

beim wiederholten Umkrystallisieren sich aus diesem Körper Cholesterin zurückbildet. Zur Aufklärung werde ich die nötigen Untersuchungen anstellen und hoffe, baldigst noch darauf zurückkommen zu können.

Bemerken muß ich noch, daß bei den oben beschriebenen Reaktionen neben unangegriffen gebliebenem Cholesterin sich in geringer Menge noch ein nicht krystallisierbares öliges Fluidum gebildet hatte.

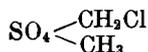
Bei der Anstellung obiger Versuche bin ich von Hrn. Dr. Baco-  
vescu unterstützt worden, wofür ich ihm an dieser Stelle besten  
Dank sage.

### 266. J. Houben und Hans R. Arnold: Über Chlormethylsulfat. — II. Einwirkung auf Aminogruppen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. April 1908.)

Kürzlich teilten wir mit<sup>1)</sup>, daß Schwefeltrioxyd sich mit Mono-  
chlormethyläther zu einem sehr reaktiven Produkt, dem Chlormethyl-  
sulfat der Formel

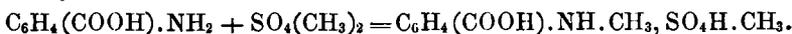


vereinigen läßt. Diese, einen Ester des Chlormethylalkohols vor-  
stellende Verbindung sollte als Ersatz des bekanntlich unbeständigen,  
gechlorten Carbinols zur Einführung von Chlormethylgruppen in or-  
ganische Verbindungen dienen, ähnlich wie mittels des Methylsulfats  
in letzter Zeit eine Anzahl von Methylierungen ausgeführt worden  
sind. Da die Verwendbarkeit des Methylsulfats eine recht mannig-  
faltige ist, versprochen wir uns auch vom Chlormethylsulfat Erfolge,  
besonders im Falle, daß es gelänge, das Chloratom durch andere  
Reste, z. B. Amin- oder Alkylamingruppen, zu ersetzen. Weiterhin  
beabsichtigten wir, auf analoge Weise Di- und Trichlormethylsulfat  
zu gewinnen und vermittelst derselben Di- und Trichlormethylreste  
mit organischen Radikalen in Verbindung zu bringen. Da mit Me-  
thylsulfat unter bestimmten Bedingungen auch Kernalkylierungen zu  
erzielen sind, hätte man auf diesem Wege, unter Benutzung der chlo-  
rierten Verbindungen Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren darzu-

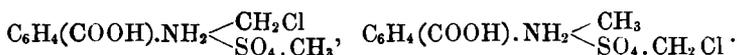
<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4306 [1907].

stellen hoffen können, indem man das Chlor der zunächst eingeführten Gruppen  $\text{.CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{.CHCl}_2$  und  $\text{.CCl}_3$  durch Hydroxyl ersetzte.

Zunächst haben wir die Einwirkung des Chlormethylsulfats auf Aminosäuren, und zwar die drei Aminobenzoesäuren, studiert. Methylsulfat wirkt auf diese Säuren methylierend ein, indem es sich an die Aminogruppe anlagert. So bilden sich methylschwefelsaure Salze von Methylaminosäuren:



Beim Chlormethylsulfat mußte man mit zwei Möglichkeiten rechnen: Einmal konnte das methylschwefelsaure Salz einer Chlormethylaminosäure, dann das chlormethylschwefelsaure Salz einer Methylaminosäure entstehen:



Wie wir früher bereits mitteilten, wirkt Wasser auf Chlormethylsulfat derart ein, daß Methylschwefelsäure, nicht aber Chlormethylschwefelsäure entsteht. Die Chlormethylgruppe ist also augenscheinlich reaktiver als die Methylgruppe, indem sie sich außerordentlich leicht als Formaldehyd und Chlorwasserstoff abspaltet. Demgemäß war auch bei der Einwirkung von Chlormethylsulfat auf Aminogruppen damit zu rechnen, daß die Chlormethylgruppe abgespalten und in den Aminrest eingeführt würde, und der Versuch hat in der Tat dahin entschieden. So bildet sich z. B. aus Anthranilsäure und Chlormethylsulfat, wenn man die beiden Reagenzien in ätherischer Lösung auf einander wirken läßt, ein weißer Niederschlag, der vermutlich das Salz einer Chlormethyl-anthranilsäure enthält. Erwärmt man, so beginnt unter Gelbfärbung Chlorwasserstoff in bedeutender Menge zu entweichen, und man erhält das Salz der Methylenanthranilsäure. Sofort entsteht dies, wenn man in warmer Eisessiglösung die Umsetzung sich vollziehen läßt.

Mehner<sup>1)</sup> hat bereits beim Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäure die Existenz der Methylenanthranilsäure äußerst wahrscheinlich gemacht. Der Autor erhielt sie indessen als eine zähe, gelbe Masse, die nicht analysiert worden ist und zu weiterer Untersuchung nicht einlud. Ferner spielte diese Säure schon eine Rolle in der Technik bei der Darstellung der  $\omega$ -Cyanmethylanthranilsäure<sup>2)</sup>, die aus Anthranilsäure, Formaldehydlösung und Blausäure

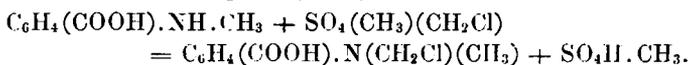
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 243; vergl. auch Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 387.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 117924 der Farbenfabrik A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Rh.

