

## lin. (2.3.6.7-)Diphthaloyl-carbazol. (Formel II.)

2 g Carbazol-3.6-diphthaloylsäure werden mit 90 g Vitriolöl 3 Stunden auf 90° und, da dann noch ziemlich viel halbkondensiertes alkalilösliches Produkt (Phthaloyl-carbazol-phthaloylsäure) vorhanden ist, noch 3 Stunden auf 100° erhitzt; die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der Niederschlag mit ganz verdünntem Ammoniak (filtriert sonst zu langsam) ausgekocht. Der Rückstand (1.2 g) gibt an siedendes Nitrobenzol, worin er so gut wie unlöslich ist, dunkle Verunreinigungen ab, wird aber am einfachsten sofort aus siedendem Chinolin umkrystallisiert (2-stündiges Kochen mit 600 g Chinolin).

Man erhält die Verbindung so in goldgelben, glänzenden, kleinen Krystallnadeln, die mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther nachgewaschen werden.

Für die Analyse wurde bei 240—250° getrocknet.

0.1150 g Sbst.: 0.3340 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.2055 g Sbst.: 6 ccm N (22.5°, 758.5 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 78.69, H 3.04, N 3.28.

Gef. » 79.20, » 3.40, » 3.29.

Diphthaloyl-carbazol ist ein außerordentlich beständiger Körper. Es wird erst beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur langsam zersetzt und ist bei 450° noch nicht geschmolzen. Es löst sich auch in hochsiedenden Mitteln außerordentlich schwer, am geeignetsten sind Pyridin und Chinolin. Die Lösung in Vitriolöl ist rotviolett. Mit alkalischem Natriumhydrosulfit erhitzt, gibt es eine dunkelbraune Küpe, die auf ungebeizte Baumwolle zieht. Durch Wasser oder Säuren wird die Färbung gelb, durch Alkalilauge wieder braun (Salzbildung und Hydrolyse).

Graz, April 1911.

### 169. J. v. Braun: Die relative Festigkeit des Pyrrolidin-Ringes.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Breslau.]

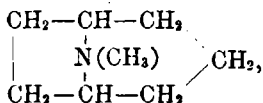
(Eingegangen am 6. Mai 1911.)

Vor zwei Jahren<sup>1)</sup> habe ich eine Methode angegeben, die den Widerstand zu vergleichen gestattet, welchen stickstoffhaltige Ringe ihrer Aufspaltung und zwar der Aufspaltung durch Bromcyan entgegenbringen. Die Methode besteht darin, daß man bei zwei verschiedenen Ringen, in welchen zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert sind, die dritten Valenzen des Stickstoffs durch gleiche

<sup>1)</sup> B. 42, 2219 [1909].

Radikale R absättigt und dann feststellt, in welchem Umfang bei dem einen Ringkörper (z. B.  $X \langle \rangle N.R$ ) und bei dem anderen (z. B.  $X_1 \langle \rangle N.R$ ) einerseits eine Ablösung von R (unter Bildung von  $X \langle \rangle N.CN + Br.R$  und  $X_1 \langle \rangle N.CN + BrR$ ), andererseits eine Ringöffnung (unter Bildung von  $Br.X.N(CN).R$  und  $Br.X_1.N(CN).R$ ) erfolgt und dann dasselbe Verfahren bei einem zweiten und womöglich dritten Paar gleichartiger Ringderivate ( $X \langle \rangle N.R'$  und  $X_1 \langle \rangle N.R'$ ,  $X \langle \rangle N.R''$  und  $X_1 \langle \rangle N.R''$ ) wiederholt.

