

kleine Menge Benzol zugesetzt ist, in farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmp. ca. 100° (unscharf) erhalten werden. Die Säure färbt sich an der Luft rasch braunrot und neigt zur Verharzung wie die Hämopyrrolcarbonsäure. In ätherischer Lösung gibt sie jedoch kein Pikrat. Sie ist zwar der Hämopyrrolcarbonsäure sehr ähnlich, aber nicht mit ihr identisch.

Genauere Angaben über diese interessante Substanz können wir heute noch nicht machen. Die Wichtigkeit, welche ihr Auftreten bei der eben beschriebenen Reaktion als Stütze für die Beweisführung, daß im Hämatoporphyrin, Hämin und Hämatin Carboxylgruppen vorhanden sind, wurde schon in der vorigen Mitteilung angedeutet.

480. Oskar Widman: Über die Konstitution der sogenannten Halogendiphenacyle.

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Beim Versuche, das Brom in ω -Bromacetophenon gegen die Äthoxylgruppe auszutauschen und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat in stark abgekühlter, alkoholischer Lösung, erhielt im Jahre 1895 Victor Fritz¹⁾ einen bromhaltigen Körper, $C_{16}H_{13}BrO_2$, den er durch Reduktion in Diphenacyl und in Diphenyl-tetramethylenglykol überführen konnte, und den er deshalb als ein »Brom-diphenacyl«, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, auffaßte. Denselben Körper hatten in der Tat einige Forscher²⁾ schon früher unter den Händen gehabt, und später wurde er neben verwardten Verbindungen Gegenstand sehr eingehender Untersuchungen von C. Paal nebst Schülern. Paal und Demeler³⁾ konnten zunächst nachweisen, daß bei der von Fritz durchgeführten Reaktion neben dem bei 161° schmelzenden β -Derivat auch eine andere, isomere, bei 129° schmelzende α -Verbindung entsteht, die übrigens durch Kochen in alkoholischer Lösung in das höher schmelzende Isomere ungewandelt werden konnte. Bei der Anstellung ähnlicher Versuche mit dem Chlor-acetophenon erhielten Paal und Stern auch zwei isomere Chlorverbindungen, die sich als mit zwei lange vorher von Städel und Rügheimer⁴⁾ als Nebenprodukte bei der Einwirkung von Ammoniak auf ω -Chloracetophenon gewonnenen

1) Diese Berichte **28**, 3032 [1895]; **29**, 1750 [1896].

2) Kues und Paal, diese Berichte **19**, 3146 [1886]; Paal und Hörmann l. c. **22**, 3225 [1889]; Pusch l. c. **28**, 2106 [1895].

3) Diese Berichte **29**, 2092 [1896].

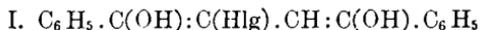
4) Diese Berichte **9**, 1758 [1876]; **13**, 836 [1880].

Produkten identisch erwiesen. Zu diesen Isomeren gesellte sich noch ein drittes Paar (γ -), die Paal und Schultze¹⁾ durch Behandlung des *trans*-Dibenzoyläthylens mit Bromwasserstoff bezw. Chlorwasserstoff in Eisessig darstellten. Schließlich glaubten Paal und Schultze²⁾ bei den entsprechenden Jodderivaten sogar ein viertes Isomere (δ -) erhalten zu haben, und zwar durch Umlagerung des $\alpha\beta$ -Joddiphenacyls mit Ammoniak oder organischen Basen. Nach einer ausführlichen Diskussion der Ergebnisse stellten auch die letztgenannten Forscher Konstitutionsformeln für alle diese Isomeren und deren Derivate auf.

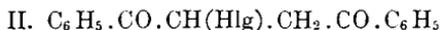
Durch eine später mitzuteilende Untersuchung über das Acetylcumarin veranlaßt, habe ich äquimolekulare Mengen Benzylidenacetessigester und Bromacetophenon in absolut-alkoholischer Lösung bei etwa -10° tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von zwei Atomen Natrium behandelt. Als einzige, leicht faßbare Produkte erhielt ich dabei die beiden α - und β -Bromdiphenacyle.