nach verschiedenen Patenten gewonnen wurde. Bei diesem Verfahren glaubte man, die Methylenanthranilsäure als Zwischenprodukt annehmen zu sollen. Sie wurde aber auch hier nicht isoliert, einmal weil sie nur in harzigen Klumpen gewonnen werden konnte, dann aber auch, weil es sich zur Anlagerung der Blausäure nicht empfahl, die Säure rein darzustellen, vielmehr vorteilhaft erschien, sie direkt in statu nascendi in die Cyanmethylantranilsäure zu verwandeln. Unsere Versuche haben Aufklärung darüber gebracht, weshalb bei der Darstellung der  $\omega$ -Cyansäure eine Isolierung der Methylenanthranilsäure so nachteilig ist. Denn obschon es nach unserem Verfahren gelang, die Methylenanthranilsäure als analysenreines, schönes, goldgelbes Pulver darzustellen, konnten wir nur ganz geringe Mengen der  $\omega$ -Cyansäure aus ihr gewinnen. Dies liegt daran, daß sich die Säure im freien Zustande sehr schnell polymerisiert und dadurch offenbar der die Anlagerung ermöglichenden doppelten Bindung in der stickstoffhaltigen Seitenkette verlustig geht. Daß nicht etwa in der physikalischen Beschaffenheit der Methylenanthranilsäure der Grund für das Nichtentstehen der  $\omega$ -Cyansäure zu suchen war, ergibt sich daraus, daß um so weniger  $\omega$ -Cyansäure entstand, je längere Zeit seit Isolierung der Methylenanthranilsäure verstrichen war. Damit übereinstimmende Beobachtungen macht man, wenn man Anthranilsäuremethylester mit Chlormethylsulfat zur Reaktion bringt und den entstandenen polymeren Methylenanthranilsäureester mit Zink und Salzsäure zu reduzieren versucht. Es tritt dabei in der Hauptsache nur eine Verseifung ein, und man erhält als Hauptprodukt Methylenanthranilsäure in polymerisiertem Zustande. Soweit aber der Ester monomer ist, wird er reduziert und liefert Methylantranilsäure, die man demgemäß nur in kleiner Menge gewinnt.

Ähnliches, wie für die Anthranilsäure, gilt auch für die *m*- und *p*-Amidobenzoessäure. Die primär entstehenden Chlormethylaminosäuren spalten überaus leicht Chlorwasserstoff ab, um in die entsprechenden Methylenaminosäuren überzugehen, die sich dann polymerisieren.

Die Chlormethylamido-benzoessäuren können leicht Chlorwasserstoff abspalten, weil am Stickstoff noch ein Wasserstoffatom disponibel ist. Geht man hingegen von der Methylantranilsäure aus und bringt diese mit Chlormethylsulfat zur Reaktion, so sollte eine Chlor-dimethylantranilsäure entstehen, bei welcher eine intramolekulare Salzsäureabspaltung ausgeschlossen sein müßte:



Trotzdem erhält man auch hierbei ein Produkt, dessen große Schwerlöslichkeit und sonstige Eigenschaften durchaus an die poly-

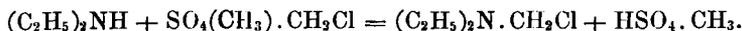
meren Methyleneamidobenzoessäuren erinnern. Da, wie leicht festgestellt werden konnte, die Reaktion unter Bildung von Chlorwasserstoff vor sich geht, so ist wohl die Annahme am wahrscheinlichsten, daß zunächst entstehende Chlordimethylantranilsäure mit Methylantranilsäure reagiert und Methylene-bis-methyldiantranilsäure der Formel



gebildet wird. Leider gelang es bis jetzt nicht, diese Verbindung als solche zu charakterisieren, da sie und ihre Derivate sich nicht analysenrein herstellen ließen. Indessen spricht für die obige Auffassung die Tatsache, daß das Chlormethylsulfat in ganz ähnlicher Weise auf Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe einwirkt, wo die entstehenden Produkte weit leichter festzustellen und zu isolieren sind.

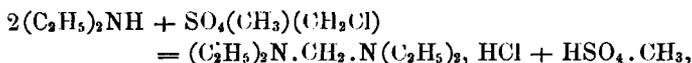
Diese Umsetzungen haben wir im letzten Teil unserer Arbeit studiert, zunächst beim Ammoniak. Ammoniak wirkt auf das Chlormethylsulfat so ein, daß nicht nur die Chlormethyl-, sondern auch die Methylgruppe abgespalten wird. Es entsteht das salzsaure Salz des Methylamins neben Hexamethylentetramin und Ammoniumsulfat. Diese Aufspaltung ist insofern von Bedeutung, als dadurch zugleich die Konstitution des Chlormethylsulfats klargestellt wird.

Ganz anders als beim Ammoniak ist der Reaktionsverlauf bei den Aminen. Nach den bei den Aminobenzoessäuren gemachten Erfahrungen wurde zunächst ein sekundäres Amin, das Diäthylamin, untersucht, da hier eine intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung nicht möglich war. Demnach sollte die Einwirkung des Chlormethylsulfats vor sich gehen gemäß der Gleichung:



In der Tat glückte es hier, nachzuweisen, daß Chlormethyldiäthylamin entsteht. Doch müssen besondere Bedingungen innegehalten werden. Denn diese Verbindung ist außerordentlich zersetzlich und konnte nur als Chloroplatinat isoliert werden.

