

sich zeigen, daß gegenüber Amino-säuren Diäthylperoxyd bis zum 15-fachen des Eisen-Äquivalents aktiviert wird.

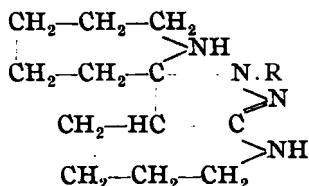
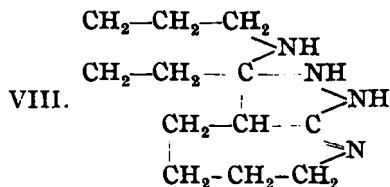
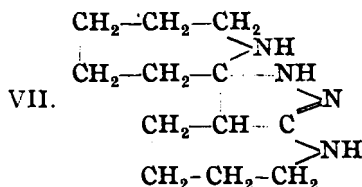
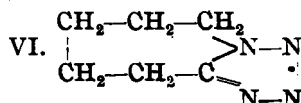
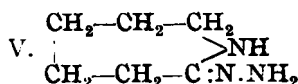
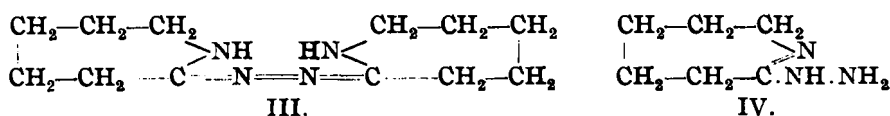
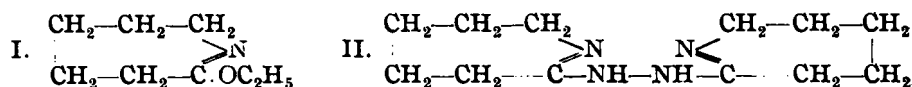
So äußert das zweiwertige Eisen in gleicher Weise wie gegen Hydroperoxyd auch gegen Diäthylperoxyd die zweiseitige katalytische Funktion, wie sie den Enzymen Katalase und Peroxydase eigen ist.

Wir werden über diese Verhältnisse, an deren Bearbeitung Hr. K. Bosert beteiligt ist, in einiger Zeit ausführlicher berichten.

152. R. Stollé: Über einige neue Pyrazolin-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 19. März 1930.)

K. Fr. Schmidt und O. Schattner¹⁾ haben durch Einwirkung von 50 MM. Hydrazin-Hydrat auf 100 MM. Äthoxy-2- $[\Delta^1$ -homo-piperidin]²⁾ (I) Hydrazo-2.2'- $[\Delta^1$ -homo-piperidin] (II) bzw. [Homo-piperidon-2]-azin (III) erhalten.



¹⁾ O. Schattner: Über den Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1929.

²⁾ Von K. Fr. Schmidt und seinen Mitarbeitern bei seinen schönen Arbeiten über die Einwirkung des NH-Restes auf Cyclohexanon erhalten.

Es gelang mir, durch Umsetzung eines nur geringen Überschusses von Hydrazin-Hydrat mit dem erwähnten Iminoäther³⁾ (I) das Monohydrazin: [Δ^1 -Homo-piperideinyl-2]-hydrazin (IV) bzw. [Homo-piperidon-2]-hydrazon (V) zu gewinnen, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure Pentamethylen-tetrazol ergibt.

[Δ^1 -Homo-piperideinyl-2]-hydrazin (IV), ebenso Hydrazo-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] (II), ersteres unter Abspaltung von Hydrazin, erleiden bei der Destillation im Hochvakuum oder auch beim Erhitzen auf höhere Temperatur⁴⁾ eine Veränderung, indem statt der festen, kristallisierten Ausgangskörper eine zähflüssige Masse entsteht, die nach den Analysenwerten als ein Pyrazolin-Abkömmling: Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII) angesprochen werden soll. Die Umlagerung des Hydrazo-2.2'-[Δ^1 -homo-piperideins] (II) [Verhalten in der Ketazin-Form (III) angenommen] durch Säuren gelang nicht⁵⁾.

