

schaften oder Apparate herzustellen, wird sich wohl kaum realisieren lassen, nicht so sehr wegen des Preises der einen Komponente, als wegen des hohen Schmelzpunktes und der Sprödigkeit der Verbindung.

Endlich sei erwähnt, daß das Chromborid schwach ferromagnetische Eigenschaften besitzt; es wird zwar von einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten nicht in merklicher Weise angezogen, wohl aber von einem kräftigen Elektromagneten. Das Chrom vermag also wie Mangan ferromagnetische Verbindungen zu geben, eine Beobachtung, die nicht vereinzelt dasteht; denn in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie<sup>1)</sup> findet sich die von Wöhler und Geuther<sup>2)</sup> stammende Angabe, daß das aus Chromylchloriddampf bei 300° entstehende Chromoxyd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetisch ist. Dieser interessante Versuch wurde wiederholt: das durch Zersetzung von Chromylchlorid erhaltliche schwarzgrüne Chromoxyd ist etwa so magnetisch, wie das von dem einen von uns dargestellte Manganphosphid. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß das bei der Einwirkung von feuerflüssigem Chrom auf Kohle entstehende Carbíd, welches feine Nadeln bildet, ebenfalls deutlich magnetisch ist.

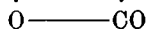
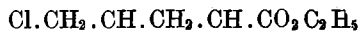
Die weitere Untersuchung des Chromborides behalten wir uns vor.

#### 45. Hermann Leuchs und Oskar Splettstößer: Über das δ-Chlor-γ-valerolacton und einige verwandte Körper.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1907.)

Während beim Erwärmen des Chlorvalerolactoncarbonsäureesters<sup>3)</sup>,



mit Alkali das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, bleibt es bei 0° zum größten Teil intakt, und es wird im wesentlichen die Carbäthoxylgruppe verseift. Diese Verseifung läßt sich jedoch viel besser durch Kochen mit Salzsäure bewirken, das auf die chlorhaltige Gruppe fast gar nicht einwirkt. Wir haben so zuerst die nicht rein zu erhaltende δ-Chlor-γ-valerolactoncarbonsäure dargestellt und daraus

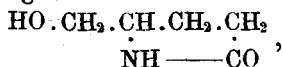
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. H. Erdmann, Anorganische Chemie, Braunschweig, S. 641.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 111, 117 [1859] und 118, 62 [1861].

<sup>3)</sup> W. Traube und E. Lehmann, diese Berichte 32, 720 [1899]; 34, 1971 [1901].

durch Kohlensäureabspaltung bei erhöhter Temperatur das  $\beta$ -Chlorvalerolacton gewonnen; als ein Oel, das in seinen Eigenschaften dem  $\gamma$ -Valerolacton ähnlich ist.

Bei der Behandlung mit Ammoniak lieferte es ein neutrales kristallisiertes Produkt, das die Zusammensetzung eines Oxypiperidons oder Anhydrids der Aminoxyvaleriansäure hatte und identisch war mit einer Substanz, die O. Emmerling<sup>1)</sup> aus Dibrompropylessigsäure,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit Ammoniak gewonnen und der er die gleiche Formel zugeschrieben hatte. Durch diese neue Synthese wird die auch noch mögliche Formel eines Oxymethylpyrrolidons,

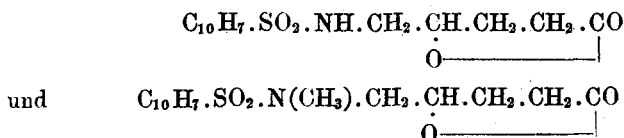


jedenfalls ausgeschlossen.

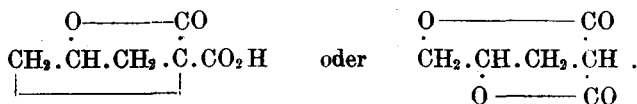
In ähnlicher Weise wie Ammoniak wirkt Methylamin auf das Chlorlacton, es entsteht *N*-Methylloxypiperidon.