Nachdem eine Untersuchung der am N methylierten, äthylierten und propylierten Derivate des Piperidins auf der einen, des Tetrahydrochinolins auf der anderen Seite ergeben hatte, daß das Tetrahydrochinolin seiner Aufspaltung einen größeren Widerstand als das Piperidin entgegenbringt und zwar, daß die Festigkeit des ersteren etwa doppelt so groß wie die des letzteren ist, habe ich neuerdings auch den Pyrrolidin-Ring in den Kreis der Untersuchung gezogen und konnte dabei etwas sehr Unerwartetes feststellen: während *N*-Propylpiperidin von Bromcyan zu 40% entpropyliert und bloß zu 60% aufgespalten wird, wird das *N*-Propylpyrrolidin vollständig aufgespalten, und während das *N*-Äthylpiperidin zu 66% entäthylt und bloß zu 34% aufgespalten wird, findet beim *N*-Äthylpyrrolidin die Ablösung des Äthylrestes bloß spurenweise statt, und fast die gesamte Menge unterliegt der Aufspaltung. Daß demnach das *N*-Methylpyrrolidin im Gegensatz zum *N*-Methylpiperidin nicht quantitativ entmethyliert, sondern partiell wenigstens im Ring aufgespalten werden würde, war mit Bestimmtheit vorauszusehen. Ich habe, um das Versuchsmaterial etwas zu variieren, diese Konsequenz am Beispiel des Tropans geprüft, welches zwar etwas komplizierter gebaut ist, aber einen vollständigen *N*-Methylpyrrolidinring im Molekül enthält,



und konnte in der Tat feststellen, daß die Entmethylierung hier nur in beschränktem Umfang stattfindet. — Man kann also zusammenfassend sagen, daß der Pyrrolidinring viel leichter auseinander gerissen wird als der Piperidinring, und das ist deshalb auffallend, weil er sich auf der anderen Seite viel leichter bildet, wie man schon längere Zeit aus mehr qualitativen Beobachtungen wußte<sup>1)</sup>, und wie neuer-

<sup>1)</sup> Vergl. die Beobachtungen Willstätters, B. 33, 365 [1900], über den Ringschluß des Dimethyl- $\delta, \epsilon$ -dibromamylamins,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , zum Pyrrolidinderivat und die Versuche Löfflers, B. 42, 3427 [1909], 43, 2035 [1910], über das Verhalten von  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{Br}) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{Br}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$  bei der Bromwasserstoff-Entziehung.

dings Freundlich und Krestovnikoff<sup>1)</sup> durch quantitative Messungen festgestellt haben, und weil ferner das Succinimid nach Miolatis Messungen<sup>2)</sup> viel weniger schnell, also offenbar viel weniger leicht, als das Glutarimid durch Wasser aufgespalten wird. Die alte einfache Spannungstheorie, die einen Parallelismus zwischen Leichtigkeit der Bildung und Festigkeit eines Ringkörpers verlangt, scheint mir hier zu versagen und erweist sich als erweiterungsbedürftig. Ich vermute, daß der einem Ringkörper innewohnende Symmetriegrad sich neben der Spannung als weiterer für die Festigkeit maßgebender Faktor entpuppen wird — die Zahl der Symmetrieelemente ist in einem Sechsring größer als in einem Fünfring —; ich will mich aber, bis nicht noch weiteres Material nach dieser Richtung gesammelt ist, mit dieser Andeutung begnügen und möchte bloß darauf hinweisen, daß nach den interessanten, kürzlich von Harries<sup>3)</sup> gemachten Beobachtungen bei rein kohlenstoffhaltigen Ringen die Verhältnisse ähnlich wie bei den stickstoffhaltigen zu liegen scheinen: das Ozonid des Cyclo-Pentens wird leichter durch Wasser zu aliphatischen Verbindungen aufgespalten als das Ozonid des Cyclo-Hexens, obgleich ein Kohlenstoffünfring sich im allgemeinen leichter als ein Sechsring bildet.

#### 1-N-Propyl-pyrrolidin, $(\text{CH}_2)_4 > \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

Für die Darstellung des N-Propylpyrrolidins benutzte ich dieselbe Methode, die mir in den letzten Jahren die Synthese einer Reihe von tertiären Piperidinderivaten ermöglicht hat: ich kombinierte nämlich das 1,4-Dijodbutan  $\text{J} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{J}$  (1 Mol.) mit n-Propylamin (3 Mol.). In alkoholischer Lösung setzen sich beide Körper unter Erwärmung sehr schnell mit einander um. Sobald durch Wasser kein jodhaltiges Produkt mehr gefällt wird, macht man alkalisch, treibt das Gemenge von Propylpyrrolidin und Propylamin mit Wasserdampf ab, dampft mit Salzsäure ein, setzt mit Alkali in Freiheit und trocknet gut über Stangenkali und Natrium. Bei der Destillation läßt sich sehr leicht eine Trennung des Propylamins von der Pyrrolidinbase erzielen: die letztere geht nach einem kleinen, propylamin-haltigen Vorlauf in einer Ausbeute von 77% völlig konstant bei 130° über und erweist sich ohne weitere Reinigung als völlig einheitlich.

