Als Reduktionsmittel hat sich Schwefelwasserstoff in einer dünnen, schwach soda-alkalischen Lösung des Farbstoffes vortrefflich bewährt. Der Aldehyd scheidet sich als voluminöser, roter Niederschlag in reichlicher Ausbeute aus der Reduktionsflüssigkeit aus. Diese rote, amorphe Form des Aldehydes ist offenbar ein Polymeres. Sie ist nur spurweise in organischen Lösungsmitteln löslich, reagiert aber chemischen Einwirkungen gegenüber sets in der molekularen Form.

Die letztere zu isolieren, ist nicht gelungen. Zwar bleiben sehr verdünnte salzaure Lösungen nach Zusatz eines geringen Soda-Überschusses einige Zeit lang klar und mit gelber Farbe bestehen, allein nach längerer Zeit scheidet sich die polymere Form in dunkelroten Flocken aus. Bei tagelangem Ausziehen der letzteren mit Äther erhält man gelbe Lösungen der monomolekularen Form, die aber beim Abdunsten die rote Form hinterlassen. Der erhaltene Roh-Aldehyd enthielt noch Schwefel und wurde zur Analyse mit verd. Salzsäure digeriert, wobei er allmählich bis auf den Schwefel in Lösung ging. Aus dieser hellgelben Lösung erhält man durch Zusatz von konz. Salzsäure oder durch Eindunsten eine prächtig feuerrote Fällung eines polymeren Chlorhydrates, das sich in reinem Wasser unter teilweiser Dissoziation und Hinterlassung von freier Base nicht mehr völlig löst. Das Chlorhydrat wird beim Trocknen orangerot und ist völlig beständig und zur Analyse geeignet.

Obgleich der 5-Amino-salicylaldehyd ein *meta*-Amino-aldehyd ist, ist er bezüglich des Polymerisationsvermögens seines Chlorhydrates auch in der äußeren Erscheinung dem *p*-Amino-benzaldehyd sehr ähnlich¹⁾. In überschüssiger Natronlauge ist der neue Aldehyd infolge seiner Hydroxylgruppe löslich und aus der Lösung durch Neutralisation unverändert fällbar. Durch sukzessives Zufügen von Phenyl-hydrazin bzw. Semicarbazid und Natriumacetat zu einer salzauren Lösung des Aldehydes gelingt es, analysierbares Phenyl-hydrazon bzw. Semicarbazon zu erhalten.

¹⁾ D. R. P. 86874.

Herstellung der
5-Benzolazo-salicylaldehyd-sulfonsäure-4'.

21.2 g Salicylaldehyd werden in 200 ccm Wasser, die ca. 4 g Natronlauge enthalten, in Lösung gebracht, andererseits werden 20.9 g kryst. Sulfanilsäure in einer Schale unter Kühlung mit 7.2 g Nitrit, gelöst in Wasser, verrührt und so viel Wasser zugefügt, bis alles gelöst ist; man gibt die beiden Lösungen zusammen. Der gebildete Farbstoff scheidet sich sofort aus und kann durch Zugabe von Kochsalz völlig gefällt werden. Man saugt scharf ab und verwendet ihn noch feucht zur

Herstellung des
5-Amino-salicylaldehydes aus der Azoverbindung.

Man löst in warmem Wasser, fügt 30 g Krystalsoda zu und leitet bei 60—70° Schwefelwasserstoff ein. Alsbald beginnt die Ausscheidung des Aldehydes, die im Laufe von 2—3 Tagen eine vollständige ist. Man saugt den Amino-aldehyd ab und wäscht ihn mit Wasser gut aus. Darauf wird er noch feucht in einer Schale mit etwa 5-proz. Salzsäure bei gelinder Wärme in Lösung gebracht. Man filtriert und konzentriert auf dem Wasserbade, wobei sich nach dem Erkalten das schön rote Chlorhydrat nach und nach in voluminösen Flocken ausscheidet, die abfiltriert, mit 10-proz Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet werden.

$C_7H_8O_2NCl$. Ber. C 48.4, H 4.6, Cl 20.4.
Gef. » 48.4, » 4.5, » 20.0.