Zur Charakterisierung beider Piperidone eignen sich die  $\beta$ -Naphthalinsulfoverbindungen. Da für ihre Bildung vorheriges Kochen der Piperidone mit Alkali vorteilhaft war, nehmen wir an, daß zuerst eine Aufspaltung zu  $\delta$ -Amino- $\gamma$ -oxyvaleriansäure stattfindet, die Aminogruppe mit dem Säurechlorid reagiert und beim Ansäuern wieder Anhydrierung erfolgt.

Diese kann bei der Methylverbindung nur in Lactonbildung bestehen, und aus Analogie nehmen wir das gleiche bei der methylfreien Verbindung an. Die Formeln für die Derivate sind demnach:



Bei der Verseifung des Chlorvalerolactoncarbonsäureesters mit Salzsäure wurde das Auftreten eines Nebenproduktes beobachtet. Es schied sich beim Aufnehmen der Chlorvalerolactoncarbonsäure in Äther in geringen Mengen kristallisiert ab. Aus der Analyse ergab sich die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ , und dem Körper konnte demnach eine der folgenden Konstitutionsformeln zukommen:

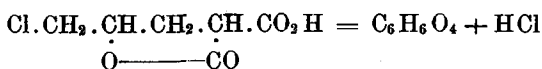


Die letztere, die eines zweifachen Lactons, ist die zutreffende, denn die Substanz gab mit alkoholischem Ammoniak ein Diamid,

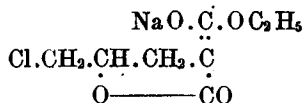
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2682 [1899].

mit Phenylhydrazin ein Dihydrazid; sie wurde durch alkoholische Salzsäure nicht in einen Ester übergeführt, und sie löste sich nicht in Alkalicarbonat, wohl aber in Ätzalkalien.

Die Ausbeute an Dilacton war sehr gering, etwa 1 pCt. der Theorie; sie wurde durch längeres Kochen mit Salzsäure auf 4 pCt. erhöht. Das Dilacton scheint dabei nach folgender Gleichung zu entstehen:

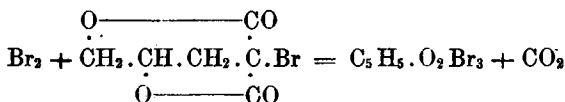


Auf einem anderen Wege ist es indessen gelungen, bis zu 14 pCt. des Körpers zu gewinnen. Man erhitzt das Natriumsalz des Chlorvalerolactoncarbonsäureesters bis zur Abscheidung des Chlors als Chlor-natrium und kocht dann mit Salzsäure. Die Umsetzung verläuft hier, wie wenn das Salz die folgende Konstitution besäße:



Durch die Säurebehandlung müßte dann Verseifung und Ketonisierung erfolgen.

Endlich haben wir noch die Einwirkung des Broms auf das Dilacton untersucht. Das Vorhandensein einer Methingruppe in Nachbarschaft zu 2 Carbonylgruppen ließ sich durch die Bildung des entsprechenden Bromsubstitutionsproduktes nachweisen, die leicht in bromwasserstoffsaurer Lösung vor sich ging. Bei Ueberschuß von Brom und erhöhter Temperatur wandelte sich das Monobromdilacton weiter um. Durch das Halogen wurde Kohlensäure abgespalten, und es entstand jedenfalls nach folgender Gleichung:



das  $\delta$ -Mono- $\alpha$ -dibrom- $\gamma$ -valerolacton.

$\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton,  $\text{Cl} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{O}$ .

