

des Cyan-dihydroindols ca. 27 %, die Quantität des Dimethylamino-äthyl-cyan-methyl-anilins ca. 40 % der in Reaktion getretenen Ausgangsbasis; etwas über 30 % des primären bromhaltigen Aufspaltungsprodukts sind in Form des quartären ätherunlöslichen Produkts vorhanden, so daß Entmethylierung und Aufspaltung sich ihrem Umfang nach annähernd wie 3:7 verhalten, während *N*-Methyl-tetrahydrochinolin und *N*-Methyl-piperidin vollständig entmethyliert werden, und *N*-Methyl-pyrrolidin — wie sich zunächst allerdings nur aus den für Tropan gefundenen Zahlen<sup>1)</sup> entnehmen läßt — nicht ganz zur Hälfte aufgespalten und etwas mehr als zur Hälfte entmethyliert wird.

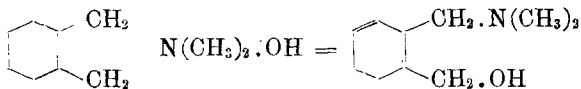
Der Dihydro-indol-Ring ist also dem Bromcyan gegenüber zweifellos weniger widerstandsfähig als die drei vorerwähnten Ringsysteme.  
Breslau, Anfang Oktober 1917.

**8. J. v. Braun und Z. Köhler:  
Oxybasen und homologe Choline. II<sup>2)</sup>.**

[Aus dem Chem. Institut der Univ. und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1917.)

Dimethyl-piperidinium- und Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd erleiden bekanntlich bei höherer Temperatur eine vollständige Ringöffnung. Wenn nun der Dihydro-isoindol-Ring tatsächlich, wie die Versuche des einen von uns gezeigt haben<sup>3)</sup>, eine Festigkeit besitzt, die zwischen der Ringfestigkeit des Piperidins und Tetrahydro-isochinolins liegt, dann muß das Dimethyl-dihydroisindoliumhydroxyd bei höherer Temperatur unbedingt auch eine Ringöffnung erleiden, die zum mindesten sehr weitgehend sein wird, und die — wegen der strukturellen Eigenart des Dihydro-isoindols — nicht wie bei den eingangs erwähnten Verbindungen zu einer ungesättigten Base, sondern zu einer Oxybase führen wird:



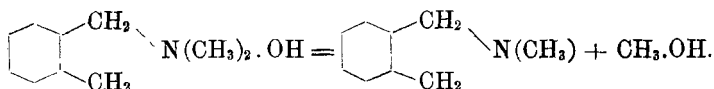
Die bisherigen Feststellungen schienen dieser Folgerung zu widersprechen: denn Fränkel, welcher das Dimethyl-dihydroisindolium-

<sup>1)</sup> B. 44, 1252 [1911].

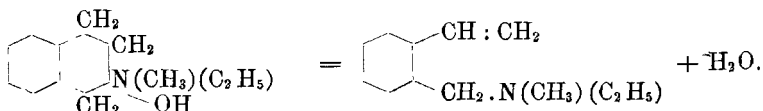
<sup>2)</sup> I. Mitteilung: B. 49, 966 [1916].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 49, 2629 [1916].

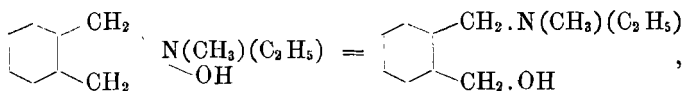
hydroxyd der Zersetzung unterwarf, konnte nur das *N*-Methyl-dihydroisindol als Zerfallsprodukt isolieren<sup>1)</sup>:



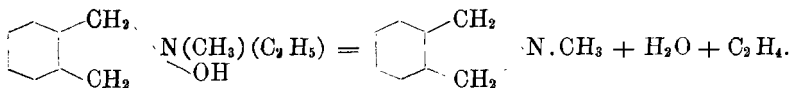
Eine Nachprüfung dieses Versuches ergab uns ein wesentlich anderes Resultat: wir fanden, daß Methyl-dihydroisindol zwar mit entsteht, daß aber vorwiegend die offene hydroxylierte Base gebildet wird, die so recht leicht gefaßt werden kann und in sehr erwünschter Weise das Gebiet der bis jetzt bekannten Oxybasen und ihrer weiteren Abkömmlinge erweitert. Ganz konform mit diesem Resultat erwiesen sich die Ergebnisse, zu denen man gelangt, wenn man in den drei dimethylierten Hydroxyden der Piperidin-, Dihydro-isindol- und Tetrahydro-isochinolin-Reihe eine Methylgruppe durch die leichter beim Hofmannschen Abbau abspaltbare Äthylgruppe ersetzt: der feste Piperidin-Ring bleibt dabei intakt und spaltet nur Wasser und Äthylen ab<sup>2)</sup>, der locker gebaute Tetrahydro-isochinolin-Ring wird ganz aufgerissen:



Der in der Mitte stehende Dihydro-isindol-Ring erleidet teils eine Ringöffnung:



teils, und zwar zum größeren Teil, schließt er sich dem Piperidin an:

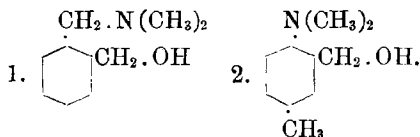


Der neue Typus von Oxybasen, die man auf diesem Wege erhält, zeigt alle Merkmale der bisher bekannten einfacheren Vertreter dieser Körperklasse, z. B. des Dimethyl-oxyäthylamins,  $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Bemerkenswert in physiologischer Hinsicht ist der geringe Einfluß, den das Hineinflechten eines Benzolkernes in die Mitte des Moleküls ausübt: das Cholin  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$  ist nach einer freundlichen Feststellung von Hrn. Geb.-Rat Pohl in Breslau

<sup>1)</sup> B. 33, 2808 [1900].

<sup>2)</sup> Hofmann, B. 14, 660 [1881].

dem gewöhnlichen Cholin,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ , ganz äquivalent und geht wie dieses in einen Körper von antagonistischer Wirkung über<sup>1)</sup>, wenn man eine *N*-Methylgruppe durch eine *N*-Allylgruppe ersetzt<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist ferner der große Unterschied, der sich zwischen dem *ortho*-Oxymethyl-benzyl-dimethylamin und den tertiären Amino-benzylalkoholen, z. B. der Verbindung 2., konstatieren läßt.



Bei 1. fehlt vollkommen die gelbe Farbe von 2., es fehlt auch die charakteristische leichte Oxydierbarkeit der primären Alkoholgruppe zum Carboxyl, Erscheinungen, die für die tertiären Amino-benzylalkohole so charakteristisch sind, und die einer plausiblen Erklärung noch immer Schwierigkeiten bieten.

#### Versuchs-Teil.

Methyl-äthyl-tetrahydroisochinoliniumjodid bildet sich schnell und unter Erwärmung aus Methyl-tetrahydroisochinolin und Äthyljodid. Um die Reaktion ganz zu Ende zu führen, erwärmt man das Gemisch zweckmäßig noch 2 Stdn. im Rohr auf dem Wasserbade.

Das quartäre Jodid ist in Alkohol leicht löslich; beim langsamen Zufügen von Äther setzt es sich sofort fest in feinkrystallinischer Form ab, bei schneller Zugabe von Äther pflegt es als langsam erstarrendes Öl auszufallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 132—134°.

0.1663 g Sbst.: 0.1296 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}\text{J}$ . Ber. J 41.86. Gef. J 42.11.

Die Destillation des zugehörigen Ammoniumhydroxyds führt man — wie bei der dimethylierten Verbindung<sup>2)</sup> — zweckmäßig im Vakuum aus: unter diesen Umständen ist der Destillationsrückstand nur minimal; das mit dem Wasser übergehende basische Öl stellt eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit dar, die unter 17 mm bei 105—107° siedet, die Zusammensetzung des *o*-Vinylbenzyl-methyl-äthylamins besitzt und sich in den Derivaten als einheitlich erweist.

0.1030 g Sbst.: 0.3116 g  $\text{CO}_2$ , 0.0938 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ . Ber. C 82.20, H 9.78.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ . » » 81.55, » 8.91.

Gef. » 82.51, » 10.19.

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und E. Müller, B. 50, 290 [1917].

<sup>2)</sup> Vergl. J. v. Braun, B. 50, 45 [1917].

