

Diphthaloyl-biphenylenoxyd, $C_{28}H_{12}O_5$: Aus der rohen Biphenylenoxyd-diphthaloylsäure durch Verschmelzen mit Chlorzink wie vorher. Aus Nitro-benzol feine, grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 295°.

0.1041 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.0310 g H_2O .

$C_{28}H_{12}O_5$. Ber. C 78.49, H 2.83. Gef. C 78.62, H 3.33.

432. H. P. Kaufmann und H. Voß: Die Umsetzung von γ -Dicarbonsäurechloriden mit Natrium-salicylat. (Substituierte Salicylsäuren, III.¹).)

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Vergleichende Studien über die Resorption und Spaltung substituierter Salicylsäuren im Organismus veranlaßten den einen von uns u. a. zur Darstellung der Phthaloyl-salicylsäuren. Während die Chloride der Iso-phthalsäure und Terephthalsäure sich mit Na-Salicylat und den Alkalosalzen verschiedener Salicylsäure-ester unter Bildung der zu erwartenden Derivate glatt umsetzten, ergab *symm.* *o*-Phthalylchlorid bei gleicher Behandlung eine Kondensation von je 1 Mol. der Komponenten zu dem Salicylsäure-phthaliden-ätherester (I). Letzterer bildet einen schön krystallisierten Stoff vom Schmp. 158.5°, gibt keine Salicylsäure-Reaktion, zeigt keine saure Natur und ist bemerkenswert beständig gegenüber Alkali und Alkalicarbonat.

Der bei der Reaktion in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff verwandelt die Hälfte des angewandten Na-Salicylates in die freie Säure, die nicht weiter reagiert. Durch Anwendung von Dinatriumsalicylat kann diese Störung vermieden werden. Substituierte Salicylsäuren verhalten sich ganz analog. So wurden 5-Brom-salicylsäure-phthaliden-ätherester, 3,5-Dibrom-salicylsäure-phthaliden-ätherester und 5-Nitro-salicylsäure-phthaliden-ätherester dargestellt. Letztgenannte Verbindung läßt sich ohne Aufspaltung des Ringsystems in das entsprechende Aminoderivat überführen, das nach Diazotierung mit Anilin und β -Naphthol gekuppelt wurde.

Es war nun die Frage zu beantworten, ob diese Reaktion für alle γ -Dicarbonsäure-chloride Gültigkeit hat und dementsprechend ausgewertet werden kann. Damit in engem Zusammenhang steht die Erörterung der Umlagerung der *symm.* Säurechloride in ihre *asymm.* Formen und der Bildung asymmetrisch konfigurierter Derivate aus ersteren. Nachstehend werden zunächst Versuche mit anderen γ -Dicarbonsäure-chloriden beschrieben.

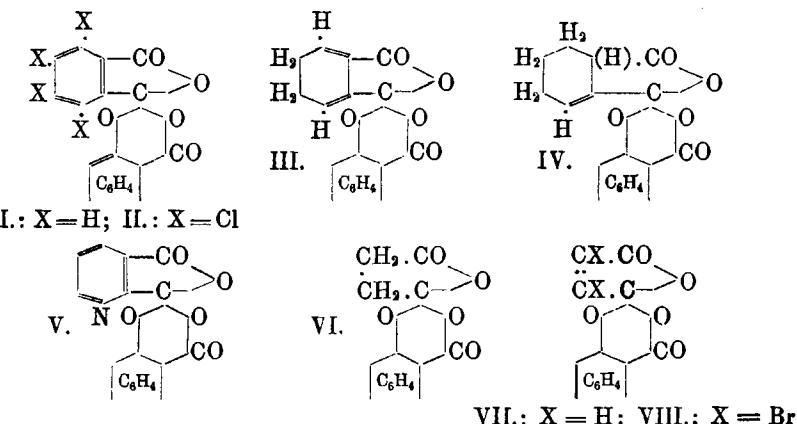
Kernsubstituierte Phthalylchloride.