Die Verseifung des  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactoncarbonsäureesters<sup>1)</sup> wurde derart ausgeführt, daß 100 g des Esters in 500 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) gelöst wurden und diese Mischung eine Stunde lang im Sieden erhalten wurde. Unter stark vermindertem Druck ließ man dann die Salzsäure wegkochen, und es hinterblieb ein

<sup>1)</sup> W. Traube und E. Lehmann, diese Berichte 34, 1971 [1901].

in den meisten Solvenzien leicht löslicher, sirupöser Rückstand, der wohl als die dem Ester zugehörige Säure anzusehen ist. Da sie nicht krystallisieren wollte, wurde sie zur weiteren Verarbeitung in Äther aufgenommen. Dabei blieb eine geringe Menge (etwa 0.3 g) einer festen Substanz zurück, von der unten noch die Rede sein wird. Die filtrierte ätherische Lösung wurde gut mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde die Substanz zur Abspaltung der Kohlensäure unter stark vermindertem Druck im Ölbad erhitzt. Sobald die Temperatur auf etwa 140° gestiegen war, trat Gasentwicklung und Fallen des Quecksilbers im Manometer ein; bis diese beendet war, wurde nicht höher erhitzt. Dann steigerte man die Temperatur, und unter 12 mm Druck ging das Lacton je nach der Schnelligkeit der Destillation fast völlig bei 132—135° über. Aus 100 g Lacton-carbonsäureesters wurden so erhalten 58 g Chlorvalerolacton oder 90 pCt. der Theorie.

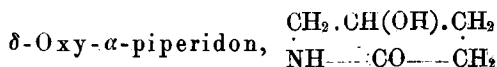
Für die Analyse wurde das Produkt noch einmal destilliert.

0.1815 g Sbst.: 0.2956 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.1418 g Sbst.: 0.1497 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 44.61, H 5.21, Cl 26.36.  
Gef. » 44.42, » 5.38, » 26.16.

Das Lacton ist eine farb- und fast geruchlose, ölige Flüssigkeit; es hat das spez. Gewicht 1.625 bei 18°; es mischt sich leicht mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer mit Petroläther, mäßig schwer mit Wasser. Es ist selbst beim Erwärmen schwer löslich in Natriumcarbonatlösung und fällt beim Abkühlen ölförmig wieder aus. Hingegen wird es von Alkali und Ammoniak unter Bildung von Salzen der Oxysäure leicht aufgenommen.

Eine Vereinfachung in der Darstellung des Lactons, zudem eine Verbesserung der Gesamtausbeute ergibt sich, wenn man den Lacton-carbonsäureester nicht erst isoliert, sondern gleich das Reaktionsgemisch aus Natriummalonester und Epichlorhydrin nach Entfernung des Natriums und Alkohols in der eben beschriebenen Weise behandelt.



In Ammoniak löste sich das Lacton in der Kälte unter Bildung eines Salzes der Chloroxyvaleriansäure; erst als die Mischung (1 g Lacton in 5 ccm 25-prozentigem Ammoniak) eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzt war, war das Chlor abgespalten. Das Reaktionsprodukt wurde durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol von Ammoniak befreit, dann wurde in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und von ungelöstem Chlorammonium abfiltriert. Die Reste dieses

Silzes wurden aus dem Filtrat nach Wasserzusatz durch Schütteln mit Silbercarbonat entfernt. Beim Eindampfen und Trocknen im Exsiccator blieb ein farbloser Sirup, der nach einiger Zeit erstarrte. Die noch anhaftende Mutterlauge wurde beim Abpressen auf porösem Ton davon aufgesaugt. Die Krystalle, die in einer Ausbeute von 55 pCt. der Theorie erhalten werden, wurden für die Analyse aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Essigester umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1592 g Subst.: 0.3038 g CO<sub>2</sub>, 0.1128 g H<sub>2</sub>O. — 0.1149 g Subst.: 12.4 cem N (22°, 760 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 52.17, H 7.83, N 12.15.  
Gef. » 52.05, » 7.87, » 12.20.