Leichter und in größerer Menge bildet sich das Tetraäthylmethylendiamin,



das schon von Ehrenberg<sup>1)</sup> dargestellt worden ist, und diese letzte Reaktion ist die eigentlich typische für die Einwirkung des Chlormethylsulfats auf Amine. So bildet sich mit Anilin Diphenylmethylene-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 119; vergl. Henry, Bull. soc. chim. [3] 13, 158; diese Berichte **26**, 934 [1893].

diamin, das schon von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> untersucht wurde, mit Diphenylamin das noch unbekannte Tetraphenylmethyldiamin, mit Äthylanilin das Diäthylidiphenylmethyldiamin, das so ebenfalls zuerst dargestellt wurde. Auf dieselbe Weise entstehen aus *m*- und *p*-Bromanilin neue Dibromdiphenylmethyldiamine, aus Nitrotoluidin ( $\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:2:4$ ) das Methylen-*bis*-nitrotoluidin und zwar in guten Ausbeuten.

Man hat es also hier mit einer neuen Methode zur Synthese von Diaminen zu tun. Ähnliches erreicht man allerdings in vielen Fällen mit einer wäßrigen Formaldehydlösung. In manchen Fällen versagt aber die letztere völlig infolge ihres Wassergehalts, wie bei der Darstellung von Diäthylformal, oder sie eignet sich schlecht, wie bei der Methylenierung der Citronensäure<sup>2)</sup>. Zum Teil sind es ja solche Gründe, die dem Methylen und dem Trioxymethylen ihre Wichtigkeit verschafft haben. Die Reaktivität und der hohe Siedepunkt des Chlormethylsulfats scheinen es für alle derartigen Reaktionen geeignet zu machen, wobei der Umstand, daß viele Reaktionsprodukte direkt als Salze herausfallen, noch besonders vorteilhaft werden kann. Ob sich in der Tat solche Verbindungen, wie Methylenacetat, Methylenmalonester, Brenzcatechinmethylenäther usw., mit Hilfe des Chlormethylsulfats darstellen lassen, soll noch versucht werden. Außerdem aber hoffen wir, wie bereits erwähnt, den Ester mit Vorteil benutzen zu können, wenn es sich darum handelt, das Chloratom der zunächst eingeführten Chlormethylgruppe durch ein anderes Radikal zu ersetzen.

### Experimentelles.

Einwirkung von Chlormethylsulfat auf Aminobenzoesäuren.

Methylen-anthranilsäure,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\cdot\text{N}:\text{CH}_2]_n$ .

5 g reine Anthranilsäure werden in 30 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen in einem 200 ccm fassenden Rundkolben gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 6 g Chlormethylsulfat versetzt. Hierbei tritt Erwärmung ein, die sich bis zum Sieden der Lösung steigern kann. Nun wird am Rückflußkühler während 20 Minuten mittels eines Ölbadens zum Sieden erwärmt. Es entsteht bald ein gelber Niederschlag. Beim Erkalten bilden sich zwei Schichten, eine obere klare, hellgelbe und eine untere dunkelrote, durchsichtige und harz-

<sup>1)</sup> J. Lermontoff, diese Berichte **7**, 1255 [1874]; Pratesi, Gazz. chim. **14**, 351; diese Berichte **18**, Ref. 71 [1885]; Eberhard und Welter, diese Berichte **27**, 1805 [1894]; A. Eibner, Ann. d. Chem. **302**, 355.

<sup>2)</sup> Vergl. Patentanmeldung G. 22587 IV/12., ausgl. 12. 9. 1907.

artige. Aus der oberen wird durch absoluten Äther ein flockiger, gelber Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und zusammen mit der unteren Schicht in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Etwa 10 Minuten langes Schütteln mit 150 ccm verdünnter Salzsäure erzeugt eine klare, orangerote Lösung, die filtriert und mit konzentrierter Natriumacetatlösung gefällt wird. Nach etwa halbstündigem Stehen des Gemisches in Eiswasser wird der schön gelbe Niederschlag abfiltriert und mit 50° warmem Wasser gründlich gewaschen, sodann im Exsiccator getrocknet, gepulvert und mit absolutem Äther — zur Entfernung etwa mit ausgefallener Anthranilsäure — ausgezogen. Man erhält die theoretisch mögliche Menge (5.4 g) an Methylenanthranilsäure, ein goldgelbes Pulver, das zur weiteren Reinigung behufs Analyse noch einmal in wenig kaltem Pyridin gelöst und durch absoluten Äther wieder gefällt wurde. Die gefällte Säure wird gründlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Sie gab bei den Analysen folgende Werte:

0.1046 g Sbst.: 0.2454 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1222 g Sbst.: 0.2870 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 750 mm).

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Ber. C 64.39, H 4.73, N 9.53.  
Gef. » 63.98, 64.05. » 4.41, 4.45, » 9.42.

Die Säure ist als hochmolekulare Verbindung sehr schwer verbrennlich und wurde deshalb ebenso wie die entsprechenden *m*- und *p*-Verbindungen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln analysiert, indem sie mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt und das Verbrennungsrohr wie für eine Stickstoffbestimmung hergerichtet wurde. Manchmal hält die Methylenanthranilsäure hartnäckig geringe Mengen anorganischer Salze zurück. Deshalb sind vor der Verbrennung Rückstandsbestimmungen unerlässlich.

Die Verbindung löst sich in Basen und Mineralsäuren, auch in Ameisen- oder Essigsäure, nur wenig in Holz- und Weingeist und in Amylalkohol, so gut wie nicht in Äther, Ligroin und Benzol. Bei 190° färbt sie sich dunkel; bei 210° geht sie in eine rotbraune, undurchsichtige Flüssigkeit über. Sie gibt ein hellgrünes, flockiges Kupfer-, ein weißgrünes, unbeständiges Ferro- und ein dunkelbraunes Ferrisalz, die in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Um womöglich von der Methylenanthranilsäure aus zur Chlor-methyl-anthranilsäure von der Formel  $C_8H_6 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  zu gelangen, haben wir 1 g der Methylensäure in absolutem Alkohol gelöst, was nur nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure gelang, sodann trocknen Chlorwasserstoff eingeleitet, den entstehenden gelben Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Produkt spaltete indessen von selbst wieder Salzsäure ab, und die Analyse erschien aussichtslos. Es weist einen einiger-

maßen stimmenden Chlorgehalt auf, wenn man es auf einem Uhrglase fein verteilt und trocknen Chlorwasserstoff darüberleitet, sodann eine Viertelstunde im Exsiccator beläßt und gleich analysiert. Ein so gewonnenes Präparat roch nicht im mindesten mehr nach Chlorwasserstoff und gab bei der Chlorbestimmung folgende Werte:

0.1231 g Sbst.: 0.0917 g AgCl.