Dieses Ergebnis veranlaßte mich, der Frage nach der Konstitution dieser und ähnlicher Verbindungen näher zu treten, und ich bin dabei zu einer ganz anderen Auffassung als der von Paal und Schultze befürworteten gekommen.

Diese Forscher sind zu dem Schluß gelangt, daß die α -, β -, und δ -Halogendiphenacyle geometrische Stereoisomere von der Formel

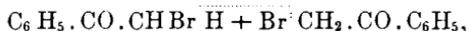


sind, während die γ -Derivate Diketone:



darstellen sollen.

Ich kann nicht umhin, schon gegen die von Fritz angenommene Entstehungsreaktion Bedenken zu hegen. Daß eine Kohlenstoffverkettung auf diese Weise unter einfachem HCl-Austritt zustande gekommen sei:



ist nicht gerade wahrscheinlich, und es ist nicht zu verstehen, warum nicht bei Gegenwart von einem Überschuß an Natriumalkoholat auch das zweite Halogenatom unter Bildung von Dibenzoyläthylen heraus-trete, was ja auch tatsächlich bei dem γ -Chlordiphenacyl (und hier sogar beim Behandeln mit Alkaliacetat glatt!) der Fall ist³⁾. In den α - und β -Verbindungen sind dagegen die Halogenatome äußerst fest gebunden.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 168 [1902].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2411 [1903].

³⁾ Diese Berichte **35**, 171 [1902].

Die sogenannten γ -Verbindungen bilden sich niemals auf dieselbe Weise oder gleichzeitig mit den übrigen Isomeren. Sie unterscheiden sich von diesen nicht nur durch die schon erwähnte Reaktion, sondern auch dadurch, daß sie leicht mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Diphenyl-pyridazin reagieren. Dadurch kennzeichnen sie sich als wirkliche Dibenzoyl-äthan-Derivate, sie sind also offenbar von den übrigen konstitutionell ganz verschieden.

Gegen die von Paal und Schultze für die α -, β - und δ -Verbindungen aufgestellten Formeln sind u. a. folgende Einwendungen zu machen:

1. Es ist unverständlich, warum in diesem einzigen Falle die Moleküle so intensiv in der Enolform beharren würden, daß ein Übergang in die Ketoform nie wahrzunehmen ist.

2. Die Verbindungen reagieren nicht mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat, Hydroxylamin oder anderen Keton-Reagenzien.

3. Sie sind auch gegen Hydroxyl-Reagenzien unempfindlich. Die α - und β -Verbindungen können beliebige Zeit mit Essigsäureanhydrid ohne Einwirkung gekocht werden, und mit Phenylisocyanat oder Thioessigsäure reagieren sie auch nicht. Von Säurechloriden werden sie zwar äußerst leicht angegriffen, dabei entstehen aber Additionsprodukte, auf welche ich noch zurückkomme.

4. Sie geben keine Eisenchlorid-Reaktion.

5. Sie können nicht, obwohl sie Enolformen von γ -Diketonen darstellen würden, in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate übergeführt werden, während dies bei dem Diphenacyl selbst möglich ist.

6. Sie entfärben, obschon ungesättigt, nicht Brom in chloroformischer Lösung und auch nicht beim Kochen in Eisessiglösung Kaliumpermanganat, wie ich selbst gefunden habe.

Aus diesen Tatsachen muß man den Schluß ziehen, daß die fraglichen Verbindungen keine Hydroxylgruppen, keine Doppelbindungen und auch keine Ketogruppen enthalten.

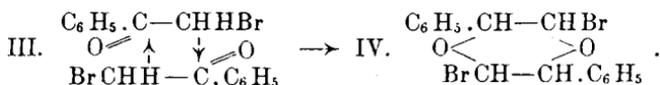
Wie soll man sich nunmehr die Bildung und die Reaktionen dieser interessanten Verbindungen deuten?