Das Piperidon schmilzt bei 143—144° (korr. 145—146°), zeigt neutrale Reaktion und hat schwach süßen Geschmack; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Essigester und Chloroform schwer, nicht in Äther, Benzol, Petroläther. Es destilliert im Vakuum unzer setzt. Diese Eigenschaften stimmen mit den Angaben O. Emmertlings, der die Substanz durch Krystallisation aus der zu konzentrierenden alkoholischen Lösung gereinigt hatte, überein, so daß die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte sicher erscheint. Kochte man das Piperidon mit Kupferoxyd oder mit Salzsäure, so erhielt man hygroskopische Salze, von denen bloß das Hydrochlorat krystallisierte. Doch konnte es gleichwohl nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten werden. Bessere Ergebnisse in der Darstellung eines wohldefinierten Derivates gab die Einwirkung von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid.

$\delta$ -( $\beta$ )-Naphthalinsulfamino- $\gamma$ -valerolacton,  
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C( )O.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute war es erforderlich, das Oxypiperidon zuerst mit Alkali zu kochen. Durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Substanz mit 17.5 cem *n*-Natronlauge (2 Mol.-Gew.) am Rückflußkühler wurde die Aufspaltung zur Oxyaminosäure ausgeführt, dann die Lösung mit 2 Mol.-Gew.  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in Äther geschüttelt und in Zwischenräumen von einer Stunde noch zweimal 1 Mol.-Gew. *n*-Natronlauge zugefügt. Während der Reaktion schied sich das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure aus. Nach Entfernung der ätherischen Schicht wurde es abfiltriert und das alkalische Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Die neue Verbindung schied sich zuerst als Öl aus, erstarrte aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Ausbeute war sehr gut. Für die

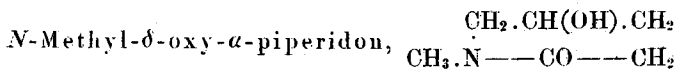
Analyse wurde das Sulfoderivat in einer Mischung gleicher Teile Wasser und Alkohol gelöst, durch viel Wasser wieder ausgefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.3392 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1895 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 59.02, H 4.92, N 4.60.

Gef. » 59.04, » 5.05, » 4.54.

Der Schmelzpunkt des Präparats liegt bei 141—142° (korr. 143—144°); es krystallisiert in kleinen, vierseitigen Tafeln und ist in Chloroform, Essigester, Aceton sehr leicht, in Alkohol, Benzol sehr schwer, in Äther, Petroläther fast nicht löslich. Es wird von Natriumcarbonatlösung nicht aufgenommen, leicht dagegen von Ätzalkalien.



10 g  $\delta$ -Chlorvalerolacton wurden mit 30 ccm wäßrigem, 33-proz. Methylamin 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Dann wurde das überschüssige Amin durch Verdampfen auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz der berechneten Menge Natriumalkoholat das Chlor als Chlornatrium gefällt. Nach dem Konzentrieren der abfiltrierten Lösung blieb das unreine Methyl-oxypiperidon als dickflüssige Masse zurück.

Bei der Destillation unter 13 mm Druck ging die Hauptmenge davon, etwa 6 g, konstant und anscheinend ohne Zersetzung bei 193°—195° über, während der Rest im Kolben blieb. Das so gewonnene, farblose, dicke Öl hatte den Geruch eines Aminosäureesters oder Aminolactons und reagierte stark alkalisch. Doch betrug die Basizität höchstens  $\frac{1}{10}$  der Theorie, auch verschwand sie beim Erwärmen der wäßrigen Lösung, um bei erneuter Destillation wieder aufzutreten. Irgend welche Schlüsse lassen sich aus dieser Erscheinung nicht ziehen, da die Substanz auch durch wiederholte Destillation nicht rein zu erhalten war.

0.1650 g Sbst.: 0.3371 g CO<sub>2</sub>, 0.1216 g H<sub>2</sub>O. — 0.2007 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1686 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 784 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 55.82, H 8.5, N 10.85.