$C_8H_8NO_2Cl$ . Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 18.43.

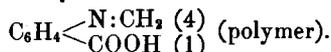
Eine am folgenden Tage ausgeführte Bestimmung gab indessen nur noch 13.46 % Cl, also bereits einen Verlust von ca. 5 %.

Ob hier wirklich Chlormethylantranilsäure oder das Chlorhydrat der polymeren Methylenantranilsäure vorlag, muß unentschieden gelassen werden.

Die

$\omega$ -Cyanmethyl-antranilsäure,  $C_6H_4(COOH).NH.CH_2.CN$ , läßt sich, wie im theoretischen Teil bereits erwähnt, aus der Methylenantranilsäure nur sehr schwer und in kleiner Menge erhalten. Man geht am besten von der frisch bereiteten Säure aus, löst in verdünnter Salzsäure und setzt Cyankaliumlösung zu, bis Kongopapier eben nicht mehr gebläut wird. Sodann schüttelt man mittels Schüttelmaschine das Gemisch 48 Stunden unter Zugabe von Glasperlen und etwas Alkohol. Die gewonnene Cyanmethylantranilsäure zeigte den Schmp.  $181^\circ$  und war identisch mit der aus Antranilsäure, Formaldehyd- und Cyankaliumlösung dargestellten, die denselben Schmelzpunkt besitzt.

*p*-Methylenamino-benzoesäure,



Sie wird analog der Methylenantranilsäure gewonnen, indem man 5 g *p*-Aminobenzoesäure in 30 ccm Eisessig löst, 6 g Chlormethylsulfat zusetzt und etwa 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erwärmt, dann erkalten läßt, absoluten Äther zugibt und den weißen, schon beim Sieden entstandenen Niederschlag abfiltriert. Man löst ihn in verdünnter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat. Die Reinigung des schmutzig rosenfarbigen Niederschlags erfolgt wie bei der *o*-Verbindung. Nur läßt er sich durch Äther kaum von etwa beigemengter *p*-Aminobenzoesäure befreien und muß zu diesem Zweck mit etwas Alkohol behandelt werden.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 64 %. Beim Erwärmen beginnt sich die Substanz bei  $220^\circ$  dunkel zu färben und bei etwa  $250^\circ$  völlig zu zersetzen. Die Säure ist polymer.

0.1160 g Sbst.: 0.2726 g  $CO_2$ , 0.0494 g  $H_2O$ . — 0.1394 g Sbst.: 11.5 ccm N ( $19^\circ$ , 767 mm).

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Ber. C 64.39, H 4.73, N 9.42.  
Gef. » 64.09, » 4.77, » 9.53.

Ähnlich wie die Methylenanthranilsäure absorbiert die Verbindung trocknen Chlorwasserstoff und geht in eine braune, an der Luft zerfließende Säure über, die möglicherweise aus *p*-Chlormethylaminobenzoessäure besteht.

*p*-Cyanmethylamino-benzoessäure. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} & (4) \\ \text{(COOH)} & (1) \end{matrix}$ ,

haben wir zunächst aus *p*-Aminobenzoessäure, Formaldehyd- und Blausäurelösung gewonnen, um die Eigenschaften der bis jetzt noch nicht beschriebenen Verbindung kennen zu lernen. Man löst zu diesem Zweck 5 g *p*-Aminosäure in warmer, verdünnter Salzsäure unter möglichster Vermeidung eines Überschusses und setzt Cyankalium, etwa 2.5 g, in Lösung so lange zu, bis Kongopapier sich nicht mehr bläut, alsdann 3 g einer 40-prozentigen Formaldehydlösung. Der sich reichlich abscheidende Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Aceton krystallisiert. Die reine *p*-Cyanmethylaminobenzoessäure ist ein weißes Krystallpulver, das sich bei 170° bräunt und bei 177° unter Zersetzung schmilzt.

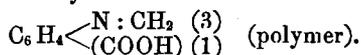
0.1223 g Sbst.: 0.2742 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O. — 0.1285 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.31, H 4.58, N 15.94.  
Gef. » 61.20, » 4.78, » 15.83.

Aus dem Filtrat der *p*-Cyanmethylaminobenzoessäure schieden sich beim Stehen prächtige, weiße Nadeln ab, die den Schmp. 225° zeigten, mit der *p*-Cyanmethylaminosäure also nicht identisch sein können. Die Aufgabe, ihre Zusammensetzung festzustellen, bleibt noch zu lösen.

Zur Darstellung der Cyanmethylaminosäure aus *p*-Methylensäure löst man 2 g Methylensäure in warmer, verdünnter Salzsäure, wobei ein Teil derselben sich in eine zähe, gelbe Masse verwandelt, und gibt lauwarmer, verdünnte Cyankaliumlösung zu, bis Kongopapier sich nicht mehr bläut. Dann schüttelt man 3 Stunden mittels der Schüttelmaschine, saugt den entstandenen Niederschlag ab und extrahiert ihn mit Aceton. Nach dem Eindampfen der Extraktionsflüssigkeit erhält man die *p*-Cyanmethylaminobenzoessäure vom Schmp. 176° in sehr geringer Menge. Auch hier liegen offenbar ähnliche Verhältnisse vor, wie die bei der *o*-Verbindung beschriebenen.