0.2060 g Sbst.: 0.5631 g  $\text{CO}_2$ , 0.2501 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1788 g Sbst.: 19.5 ccm N (15°, 742 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 74.34, H 13.27, N 12.39.

Gef. » 74.55, » 13.49, » 12.51.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 76, 79 [1911]. <sup>2)</sup> R. A. L. 1894, 515. <sup>3)</sup> A. 374, 288 [1910].

<sup>4)</sup> Bezüglich der Darstellung vergl. Braun und Beschke, B. 39, 4357 [1906].

Das Propylpyrrolidin stellt eine dünnflüssige, sehr intensiv basisch riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit dar.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert in hübschen, gelben Blättchen vom Schmp 105°.

0.1396 g Sbst.: 20 ccm N (16°, 756 mm).

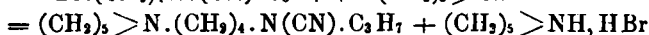
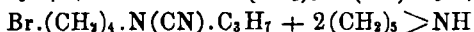
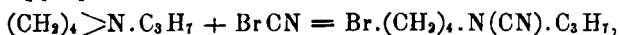
$C_{13}H_{13}N_4O_7$ . Ber. N 16.4. Gef. N 16.6.

Das Platinsalz scheidet sich beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in schönen, roten Kryställchen ab, die sich bei 184° zu schwärzen beginnen und bei 190° ganz zersetzt sind.

0.1021 g Sbst.: 0.0313 g Pt.

$C_{14}H_{32}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 30.66. Gef. Pt 30.65.

Mit Bromcyan reagiert das Propylpyrrolidin so energisch, daß man zweckmäßig etwas Äther als Verdünnungsmittel zusetzt: bei Zugabe von Bromcyan scheidet sich im ersten Augenblick ein voluminöser, weißer Körper — offenbar das primäre Additionsprodukt von Bromcyan — ab; derselbe schmilzt sofort, und unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und Erwärmung geht die Reaktion alsbald zu Ende. Zusatz von mehr Äther fällt aus der Reaktionsmasse in ganz geringer Menge einen festen, weißen Körper, der sich als Bromhydrat des Propylpyrrolidins erweist; das durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser von überschüssigem Bromcyan möglichst befreite ätherische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten des Äthers ein gelbes, stark bromhaltiges Öl, welches sich ganz ähnlich den Bromcyan-Aufspaltungsprodukten tertiärer Piperidinbasen auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren läßt, aber durch Austausch des Broms gegen basische Reste in weniger zersetzliche Derivate übergeht. Bringt man es mit etwas überschüssigem Piperidin unter Eiskühlung zusammen, so findet ziemlich schnell Abscheidung von bromwasserstoffsauerm Piperidin statt, und wenn zum Schluß noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird, ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsprodukt, dessen klare Löslichkeit in verdünnten Säuren schon darauf hinweist, daß es keine greifbaren Mengen des Tetramethylen-cyanamids,  $(CH_2)_4 > N \cdot CN$ , enthalten kann, wird aus der sauren Lösung durch Alkali nebst dem überschüssigen Piperidin in Freiheit gesetzt; es siedet, nachdem das Piperidin im Vakuum bei 30° abdestilliert worden ist, ohne den geringsten Vorlauf völlig konstant unter 16 mm bei 191–192° und besitzt die erwartete Zusammensetzung des Pentamethylen-cyanpropyl-putrescins, dessen Bildung durch die Gleichungen:



wiedergegeben wird.

0.1950 g Sbst.: 0.4989 g CO<sub>2</sub>, 0.2025 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 69.95, H 11.21.

Gef. » 69.77, » 11.53.

