

Bourgeaud und Dondelinger¹⁸⁾ fanden kürzlich für die Konstante des *N*-Dimethyl-anilins einen wesentlich kleineren Wert 9.3×10^{-11} (das in der Veröffentlichung angegebene 9.3×10^{-21} ist offenbar ein Druckfehler). Nach Veley¹⁹⁾ ist k_6 für *N*-Dimethyl-*o*-toluidin kleiner als für das *p*-Derivat, 3.1×10^{-9} bzw. 6.4×10^{-9} (15°), was unseren Messungen zufolge nicht richtig ist.

V. Die Löslichkeits-Bestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt. In einem Kolben von 50 ccm, der in der Schüttelvorrichtung befestigt war, wurde eine ausreichende Menge festen Trinitro-benzols mit etwa 25 ccm Chloroform bzw. einer chloroformischen Lösung desamins bestimmter Konzentration etwa 8–10 Stdn. bei 17.5° geschüttelt. Besondere Versuche zeigten, daß innerhalb dieser Zeit sich das Gleichgewicht einstellt. Von der Gleichgewichtslösung wurden 5 ccm mit einer besonderen Pipette herausgenommen, die Lösung vorsichtig im Luftstrom vom Chloroform befreit und der Rückstand bei Gegenwart von Amin mit 5 ccm *z-n.* Salzsäure 5 Min. digeriert. Das verbleibende Trinitro-benzol wurde im Gooch-Tiegel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Bei dieser Behandlung löst sich aber ein Teil des Trinitro-benzols in der Salzsäure auf. Dieser Verlust wurde dadurch ermittelt, daß gewogene Mengen Trinitro-benzol unter analogen Versuchsbedingungen mit Salzsäure behandelt und so die Korrektur Δ bestimmt wurde. Bei verschiedenen Trinitrobenzol-Mengen m ist Δ nach den Messungen des Hrn. Emmerich etwa wie folgt:

Tabelle 15.

m	0.500	0.525	0.550	0.575	0.600 g.
Δ	0.0112	0.0118	0.0126	0.0129	0.0135 g.

Die Messungen der Extinktions-Koeffizienten wurden mit Hilfe des König-Martensschen Spektral-Photometers angestellt, als Lichtquelle diente eine Quarz-Amalgam-Lampe.

328. Stephan Gambarjan: Benzoylperoxyd und sekundäre Amine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erivan, Armenien.]

(Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Im Jahre 1909 habe ich die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Diphenylamin studiert¹⁾. *N*-Benzoyl-*o*-oxy-diphenylamin, *o*-HO.C₆H₄.N(C₆H₅).CO.C₆H₅, welches dabei entsteht, wurde als Umlagerungsprodukt des intermediär sich bildenden *O*-Benzoyl-*N,N*-diphenylhydroxylamins, (C₆H₅)₂N.O.CO.C₆H₅, aufgefaßt. Dessen Umlagerung sollte in einer Wanderung der benzylierten Hydroxylgruppe in die *ortho*-Stelle des Kernes und einer Rückwanderung der Benzoylgruppe an den Stickstoff bestehen.

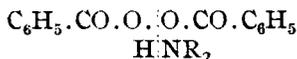
Auffallend ist die Ähnlichkeit dieses Reaktionsverlaufes mit dem Verlauf der Reaktion zwischen Benzoylperoxyd und Isobutylalkohol, die vor kurzem Gelissen und Hermans²⁾ studiert haben. Auch sie nahmen die intermediäre Bildung von Benzopersäure-isobutylester an, welcher dann die Wanderung der Isobutoxygruppe in die *ortho*- und *para*-Stelle des Kernes erleidet und *o*- und *p*-Isobutoxy-benzoesäure liefert. Sogar Salicylsäure-

¹⁸⁾ C. r. **179**, 1159 [1924]. ¹⁹⁾ Soc. **91**, 1246 [1907], **98**, 652 [1908].

¹⁾ B. **42**, 4003 [1909]. ²⁾ B. **58**, 766 [1925].

ester, welcher meinem *N*-Benzoyl-*o*-oxy-diphenylamin völlig entspricht, entsteht dabei in geringer Menge.

Unter diesen Umständen bleibt die intermediäre Bildung des *O*-Benzoyl-*N,N*-diphenyl-hydroxylamins bei der von mir studierten Reaktion doch hypothetisch und läßt keine Schlüsse über das allgemeine Schema zu, nach welchem Benzoylperoxyd mit sekundären Aminen reagieren soll. Nun will ich an einigen Beispielen, die durch Umlagerungsreaktionen nicht verwickelt sind, zeigen, daß die Spaltung des Benzoylperoxyds durch sekundäre Amine tatsächlich auf die von mir am Beispiele des Diphenylamins angenommene Weise verläuft:



und *O*-Benzoyl-hydroxylamine liefert.