Ein Gemisch der auf verschiedene Weise erhaltenen Cyanmethylaminosäuren schmolz bei 177°.

*m*-Methylenamino-benzoesäure,

Die Darstellung der Säure aus *m*-Aminobenzoesäure und Chlormethylsulfat geschieht ähnlich wie bei der *o*- und *p*-Verbindung. 10 g Amidosäure werden, in 60 ccm Eisessig gelöst, mit der äquimolekularen Menge des chlorierten Esters (12 g) versetzt. Es scheidet sich augenblicklich ein rosenfarbiger Niederschlag ab, der nach ungefähr 10 Minuten langem Kochen verschwindet. Während Chlorwasserstoff entweicht, bildet sich eine klare, dunkelrote Lösung, die noch etwa 10 Minuten gekocht und sodann abkühlen gelassen wird. Hierbei scheidet sich kein Niederschlag aus. Gießt man die Flüssigkeit in dünnem Strahle in absoluten Äther ein, so entsteht eine dunkelrote Fällung. Da sich diese in verdünnter Salzsäure auch beim Kochen wenig löst, wurde sie nach dem Absaugen in Sodalösung aufgelöst, wobei eine kleine Menge verharzter Substanz zurückblieb, dann die Lösung durch vorsichtiges Ansäuern, am besten mit Essigsäure, gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und fein gepulvert mit lauwarmem Wasser, sodann mit kaltem Alkohol extrahiert. So erhält man die *m*-Methylenamidobenzoesäure fast rein in einer Ausbeute von ca. 40%. Zur völligen Reinigung löst man sie in lauwarmem Pyridin und fällt mit Äther. Man gewinnt die Säure so als gelbbraunes Pulver.

Die Substanz löst sich außer in Säuren und Basen etwas in Wasser und Formaldehydlösung, sowie in heißem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol. Beim Erwärmen färbt sie sich gegen 240° dunkel und zersetzt sich bei 260°. Konzentrierte Salzsäure löst sie mit dunkelgelber Farbe. Beim Überleiten von Chlorwasserstoffgas über die feste Substanz entsteht ein äußerst unbeständiges, zerfließliches, rotbraunes Produkt.

0.0666 g Sbst.: 0.1570 g CO<sub>2</sub>, 0.0274 g H<sub>2</sub>O. — 0.1152 g Sbst.: 0.2720 g CO<sub>2</sub>, 0.0491 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 766 mm).

(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>. Ber. C 64.39, H 4.73, N 9.53.  
Gef. » 64.29, 64.39, » 4.60, 4.73, » 9.36.

*m*-Cyanmethylamino-benzoesäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \quad (3) \\ (\text{COOH}) \quad (1) \end{array} \right.$ 

Die Darstellung dieser bis jetzt noch unbekanntten Säure aus *m*-Aminobenzoesäure, Formaldehydlösung und Blausäure gleicht bis in alle Einzelheiten der Darstellung von *p*-Cyanmethylaminobenzoesäure. Die Ausbeute ist gut.

Die Säure ist in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton löslich. Aus etwa 30-prozentigem Alkohol krystallisierte sie in schwach gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 193°.

0.1433 g Sbst.: 0.3219 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O — 0.1521 g Sbst.: 21.1 ccm N (21°, 764 mm).

$C_9H_8O_2N_2$ . Ber. C 61.31, H 4.58, N 15.94.

Gef. » 61.26, » 4.61, » 15.80.

Auch aus der *m*-Methylenamidobenzoesäure wurde das Cyanderivat auf dieselbe Weise wie bei der *p*-Verbindung erhalten, allerdings wieder nur in ganz geringer Menge. Der Schmelzpunkt lag bei 182°.

#### Einwirkung von Chlormethylsulfat auf Methyl-anthranilsäure.

Kocht man 7 g *N*-Methylanthranilsäure in 60 ccm Eisessig mit 7.5 g Chlormethylsulfat, so tritt etwa nach 5 Minuten Trübung der Lösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Man erhält 20 Minuten lang im Sieden am Rückflußkühler und läßt erkalten, wobei sich zwei Schichten, eine obere gelbe und eine untere rote, bald zu einer braunen Masse erstarrende, bilden. Das Produkt wurde nunmehr genau wie bei der Methylenanthranilsäure angegeben behandelt und so 10 g Säure erhalten, die nach der Reinigung mittels Pyridin 6 g wog. Die Verbindung ist in Säuren und Basen, außerdem in Alkohol und Chloroform, sowie warmem Aceton löslich, läßt sich aber nicht umkrystallisieren. Es gelang nicht, sie analysenrein zu erhalten; eben so wenig konnten wir ein krystallisierbares Derivat von ihr gewinnen. Wir vermuten, daß die Methylen-bis-methyldianthranilsäure vorliegt. Die Stickstoffbestimmung ergab einen um 0.5 % zu geringen Wert.

#### Chlormethylsulfat und Anthranilsäure-methylester.

10 g Anthranilsäuremethylester wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, 11 g Chlormethylsulfat, die äquimolekulare Menge, hinzugefügt und 20 Minuten gelinde zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich trübte. Beim Abkühlen bildeten sich zwei Schichten, deren untere in Eis erstarrte, bei Zimmertemperatur aber wieder zu einem Öl von starker, grüngelber, herrlicher Fluorescenz schmolz. Durch Äther wurde aus der oberen Schicht ein gelber Niederschlag gefällt, und dieser mit dem Öl für sich getrennt in Salzsäure gelöst. Dann wurde mittels Sodalösung das Reaktionsprodukt abgeschieden, abgesaugt, in Pyridin gelöst und wieder mit Äther gefällt. So erhielt man 10 g eines schönen gelben Pulvers, das sich bei 118° bräunt und bei 130–143° zersetzt. Doch war das Produkt auf keine Weise analysenrein zu erhalten.