Tetrachlor-phthalylchlorid (Schmp. 118°): Es wurde mit kleiner Abänderung nach Graebe²) dargestellt und reagierte in Benzol im Verlauf von 24 Stdn mit Dinatriumsalicylat unter Bildung des Salicylsäure-tetrachlor-phthaliden-ätheresters (II) vom Schmp. 199°, der gegen kalte Natriumcarbonat-Lösung beständig ist, bei längerem Erhitzen jedoch zu Salicylsäure und Tetrachlor-phthalsäure verseift wird. Der durch die asymmetrische Konfiguration des neuen Stoffes gegebene Hinweis veran-

¹) s. B. 55, 282 [1922]; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 120 [1923].

²) A. 238, 328 [1887].

läßt die Darstellung des *asymm.* Tetrachlor-phthalylchlorids nach der Methode von Ott³⁾ durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid. Während Phthalylchlorid mit letzterem bei Zimmertemperatur lebhaft reagiert, bedarf es bei dem Chlorderivat eines mehrstündigen Erhitzen auf ca. 150°. Aus dem schwarzen Additionsprodukt wird nach dem Zerlegen mit Eiswasser das *asymm.* Säurechlorid vom Schmp. 137° erhalten. Es ist beständiger als das *asymm.* Phthalylchlorid; so verwandelt es sich beim Destillieren nicht völlig in die symmetrische Form zurück. Der Einfluß der vier Chlorsubstituenten machte sich auch bei der Umsetzung mit Na-Salicylat reaktionsverzögernd bemerkbar. Im übrigen sind die Verhältnisse völlig gleich.



Δ^2 -Dihydro-phthalylchlorid: Es wurde durch Chlorierung der Δ^2 -Dihydro-phthalsäure — nach Bayer und Astie⁴⁾ gewonnen — mit Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr als gelbes Öl, Sdp.₁₅ 122°, dargestellt. In ätherischer Lösung mit Na-Salicylat umgesetzt, reagierte 1 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Säurechlorid unter Bildung des Salicylsäure- Δ^2 -dihydro-phthaliden-ätheresters (III), Schmp. 165°; letzterer ist beständig gegen kalte Natriumcarbonat-Lösung. Auch in diesem Fall konnte das *symm.* Säurechlorid in eine *asymmetrische* Form, Schmp. 131°, umgewandelt werden.

Δ^2 -Tetrahydro-phthalylchlorid: Es entsteht durch Chlorierung der Δ^2 -Tetrahydro-phthalsäure bei mäßiger Temperatur als schwachgelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₄ 129°, und geht in ätherischer Lösung die bereits öfters erwähnte Umsetzung mit Na-Salicylat ein unter Bildung des Salicylsäure- Δ^2 -tetrahydro-phthaliden-ätheresters (IV), der durch Umscheiden aus Benzol-Lösung mit Hexan analysenrein erhalten wurde. Schmp. 105° (unscharf, unt. Zers.). Durch heiße Sodalösung erfolgt Verseifung.

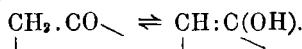
Die Umlagerung des Δ^2 -Tetrahydro-phthalylchlorids in die *asymmetrische* Form gelang trotz vorsichtigster Arbeitsweise und vielfacher Änderung der Versuchsanordnung nicht. Eine Additionsverbindung mit Aluminiumchlorid entstand, doch wurde bei Zugabe von Eiswasser nur *symm.* Säurechlorid zurückgewonnen. Man kann die Ursache der Unbeständigkeit der *asymmetrischen* Form in der verschiedenartigen Verkettung der die Säurechlorid-Gruppen tragenden C-Atome des Benzolkerns erblicken.

³⁾ A. 392, 274 [1912]. ⁴⁾ A. 258, 193 [1890].

Die Chlorierung und Hydrierung des Phthalylchlorids beeinflußt also die Bildung eines asymmetrisch konfigurierten Ätheresters bei Umsetzung mit Na-Salicylat nicht.