Nahe liegt es, an eine Analogie mit der von Darzens¹⁾ und Claisen²⁾ neuerdings studierten Kondensation zwischen Ketonen und α -halogensubstituierten Fettsäureestern zu denken, wobei Glycidssäure-ester gebildet werden. Da sich indessen die Verbindungen gegen alkoholisches Ammoniak oder andere Glycid-Reagenzien nicht wie Glycide verhalten, und auch aus anderen Gründen, muß diese Erklärung aufgegeben werden.

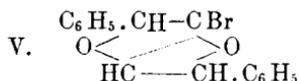
¹⁾ Compt. rend. **139**, 1214 [1904]; **141**, 766 [1905].

²⁾ Diese Berichte **38**, 693 [1905].

Im Gegensatz zu den ω -Halogenacetophenonen wird das Acetophenon selbst unter den oben angegebenen Verhältnissen von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nicht angegriffen. Die Reaktion hängt deshalb offenbar von der Anwesenheit des Halogenatoms ab, das die nahestehenden Wasserstoffatome beweglicher macht. In den Molekülen kommen außerdem Ketogruppen, die Doppelbindungen enthalten, vor. Das Natriumäthylat kann also eine Kondensation bewirken und zwar in folgender Weise:

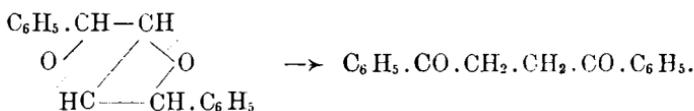


Das Alkali kann dann ein Mol. Halogenwasserstoff unter Eintritt von einer zentralen Kohlenstoffbindung¹⁾ entziehen:



Diese Formel trägt allen den oben erwähnten negativen Reaktionen der α - und β -Halogendiphenacyl Rechnung. Sie erklärt auch, warum nicht bei der Bildung der Verbindungen auch das zweite Halogenatom heraustritt. Sie kann aber außerdem den Verlauf der positiven Reaktionen in befriedigender Weise zum Ausdruck bringen.

Die fraglichen Verbindungen gehen bei der Reduktion mit Magnesiumpulver in 1,2-Dibenzoyläthan (Diphenacyl) und mit Natriumamalgam in Diphenyltetramethylenglykol über. Das Brom wird dabei eliminiert, und gleichzeitig werden zwei Sauerstoffbindungen gesprengt:



Das kräftigere Reduktionsmittel greift dann auch die Keto-Gruppen an.

Die Formel läßt indessen erwarten, daß unter Umständen auch die zentrale Kohlenstoffbindung aufgehoben werden könnte. Dieses ist auch der Fall.

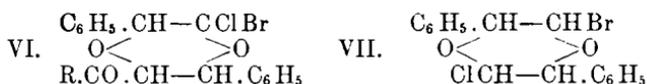
Die α - und β -Brom- oder -Chlordiphenacyl addieren bei 100° im Einschlußrohr leicht Fettsäurechloride²⁾ oder Bromide³⁾ und die

¹⁾ Vergl. z. B. Diphenyl- α, γ -dichlordiacipiazin und Diphenyldiacipiazin, P. W. Abenius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 79.

²⁾ Paal und Stern, diese Berichte 34, 1609 [1901].

³⁾ Paal und Schultze, diese Berichte 36, 2386 [1903].

β -Verbindungen sogar noch leichter in Eisessiglösung Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. Die Additionsprodukte ähneln in der Hinsicht den Muttersubstanzen, daß sie sowohl gegen Keton-Reagenzien (Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat) als Hydroxyl-Reagenzien (Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat, Thioessigsäure) unempfindlich sind, was ich selbst bei dem Salzsäure-Additionsprodukt des β -Bromdiphenacyls bestätigen konnte. Diese Verbindungen enthalten deshalb ebenso wenig wie die Halogendiphenacyl Keto- oder Hydroxylgruppen, und die von Paal und Schultze für sie angegebenen Formeln sind nicht annehmbar. Offenbar geschieht die Anlagerung auf Kosten der zentralen Bindung. Weil die Säurechlorid-Verbindungen sehr beständig sind, können kaum Halogen- und Säurerest an demselben Kohlenstoffatom haften, und die Verbindungen sind deshalb nach dem folgenden Schema VI zu formulieren:



Wenn aber Halogenwasserstoff als Addend auftritt, so liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß das neu eintretende Halogenatom neben dem anderen Platz nehme, und darum ist die Formel VII hier die wahrscheinlichste.