Gegen die Formel (VIII) für die Anhydroverbindung spricht, daß Oxydationsmittel, die sonst zur Bildung von Azoverbindungen führen, ohne Einwirkung blieben⁶⁾. Alle Versuche, das Vorhandensein von drei Imino-Gruppen (gemäß Formel VII) nachzuweisen, führten nur zu Abkömmlingen, die der Iminogruppe des Pyrazolinrings eigentümlich sind, so die Einwirkung von Benzol-sulfochlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföl. Auffallend ist, daß die Anlagerungsprodukte von Phenylisocyanat (X) und Phenylsenföl (XI) an Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII) auch schon bei der Einwirkung dieser Agenzien auf Hydrazino-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] (II) bei gelinder Wärme entstehen⁷⁾.

Versuche durch Einwirkung von Bromcyan auf Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII) zum Cyanamid und weiter durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, welches Verfahren beim Trimethyl-3.5.5-pyrazolin zum [Trimethyl-pyrazolyl]-thioharnstoff⁸⁾ führte, zu dem entsprechenden Thioharnstoff-Abkömmling zu gelangen, versagten.

Den Nachweis der Iminogruppen in den Homo-piperidyl-Resten durch Methylierung zu erbringen, gelang nicht, wobei zu erwähnen ist, daß auch ϵ -Leucin-lactam selbst bei längerer Einwirkung von Dimethylsulfat unverändert bleibt.

Beschreibung der Versuche.

Hydrazino-2-[Δ^1 -homo-piperidein] (IV).

4-mal je 4.32 g (30 MM.) Äthoxy-2-[Δ^1 -homo-piperidein] wurden mit je 2 g (40 MM.) Hydrazin-Hydrat verrührt, bis zwischen 40° und 50° Umsetzung eintrat. Die nach Zugabe von wenig Äther beim Abkühlen fast

³⁾ Für dessen Überlassung ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. K. Fr. Schmidt besten Dank sage.

⁴⁾ vergl. dazu B. **32**, 1338 [1896] u. Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 553 [1929]; C. **1929**, II 2048.

⁵⁾ vergl. Curtius u. Försterling, B. **27**, 771 [1894]; Curtius u. Zinkeisen, Jour. n. prakt. Chem. [2] **58**, 310 [1898]; Frey, Monatsh. Chem. **22**, 760 [1901]; Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 165; C. **1912**, I 2026.

⁶⁾ vergl. O. Schattner, l. c. — Hydrazo-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] färbt sich an der Luft oder mit Oxydationsmitteln rot.

⁷⁾ Phenylsenföl wirkt auf Cyclohexanon-azin nicht ein.

⁸⁾ vergl. spätere Veröffentlichung von R. Stollé und Fr. Hanusch.

vollständig krystallinisch erstarrende Masse wurde unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit abgesaugt und auf Ton im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Gesamtausbeute etwa 13.6 g (108 MM., statt 120 MM.). Schmp. des Rohprodukts etwa 100°; derselbe ließ sich durch Krystallisation aus viel trockenem Äther (immer bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit) bis auf 112° steigern.

0.1722 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.1581 g H₂O. — 2.900 mg Sbst.: 0.833 ccm N (18°, 754 mm). — 0.0209 g Sbst. in 0.2517 g Campher: Δ = 25°.

C₈H₁₃N₃ (127). Ber. C 56.70, H 10.32, N 33.10, Mol.-Gew. 127.

Gef. „ 56.72, „ 10.28, „ 33.40, „ 132.9.

Spielend in Wasser und Alkohol, schwer in Äther löslich; die wäßrige Lösung reagiert stark basisch und reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde durch Versetzen der ätherischen Lösung mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung das bei 136° schmelzende Pikrat dargestellt.

0.1429 g Sbst.: 2.92 ccm N (17°, 762 mm).

C₈H₁₃N₃, C₆H₃O₇N₃ (356). Ber. N 23.6. Gef. N 23.52.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem Pikrat des Hydrazo-2.2'-[Δ¹-homopiperideins)⁹) (II) (Schmp. 147°) sinkt.