Chinolylchlorid: Das Chlorid der Chinolinsäure, nach J. Schreiber und M. Knothe⁵⁾ erhalten, wurde mit einem geringen Überschuß von Na-Salicylat in Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte der Salicylsäure-pyridinphthaliden-ätherester (V) isoliert werden, Schmp. 168°. Die Versuche zur Gewinnung der asymmetrischen Form des Säurechlorids sind noch nicht abgeschlossen.

Succinylchlorid: Auf die umfangreiche Literatur⁶⁾, die meist die Frage der symmetrischen oder asymmetrischen Konfiguration dieses Säurechlorids diskutiert, kann nicht eingegangen werden. 1 Mol. Succinylchlorid wurde mit 1 Mol. Dinatriumsalicylat in Äther-Lösung 3 Std. erhitzt. Nach der Abtrennung des gebildeten Kochsalzes und nicht verbrauchten Na-Salicylats hinterblieb ein rein weißer Stoff, der sich überraschender Weise in kalter Natriumcarbonat-Lösung allmählich löste, ohne daß eine Spaltung eintrat. Wir waren daher geneigt, bei diesem aliphatischen Säurechlorid einen anderen Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichung: $[-\text{CH}_2.\text{COCl}]_2 + 2\text{NaO.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} = [-\text{CH}_2.\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2 + 2\text{NaCl}$ anzunehmen, zu welcher ein »Diaspirin«⁷⁾ uns bekannt war. Letzteres wird allerdings aus Salicylsäure und Succinylchlorid unter Zusatz von Pyridin als säurebindendem Mittel hergestellt. Die Mol.-Gew.-Bestimmung der von uns gewonnenen Substanz bewies jedoch, daß auch hier nur je 1 Mol. der Ausgangsmaterialien miteinander reagiert hatten. Der Schmelzpunkt lag anfangs innerhalb des großen Intervalls 157—192°, wurde jedoch nach häufigem Umkristallisieren aus heißem Eisessig bei 192° konstant erhalten. Die gewonnenen Krystalle lösten sich nach dem Zerreiben im Mörser in verd. Natriumcarbonat-Lösung auf, ohne daß die durch die Salicylsäure-Reaktion leicht zu erkennende Spaltung eintrat. Wurde die Lösung vorsichtig tropfenweise mit Eisessig neutralisiert (wobei keine Fällung eintreten darf), dann rasch stark essigsauer gemacht, so bildeten sich nach einigem Stehen schöne Krystallnadeln vom Schmp. 176°, deren Schmelzpunkt durch längeres Erhitzen in Eisessig wieder auf 192° stieg. Die Analyse wies auf zwei Isomere Salicylsäure-succiniden-ätherester (VI) hin. Eine optische Isomerie — diese ist bei sämtlichen in Frage stehenden Ätherestern möglich, denn das den Salicylsäure-Rest tragende C-Atom wird durch seine Lage in zwei unsymmetrisch gebauten Ringsystemen zu einem asymmetrischen — schied aus, desgl. die Annahme, daß durch Sodalösung die Lacton-Bindung aufgehoben und durch Ansäuern wieder hergestellt wird. Anzunehmen ist vielmehr eine Desmotrop-Isomerie der beiden Formen VI:



Die sich hier bietenden interessanten Isomerieverhältnisse sollen später näher untersucht werden.

Fumarylchlorid: Da ein reines Maleinsäurechlorid nicht mit Sicherheit bekannt ist — siehe die Literatur über Chloride der Fumar- und Ma-

⁵⁾ B. 45, 2256 [1912].

⁶⁾ Siehe die Zusammenstellung von J. Scheiber, B. 42, 1319 [1909], und E. Ott, A. 392, 245 [1912].