Diese Formel fällt im wesentlichen mit derjenigen zusammen, welche ich oben für das Zwischenprodukt bei der Entstehung der Bromdiphenacyl angegeben habe (IV). Ist meine Interpretation richtig, so müssen also die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte der β -Halogendiphenacyl äußerst leicht von Alkalien in Halogendiphenacyl zurückgeführt werden.

Versuche in dieser Richtung sind schon von Paal und Schultze ausgeführt worden, namentlich bei der Verbindung β -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff. Sie sagen:

»Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung wird ein Teil des Körpers zerstört, der größere Teil bleibt unverändert.«
 »Ferner versuchten wir, durch Einwirkung von Magnesiumhydrat eine glatte Halogenwasserstoff-Abspaltung zu erzielen. Das Additionsprodukt wurde in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd 6 Stdn. rückfließend gekocht, ein anderer Teil der Mischung im Einschmelzrohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Im ersteren Falle krystallisierte nach dem Erkalten die unveränderte Substanz aus. Die im Rohr erhitzte Probe blieb ebenfalls zum größten Teil unverändert, nur eine geringe Menge war zersetzt worden unter Bildung eines nach ω -Chloracetophenon riechenden Öles.«

Diese experimentellen Angaben schienen mir ganz widersprechend zu sein und veranlaßten mich, eigene Versuche anzustellen.

Bevor ich auf meine eigenen Beobachtungen eingehe, muß ich eine andere experimentelle Angabe von Paal und Demeler bespre-

chen. Nach diesen Forschern soll bei der Behandlung von Bromacetophenon mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ausschließlich das bei 129° schmelzende α -Bromdiphenacyl gebildet werden, und dies gleichgültig, ob die Reaktion bei starker Abkühlung oder bei Zimmertemperatur, mit Natriumäthylat oder gar mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt wird. Erst als die alkoholische Bromacetophenon-Lösung mit dem Reagens auf dem Wasserbade mehrere Stunden gelinde erwärmt wurde, gelang es Paal und Demeler, das höher (bei 161°) schmelzende β -Derivat zu erhalten. Diese Angaben kann ich ganz und gar nicht bestätigen. Ich habe die Darstellung vielfach wiederholt, immer aber das höher schmelzende β -Derivat, und sogar oft in besserer Ausbeute als die α -Verbindung, erhalten, was übrigens mit der Beobachtung von Fritz übereinstimmt. In einem Versuche ließ ich in eine sehr verdünnte, absolut-alkoholische Lösung von Bromacetophenon, die mit einer Kältemischung auf -10° abgekühlt war, die äquivalente Natriumäthylatlösung äußerst langsam eintropfen und bekam, von 5 g Bromacetophenon ausgehend, mehr als 1 g reines, dreimal aus Benzol krystallisiertes β -Bromdiphenacyl (Schmp. 162°). In einem anderen Versuch wurden 25 g Bromacetophenon in gewöhnlichem 96-prozentigem Alkohol gelöst und die Natriumäthylatlösung unter Schneekühlung rascher (binnen $1\frac{1}{4}$ Stunde) eingeführt. Die Ausbeute an reiner β -Verbindung betrug etwa 8 g. In den Mutterlaugen blieb ein Gemisch der α - und β -Verbindungen, das etwa 2.5 g wog. Die abweichende Beobachtung von Paal und Demeler ist schwer erklärlich.

Als ich indessen das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt des β -Bromdiphenacyls nach der Methode von Paal und Schultze darstellte, konnte ich ihre Angaben, betreffend Bildung und Eigenschaften der Substanz, bestätigen.