Das Platinsalz scheidet sich beim Ausfällen zunächst in klebriger Form ab, löst sich leicht in warmem Wasser und kommt beim langsamen Erkalten gut krystallisiert heraus. Es schmilzt bei 134°.

0.1572 g Sbst.: 0.0403 g Pt.

$C_{24}H_{36}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 25.63. Gef. Pt 25.63.

Das Jodmethylat bildet sich ziemlich schnell, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 166—167°. Die wäßrige Lösung scheidet mit verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung der Substanz einen dunklen Niederschlag ab, so daß die Jodbestimmung nach Carius ausgeführt werden mußte.

0.1102 g Sbst.: 0.0820 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NJ$ . Ber. J 40.01. Gef. J 40.21.

Methyl-äthyl-dihydroisindoliumjodid, das bereits von Scholtz<sup>1)</sup> aus Äthyl-dihydroisindol und Jodmethyl bereitet wurde, versuchten wir zuerst auf dem zweiten noch in Betracht kommenden Weg, nämlich aus Methyl-dihydroisindol und Äthyljodid zu bereiten; wir überzeugten uns zwar, daß dieser Weg wegen der schlechten Ausbeute, mit der die Gewinnung des Methyl-dihydroisindols verknüpft ist, viel weniger zweckmäßig ist, wir kamen aber so in die Lage, das von Fränkel (l. c.) nur flüchtig beschriebene Methyl-dihydroisindol näher kennen zu lernen und eine sehr überraschende Seite seines Verhaltens aufzufinden, die uns später beim Studium des Zerfalles der quartären Hydroxyde aus der Dihydro-isindol-Reihe gute Dienste geleistet hat.

Wenn man Methylamin (3 Mol.) in benzolischer Lösung mit einer Chloroformlösung von *o*-Xylylenbromid (1 Mol.) zusammenbringt, nach mehrstündigem Stehen die dunkel gewordene, von einem Krystallbrei erfüllte Flüssigkeit mit verdünnter Säure ausschüttelt und den sauren Auszug mit 10-prozentiger Natronlauge alkalisch macht, so scheidet sich nur eine sehr geringe Menge (5 %) des gesuchten tertiären Dihydro-isindol-Derivats ab. Auf Zusatz von viel konzentriertem Alkali fällt das meiste als dickes, in Äther unlösliches Öl aus, das nicht fest wird und zweifellos das durch Xylylenbromid-Addition an das tertiäre Amin entstehende quartäre Produkt darstellt. Das Methyl-dihydroisindol siedet unter 13 mm konstant bei 81—82° (nach Fränkel bei gewöhnlichem Druck bei 205—215°), es liefert das von Fränkel beschriebene Platinsalz vom Schmp. 200° und ein gut aus Alkohol krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 126°. Im Exsiccator und in gut verschlossenen Gefäßen läßt sich die Base ohne Veränderung aufbewahren: sie erleidet nur eine Dunkelfärbung. Läßt man sie aber an der Luft stehen, so beginnt sie alsbald sich zu trüben, scheidet

<sup>1)</sup> B. 31, 1706 [1908].

Kryställchen ab und verwandelt sich schließlich — während ein Teil natürlich verdunstet — in eine harte Krystallmasse, die von Äther und von Wasser nur wenig aufgenommen wird, nach dem Abpressen auf Ton bei 45—46° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_9H_{17}NO_3$  besitzt.

0.1506 g Sbst.: 0.3200 g  $CO_2$ , 0.1256 g  $H_2O$ . — 0.1386 g Sbst.: 9.1 ccm N (13.5°, 758 mm).

$C_9H_{17}NO_3$ . Ber. C 57.70, H 9.16, N 7.76.

Gef. » 57.95, » 9.33, » 7.80.

Der neue Körper unterscheidet sich demnach vom Ausgangsamin  $C_9H_{11}N$  um 3 Sauerstoff- und 6 Wasserstoffatome und stellt in der Tat nichts anderes als ein Trihydrat des Methyl-dihydroisoindols dar: man kann es in wenigen Augenblicken rein erhalten, wenn man das tertiäre Amin mit 3 Mol. Wasser verreibt: unter Erwärmung geseht das Ganze zu einer einheitlichen Krystallmasse, aus der wieder das wasserfreie Amin durch Digerieren mit konzentrierter Lauge regeneriert werden kann.