Gef. » 55.72, » 8.2, » 9.57, 9.6.

Zur Charakterisierung der Verbindung wurde das Rohprodukt von einer zweiten Darstellung in der gleichen Weise wie die methyloffre Substanz nach vorhergegangenem Kochen mit Natronlauge mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid zur Reaktion gebracht. Beim Übersättigen mit Salzsäure erfolgte die Abscheidung eines bald krystallinisch erstarrenden Öls. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie, berechnet auf Chlorvalerolacton. Für die Analyse wurde die Substanz

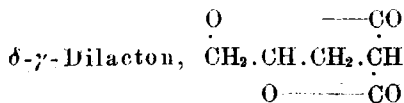
in der gleichen Weise ungelöst, wie das zuvor beschriebene Sulfo-derivat, von dem sie sich in ihren Löslichkeiten nicht unterscheidet.

0.1162 g Sbst.: 0.2539 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.1220 g Sbst.: 4.7 cem N (19°, 764 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 60.19, H 5.33, N 4.38.

Gef. » 60.02, » 5.41, » 4.44.

Das Präparat schmilzt bei 82—83°; es krystallisiert in mikroskopisch kleinen, sechsseitigen Tafeln.



( $\beta$ ,  $\gamma$ -Dioxypropyl-malonsäure-Dilacton).

Oben wurde angegeben, daß bei der Verseifung des Chlorvalerolactoncarbonesters in geringer Menge ein festes Nebenprodukt isoliert wurde. Eine Ausbeute von 4 pCt. (der Theorie) daran erhielt man, wenn man das Kochen des Esters mit Salzsäure (100 g und 500 cem konzentrierte Säure) länger, 3 Stunden, fortsetzte.

Der nach dem Eindampfen bleibende sirupöse Rückstand wurde mit 1 L Äther versetzt, wodurch er bis auf eine geringe Trübung in Lösung ging. Nach mehreren Stunden schieden sich an den Gefäßwandungen kleine glänzende Krystalle aus, deren Menge nach einem Tag etwa 2.6 g betrug. Für die Analyse wurde die Substanz einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.1854 g Sbst.: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 50.70, H 4.25.

Gef. » 50.72, » 4.52.

Das Dilacton bildet schön ausgebildete, farblose, prismatische Säulen vom Schmp. 176—177° (korr. 179—180°); es löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem ziemlich leicht, in Alkohol, Äther, Essigester schwer, kaum in Petroläther, Benzol, Chloroform, leicht in Aceton; ebenfalls leicht wird es von Ätzalkalien aufgenommen, nicht aber von Alkalicarbonat. Aus heißer alkoholischer Salzsäure fiel es unverändert wieder aus, so daß eine Veresterung auf diesem Wege nicht zu erzielen war.

Eine Verbesserung der Darstellungsweise des Dilactons, die sich in der Erhöhung der Ausbeute auf etwa 14 pCt. der Theorie ausdrückt, wurde durch das folgende Verfahren erreicht.

10 g Chlorvalerolactoncarbonensäureester wurden durch Zufügung von 30 cem Natriumalkoholatlösung, welche 1 Atomgew. Natrium (1.2 g) enthielt, in das Natriumsalz des Esters verwandelt; das Gemisch wurde dann im Rohr 4 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Dabei verwandelte sich der Niederschlag des voluminösen Salzes in einen geringen Bodensatz von Chlornatrium. Die davon ab-

filtrierte, schwach gefärbte Lösung wurde durch Abdampfen vom Alkohol befreit und der dickflüssige Rückstand 1½ Stunden lang mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht. Nun wurde auch die Salzsäure abdestilliert und der gelbbraune, sirupöse Rückstand mit 10 ccm absolutem Alkohol verrieben. Es trat teilweise Lösung und Ausscheidung von Krystallen ein, deren Menge nach dem Umlösen aus Wasser ¾ g betrug und die das gesuchte Dilacton waren. Bei wiederholter Behandlung der Mutterlange mit Salzsäure werden noch einige Dezigramme gewonnen, so daß die Ausbeute auf 14 pCt. der Theorie stieg.