Ich bemerke nur, daß man die Darstellung ohne Verschlechterung der Ausbeute dadurch vereinfachen kann, daß man das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt direkt abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert.

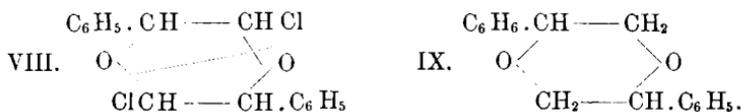
Einwirkung von Natriumäthylat auf die Chlorwasserstoffverbindung des β -Bromdiphenacyls. Das reine Additionsprodukt wurde in so viel heißem Alkohol gelöst, daß die Lösung nach nahezu vollständigem Erkalten klar blieb. Zu dieser Lösung wurde dann ein in Alkohol gelöstes Atom-Gew. Natrium tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen rief Gelbfärbung hervor, die beim Umrühren anfangs schnell, später langsamer bis zu Ende der Operation verschwand. Die gelbe Lösung zeigte alkalische, die farblose neutrale Reaktion. Die Lösung roch übrigens nach Brom- (oder Chlor-)aceto-

phenon. Nach Verdünnen mit Wasser schied sich eine voluminöse Krystallmasse ab, die, getrocknet, sehr unscharf bei etwa 129—153°, jedoch ohne Gasentwicklung, schmolz. Beim Erkalten ihrer alkoholischen Lösung schieden sich zuerst große, platte Nadeln, dann aber feine, wollige Nadeln ab, von welcher letzteren die Flüssigkeit erstarrte. Nach Scheidung der beiden Produkte unter Beihilfe von Benzol wurde teils das bei 161° schmelzende β -Bromdiphenacyl, teils das bei etwa 130° schmelzende α -Bromdiphenacyl in ungefähr denselben relativen Ausbeuten, wie bei der Darstellung aus Bromacetophenon erhalten.

In reinem Zustande wurden die Verbindungen von Alkalien weder gefärbt, noch in anderer Weise verändert. Der Verlauf des Prozesses ähnelte vollkommen der Darstellung aus Bromacetophenon.

Die experimentellen Tatsachen sprechen also nicht nur nicht gegen, sondern entschieden und nach den zitierten Angaben von Paal und Demeler in höchst überraschender Weise für meine Auffassung. Besonders bemerkenswert ist es, daß man nicht nur die α -Verbindung in die β -Verbindung, sondern auch, und zwar auf diese Weise, das β -Derivat in das α -Derivat umwandeln kann.

Meine Deutung wird auch durch das übrige Verhalten des Chlorwasserstoff-Additionsprodukts von dem β -Bromdiphenacyl bestätigt. Nach meinen Formeln enthalten die Halogendiphenacyle eine zentrale Bindung, die ihnen im Vergleich mit den Additionsprodukten eine größere Stabilität erteilen muß. Diese Verschiedenheit gibt sich auch dadurch kund, daß jene ohne jegliche Zersetzung, diese unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen, aber auch dadurch, daß bei der Darstellung der Halogenwasserstoff-Additionsprodukte, wie schon deren Entdecker bemerkt haben, immer ein wenig Halogen-acetophenon gebildet wird (VIII).



Ich habe übrigens, um womöglich die halogenfreie Muttersubstanz (IX) darzustellen, das Chlorwasserstoff-Bromdiphenacyl durch zwei-stündiges Kochen mit 1 Tl. rotem Phosphor und 20 Tln. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) reduziert und dabei neben harzigen Produkten Acetophenon erhalten. Dasselbe Resultat gab auch ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub in Eisessiglösung.

Diese Bildung von Acetophenon beweist in der Tat, daß in den Additionsprodukten keine Bindung zwischen den β -Kohlenstoffatomen (gerechnet von den Phenylgruppen aus) existiert.