Hydrazino-2-[Δ¹-homo-piperidein] (IV)

geht unter dem Einfluß von Säuren außerordentlich leicht unter Abspaltung von Hydrazin in Hydrazo-2.2'-[Δ¹-homo-piperidein] (II) über, so daß schon das erwähnte Pikrat sich nicht unzersetzt aus heißem Alkohol umkrystallisieren läßt.

Hydrazino-2-[Δ¹-homo-piperidein] (IV) läßt sich andererseits auch durch Einwirkung von Hydrazin-Acetat auf Methoxy-2-[Δ¹-homo-piperidein] (I) in Chloroform bei etwa 50° nach Zusatz von starker Kalilauge bei tiefer Temperatur durch vorsichtiges Eindunsten der Chloroform-Schicht im Vakuum gewinnen.

Darstellung von Pentamethylen-tetrazol (VI) aus Hydrazino-2'-[Δ¹-homo-piperidein] (IV).

Zu einer Lösung von 2.6 g (20 MM.) Hydrazino-2'-[Δ¹-homo-piperidein] (IV) und 2 g (etwa 30 MM.) Natriumnitrit in wenig Wasser wurde unter guter Kühlung 50-proz. Essigsäure getropft, bis Jodkalium-Stärke-Papier gebläut wurde. Nach Zusatz von Chloroform und starkem Alkali und Einengen der Chloroform-Schicht wurden 2.3 g (17 MM.) Pentamethylen-tetrazol vom Schmp. 54° (rein 58°) gewonnen.

Andererseits läßt sich das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazino-2-[Δ¹-homo-piperidein] (IV) unter den vorstehend angegebenen Bedingungen gewonnene Pentamethylen-tetrazol auch unmittelbar durch Einwirkung von alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung in Form der schön krystallisierenden Quecksilberchlorid-Doppelverbindung (Schmp. 175°) abscheiden.

Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon)] (VII).

22 g (100 MM.) Hydrazo-2.2'-[Δ¹-homo-piperidein] (II)¹⁰⁾ (nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton: Schmp. 126°) wurden im Hoch-

⁹⁾ Von O. Schattner l. c. als Hydrazo-2-Δ¹-hexamethyleninin bezeichnet.

¹⁰⁾ Nach den Verfahren von O. Schattner, l. c., dargestellt.

vakuum bei etwa 0.2 mm und einer Außentemperatur von etwa 280° destilliert, wobei ungefähr 16.5 g (80 MM.) eines dickflüssigen, farblosen Öls bei 245–250° übergingen.

Im Destillationsgefäß verblieben etwa 5 g eines leicht gelb gefärbten Harzes, das auch aus alkohol. Lösung nicht fest erhalten werden konnte.

Das Öl wurde nochmals im Hochvakuum unter Benutzung eines Bredtschen Sterns destilliert. Die mittlere Fraktion wurde analysiert.

0.1566 g Sbst.: 0.3738 g CO₂, 0.1387 g H₂O. — 5.50 mg Sbst.: 1.196 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₂H₂₀N₄ (220). Ber. C 65.45, H 9.16, N 25.4. Gef. C 65.12, H 9.91, N 25.2.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol.

Benzol	Sbst.	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
13.2 g	0.2612	0.390°	250	220

Das Öl zieht stark Wasser an, ist spielend mit stark alkalischer Reaktion in Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wäßrige Lösung reduziert nicht ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen, im Überschuß der Base löslichen Niederschlag einer Doppelverbindung, die unter Schrumpfen und Schwarzfärbung bei etwa 180° schmilzt.

Es gelang nicht, ein krystallisiertes Pikrat zu gewinnen; das durch Eindunsten der Base mit konz. Salzsäure gewonnene krystallinische Chlorhydrat zerfließt sofort an der Luft. Die Base ist gegen konz. Salzsäure auch im Einschlußrohr bei 250–300° beständig, ebenso gegen starkes Alkali in der Hitze. Bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt unter bestimmten Bedingungen anscheinend ein Abbau unter Bildung eines bei 130° schmelzenden Körpers ein, der noch näher untersucht werden muß. Oxydationsversuche mit Permanganat oder Perhydrol führten nicht zu krystallisierten Körpern, ebensowenig Reduktionsversuche mit Natrium in alkohol. Lösung.