⁷⁾ D. R. P. 196 634 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.

leinsäure⁸⁾ —, so verwandten wir das Fumarsäurechlorid, in der Hoffnung, daß dieses sich umlagerte und in der gewohnten Weise kuppelte. Das war in der Tat der Fall. Je 1 Mol. Fumarylchlorid und Dinatriumsalicylat gelangten in ätherischer Lösung zur Umsetzung. Aus der Reaktionsmasse wurde ein anfangs auf dem Tonteller verschmierender Stoff isoliert, der in verd. Natriumcarbonat-Lösung sich löste, ohne gespalten zu werden und beim Ansäuern mit Essigsäure als fein krystallisierter, weißer Niederschlag wieder herauskam. Der Schmp. 204° blieb der gleiche und änderte sich auch beim Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht. Verseifung unter Auftreten von Salicylsäure trat erst mit heißer Natriumcarbonat-Lösung ein. Mol.-Gew. und Analyse erbrachten den Beweis für die Entstehung eines Salicylsäure-maleiniden-ätheresters (VII). Auch hier fassen wir die Löslichkeit in verd. Alkalicarbonat als Folge der Wanderung eines H-Atomes auf, die allerdings schon beim Ansäuern der Lösung rückläufig wird. Die Beweglichkeit des an einem doppelt gebundenen C-Atom befindlichen H-Atoms erscheint merkwürdig. Wir werden aber in unserer Auffassung durch die Tatsache bestärkt, daß ein gleichfalls hergestellter Salicylsäure-1,2-dibrom-maleiniden-ätherester (VIII), der über ein der Carbonylgruppe benachbartes H-Atom nicht mehr verfügt, in Alkalicarbonat in der Kälte völlig unlöslich ist. Beim Erwärmen auftretende Lösung beruht auf Verseifung.

Zur Nomenklatur: Die Benennung vorstehender Phthalsäure-Abkömmlinge geht

aus vom Phthalid, dessen Rest $C_6H_4\begin{array}{c} CO \\ | \\ C \end{array}$ als Phthaliden bezeichnet wird. Die

dem Phthalid analoge Verbindung des Pyridins (β -Oxymethyl-picolinsäure-lacton) ist in der Literatur bereits als Pyridinphthalid aufgeführt. Die den asymmetrisch konfigurierten Rest des Succinylchlorids und Maleinylchlorids enthaltenden Ätherester haben wir, um die genetischen Beziehungen zu kennzeichnen, analog benannt (Succinid für Butyrolacton und Maleinid für Crotonlacton).

Sämtliche Ätherester können vom gemeinsamen Gesichtspunkt aus auch als Fur-an-Abkömmlinge charakterisiert werden. Substanz I wäre demnach als Salicylsäure- α' , α' -(α -oxo- β , β' -benzo-dihydro-furanyl)-ätherester zu bezeichnen, wobei unter β , β' -Benzo-dihydrofuran das dem Cumaran isomere kondensierte Ringsystem verstanden wird. Bei II, III und IV ist der Benzolkern substituiert. Der an die Salicylsäure gebundene Rest von V ist zurückzuführen auf ein Ringsystem, durch Kondensation von Pyridin und Dihydrofuran (in β , β' -Stellung) entstehend. VI enthält ein tetrahydriertes α -Furanon, in α' mit dem Salicylsäure-Rest verknüpft, VII das analoge Dihydroderivat, VIII das Dibromprodukt des letzteren.

Bei der Beschreibung der Versuche haben wir beide Bezeichnungsweisen berücksichtigt.

Beschreibung der Versuche.

symm. Tetrachlor-phthalylchlorid: 75 g Tetrachlor-phthalsäure, nach Delbridge⁹⁾ gereinigt, wurden mit 115 g PCl_5 und 25 g $POCl_3$ im Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler 72 Stdn. zum Sieden erwärmt. Ist die Säure völlig in Lösung gegangen, so wird fraktioniert destilliert. Der bei 336° übergehende Anteil erstarrt in der Vorlage und gibt nach Umkristallisieren aus Benzol das Tetrachlor-phthalylchlorid, Schmp. 118°, in einer Ausbeute von ca. 90%.