Phenyl-hydrazon des 5-Amino-salicylaldehydes: Frisch dargestellter Amino-salicylaldehyd wird noch feucht durch Digerieren mit verd. Salzsäure (5-proz.) unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht und diese so weit verdünnt, daß sich beim Erkalten keine Chlorhydrat-Flocken mehr ausscheiden. Man gibt so lange verd. Natronlauge zu, bis eine schwache Ausscheidung beginnt, die man durch etwas Salzsäure wieder in Lösung bringt. Zu der klaren, hellgelben Lösung wird eine Lösung von Phenyl-hydrazin in Essigsäure hinzugegeben und so viel Natriumacetat zugefügt, daß die kongo-saure Reaktion verschwindet. Es scheidet sich sofort ein gelbes Hydrazon aus, das nach 3-stündigem Stehen abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Ausbeute quantitativ. Das frisch hergestellte, noch feuchte Hydrazon ist in heißem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert aus Methylalkohol mit einem Schmp. von 263° unt. Zers. Nach dem Trocknen verliert das Hydrazon diese Löslichkeit. Infolge seiner Hydroxylgruppe bleibt es aber löslich in verd. Alkali. Leitet man in eine solche alkalische Lösung Kohlensäure ein, so scheidet sich eine andere, bei 160° schmelzende Modifikation des Hydratzons aus, die auch nach dem Trocknen in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Durch

Versetzen seiner Benzol-Lösung mit Ligroin kann man es in Form schön hellgelb gefärbter Flocken vom Schmp. 164—165° (unt. Zers.) fällen.

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. C 68.7, H 5.7, N 18.5.
Gef. » 68.8, » 5.6, » 18.3.

Das Semicarbazon des Amino-salicylaldehydes wird durch allmähliches Eintropfen einer möglichst neutral gestellten Lösung von Amino-aldehyd (in Salzsäure) in eine überschüssige, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Semicarbazid dargestellt. Das Semicarbazon scheidet sich sofort krystallinisch aus und setzt sich gut ab. Es wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Ausbeute vorzüglich. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, konnte daher nicht umkristallisiert werden. Schmp. oberhalb 300° unt. Zers.

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. C 49.5, H 5.2, N 28.9.
Gef. » 49.2, » 5.2, » 28.2.

Reduktion der 5-Amino-salicylsäure und Fällung des Aldehydes mit Phenyl-hydrazin.

Die Reduktion erfolgte ganz in derselben Weise, wie es Weil und Traun angeben. Die Reduktionsflüssigkeit wurde bis zur völligen Entfernung der schwefligen Säure mit Schwefelsäure rückfließend verkocht. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß sich auch aus den nicht verkochten Bisulfit-Lösungen fast die gleichen Hydrazone erhalten lassen, wie nach dem Verkochen, da die Hydrazone des Amino-aldehydes bei Gegenwart von Bisulfit nicht ausfallen, doch ist ohne dieses die Abscheidung des Amino-salicylaldehydes nicht möglich. Man fügt nun zu der schwefelsauren Lösung so viel essigsaurer Natrium, daß die Reaktion auf Kongo verschwindet, und läßt etwa 24 Stdn. in einer Kohlensäure-Atmosphäre stehen (Zutritt von Luft bewirkt starkes Dunkeln). Dann hat sich der Amino-aldehyd in feuerroten Flocken abgeschieden. Es wurde nach dem Abfiltrieren mit frisch im Vakuum destilliertem Phenyl-hydrazin gefällt. Starke Ausscheidung. Absaugen und 2-maliges Umkristallisieren aus Methylalkohol führt zu einem fast weißen, gut krystallisierten Körper vom Schmp. 157°, der nach 1 Stde. im evakuierten Chlorcalcium-Exsiccator auf 155° zurückgegangen war.

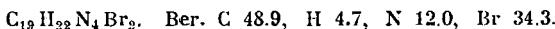
$C_{19}H_{24}N_4$. Ber. C 74.0, H 7.8, N 18.2.
Gef. » 71.5, » 7.4, » 17.0.

Analysen länger aufbewahrter Produkte ergaben noch mehr abweichende Werte.

Herstellung des Bis-p-bromphenyl-hydrazons: Die Reduktion von 19 g Amino-salicylsäure-Chlorhydrat wird wie bisher ausgeführt und der Amino-aldehyd abgeschieden (nach 24-stündigem Stehen). Ausbeute an diesem 2.3 g. Das klare,

schwach gelb gefärbte Filtrat der Amino-aldehyd-Ausscheidung wird mit 30 g *p*-Bromphenyl-hydrazin, in Essigsäure gelöst; versetzt, der Niederschlag nach 3 Stdn. abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 23 g. Schmp. 142°.

Das Rohhydrazon wird nun mit etwa 80 ccm Methylalkohol übergossen und gelinde erwärmt. Es geht ein Teil in Lösung. Die aus der Lösung erhaltenen Krystalle schmelzen bei 153°. Bei einer Wiederholung des Verfahrens erhält man nun Krystalle vom Schmp. 177°. Man zieht nun noch 2-mal mit je 50 ccm Methylalkohol aus und erhält aus den vereinigten Auszügen goldgelbe Krystalle vom Schmp. 193°, die fast reines Hydrazon sind. Das Ungelöste wiegt nun noch 14 g, ist schwach hellgelb und schmilzt bei 191°. 5 g dieses Rückstandes werden nun mit 150 ccm Benzol auf dem Wasserbade fast ganz gelöst und filtriert. Beim Erkalten erhält man kleine, fast weiße Krystalle vom Schmp. 204°.