Als ich aber das Chlorwasserstoff-Bromdiphenacyl mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelte, nahm die Reaktion einen wesentlich anderen Verlauf. Hier trat freilich auch ein schwacher Geruch nach Halogenacetophenon anfangs auf, ich bekam aber in guter Ausbeute eine halogenfreie, aus Ligroin-Benzol schön krystallisierende Verbindung, die in allen Eigenschaften mit der von Fritz bei einer ähnlichen Behandlung des β -Bromdiphenacyls erhaltenen und von ihm als Diphenyl-tetramethylenglykol erkannten Verbindung übereinstimmte. Ich habe selbst die Fritzsche Verbindung dargestellt und die Präparate genau verglichen. Beide schmelzen bei den ersten Krystallisationen unscharf ($90-98^\circ$) und scheinen deshalb ein höher schmelzendes Nebenprodukt zu enthalten. Erst nach einigen Umkrystallisationen wird der Schmelzpunkt ziemlich scharf und liegt dann bei etwa $93-94^\circ$, wie Fritz angibt. Diese Reaktion ist indessen leicht zu erklären. Wenn eine Acetophenon-Spaltung in diesem Fall auch nicht ganz ausgeschlossen ist, so wirkt jedoch das alkalische Reduktionsmittel sofort halogenwasserstoffentziehend ein unter Bildung von Halogendiphenacyl, das darauf reduziert wird, während die Kohlenstoffbindung bestehen bleibt.

Bei der für die Halogendiphenacyle angegebenen Zusammensetzung (Formel V) müßte eine *cis*- und eine *trans*-Form existieren können. Sowohl die Chlor- und Brom-, als auch die Jodverbindungen treten auch in zwei Formen, α - und β -, auf, die direkt oder indirekt in einander übergeführt werden können. Zur Entscheidung, welche Form die eine und welche die andere darstellt, genügt jedoch das vorliegende Tatsachenmaterial kaum.

Paal und Schultze¹⁾ glauben indessen, auch eine dritte Form, das » δ -Joddiphenacyl«, isoliert zu haben. Die von den genannten Forschern selbst gegebene Beschreibung über die β - und δ -Verbindungen ist jedoch geeignet, Zweifel an der Verschiedenheit der beiden Körper hervorzurufen. Es erscheint sehr wahrscheinlich, daß die sogenannte β -Verbindung nur ein (durch das α -Derivat?) verunreinigtes Präparat von dem » δ -Derivat« ist, welches letzteres aber als das reine β -Derivat aufzufassen ist. Hierfür spricht 1. der sehr schwankende Schmelzpunkt (102° bis $116-117^\circ$) und die an das α -Derivat erinnernde Zersetzlichkeit, 2. die krystallographischen Messungen, welche weit besser für eine Identität (zwischen β - und δ -) als für eine Verschiedenheit sprechen (die Abweichungen der Zahlen scheinen innerhalb der Fehlergrenzen zu liegen), 3. die Identität der Chlorwasserstoff-Additionsprodukte und 4. die Tatsache, daß ein drittes Isomeres zu den viel beständigeren und besser charakterisierten Chlor- und Bromderivaten

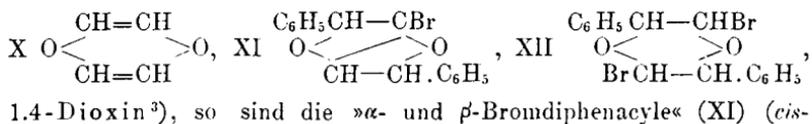
¹⁾ Diese Berichte 36, 2405 [1903].

nie hat wahrgenommen werden können. Bis auf weiteres dürfte man deshalb annehmen müssen, daß es nur zwei isomere Formen gebe, was mit meiner Formel übereinstimmt.