Methyl-äthyl-dihydroisoindoliumjodid, welches, wenn man es aus Methyl-dihydroisoindol und Jodäthyl darstellt, dieselben Eigenschaften wie das von Scholtz (l. c.) dargestellte Präparat zeigt, liefert nach dem Entjoden eine farblose Lösung des quartären Hydroxyds, die sich schon beim Konzentrieren auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Entwicklung von Äthylen zu trüben beginnt. Destilliert man im Vakuum, so verflüchtigt sich, nachdem das meiste Wasser übergegangen ist, der größere Teil unterhalb von 100° als leicht bewegliches Öl, welches in Berührung mit dem in der Vorlage befindlichen Wasser zu dem soeben beschriebenen Hydrat des Methyl-dihydroisoindols erstarrt. Beim weiteren Destillieren steigt die Temperatur bis gegen 140° (20 mm), und das übergehende Öl erstarrt nicht mehr. Man unterbricht die Destillation, wenn der geringe, noch im Kolben bleibende Rückstand zu verharzen beginnt, zerlegt das Destillat mit Alkali, nimmt das basische Öl in Äther auf, trocknet kurze Zeit mit Stangenkalk und fraktioniert. Dabei zeigt sich, daß alles ziemlich kontinuierlich von etwa 80° ab (13 mm) bis 145° übergeht und eine Trennung in Einzelfractionen außerordentlich schwer ist. Erleichtert wird nun eine solche Trennung, wenn man das Verhalten des Methyl-dihydroisoindols zu Wasser zuhülfe nimmt: man setzt etwas mehr als die für 3 Mol. berechnete Menge Wasser zu, verreibt die halb erstarrende Masse mit etwas Äther und saugt scharf ab. Der Filterrückstand erweist sich mit dem oben beschriebenen Trihydrat identisch; er macht mehr als  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge aus. Das Filtrat geht beim Fraktionieren nach einem kleinem Vorlauf unterhalb von

145° unter 16 mm bei 145—150° über, stellt ein dickes, farbloses, sich an der Luft gelb färbendes Öl dar und besteht zum allergrößten Teil aus dem sauerstoffhaltigen Aufspaltungsprodukt,

0.1396 g Sbst.: 0.3812 g CO<sub>2</sub>, 0.1139 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 747 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.52,  
 C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON. » » 73.74, » 9.49, » 7.82,  
 Gef. » 74.47, » 9.13, » 8.35,

dem noch einige Prozente cyclische Base beigemischt sind. Durch wiederholte Behandlung mit Wasser wird es wahrscheinlich gelingen, auch diesen Rest zu entfernen. Wir haben in Anbetracht der Tatsache, daß uns beim Dimethyl-dihydroisindoliumhydroxyd<sup>1)</sup> diese Trennung gut gelungen ist, einstweilen hier darauf verzichtet, um so mehr, als es uns gelang, das Oxymethylbenzyl-methyl-äthyl-amin rein in Form des zugehörigen Platinsalzes zu fassen.

Man erhält es, wenn man die Base mit Platinchlorid versetzt, den roten Niederschlag mit wenig warmem Wasser auslaugt, filtriert und das Filtrat verdunsten läßt: es scheiden sich dann tiefrote, bei 170° schmelzende Kristalle von der richtigen Zusammensetzung ab.

0.1478 g Sbst.: 0.1849 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.0253 g Pt.

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. C 34.37, H 4.61, Pt 25.37.  
 Gef. » 34.11, » 4.88, » 25.25.

*o*-Xylylenbromid setzt sich mit Dimethylamin (in 33-proz. Benzollösung) genau so um wie nach den früheren Versuchen von Scholtz<sup>2)</sup> mit Diäthylamin und Piperidin. Das auf ähnlichem Wege isolierte Dimethyl-dihydroisindoliumbromid (Ausbeute 81 % der Theorie) löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol und schmilzt bei 238—240°.

0.1619 g Sbst.: 0.1332 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NBr. Ber. Br 35.05. Gef. Br 35.02.