Gef. » 48.7, » 4.7, » 12.0, » 34.6.

Die Analysenresultate der Bromhydrazone ohne vorherige Abscheidung des Amino-salicylaldehydes ergaben stets zu wenig Brom. Die reinste, aus Methylalkohol umkristallisierte Probe war in diesem Falle gelb, schmolz bei 195° und zeigte einen Bromgehalt von 33.2%.

Die Darstellung des Pimelinaldehydes gelang durch Extraktion mit dem eingangs erwähnten Apparat. Ausschütteln mit Äther im Scheidetrichter lieferte nur Spuren von Substanz. Zum Zwecke der Extraktion verkocht man zuerst die Reduktionsflüssigkeit mit Schwefelsäure und macht sie dann mit Soda schwach alkalisch, um den Amino-salicylaldehyd abzuscheiden und ein Übergehen der Borsäure in den Äther zu vermeiden (kleine Mengen gehen trotzdem manchmal in den Äther). Es hinterbleibt beim Abdunsten ein dickes Öl von den schon beschriebenen Eigenschaften, das anfangs wasserlöslich ist und durch Eindunsten der wäßrigen Lösung zunächst wieder als solches gewonnen wird, das sich im wasserfreien Zustand aber bald polymerisiert.

Man kann die Extraktion auch, ohne vorher vom ausgeschiedenen Amino-aldehyd zu filtrieren, vornehmen, weil die geringen Mengen Amino-aldehyd, die in den Äther eingehen, sich im Verlaufe der Extraktion in roten Krusten so vollständig abscheiden, daß der Pimelinaldehyd ein ganz weißes Polymerisationsprodukt liefert. Dagegen geht bei der Extraktion der nicht verkochten Flüssigkeit Amino-aldehyd und nur dieser in den Äther, wo er mit gelber Farbe gelöst bleibt (wohl infolge des gleichzeitigen Mitübergehnens von schwefliger Säure in den Äther).

Bis-semicarbazone des Pimelinaldehydes: Der ölförmige Pimelinaldehyd wird in heißem Wasser gelöst und filtriert. Zu der klaren farblosen Lösung gibt man eine stark überschüssige Lösung gleicher Teile Semicarbazid-Chlorhydrat und essigsaurer Natrium. Je nach der Konzentration erfolgt entweder eine sofortige kristallinische Fällung, oder diese erscheint erst nach dem Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstab. Absaugen und Waschen mit Wasser und Alkohol. Rein weißes Krystallpulver, das auch in der Hitze in den organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser, wobei aber offenbar geringe Veränderungen stattfinden, denn die zuerst ausgeschiedenen Anteile sind schwach graugelb gefärbt, die späteren rein weiß.

Analyse eines Rohproduktes, Schmp. 237° unt. Zers.:

C₉H₁₈O₂N₆. Ber. C 44.6, H 7.4, N 34.7.

Gef. » 43.2, » 6.5, » 35.2.

Analyse eines weißen umkrystallisierten Produktes, Schmp. 244° unt. Zers.:

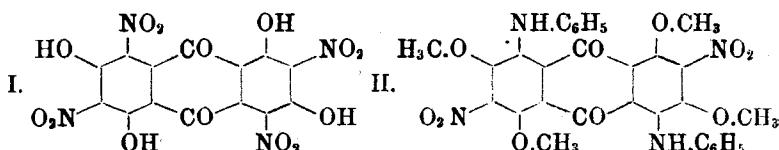
Gef. C 44.3, H 7.3, N 34.7.

288. Gustav Heller und Paul Lindner: Über Tetranitro-anthrachryson.

[Aus d. Laborat. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1922.)

Im Anschluß an die Versuche von G. Heller und S. Skraup¹⁾ über Derivate des Anthrachrysons haben wir das im D. R. P. 73605 beschriebene Tetranitro-anthrachryson (I.) etwas näher untersucht, da die Verbindung als vollständig substituiertes Anthrachinon einiges Interesse verdient.



Entsprechend der Patentschrift gelingt die Darstellung durch Zugabe eines Gemisches von Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zu der Lösung des Anthrachrysons in letzterer Substanz; bemerkenswerterweise erfolgt der Eintritt von 4 Nitrogruppen unter den gewählten Bedingungen stets gleichzeitig, so daß bei Zugabe von weniger Salpetersäure ein Teil des Anthrachrysons unverändert bleibt.

Die Tetranitroverbindung ist in Wasser leicht löslich und wird durch Kochen mit Alkali auch bei längerer Einwirkung nicht ange-

¹⁾ B. 46, 2704 [1913].