Als sekundäre Amine wurden vorläufig Piperidin, Diäthylamin und Diisobutylamin gewählt und *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, *O*-Benzoyl-*N,N*-diäthyl-hydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und *O*-Benzoyl-*N,N*-diisobutyl-hydroxylamin, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten.

O-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin ist bereits von Wolfenstein³⁾ durch Benzoylieren des *N*-Oxy-piperidins dargestellt worden. Das von mir erhaltene Präparat stimmt in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Wolfenstein gut überein, schmilzt bei 62° und reduziert in der Siedehitze die Fehlingsche Lösung. Zur Sicherheit wurde außer einer Stickstoff-Bestimmung die Reduktion mit Zink und Essigsäure ausgeführt, wodurch theoretische Menge der Benzoesäure und des Piperidins erhalten wurden.

O-Benzoyl-diäthyl-hydroxylamin und *O*-Benzoyl-diisobutyl-hydroxylamin sind bei Zimmertemperatur flüssig, wurden darum als gut krystallisierende Bisulfate isoliert und vorläufig, da es mir an der Möglichkeit, eine Verbrennung auszuführen, fehlt, durch eine Schwefelsäure-Bestimmung und durch den Reduktionsverlauf mit Zink und Essigsäure charakterisiert. Beide wirken gleichfalls energisch auf die Fehlingsche Lösung ein.

Die drei untersuchten Amine reagieren mit Benzoylperoxyd bei weitem nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Zum Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen die äquimolekularen Mengen (je 0.02 Mol.) der drei Amine zu einer Mischung von je 2.42 g (0.01 Mol.) Benzoylperoxyd mit je 15 g Äther hinzugefügt.

1. Die Temperatur stieg im Falle des Diisobutylamins innerhalb 58 Min. von 15° auf 16.5°, erhöhte sich also um 1.5° und fiel dann allmählich.
2. Im Falle des Diäthylamins stieg sie innerhalb 23 Min. von 15° auf 23.5°, erhöhte sich also um 8.5° und fiel dann.
3. Im Falle des Piperidins geriet der Äther von 15° in kürzester Zeit ins Sieden.

Somit steigt die Beweglichkeit des typischen Wasserstoffatoms von Diisobutylamin über Diäthylamin zum Piperidin.

Beschreibung der Versuche.

Benzoylperoxyd und Piperidin.

Zu einer Lösung von 2.42 g (0.01 Mol.) Benzoylperoxyd in 70 g Äther wurde unter Eiskühlung 1.7 g (0.02 Mol.) Piperidin portionenweise hinzu-

³⁾ B. 25, 2777 [1892], 31, 2687 [1898].

gefügt. Die Reaktion verläuft bei tiefer Temperatur rasch; denn innerhalb 20 Min. beobachtet man bereits eine reichliche Abscheidung der blättrigen Krystalle des benzoesauren Piperidins. Diese wurden nach eintägigem Stehen abgesaugt (1.33 g) und daraus 0.74 g Benzoesäure isoliert. Das ätherische Filtrat von benzoesaurem Piperidin wurde mit einer ätherischen Lösung des Chlorwasserstoffs versetzt und die ausgefallten Chlorhydrate nach einstündigem Verweilen im Eise abgesaugt. Die Chlorhydrate wurden ins Wasser eingetragen, wodurch Piperidin-Chlorhydrat und bräunliche Substanzen in Lösung gingen, *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin-Chlorhydrat hingegen einer Hydrolyse unterlag und das freie *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin als farbloses, beim Reiben leicht krystallisierendes Öl sich abschied. Ausbeute 0.85 g.

Dazu kamen noch 0.18 g, die aus dem sauren Filtrat durch Ausäthern erhalten wurden. Gesamtausbeute 1.03 g, was 50.2 % d. Th. ausmacht. Das ätherische Filtrat der Chlorhydrate wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt und aus dem alkalischen Auszug 0.43 g Benzoesäure isoliert. Mit obigen 0.74 g macht das 1.17 g Benzoesäure, was 95.9 % d. Th. ausmacht. Die mit Natronlauge erschöpfte ätherische Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Äthers 0.63 g eines nicht näher untersuchten Öles.

O-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich, krystallisiert am besten aus Petroläther, besitzt den Schmp. 62° und reduziert die Fehlingsche Lösung.

0.2125 g Sbst.: 13.4 ccm Stickstoff (24°, 763 mm). — $C_{14}H_{18}O_2N$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.061

Reduktion des *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidins.

0.3354 g *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit überschüssigem Zink und Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die vom überschüssigen Zink abfiltrierte und mit Wasser verdünnte Lösung wurde ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verjagen des Äthers reine Benzoesäure vom Schmp. 121°: 0.1954 g = 97.90 % der Theorie.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge stark übersättigt, das Piperidin mit dem Wasserdampf übergetrieben und in überschlüssiger Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit hinterblieb Piperidin-Chlorhydrat: 0.1952 g = 98.12 % der Theorie.