Diazo-methan ist ohne Einwirkung auf Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homo-piperidon-2)] (VII). Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat und Methyljodid, ebenso mit Toluol-*p*-sulfonsäuremethylester führten zu einem hellgelben Öl, das zunächst nicht näher gekennzeichnet werden konnte. Verbindungen mit Benzaldehyd, Toluylaldehyd und *p*-Nitro-benzaldehyd konnten nicht erhalten werden.

Benzol-sulfonsäure-Derivat (IX) des Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII).

Eine Lösung von 22 g (100 MM.) der Base in ungefähr 100 ccm Wasser wurde nach Zusatz von 17.6 g (100 MM.) Benzol-sulfochlorid unter anhaltendem Schütteln nach und nach mit 10-proz. Kalilauge versetzt, bis nach einigen Stunden die Reaktion schwach alkalisch blieb. Die Chloroform-Lösung des harzigen Reaktionsproduktes wurde über Chlorcalcium getrocknet und eingedunstet. Der hellgelbe, zähflüssige Rückstand erstarrte bei längerem Stehen im Vakuum über Paraffin-Schnitzeln krystallinisch. Das unscharf bei 120° schmelzende Produkt lieferte, aus Aceton oder Methanol umkrystallisiert, ein bei 128° schmelzendes Krystallpulver.

3.955 mg Sbst.: 8.720 mg CO₂, 2.485 mg H₂O. — 0.0987 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 718 mm, red.). — 0.1059 g Sbst.: 0.0694 g BaSO₄.

C₁₂H₁₈N₄·SO₂·C₆H₅ (360). Ber. C 60.0, H 6.66, N 15.55, S 8.88.

Gef. „ 60.15, „ 7.03, „ 15.77, „ 9.00.

Mäßig in heißem Wasser (aus dieser Lösung fällt es ölig aus), kaum in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung liefert mit alkohol. Quecksilberchlorid- und Silbernitrat-Lösung Niederschläge, die aber nicht krystallinisch erhalten werden konnten. Diazo-methan und Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester sind auf das Benzol-sulfonsäure-Derivat ohne Einwirkung.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anhydro-[(hydrazino-2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII): Bildung des Phenyl-harnstoffs (X).

Das Gemisch einer Lösung von 22 g (100 MM.) der Base in wenig Aceton und einer 10-proz. ätherischen Phenylisocyanat-Lösung (enthaltend 12 g [100 MM.] $C_6H_5.N:CO$) wurde kurze Zeit im Wasserbade gelinde erwärmt, wobei unter lebhaftem Aufkochen die Abscheidung von weißen Krystallen begann. Diese wurden nach einiger Zeit abfiltriert und zeigten, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 160°.

4.190 mg Sbst.: 10.34 mg CO_2 , 2.955 mg H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 22.05 ccm N (14°, 767 mm).

$C_{19}H_{27}ON_5$ (341). Ber. C 66.82, H 7.97, N 20.53. Gef. C 67.31, H 7.89, N 20.45.

Nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Säuren, nicht in Äther, gut in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung eine in der Hitze lösliche, ölige Trübung, die auf Zusatz von etwas konz. Salpetersäure oder von alkohol. Ammoniak verschwindet. Bei Zusatz von alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung zur alkohol. Lösung des Phenyl-harnstoffs entsteht ein klebriger Niederschlag.

Der gleiche Harnstoff (X) entsteht bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Hydrazo-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] (II), letzteres in Aceton-Lösung, ersteres in 10-proz. ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in molekularen Mengen zusammen gebracht, wie durch Übereinstimmung der Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe erwiesen wurde.

Die beiden, in den Homo-piperidin-Kernen nach der angenommenen Formel vorliegenden Iminogruppen mittelst Phenylisocyanats unter dem Einfluß von Triäthylphosphin¹¹⁾ zur Umsetzung zu bringen, gelang auch nicht.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Anhydro-[(hydrazino-2.2'-homopiperidyl-2')-3-(homopiperidon-2)] (VII): Bildung des Phenyl-thioharnstoffs (XI).