Daß der Hauptsache nach der Ester der polymeren Methylenanthranilsäure vorlag, ergab sich bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure. Dabei entstand in kleiner Menge Methylanthranilsäure, im wesentlichen indessen Methylenanthranilsäure im polymerisierten Zustande.

#### *Einwirkung von Chlormethylsulfat auf Ammoniak und Amine.*

##### Ammoniak und Chlormethylsulfat.

2 g Chlormethylsulfat werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und trocknes Ammoniak unter Eis-Kochsalz-Kühlung langsam einge-

leitet, bis der sich ausscheidende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Derselbe wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Er besteht aus 1. Hexamethylentetramin, 2. Methylaminchlorhydrat, 3. Ammoniumsulfat.

Beim Auskochen mit absolutem Alkohol gehen die beiden ersten in Lösung, das Sulfat bleibt zurück. Es krystallisierte aus Wasser in rhombischen Prismen vom Schmp.  $140^{\circ}$ .

Die alkoholische Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und das Methylamin abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die saure Lösung eingedampft und der Rückstand aus Wasser krystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei  $210^{\circ}$ . Das Methylaminsalz gab die Isonitril- und die Senföf-Reaktion.

Das Hexamethylentetramin wurde durch sein Chlorhydrat vom Schmp.  $118^{\circ}$  identifiziert<sup>1)</sup>.

### Diäthylamin und Chlormethylsulfat.

#### a) Chlormethyl-diäthylamin, $(C_2H_5)_2N.CH_2Cl$ .

Um die so leicht erfolgende Abspaltung von Chlorwasserstoff zu verhindern, die eine Einführung der Chlormethylgruppe unmöglich macht, haben wir ein sekundäres Amin, Diäthylamin, mit Chlormethylsulfat zur Reaktion gebracht. Hierbei gelingt es, wenn auch nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln, das Chlormethyldiäthylamin zu fassen.

Gibt man nämlich weniger als  $\frac{1}{2}$  Mol. Diäthylamin (1 g) unter starker Abkühlung zu einem Mol. Chlormethylsulfat (5 g), das in 50 ccm Äther gelöst ist, so scheidet sich eine weiße, flockige Masse aus. Der Äther wird sofort bei gewöhnlicher Temperatur durch Abgießen und Absaugen entfernt und konzentrierte, wäßrig-alkoholische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure zu dem weißen Rückstand gegeben. Das weiße Produkt löst sich, während sich nach einiger Zeit dunkelorange rote Nadeln abscheiden, die gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich sind und stets etwas nach Formaldehyd riechen. Sie lassen sich aus völlig absolutem Alkohol umkrystallisieren, wobei ein Teil in Diäthylaminplatinchlorid zurückverwandelt wird. Die Ausbeute an annähernd reinem Produkt ist äußerst gering. Für die Analyse ist es erforderlich, daß nur ganz frisch hergestellte Substanz verwandt wird, da das Salz sich an der Luft von selbst zersetzt.

<sup>1)</sup> Butlerow, Ann. d. Chem. **115**, 322. — Wohl, diese Berichte **19**, 1840 [1886].

0.1894 g Sbst.: 0.1297 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.2036 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 776 mm). — 0.1002 g Sbst.: 0.1748 g AgCl. — 0.1692 g Sbst.: 0.0509 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. C 18.39, H 4.30, N 4.30, Cl 43.45, Pt 29.84.  
Gef. » 18.68, » 4.29, » 4.07, » 43.15, » 30.08.

b) Tetraäthyl-methylendiamin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Läßt man das Reaktionsgemisch von Diäthylamin und Monochlormethylsulfat eine Zeitlang stehen, oder gibt man das Monochlormethylsulfat zu einer ätherischen Lösung von Diäthylamin, so erhält man Tetraäthylmethylendiamin. Die Verbindung ist bereits bekannt und von Ehrenberg<sup>1)</sup>, sowie von Henry<sup>2)</sup> untersucht worden.

4.6 g Diäthylamin (2 Mol.) wurden in 30 ccm Äther gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 5 g Chlormethylsulfat, das gleichfalls durch Äther verdünnt war, versetzt. Unter lebhafter Erwärmung schied sich in quantitativer Menge das Sulfat des Tetraäthylmethylendiamins allmählich aus. Das Produkt wurde nach 12 Stunden von der Lösung getrennt und durch wäßrig-alkoholische Platinchlorwasserstoffsäure in das in gelben Blättchen krystallisierende Platindoppelsalz übergeführt. Das nun erhaltene Produkt erwies sich als gegen kaltes Wasser ziemlich beständig und konnte aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Nur mit warmem Wasser und mit Säuren zerfiel es in Formaldehyd und Diäthylamin. Die freie Base, die einen unerträglichen Geruch besitzt, wurde gewonnen, indem man direkt zu dem Reaktionsgemisch die zur Neutralisierung sämtlicher Salzsäure und Schwefelsäure notwendige Menge Natronlauge hinzufügte und das Amin ausätherte. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Base unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei sich ein Teil zersetzte. Ihr Siedepunkt ist 168°. Das Chlorhydrat entstand, wenn man in die ätherische Lösung der Base Chlorwasserstoff einleitete. Es krystallisierte in langen, feinen Nadeln und zerfloß sofort an der Luft. Es war daher nicht möglich, den von Knoevenagel und Mercklin<sup>3)</sup> angegebenen Schmp. 222—225° zu bestätigen.