Benzoylperoxyd und Diäthylamin.

Zu einer Mischung von 2.42 g (0.01 Mol.) Benzoylperoxyd mit 15 g Äther wurden 3.00 g (0.024 Mol.) Diäthylamin hinzugefügt. Benzoylperoxyd ging dabei nach $\frac{1}{2}$ Stde. in Lösung. Nach eintägigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser ausgeschüttelt, und aus dem wäßrigen Auszuge durch Ansäuern und Ausäthern 1.17 g Benzoesäure (95.9 % d. Th.) isoliert. Die mit Wasser ausgeschüttelte Lösung wurde nun mit verd. Salzsäure zur völligen Entfernung des Diäthylamins gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die getrocknete ätherische Lösung wurde mit einer ätherischen Lösung von 0.9 g Schwefelsäure versetzt, worauf das Bisulfat erst ölig ausfiel, beim Reiben aber bald krystallisierte. Die Ausbeute beträgt 2.25 g, was 77.6 % der theoretischen Menge ausmacht. Das so erhaltene Bisulfat krystallisiert in schönen Nadeln aus Essigester, worin es schwer löslich ist, und in gut ausgebildeten großen Säulen aus Methylalkohol, worin es leicht löslich ist. Schmp. 134°.

0.1220 g Sbst.: 0.0983 g BaSO₄. — Ber. H₂SO₄ 33.69. Gef. H₂SO₄ 33.85.

Reduktion des *O*-Benzoyl-*N,N*-diäthyl-hydroxylamin-Bisulfats.

Die Reduktion wurde ebenso wie diejenige von *O*-Benzoyl-*N*-oxy-piperidin ausgeführt mit folgendem Ergebnis: 0.1323 g Sbst. lieferten 0.0544 g Benzoesäure = 98% d. Th., und 0.0474 g Diäthylamin-Chlorhydrat = 95.6% der Theorie.

Benzoylperoxyd und Diisobutylamin.

Zu einer Mischung von 2.42 g (0.01 Mol.) Benzoylperoxyd mit 15 g Äther wurden 3.00 g (0.023 Mol.) Diisobutylamin hinzugefügt. Nach zwei-tägigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser und verd. Salzsäure ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Mit einer ätherischen Lösung von 1 g Schwefelsäure wurde das Bisulfat gefällt. Aus Essigester krystallisierte das Bisulfat in feinen Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1770 g Sbst.: 0.1190 g BaSO₄. — Ber. H₂SO₄ 28.24. Gef. H₂SO₄ 28.24.

Reduktion des *O*-Benzoyl-*N,N*-diisobutyl-hydroxylamin-Bisulfats.

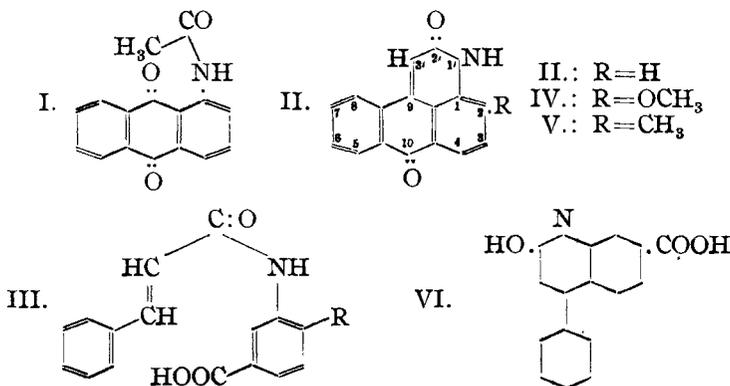
0.1964 g Sbst. ergaben 0.0678 g Benzoesäure = 98.2% d. Th.

320. Reinhard Seka: Über eine neue Pyridanthron-Synthese.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 10. Juli 1925.)

Vom Jahre 1908 an treten in der Literatur in immer zunehmender Zahl atente auf, in denen Pyridanthron-Derivate¹⁾ entweder als Zwischenprodukte oder in Verbindung mit Anthrachinon-Systemen als wertvolle Farbstoffe beschrieben werden. In allen Patenten ist, soweit festgestellt werden konnte, der Weg der Synthese derselbe: es werden nämlich durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel auf 1-[Acetyl-amino]-anthrachinone (I) in befriedigender Ausbeute 1(*N*)-9-Pyridanthrone-(2') (II) gewonnen.



In der vorliegenden Untersuchung wurde nun zur Gewinnung von Pyridanthron-Derivatenein anderer Weg eingeschlagen: 3-[Cinnamoyl-amino]-

¹⁾ D. R. P. 203752, 194253, 201904, 233126, 264010, 268793, 290984, 205095, 212204, 217395, 217396, 250885, 256297, 286204.