8) Perkin, A. 112, 26 [1863]; J. 14, 2548 [1881]. — W. A. und G. C. A. van Dorp, C. 1906, II 20. — Anschütz und Wirtz, B. 18, 1947 [1885]. — Ott, A. 392, 273 [1912]. — K. v. Auwers und M. Schmidt, B. 46, 462 [1913]. 9) C. 1909, II 201.

Salicylsäure-tetrachlor-phthaliden-ätherester
 (Salicylsäure- α' , α' -[α -oxo- β , β' -(3.4.5.6-tetrachlorbenzo)-dihydro-furanyl]-ätherester).

25 g Dinatriumsalicylat, durch Destillation des Monosalicylates im Paraffinbad bei 300° und 11 mm Druck gewonnen, gelangten mit 20 g Tetrachlor-phthalylchlorid in wasserfreiem Benzol zur Umsetzung. Nach 24-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler wird das Lösungsmittel abgesaugt und der Rückstand öfter mit Benzol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate geben nach der Destillation einen Rückstand, der, aus Eisessig umkristallisiert, den Ätherester in farblosen Krystallen, Schmp. 199°, vorstellt. unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, leicht in Eisessig. Wird von Wasser in der Siedehitze nicht angegriffen, beim Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung sehr schwer, mit Natronlauge schneller verseift.

0.2477 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0238 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 0.1445 g AgCl.
 $C_{15}H_4O_5Cl_4$. Ber. C 44.34, H 0.99, Cl 34.94. Gef. C 44.24, H 1.08, Cl 34.81.

asymm. Tetrachlor-phthalylchlorid: 6 g *symm.* Tetrachlor-phthalylchlorid, mit 3 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid 4 Stdn. im Paraffinbad auf 150° erwärmt, lieferten nach dem Erkalten eine pechschwarze, krystallinische Masse, die beim Zerreiben mit Eisstückchen im Mörser sich langsam in ein gelbliches Pulver umwandelt. Letzteres lässt sich nach dem Trocknen auf dem Tonteller durch Behandlung mit Äther von gebildetem Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid befreien. Die Äther-Lösung wurde getrocknet, das Lösungsmittel abgesaugt, der Rückstand aus wasserfreiem Aceton oder hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Das *asymm.* Chlorid bildet seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 137°. Ausbeute 5 g.

0.1415, 0.1579 g Sbst.: 0.3586, 0.3967 g AgCl.
 $C_8O_2Cl_6$. Ber. Cl 62.42. Gef. Cl 62.69, 62.15.

symm. $\Delta^{2.6}$ -Dihydro-phthalylchlorid: 6.8 g $\Delta^{2.6}$ -Dihydro-phthalsäure mit 20 g PCl₅ im Einschlüßrohr zusammengegeben, gut durchgeschüttelt, mehrere Stunden im Wasserbad stehen gelassen. Die entstandene klare Flüssigkeit wird fraktioniert. Dihydro-phthalylchlorid, gelbliches Öl, Sdp.₁₃ 122°.

0.3301 g Sbst.: 0.5396 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.2137 g Sbst.: 0.2966 g AgCl.
 $C_8H_6O_2Cl_2$. Ber. C 46.85, H 2.95, Cl 34.59. Gef. C 46.55, H 2.73, Cl 34.34.

Salicylsäure- $\Delta^{2.6}$ -dihydro-phthaliden-ätherester
 (Salicylsäure- α' , α' -[α -oxo- β , β' -($\Delta^{2.6}$ -dihydro-benzo)-tetrahydro-furanyl]-ätherester).

7 g Dihydro-phthalylchlorid mit 12 g Na-Salicylat in absol. Benzol umgesetzt. Nach Verschwinden des Säurechlorid-Geruches wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther heiß gewaschen, darauf zur Entfernung von Kochsalz und überschüssigem Na-Salicylat mit viel Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig-Benzol oder Alkohol umkristallisiert, bildet sich der Ätherester in farblosen Krystallen vom Schmp. 165°. unlöslich in kalter Natriumcarbonat-Lösung, wird er in der Wärme langsam verseift, schneller von Natronlauge oder Ammoniak. In Äther und Benzol schwer löslich, gut in Alkohol, Aceton und Eisessig.