Analyse des Platindoppelsalzes:

0.2004 g Sbst.: 0.1388 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O. — 0.1923 g Sbst.: 8.37 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.1505 g AgCl. — 0.1682 g Sbst.: 0.0576 g Pt.

C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. C 19.02, H 4.36, N 4.94, Cl 37.47, Pt 34.31.  
Gef. » 18.89, » 4.37, » 5.00, » 37.23, » 34.24.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **36**, 119 [1887].

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] **18**, 158 [1880]. — Diese Berichte **26**, Ref. 934 [1893].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 4088 [1904].

## Anilin und Chlormethylsulfat.

Diphenyl-methylendiamin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

5.8 g Anilin (2 Mol.) wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und zu der auf  $0^\circ$  abgekühlten Lösung 5 g Chlormethylsulfat (1 Mol.) hinzugegeben. Unter lebhafter Erwärmung schied sich eine gelblich-weiße Substanz in solcher Menge aus, daß die Masse völlig erstarrte. Nach 12-stündigem Stehen wurden noch 50 ccm Äther hinzugefügt und alsdann abgesaugt. Es liegt das Sulfat des Methylendiphenyldiimids vor, das bereits von J. Lermontoff<sup>1)</sup> untersucht worden ist. Aus Alkohol krystallisiert es in gelblichen, verfilzten Nadeln, die bei  $222 - 225^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die freie Base wurde gewonnen, indem das Rohprodukt mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge<sup>2)</sup> durchgeschüttelt wurde.

Dabei setzt sich eine weiße, ölige Schicht ab, die in der Kälte allmählich zu großen Tafeln vom Schmp.  $64^\circ$  erstarrt. Nebenher entsteht in ganz geringer Menge Anhydroformaldehydanilin vom Schmp.  $139^\circ$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Base ist in Äther und Alkohol löslich, zersetzt sich aber in letzterem Lösungsmittel beim Erwärmen, indem Anhydroformaldehydanilin entsteht. Sie siedet unter Zersetzung bei  $208 - 209^\circ$ . Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Formaldehyd und Anilin.

Analyse des Sulfats:

0.1206 g Sbst.: 0.2325 g  $CO_2$ , 0.0631 g  $H_2O$ . — 0.1107 g Sbst.: 0.0874 g  $SO_4Ba$ . — 0.1972 g Sbst.: 16.6 ccm N ( $19^\circ$ , 758 mm).

$C_{12}H_{16}N_2SO_4$ . Ber. C 52.67, H 5.45, S 10.82, N 9.46.

Gef. » 52.60, » 5.34, » 10.81, » 9.60.

## Diphenylamin und Chlormethylsulfat.

Tetraphenyl-methylendiamin,  $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$ .

10.6 g Diphenylamin wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 5 g Chlormethylsulfat bei Zimmertemperatur versetzt. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der beim Stehen allmählich grün und schließlich blau wird. Nach einiger Zeit gießt man den Äther ab, schüttelt mit Sodalösung durch, wäscht den Niederschlag nach dem Absaugen mit kaltem Wasser aus und krystallisiert aus Ligroin um. Schmp.  $82 - 85^\circ$ . Die weiße Krystallmasse ist äußerst unbeständig und bläut sich nach ganz kurzer Zeit. Frisch bereitet, zerfällt das Tetraphenylmethylendiamin durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Formaldehyd und Diphenylamin. Die Base ist in starken, ziemlich konzentrierten Säuren löslich, fällt aber durch Wasser wieder aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **7**, 1255 [1874].

<sup>2)</sup> Eberhard und Welter, diese Berichte **27**, 1805 [1894].

Mit salpetriger Säure entsteht ein dunkelgrünes Öl, das sich mit blau-grüner Farbe in Äther löst. Die freie Base ist löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton und Benzol. Zur Analyse kann man nur ganz frisch bereitetes Produkt verwenden, da die Base bereits nach einigen Stunden völlig zersetzt ist. Ob das Produkt hinlänglich rein ist, kann man daran erkennen, daß die Diphenylaminreaktion mit Salpetersäure zuerst nur ganz schwach auftritt. Nach kurzer Zeit aber ist die Färbung bereits tiefblau geworden.

0.1347 g Sbst.: 0.4221 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1986 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 853 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.66, H 6.33, N 8.00.  
Gef. » 85.46, » 6.45, » 8.08.

### Äthylanilin und Chlormethylsulfat.

Diäthyl-diphenyl-methylendiamin,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

7.6 g Äthylanilin (2 Mol.) wurden in 50 ccm Äther gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5 g Chlormethylsulfat (1 Mol.) versetzt. Dabei tritt nur geringe Erwärmung auf. Nach einigen Augenblicken scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen fest wird. Nach dem Abgießen des Äthers wurde das Produkt mit gesättigter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei sich das Diäthyl-diphenylmethylendiamin als flockiger, schwach rosa gefärbter Niederschlag abscheidet. Es krystallisiert aus Aceton in glänzenden, mikroskopischen Blättchen vom Schmp. 145°. Die Base ist leicht in Alkohol, dagegen ziemlich schwer in Äther und in Wasser löslich. Mit verdünnten Säuren gekocht, zerfällt sie in Formaldehyd und Äthylanilin. Ausbeute ca. 80%.

0.1610 g Sbst.: 0.4836 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O. — 0.1038 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.25, H 8.72, N 11.02.  
Gef. » 80.06, » 8.73, » 11.10.