Paal hat gemeinschaftlich mit Stern¹⁾ und Schultze²⁾ eine interessante Reihe von Säurechlorid- und Halogenwasserstoff-Additionsprodukten der α - und β -Halogendiphenacyle untersucht. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Beobachtung, daß man identische Verbindungen erhält, wenn man Acetylchlorid an β -Bromdiphenacyl oder Acetylbromid an β -Chlordiphenacyl addiert, während sich die Körper aus β -Chlordiphenacyl und Bromwasserstoff und aus β -Bromdiphenacyl und Chlorwasserstoff als unter sich verschieden erwiesen haben. Ehe ich die Säurechlorid-Additionsprodukte einer näheren Untersuchung, die ich demnächst vornehmen will, unterziehe, verzichte ich auf eine Besprechung dieser gewissermaßen überraschenden Isomerieverhältnisse, sondern bemerke nur, daß ich mich überzeugt habe, daß man unter Zugrundelegung meiner Formeln auch diese Isomeriefälle befriedigend erklären kann.

Die α - und β -Halogendiphenacyle gehören einer Gruppe sauerstoffhaltiger Kerne an, die meines Wissens bisher nur in gewissen wenig studierten Glykoldianhydriden vertreten ist.

Mit der Erkenntnis der Konstitution dieser und verwandter Verbindungen wird eine veränderte Nomenklatur nötig. Die früher als »Diphenacyl« und » γ -Halogen-diphenacyle« (Formel II) bezeichneten Verbindungen können zweckmäßig 1.2-Dibenzoyläthan und 1.2-Dibenzoyl-halogenäthan benannt werden. Für die α - und β -Halogendiphenacyle, deren Konstitution eine ganz andere ist, könnte man freilich die älteren Namen beibehalten; sie sind aber gar nicht angemessen, u. a. weil sie mit »Phenacyl« nichts zu tun haben. Will man eine durchsichtige und möglichst rationelle Nomenklatur durchführen, so dürfte dies nur möglich sein im Anschluß an meine im Journ. f. prakt. Chem. vor längerer Zeit (N. F. **38**, 185; **45**, 200) gemachten Vorschläge zur Nomenklatur stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltiger Kerne. Benennt man also den möglichst ungesättigten, aus 2 Sauerstoff- und 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Ring (X):



¹⁾ Diese Berichte **34**, 1609 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 2386 [1903].

³⁾ Die Endung -in bezeichnet, wie in Pyridin, Triazin usw. einen sechsgliedrigen, die Endung -ol, wie in Pyrrol, Triazol usw. einen fünfgliedrigen Ring.

trans-) 2.5-Diphenyl-3-brom-2.5-dihydrodioxine und z. B. das Additionsprodukt: »Bromdiphenacyl + Bromwasserstoff« (XII) 2.5-Diphenyl-3.6-dibrom-tetrahydrodioxin zu benennen. Auf diese Weise kann man alle hierher gehörenden und vorauszusehenden Verbindungen prägnant bezeichnen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juli 1909.

481. Ernst Müller: Über Alkylamide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure und der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure.

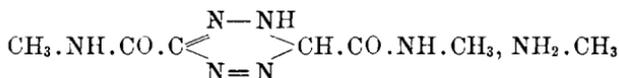
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

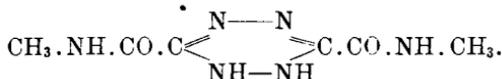
In der Abhandlung »Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien«¹⁾ haben Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller schon erwähnt, daß gleich flüssigem Ammoniak auch primäre Aminbasen mit Diazoessigester die Alkylaminsalze der entsprechenden substituierten Amide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure liefern, während mit sekundären Aminen und Piperidin fast ausschließlich substituierte Amide der *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure entstehen.

Die Einwirkung von primären Aminbasen auf Diazoessigester wurde mit Methyl-, Äthyl- und Heptylamin durchgeführt; von sekundären Aminen wurden Dimethyl-, Diäthylamin und Piperidin verwendet.

Läßt man eine Mischung von Diazoessigester mit wasserfreiem Methylamin bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrt sie nach wenigen Tagen zu einem hellgelben, dicken Krystallbrei, welcher größtenteils aus dem Methylaminsalz des *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamids von der Formel



besteht, neben wenig *N*_{1,2}-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure-methylamid



¹⁾ Diese Berichte **41**, 3161 [1908].