Die Verbindung, welche in nahezu berechneter Menge gefaßt werden kann (13.8 g statt 14.8 g aus 8 g Propylpyrrolidin) stellt wie das analoge Cadaverin-Derivat aus Propylpiperidin ein ziemlich dickes, ziemlich geruchloses Öl dar, liefert wie dieses nur ölige Salze und läßt sich ebenso schwer verseifen. Erst durch 12-stündiges Erwärmen im Rohr auf 155° mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure ist die Abspaltung der Cyangruppe vollständig. Das resultierende Pentamethylen-propyl-putrescin, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>>N.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.NH.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach basischem Geruch dar, die unter 10 mm bei 130° siedet.

0.1113 g Sbst.: 0.2987 g CO<sub>2</sub>, 0.1320 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 764 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 72.7, H 13.1, N 14.2.

Gef. » 73.2, » 13.27, » 14.4.

Das Pikrat fällt in Äther als Öl aus und erstarrt erst allmählich; es ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 139—140°.

0.1149 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 17.07. Gef. N 17.07.

Das Platinsalz scheidet sich in wäßriger Lösung beim Reiben als schwerer, gelber Niederschlag ab, ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in gelben Blättern, die bei 217° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1868 g Sbst.: 0.0602 g Pt.

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 32.17. Gef. Pt 32.22.

## 2. N-Äthyl-pyrrolidin, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>>N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Das N-Äthylpyrrolidin wird ähnlich wie die Propylverbindung aus Dijodbutan und Äthylamin in alkoholischer Lösung dargestellt und isoliert (Ausbeute 70 %). Es stellt eine intensiv basisch riechende, in Wasser lösliche Verbindung dar und siedet bei 106°.

0.1235 g Sbst.: 0.3307 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Sbst.: 18.3 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 72.73, H 13.11, N 14.16.

Gef. » 73.05, » 13.35, » 14.21.

Das Pikrat ist auch in heißem Alkohol nicht leicht löslich und bildet schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 185°.

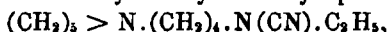
0.1183 g Sbst.: 17.55 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 17.07. Gef. N 17.10.

Das Platinsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich und krystallisiert schlecht.

Behandelt man Äthylpyrrolidin mit Bromcyan, so treten dieselben Erscheinungen wie beim Propylpyrrolidin auf. Das nicht ohne Zersetzung destillierbare, bromhaltige Reaktionsprodukt liefert nach der Umsetzung mit Piperidin beim Fraktionieren im Vakuum bei ca. 90° einen ganz geringfügigen Vorlauf vom charakteristischen Geruch der disubstituierten Cyanamide; derselbe stellt wahrscheinlich das *N*-Cyanpyrrolidin dar, konnte aber nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewonnen werden.

Der Rest destilliert völlig konstant unter 16 mm bei 182° als farblose, etwas dicke, ziemlich geruchlose Flüssigkeit über, die sich als das erwartete Pentamethylen-cyan-äthyl-putrescin,



erwies. Die Ausbeute kommt der Theorie nahe (16 g statt der berechneten 17 g aus 9 g Äthylpyrrolidin).

0.1341 g Sbst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.1347 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 68.9, H 11.0.

Gef. » 69.25, » 11.24.

Die Salze sind wie bei der analogen Propylverbindung ölig; die Verseifung, die ebenso schwer wie bei jener erfolgt, führt zur Bildung des Pentamethylen-äthyl-putrescins,



das unter 13 mm bei 125–126° als wasserhelle, schwach basisch riechende Flüssigkeit überdestilliert.

0.1035 g Sbst.: 0.2706 g CO<sub>2</sub>, 0.1231 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Sbst.: 22.1 ccm N (15°, 754 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.73, H 13.05, N 15.22. -

Gef. » 71.31, » 13.31, » 15.35.

Das Pikrat der Base scheidet sich aus Alkohol, von dem es in der Kälte wenig aufgenommen wird als feines gelbes Pulver vom Schmp. 113° ab.

0.1332 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 17.45. Gef. N 17.62.

Das Platinsalz fällt als schwerer gelber Niederschlag aus, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 216–217°.

0.1952 g Sbst.: 0.0641 g Pt.

C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 32.83. Gef. Pt 32.83.