Methylen-*bis-p*-bromanilin, Br--NH.CH<sub>2</sub>.NH.-Br.

Zu einer kalten Lösung von 10.6 g *p*-Bromanilin (2 Mol.) in 50 ccm Äther wurden 5 g Chlormethylsulfat (1 Mol.) hinzugegeben. Unter Erwärmung schied sich ein weißer, körniger Niederschlag ab, der sich beim Stehen allmählich rötlich färbte. Es liegt das Sulfat des Methylen-*bis-p*-bromanilins vor, das aus Alkohol und Aceton in schönen, rhombischen Tafeln krystallisiert. Es ist in Wasser löslich und zerfließt schon beim Stehen an der Luft.

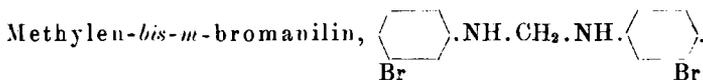
0.1937 g Sbst.: 0.1001 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. S 7.06. Gef. S 7.10.

Die freie Base erhält man, indem man das rohe Sulfat mit Sodalösung durchschüttelt und die abgeschiedene Substanz aus Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Methylene-*bis-p*-bromanilin krystallisiert in weißen glänzenden Blättchen, die bei 181° unter Zersetzung schmelzen. Es ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Äther, leicht in Aceton, Benzol und Chloroform löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet das Produkt Formaldehyd ab unter Rückbildung von *p*-Bromanilin.

0.1564 g Sbst.: 0.2504 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O. — 0.2003 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1094 g Sbst.: 0.1158 g AgBr.

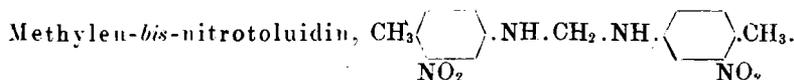
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.82, H 3.40, N 7.87, Br 44.92.  
Gef. » 43.67, » 3.44, » 7.99, » 45.05.



Die Reaktion verläuft der beim *p*-Bromanilin beschriebenen analog. Es werden 10.6 g *m*-Bromanilin (2 Mol.) in 50 ccm Äther gelöst und mit 5 g Chlormethylsulfat (1 Mol.) zur Reaktion gebracht. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag, der allmählich gelb und nach 12-stündigem Stehen weiter verarbeitet wird. Er besteht aus dem Sulfat des Methylene-*bis-m*-bromanilins, das aus Aceton in weißen Blättchen krystallisiert; auch aus Alkohol läßt es sich umkrystallisieren. Die freie Base wird aus dem Rohprodukt durch Schütteln mit gesättigter Sodalösung gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man sie in bräunlich-weißen Blättchen vom Schmp. 135°. Sie ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Die Ausbeute ist schlechter als beim *p*-Bromanilin. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Methylene-*bis-m*-bromanilin in Formaldehyd und *m*-Bromanilin.

0.1732 g Sbst.: 0.2771 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1998 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1002 g Sbst.: 0.1101 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.82, H 3.40, N 7.87, Br 44.92.  
Gef. » 43.64, » 3.54, » 8.04, » 44.80.



9.5 g Nitrotoluidin (NH<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub> : NO<sub>2</sub> = 1 : 4 : 3) werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und mit 5 g Chlormethylsulfat (1 Mol.) versetzt. Das Gemisch wird einige Stunden durch Einstellen in warmes Wasser auf ungefähr 30° erwärmt. Es scheidet sich allmählich das Sulfat des Methylene-*bis-nitrotoluidins* als gelbe Masse aus. Aus Alkohol kry-

stallisiert das Sulfat in gelblich-weißen Nadeln. Aus dem Rohprodukt erhält man die Base durch Schütteln mit Sodalösung. Zur Reinigung wird sie aus Aceton oder besser aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 207°. Sie krystallisiert in braunen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Äther nicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Rückbildung von Nitrotoluidin unter Formaldehydabspaltung ein. Ausbeute ca. 80 %.

0.1631 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Sbst.: 22.3 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.93, H 5.10, N 17.76.

Gef. » 56.80, » 5.19, » 17.90.

### 267. J. Houben und Arnold Hahn:

#### Über die verschiedenartige Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Kürzlich hat G. Komppa Untersuchungen über das Dimethylcampholid veröffentlicht<sup>1)</sup>, welches er durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodidlösung mit Camphersäureanhydrid gewann. Auch wir haben uns schon seit längerer Zeit eingehend mit der Einwirkung nicht nur der Methyl-, sondern auch der Äthyl-, Phenyl- und Benzylmagnesiumhaloide auf das genannte Anhydrid beschäftigt<sup>2)</sup>, vor allem der rätselhaften, reduzierenden Eigenschaften wegen, die wir hierbei an den Alkylmagnesiumhaloiden beobachten konnten, und die, wenn auch weniger auffallend, schon bei Zink- und Quecksilberalkylen zutage getreten sind. Die von uns gewonnenen Resultate sind jedoch noch nicht so durchsichtig, daß wir uns zu einer völligen Mitteilung derselben entschließen konnten. Nur das Erscheinen der zitierten Abhandlung veranlaßt uns, einige unserer Beobachtungen anzugeben.

Wie schon aus der Komppaschen Veröffentlichung zu ersehen, wirken Organomagnesiumhaloide nicht ganz so einfach auf Camphersäureanhydrid ein wie auf Anhydride einbasischer Säuren<sup>3)</sup> oder auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1039 [1908].

<sup>2)</sup> Man vergleiche die bereits anfangs 1907 erschienene Inaugural-Dissertation von Arnold Hahn: Über die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Dicarbonsäureanhydride. Berlin.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **132**, 683, 1182 [1901].