Bei der Vakuumdestillation des dem Bromid entsprechenden Hydroxyds lassen sich die vorhin beschriebenen Erscheinungen wahrnehmen. Das dem Destillat nach vorhergehender Behandlung mit Alkali und Äther entzogene basische Öl siedet unter 16 mm (nur einen geringen Rückstand hinterlassend) von etwa 80—145° und läßt sich durch zweimalige Behandlung mit wenig Wasser und wiederholte Destillation in das Hydrat des Methyl-dihydroisindols und in das Oxymethylbenzyl-dimethyl-amin recht scharf trennen. Das letztere, welches mehr als die Hälfte des Gesamtdestillats ausmacht, siedet unter 13 mm von 125—135° (Hauptmenge 130—132°) und stellt eine dicke, farblose, sich an der Luft bräunende Flüssigkeit dar.

<sup>1)</sup> Vergl. weiter unten.

<sup>2)</sup> B. 31, 414 [1898].

0.1402 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.1143 g H<sub>2</sub>O. — 0.2349 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 750.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO. Ber. C 72.65, H 9.16, N 8.50.  
Gef. » 73.10, » 9.12, » 8.58.

Das Pikrat ist ölig. Das Platinsalz löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisiert in roten Nadeln vom Schmp. 168°.

0.1944 g Sbst.: 0.0510 g Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 26.33. Gef. Pt 26.22.

Mit Benzoylchlorid tritt die Oxybase beim Schütteln in alkalischer Suspension leicht in Reaktion. Das Benzoylprodukt ist genau so ölig wie die Base selbst, liefert aber im Gegensatz zu ihr ein festes, aus Alkohol gut krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 159—160°.

0.1250 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 752 mm).

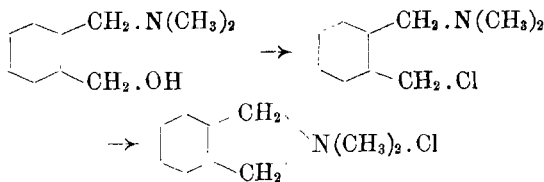
C<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 11.27. Gef. N 11.02.

Daß die Base tatsächlich die oben angenommene Konstitution besitzt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure. Löst man sie in überschüssiger, rauchender Salzsäure, erwärmt mehrere Stunden auf ca. 70° und fällt unter Kühlung mit Alkali, so erhält man ein chlorhaltiges Amin, das, langsam bei Zimmertemperatur, sehr schnell auf dem Wasserbade sich trübt und schließlich vollständig in ein festes, wasserlösliches, aus Alkohol-Äther rein weiß krystallisierendes quartäres Chlorid C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NCl vom Schmp. 198—200° übergeht.

0.1456 g Sbst.: 0.1130 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NCl. Ber. Cl 19.31. Gef. Cl 19.19.

Daß dieses Chlorid das im Sinne des Schemas:



entstandene Dimethyl-dihydroisoindoliumchlorid darstellt, folgt daraus, daß es mit Platinchlorid und Goldchlorid die bekannten, bereits von Fränkel (l. c.) beschriebenen Doppelsalze liefert, von denen das erstere bei 225°, das letztere bei 178° schmilzt.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Oxymethylbenzyl-dimethyl-amin sehr energisch. Das Jodmethylat löst sich in Alkohol ziemlich leicht, wird nach zweimaligem Lösen und Fällen mit Äther rein weiß und schmilzt bei 148—149°.

0.1420 g Sbst.: 0.1088 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>NOJ. Ber. J 41.53. Gef. J 41.40.

Das zugehörige Chlorid,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ , das, wie bereits eingangs erwähnt, sich physiologisch wie das Cholinchlorid verhält, zeichnet sich auch durch große Löslichkeit in Alkohol aus und schmilzt bei  $189^\circ$ .

0.1501 g Sbst.: 0.1005 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.57.

Das zugehörige Goldsalz kristallisiert aus Wasser, von dem es in der Wärme leicht gelöst wird, in gelben Blättchen vom Schmp.  $127^\circ$ , das Platinsalz fällt als schweres, auch in heißem Wasser sehr schwer lösliches Krystallmehl vom Schmp.  $216^\circ$  aus.