### 3. Tropan.

Das Tropan, für dessen Überlassung ich der Firma E. Merck in Darmstadt zu großem Danke verpflichtet bin, reagiert mit Bromcyan ohne Verdünnungsmittel mit einer explosionsartigen Heftigkeit. Arbeitet man unter Zusatz einer reichlichen Menge Äther und bei guter Eiskühlung, so läßt sich die Reaktion bequem auch mit größeren Mengen durchführen. Es scheidet sich, wie beim Methylpiperidin<sup>1)</sup>, in

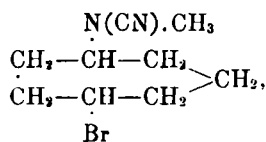
<sup>1)</sup> B. 83, 2734 [1900].

sehr reichlicher Menge ein fester, weißer Körper (A) ab, während das ätherische Filtrat nach dem Verdunsten des Äthers eine halb feste, langsam fest werdende Masse (B) zurückläßt.

Die Menge von A, welches hygroskopisch ist, sich leicht in Alkohol, gar nicht in Äther löst und somit die Eigenschaften eines Ammoniumsalzes oder quaternären Bromids zeigt, ist unverhältnismäßig groß. Während selbst bei einer Reaktion nach der Gleichung



verläuft, bei welcher also das sämtliche durch Bromcyan abgespaltene Brommethyl sich restlos mit noch unverbrauchtem Tropan vereinigt, aus 25 g (0.2 Mol.-Gew.) Tropan rund 22 g (0.1 Mol.-Gew.) quaternäres Bromid entstehen können, wurden bei mehreren Versuchen Mengen gefunden, die etwas schwanken und um 31 g herum liegen. Auch in der Zusammensetzung entfernt sich die Verbindung, deren Analysen bei verschiedenen Darstellungen ein klein wenig schwankende Werte ergaben, sehr von der des Tropanbrommethylats: der Stickstoffgehalt ist größer, der Bromgehalt geringer, und da beim Erwärmen der sauren, wäßrigen Lösungen des Körpers Ammoniak in bedeutender Menge gebildet wird, so ist nicht daran zu zweifeln, daß er Cyangruppen enthält. Dies ist aber nur so denkbar, daß ein Teil des Tropans zum gebromten Cyanamid,

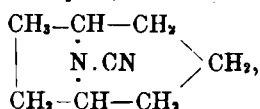


aufgespalten wird und dieses sich mit überschüssigem Tropan genau so zu einem Produkt von quaternärem Charakter vereinigt, wie ich dies seinerzeit bei den Bromcyan-Aufspaltungsprodukten des *N*-Phenyl- und *N-p*-Tolylpiperidins nachgewiesen habe<sup>1)</sup>. In der Tat liegen die analytischen Werte von A in der Mitte zwischen den für Tropanbrommethylat und für das kompliziertere Produkt berechneten.

Der größte Teil des bromhaltigen Aufspaltungsproduktes von Tropan wird als quaternäres Produkt in A abgeschieden. Ein Teil bleibt indessen frei in Äther gelöst und findet sich in dem Verdunstungsrückstand B vor. B erweist sich nämlich, auch nachdem die letzten Spuren Bromcyan durch Schütteln mit Wasser entfernt worden sind, als ziemlich stark bromhaltig, und wenn man es zu destillieren versucht, beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie sonst bei der Destillation gebromter Cyanamide: unter 20 mm geht erst bei 139—155°

<sup>1)</sup> B. 40, 3914 [1907].

eine farblose, nur schwach bromhaltige, schnell erstarrende Flüssigkeit über (das gleich weiter zu beschreibende Cyan-nortropan); sehr bald beginnt aber der Kolbeninhalt sich dunkel zu färben, es wird Bromwasserstoff entbunden, und es findet vollständige Zersetzung statt. Um das Cyan-nortropan rein zu isolieren, benutzt man den von mir in ähnlichen Fällen bereits mehrere Male angewandten Kunstgriff: man bindet das gebromte Cyanamid an irgend eine Base. Erwärmt man es z. B. kurze Zeit mit Diäthylamin oder Piperidin und setzt dann ganz verdünnte Säure zu, so geht außer dem Cyan-nortropan alles in Lösung. Das Cyan-nortropan,



bleibt in weißer, fester Form zurück, ist fast ganz frei von Brom und kann durch einmaliges Überdestillieren im Vakuum völlig rein erhalten werden. Es destilliert ohne Rückstand unter 17 mm bei 148–150° über, erstarrt momentan in der Vorlage und schmilzt bei 108°.