Ein Gemisch von 2.2 g (10 MM.) der Base mit 1.3 g (10 MM.) Phenylsenföl wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Die zunächst entstehende Gallerte verwandelte sich allmählich in einen festen Brei von Krystallen, die roh bei 180°, aus Methanol umkrystallisiert, bei 183° schmolzen. Ausbeute: 3.3 g (19 MM.).

4.365 mg Sbst.: 10.170 mg CO_2 , 2.930 mg H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 728 mm, red.). — 0.1572 g Sbst.: 0.0997 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{27}N_3S$ (357). Ber. C 63.82, H 7.61, N 19.5, S 8.71.

Gef. „ 63.56, „ 7.51, „ 19.6, „ 8.71.

¹¹⁾ B. 62, 137 [1929]. K. H. Slotta u. R. Tschesche haben bei Umsetzungsreaktionen von Methylisocyanat die aktivierende Wirkung von Triäthylphosphin erprobt.

Nicht in Wasser und Alkalien, dagegen in Mineralsäuren, nicht in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkohol. Ammoniak schwarz färbt. Die alkohol. Lösung des Phenyl-thioharnstoffs gibt andererseits auch mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen klebrigen Niederschlag.

Der gleiche Thioharnstoff (XI) entsteht bei der Einwirkung von Phenylsenföhl auf Hydrazino-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] (II) in benzolischer Lösung.

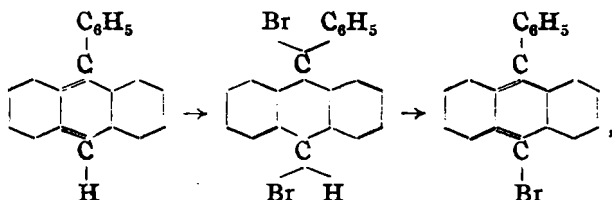
Meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. Schattner und Dr. Fr. Hahnusch, sage ich auch an dieser Stelle für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit vielen Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 18. März 1930.

153. Ernst Bergmann: Ein Beitrag zur Kenntnis der Transannular-isomerie.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 17. März 1930.)

In einer Reihe von Arbeiten hat E. de Barry Barnett¹⁾ eine Erscheinung studiert, die er als „Transannular-*tautomerie*“^{1a)} bezeichnet hat. Es handelt sich dabei um folgendes: Während 9-Phenyl-anthracen bei der Bromierung mit 1 Mol. Brom über ein Zwischenprodukt unter Abspaltung von HBr 9-Phenyl-10-brom-anthracen liefert:



¹⁾ Barnett u. Matthews, B. **59**, 1429 [1926]; Barnett, Cook u. Matthews, B. **59**, 2863 [1926], **60**, 2353 [1927]; Cook, B. **60**, 2366 [1927]; Barnett u. Cook, B. **61**, 314 [1928]; Barnett u. Goodway, B. **62**, 423 [1929]; Barnett u. Wiltshire, B. **62**, 1969, 3063, 3072 [1929]; Barnett, Goodway u. Wiltshire, B. **63**, 474 [1930]; Cook, Journ. chem. Soc. London **183**, 2798 [1928].

^{1a)} Die bisher in den „Berichten“ gebräuchliche, aus dem Englischen übernommene Schreibweise „transannular“ ist von „*anusus*“ = kleiner Ring, allerdings nicht ganz korrekt, abgeleitet. Sie wird — wie ich im Einverständnis mit der Redaktion vorschlagen möchte — zweckmäßig durch die Form „transannellar“ ersetzt; dieser liegt das Wort „*anelus*“ zugrunde, das ebenfalls „kleiner Ring“ bedeutet, aber bereits früher für die Bildung der Begriffe „Anellierung“ und „Anelland“ Verwendung gefunden hat (vergl. S. (22) der dem III. Bande der „Literatur-Register der organischen Chemie“ vorangestellten Nomenklatur-Abhandlung von Stelzner u. Kuh)
E. Bergmann.