#### β,γ-Dioxypropyl-malonsäure-diamid.

0.4 g Dilacton wurden in 15 ccm Methylalkohol, der bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak gesättigt war, gelöst und 20 Minuten auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war der größte Teil des Amids krystallisiert und so gut wie rein ausgeschieden, es wurde aber für die Analyse noch aus etwa 200 Teilen Methylalkohol ungelöst. Es schied sich daraus in Form kleiner, sehr schmaler Prismen ab, die bei 166—167° (korr. 168—169°) schmolzen. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol schwer, in den meisten anderen Solvenzien nicht löslich.

0.1405 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — 0.1283 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.91.  
Gef. » 40.86, » 7.12, » 15.70.

Dieses Amid sollte identisch sein mit der aus dem δ-Oxy-γ-valerolactoncarbonester erhaltenen Verbindung. W. Traube und E. Lehmann<sup>1)</sup> geben den Schmp. zu 140.5° an. Wir fanden, daß ein Präparat, das in gleicher Weise gewonnen war, bei 160.—162° schmolz. Der geringe Unterschied gegen den Schmelzpunkt des Diamids aus dem Dilacton legte den Schluß nahe, daß eine schwer zu entfernende Verunreinigung die Erniedrigung des Schmelzpunktes verursachte. Bei Vergleich der entsprechenden Phenylhydrazide zeigte sich in der Tat, daß beide Verbindungen identisch waren.

#### β,γ-Dioxypropyl-malonsäure-bis-phenylhydrazid.

0.3 g gepulvertes Dilacton wurden mit der 6-fachen Menge Phenylhydrazin gut vermischt und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach ½ Stunde hatte sich das Lacton gelöst, und nach einiger Zeit begann der neue Körper sich auszuschcheiden. Nach 1½ Stunden war die ganze Masse erstarrt. Sie wurde zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Äther und Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute war quantitativ. Das Phenylhydrazid krystallisiert

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1979 [1901].



aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser in langen, wie Seide glänzenden, farblosen Nadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer bis unlöslich sind. Es schmilzt gegen  $210^{\circ}$  (korr.  $214^{\circ}$ ) unter Zersetzung.

0.1250 g Sbst.: 0.2761 g  $\text{CO}_2$ , 0.0697 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1560 g Sbst.: 21 cem N ( $19^{\circ}$ , 753 mm).

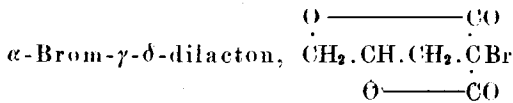
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 60.30, H 6.18, N 15.64.

Gef. » 60.24, » 6.25, » 15.42.

Dieselben Eigenschaften hatte das aus dem  $\delta$ -Oxy- $\gamma$ -valerolacton-carbonester in gleicher Weise erhaltene Phenylhydrazid.

0.1083 g Sbst.: 0.2404 g  $\text{CO}_2$ , 0.0618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 60.54, H 6.39.



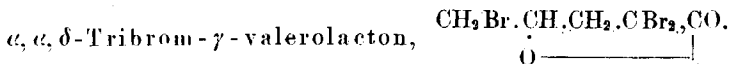
0.5 g Dilacton werden in 2 cem Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.49) gelöst, 2.2 Atomgew. Brom (0.68 g) zugefügt und im Rohr etwa eine Stunde lang auf  $70^{\circ}$  erwärmt. In dem Maße, wie das Brom in Reaktion tritt, färbt sich die Flüssigkeit heller, und allmählich scheiden sich Krystalle des Bromierungsproduktes aus. Diese werden schließlich durch Abpressen auf Ton von Säure befreit und aus der 10-fachen Menge heißem absolutem Alkohol ungelöst. Beim Erkalten fällt das Bromdilacton in Form dünner sechseckiger Blättchen aus. Es ist in Aceton, Essigester leicht, in Chloroform und Wasser schwer löslich, in Äther, Benzol, Petroläther unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $183\text{—}184^{\circ}$  (korr.  $186\text{—}187^{\circ}$ ).