0.1724 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.1416 g H<sub>2</sub>O. — 0.1156 g Sbst.: 20.9 ccm N (16°, 743 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.58.

Gef. » 70.35, » 9.12, » 20.6.

Durch Verseifen kann die Cyanverbindung in bekannter Weise leicht in das Nortropan selbst verwandelt werden, für dessen Darstellung aber dieser Weg, da die Ausbeute an Cyanotropen bloß 22–25% beträgt, kaum zweckmäßiger sein dürfte, als die Destillation des Tropans im Salzsäure-Strome nach Ladenburg<sup>1)</sup> oder die Behandlung mit unterchloriger Säure nach Willstätter und Iglauer<sup>2)</sup>.

Mit Basen läßt sich das Cyannortropan gleich allen Cyanamiden mit Leichtigkeit in Guanidine mit einem Tropanring verwandeln; schmilzt man es beispielsweise eine halbe Stunde bei 150° mit der mehrfachen Gewichtsmenge salzsauren Anilins und leitet nach dem Alkalisichmachen Wasserdampf durch, so bleibt im Rückstand in der berechneten Menge das *sym.* Nortropyl-phenyl-guanidin,



als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Öl, das aus wäßrigem Alkohol in langen, glasglänzenden Nadeln kristallisiert und bei 145° schmilzt.

0.1800 g Sbst.: 30 ccm N (19°, 739 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.3. Gef. N 18.6.

<sup>1)</sup> B. 20, 1649 [1887].

<sup>2)</sup> B. 33, 1636 [1900].



Das Platinsalz der neuen Guanidinbase ist hellgelb gefärbt, in Wasser unlöslich und zersetzt sich bei 208°.

Das Pikrat scheidet sich in alkoholischer Lösung langsam fest ab und schmilzt bei 157–158°.

0.1118 g Sbst.: 18.1 ccm N (16°, 741 mm).

Ber. N 18.3. Gef. N 18.4.

### 170. P. Ehrlich und A. Bertheim:

#### Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate<sup>1)</sup>.

#### Zweite Mitteilung<sup>2)</sup>: Über *p,p'*-Diamino-arsenobenzol.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 3. Mai 1911.)

Bei energischer Reduktion gehen sowohl die Arylarsenoxyde, R.AsO, als auch die Aryl-arsinsäuren, R.AsO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, in Arsenoverbindungen über, deren Muttersubstanz, das Arsenobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.As:As.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nebst einigen einfachen Abkömmlingen von Michaelis<sup>3)</sup> erhalten wurde. Die von diesem Forscher angewandten Methoden versagten jedoch im Falle der Arsanilsäure und ihrer Derivate. Denn, wie schon früher<sup>4)</sup> hervorgehoben, sind die durch NH<sub>2</sub> bezw. NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub><sup>5)</sup> substituierten Arsenobenzole ganz bedeutend reaktionsfähiger und veränderlicher als ihre einfachen Stammsubstanzen. Beim Versuch, erstere nach den alten Vorschriften darzustellen, erhält man infolgedessen meist nur Zersetzungsprodukte oder gar elementares Arsen.

Um die Reaktion auf dem gewünschten Punkte festzuhalten, mußten wir daher neue Methoden ausarbeiten; die zurzeit wichtigsten seien hier zunächst tabellarisch zusammengestellt.

A) Stufenweise Reduktion. Die Arsinsäure wird zur Arsenoxydverbindung<sup>6)</sup> und diese zur Arsenoverbindung reduziert:

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. 206 057 der Farbwerke Höchst vom 9. April 1907. Friedländer 9, 1043.

<sup>2)</sup> Erste Mitteilung: B. 43, 917–927 [1910].

<sup>3)</sup> B. 14, 912 [1881]; 15, 1952 [1882]; A. 270, 144 [1892]; ebenda 320, 299 ff. [1901].

<sup>4)</sup> Vergl. erste Mitteilung.

<sup>5)</sup> Und ebenso durch OH- und gewisse andere Gruppen.

<sup>6)</sup> Über diese Reduktion vergl. die erste Mitteilung.