0.1633 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0524 g H₂O.
 $C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.73. Gef. C 66.66, H 3.59.

asymm. Dihydro-phthalylchlorid: Man gibt 2.5 g *symm.* Dihydro-phthalylchlorid mit 2 g AlCl_3 in kleinen Portionen zusammen. Die eintretende lebhafte Reaktion wird durch Eintauchen in kaltes Wasser auf Handwärme ermäßigt, zum Schluß sehr vorsichtig auf kleiner, leuchtender Flamme 5 Min. erwärmt. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbad führt zu Verkohlung. Die dunkelbraune Additionsverbindung gibt nach Zerlegen in Eiswasser gelbe Flocken, die aus absol. Chloroform oder Äther umkristallisiert werden können. Gelbliche Krystalle, Schmp. 131°.

0.0841 g Sbst.: 0.1169 g Ag Cl.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 34.59. Gef. Cl 34.39.

Δ^2 -Tetrahydro-phthalylchlorid: 17.4 g Tetrahydro-phthalsäure, gut getrocknet, mit 42.5 g PCl_5 bei Zimmertemperatur im Einschlußrohr geschüttelt, bis Verflüssigung eintritt, geöffnet, um Überdruck zu beseitigen, erneut zugeschmolzen und 3 Stdn. bei 90° vorsichtig erwärmt. Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes geht das Chlorid bei 129° unter 14 mm Druck als hellgelbes Öl von typischem Säurechlorid-Geruch über. Bei geringerem Vakuum tritt Zersetzung ein.

0.1465 g Sbst.: 0.2471 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1714 g Sbst.: 0.2417 g Ag Cl.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 46.39, H 3.90, Cl 34.26. Gef. C 46.02, H 3.97, Cl 34.28.

Salicylsäure- Δ^2 -tetrahydro-phthaliden-ätherester
(Salicylsäure- α' , α'' -[α -oxo- β , β'' -(Δ^2 -tetrahydro-benzo)-tetrahydro-furanyl]-ätherester).

1 Mol. Δ^2 -Tetrahydro-phthalylchlorid werden mit 2 Mol. Na-Salicylat in absol. Äther bis zum Verschwinden des Säurechlorid-Geruches am Rückflußkühler erhitzt, filtriert, mit Benzol heiß nachgewaschen. Nach Entfernung des Wassers aufgeschweißt, bis zum Verschwinden der Salicylsäure-Reaktion behandelt. In stark verd. Sodalösung (ca. 3 %) gelöst, mit Salzsäure gefällt. Die abgesaugte Fällung war nicht umzukristallisieren. Ihre Lösung in Benzol wurde in Hexan eingetropft, wobei sich rein weiße Flocken des Ätheresters ausschieden. Schmp. (unter Zersetzung, unscharf) 105°.

0.2489 g Sbst.: 0.6039 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 66.16, H 4.45. Gef. C 66.19, H 5.24.

Salicylsäure-pyridinphthaliden-ätherester
(Salicylsäure- α' , α'' -[α -oxo- β , β'' -pyrido-dihydro-furanyl]-ätherester).

3 g Chinolinsäurechlorid mit 6 g Na-Salicylat in Benzol 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, filtriert, mit Benzol heiß nachgewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterläßt das Filtrat einen schmierigen Rückstand, der durch Behandlung mit Äther fest wird. Aus Eisessig umkristallisiert oder aus Chloroform mit Ligroin gefällt, wird der Ätherester rein erhalten, Schmp. 168°.

0.1280 g Sbst.: 0.2938 g CO_2 , 0.0310 g H_2O . — 0.1433 g Sbst.: 6.45 ccm N (22°, 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 62.43, H 2.6, N 5.2. Gef. C 62.62, H 2.71, N 5.14.

Salicylsäure-succiniden-ätherester
(Salicylsäure- α' , α'' -[α -oxo-tetrahydro-furanyl]-ätherester).