0.1501 g Sbst.: 0.1774 g  $\text{CO}_2$ , 0.0312 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1960 g Sbst.: 0.1677 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 32.43, H 2.25, Br 36.19.

Gef. » 32.42, » 2.33, » 36.41.

Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug bei unserem Versuch etwa 60 pCt. der Theorie.



0.5 g Dilacton wurden in 3 cem Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.49) gelöst, mit 4.4 Atomgew. Brom (1.4 g) versetzt und im Einschlußrohr 4—5 Stunden auf  $80\text{—}85^{\circ}$  erhitzt. Während das Brom immer mehr verschwand, begann die Flüssigkeit, sich unter Gasentwicklung zu trüben, und es schied sich am Boden des Gefäßes ein gelbes Öl ab.

Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, goß man die ganze Masse in Wasser, wobei die noch gelöste Substanz in Öltröpfchen

ausfiel. Das Öl erstarrte bald zu einer Masse weißer Krystalle, die auf Ton abgepreßt, dann in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wurden. Die Ausbeute war 0.4 g.

0.1072 g Sbst.: 0.0706 g CO<sub>2</sub>, 0.0143 g H<sub>2</sub>O. — 0.0993 g Sbst.: 0.1669 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 17.81, H 1.48, Br 71.21.  
Gef. » 17.96, » 1.49, » 71.52.

Das Lacton hat den Schmp. 84—85°; es krystallisiert in sternförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser fast nicht, in organischen Solvenzien dagegen leicht löslich sind.

#### 46. O. Kühling: Ueber die aus Erdalkalicarbonaten, Kohle und Stickstoff entstehenden Produkte.

(Eingegangen am 11. Januar 1907.)

Die auf Ideen von Thomson, Fownes und Young, sowie Bunsen und Playfair beruhenden Verfahren, elementaren Stickstoff durch Vermittlung von Kohle und stark basischen Metalloxyden oder -carbonaten in Stickstoffverbindungen zu verwandeln, haben trotz zahlreicher Verbesserungsvorschläge nennenswerte technische Erfolge nicht erzielt, auch dann nicht, als Margueritte und Sourdeval im Jahre 1862 auf die bedeutenden Vorteile hinwiesen, welche erzielt werden, wenn man an Stelle der bis dahin fast ausschließlich verwendeten Pottasche mit Bariumcarbonat arbeitet. Erst als A. Frank und N. Caro<sup>1)</sup> an Stelle des Alkali- bzw. Erdalkali-Kohle-Gemisches die Carbide der Metalle unter bestimmten Bedingungen (Anwendung von feuchtem Gas, Zusatz von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten und in der Hitze dissoziierenden Salzen) in elementarem Stickstoff erhitzen, gelang es, die Reaktionstemperatur so weit herabzudrücken, daß der Verbrauch an apparativem Material genügend verringert wurde, um die entstehenden Produkte zu Preisen herzustellen, durch welche sie in Wettbewerb mit den auf anderen Wegen gewonnenen treten konnten. Das Frank-Carosche Verfahren wurde weiterhin verbessert durch die Polzeniuszsche Entdeckung<sup>2)</sup>, daß durch Vermischen der Carbide mit einem Bruchteil ihres Gewichts an Metallchloriden die Reaktionstemperatur noch eine weitere, sehr erhebliche Herabsetzung erfährt. Nach Carlson<sup>3)</sup> erzielt man eine noch stärkere Verminderung der

1) D. R. P. No. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087, 116088.

2) D. R. P. No. 163320

3) Chemiker-Zeitung 1906, 1261.