Die Vereinigung der Oxybase mit Allyljodid wird zweckmäßig durch Stehen in der Kälte ohne die Anwendung einer höheren Temperatur durchgeführt. Das etwas dunkle Additionsprodukt wird durch Lösen in Wasser, Kochen mit Tierkohle, Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigt und stellt dann ein weißes Krystallmehl vom Schmp.  $123^\circ$  dar.

0.1319 g Sbst.: 0.0926 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONJ}$ . Ber. J 38.11. Gef. J 37.92.

Das durch Umsetzung mit Chlorsilber in der üblichen Weise dargestellte allylhaltige Chlorid konnte nur als farbloses, nicht krystallisierendes Öl gewonnen werden: es wirkt bei subcutaner Darreichung ganz entsprechend dem Allyl-homocholin, entgegengesetzt dem Cholin und Muscarin, die Energie der Systolen belebend.

Das Oxymethylbenzyl-dimethyl-amin, -methyl-äthyl-amin und endlich das kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene Oxymethylbenzyl-piperidin,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ , sind in reinem Zustande vollkommen farblos; dadurch unterscheiden sie sich rein äußerlich in charakteristischer Weise von den ihnen in der Konstitution sehr nahe stehenden tertiären Amino-benzylalkoholen (z. B.  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), die der eine von uns in den letzten Jahren in größerer Anzahl erhalten hat<sup>2)</sup>, und die alle durch eine mehr oder weniger ausgesprochene gelbe Farbe auffallen. Zu den charakteristischen Reaktionen dieser tertiären Amino-benzylalkohole gehört auch die große Leichtigkeit, mit der sie in saurer Lösung schon durch Formaldehyd zu tertiären Amino-carbonsäuren oxydiert werden. Auch diese Eigenschaft fehlt den neuen Oxybasen, die den Stickstoff in aliphatischer Bindung enthalten, vollkommen: man kann sie tagelang in saurer Lösung mit einem großen Überschuß von Formaldehyd erwärmen, ohne daß sie die geringste Veränderung erleiden.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 49, 2637 [1916].

<sup>2)</sup> B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913]; 49, 691, 2605 [1916].



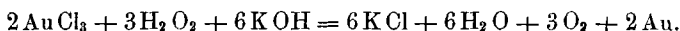
Offenbar bedingt also die aromatische Bindung der tertiären Aminogruppe eine gewisse Beeinflussung der zu ihr *ortho*- oder *para*-ständigen  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe, die unsere heutige Schreibweise der Formeln nicht im geringsten erkennen läßt.

Breslau, Anfang Oktober 1917.

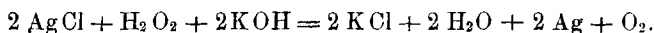
### 9. M. Kleinstück: Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 28. November 1917.)

Chlorgold wird in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zu Metall reduziert<sup>1)</sup>:



Überraschender Weise läßt sich der Vorgang mit gleicher Leichtigkeit auf Chlorsilber übertragen. Suspendiert man frisch gefälltes Chlorsilber in wäßriger Kalilauge und setzt Wasserstoffsuperoxyd zu, so wird unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung metallisches Silber abgeschieden:



Der äußerst glatte Verlauf dieser Reaktion legt den Gedanken nahe, das Wasserstoffsuperoxyd zu benutzen, um aus halogenhaltigen organischen Verbindungen in wäßrig-alkalischer Lösung die Halogene quantitativ abzuspalten. Orientierende Versuche mit Chlorbenzol, Di- und Trichlormethan zeigten wenigstens qualitativ den erwarteten Verlauf: säuert man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure an, so gibt das Filtrat mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber. Für den quantitativen Verlauf ist es von Interesse, zu prüfen, wie sich der halogenfreie Rest der betreffenden Verbindung dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verhält. Um diese Frage zu entscheiden, schien es mir angezeigt, möglichst einfache Verbindungen auszuwählen, deren Struktur a priori bekannte, durch typische Reaktionen ausgezeichnete Spaltstücke erwarten ließ.

Eine glückliche Wahl führte mich auf das Phosgen, das überdies als Gas ein einfaches und handliches Arbeiten gestattet.

Auch hier läßt sich in einer Probe nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Gegenwart von Chlorionen feststellen. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Destillation mit Wasserdampf ein Destillat, das

<sup>1)</sup> Vanino und Seemann, B. 32, 1968 [1899].