5 g Succinylchlorid und 12 g Na-Salicylat in absol. Äther 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Verschwinden des Säurechlorid-Geruches filtriert, Rückstand erst mit Äther, dann mit viel Wasser gewaschen. Das so gewonnene Rohprodukt darf keine Salicylsäure-Reaktion geben. Aus Eisessig öfter umkristallisiert, schmilzt der Ätherester bei 192° (bei schnellem

Erhitzen). 2 g desselben in 300 ccm Wasser aufgeschüttelt, verd. Natriumcarbonat-Lösung bis zur Lösung zugesetzt. Mit Eisessig zunächst vorsichtig neutralisiert, dann ein starker Überschuß zugegeben und vorsichtig umgekühlt. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystallnadeln vom Schmp. 176° (bei schnellem Erhitzen) aus. Mit Eisessig 10 Min. gekocht, nehmen sie wieder den Schmp. 192° an.

0.2379 g Sbst. (Schmp. 176°): 0.5227 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: in 22.81 g Eisessig: Depression 0.104°.

C₁₁H₈O₅. Ber. C 60.00, H 3.66, Mol.-Gew. 220. Gef. C 59.94, H 3.90, Mol.-Gew. 216.

0.2528 g Sbst. (Schmp. 192°): 0.5576 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1313 g Sbst. in 21.31 g Eisessig: Depression 0.110°.

C₁₁H₈O₅. Ber. C 60.00, H 3.66, Mol.-Gew. 220. Gef. C 60.17, H 4.03, Mol.-Gew. 218.

Salicylsäure-maleiniden-ätherester

(Salicylsäure- α' , α' -[α -oxo-dihydro-furanyl]-ätherester).

5 g Fumarsäurechlorid und 6.5 g Dinatriumsalicylat in 50 ccm absol. Äther 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Filtriert, Rückstand mit Äther, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Salicylsäure-Reaktion gewaschen. In verd. Natriumcarbonat-Lösung unter Schütteln kalt gelöst, filtriert, mit Essigsäure gefällt. Fein krystallischer Niederschlag des Ätheresters, Schmp. 201°, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Eisessig.

0.1064 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.0753 g Sbst. in 21.82 g Eisessig: Depression 0.065°.

C₁₁H₆O₅. Ber. C 60.55, H 2.77, Mol.-Gew. 218. Gef. C 60.36, H 3.00, Mol.-Gew. 207.

Salicylsäure-1,2-dibrom-maleiniden-ätherester

(Salicylsäure- α' , α' -[α -oxo- β , β' -dibrom-dihydro-furanyl]-ätherester).

(Bearbeitet von W. Dähnert.)

1 Mol. 1,2-Dibrom-maleinsäurechlorid gelangten mit 2 Mol. Na-Salicylat in absol. Äther am Rückflußkühler 24 Stdn. zur Umsetzung. Filtriert, Rückstand mit Äther, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Salicylsäure-Reaktion gewaschen. Löst sich nicht in kalter Natriumcarbonat-Lösung. Aus Eisessig krystallisiert der Ätherester in Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1051 g Sbst.: 0.1055 g Ag Br.

C₁₁H₄O₅Br₂. Ber. Br 42.52. Gef. Br 42.72.

433. H. P. Kaufmann und J. Liepe: Additionsreaktionen des Rhodans (II.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Die große Ähnlichkeit des von E. Söderbäck¹⁾ zuerst in freiem Zustand dargestellten Rhodans mit den Halogenen veranlaßte den einen von uns, eine Rhodan-Titration der Enole zu versuchen. Die Hälftefestigkeit des Schwefels ließ eine sekundäre Reaktion analog der bei der Brom-Titration den Gleichgewichtszustand *keto-enol-tautomerer Gemische* oft erheblich störenden Halogenwasserstoff-Abspaltung fraglich erscheinen. Vorher mußte jedoch der Beweis erbracht werden, daß die Analogie des freien Rhodans mit den Halogenen sich auch auf Additionsreaktionen erstreckt.

¹⁾ A. 419, 217 [1918].