

Das Semicarbazon ließ sich hier wegen der Alkohol-Löslichkeit der Diketonverbindung fassen: es scheidet sich als feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 305° ab.

Reduziert man das *racem.* Diketon nach Clemmensen unter Zusatz von Alkohol, so geht es erst in Lösung, allmählich scheidet sich auf dem Zink eine feste Masse ab. Nach dem Aufnehmen in Benzol und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine zu Glas erstarrende Masse, die sich schwer in Alkohol löst, nach dem Zerreiben damit unscharf oberhalb von 200° schmilzt, fast frei von Sauerstoff ist (Gef. C 91.64, H 7.06) und bei der Molekulargewichts-Bestimmung einen um 1300 liegenden Wert ergibt: es findet vermutlich mit der konz. HCl und ZnCl<sub>2</sub> erst Kondensation von mehreren Diketon-Molekülen zu größeren Komplexen statt, die hinterher dann reduziert werden.

Zu dem monomolekularen, dem Diketon entsprechenden Kohlenwasserstoff IV gelangt man wie in der *meso*-Reihe mit JH und P, und zwar mit noch etwas besserem Resultat: wenn man wie dort arbeitet und eine Spur eines in Äther schwer löslichen Stoffes abtrennt, erhält man ein hellgelbes, unter 0.5 mm um 140° siedendes Öl, das sich allmählich verfestigt, bei 50–55° schmilzt und die Zusammensetzung von IV besitzt.

0.1117 g Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 91.93, H 7.62.

Die Dehydrierung mit PbO, 2-mal wiederholt, führte auch hier zum reinen Chrysen.

#### 400. Julius v. Braun und Walter Rudolph:

##### Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> konnte der eine von uns mit H. Silbermann feststellen, daß die Leichtveränderlichkeit der sich von Acet-aryliden, Ar.NH.CO.CH<sub>3</sub>, und Chloracet-aryliden, Ar.NH.CO.CH<sub>2</sub>.Cl ableitenden Imidchloride Ar.N:C(Cl).CH<sub>3</sub> und Ar.N:C(Cl).CH<sub>2</sub>.Cl durch zum N *ortho*-ständige Substituenten in Ar(CH<sub>3</sub>, Cl, Br) hintangehalten wird; dabei zeigte sich 1) daß der relative Einfluß, den CH<sub>3</sub>, Cl und Br ausüben, bei den Derivaten der Essigsäure und Chlor-essigsäure der gleiche ist (Brom wirkt etwas stärker als Chlor und dieses viel stärker als Methyl), und 2) daß die Wirkung dieser Substituenten eine umgekehrte Reihenfolge im Vergleich zu der Reihenfolge aufweist, die man bei der Anlagerung von JCH<sub>3</sub> an *o*-substituierte Dimethylaniline und bei anderen, auf einer primären Anlagerung an den tertiären Stickstoff beruhenden Reaktionen feststellt<sup>2)</sup>. Endlich zeigte sich, daß die *o*-ständige CH<sub>3</sub>O-Gruppe bei allen diesen Umsetzungen nur eine verschwindend geringe Wirkung ausübt.

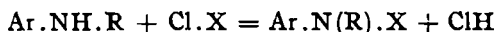
Alle diese Erscheinungen wurden als Erscheinungen der sterischen Hinderung aufgefaßt, bei denen aber offenbar zu dem Faktor der Raumwirkung noch ein zweiter, in dem chemischen Charakter der Umformung wurzelnder Faktor sich hinzugesellte. Um diesen Faktor herauszuschälen und seinen Einfluß richtig abzuschätzen, war es vor allem nötig, über das Wesen der Selbstveränderung von Imidchloriden, die sich sowohl

<sup>1)</sup> B. 63, 498 [1930].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1102 [1916].



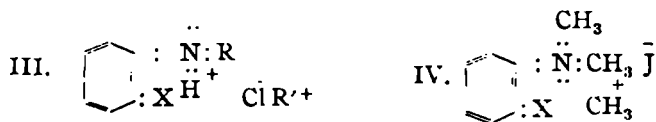
Verhalten gegen  $\text{PCl}_5$  besteht. Die Reaktion, die wir vom Standpunkt der sterischen Hinderung zu prüfen haben, läßt sich also auf die einfache Formel:



bringen, und die Frage lautet: warum äußert sich hier ein zu N *ortho*-ständiger Substituent in Ar anders, als in der Reaktion:



Wir glauben, daß die Hineinbeziehung der elektronischen Betrachtung uns hier einen Schritt weiter bringen kann:

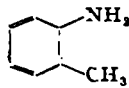
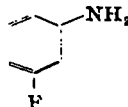
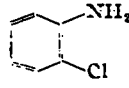
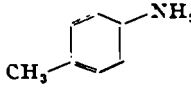
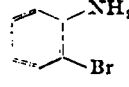
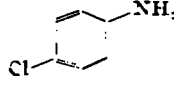
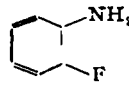
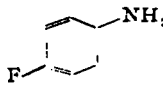
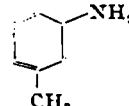
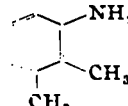
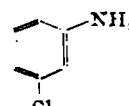
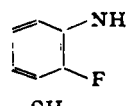


In einer Verbindung III und IV wird sich zu der räumlichen, von X ausgehenden Beeinflussung der Beweglichkeit von H (III) und der Additionsfähigkeit des tertiären N (IV), noch der elektrochemische Charakter von X hinzugesellen: in III wird ein negatives X (Cl, Br) den positiven H mehr in seinen Bereich ziehen, mehr binden, mehr umsetzungs-unfähig mit  $\text{ClR}'$  machen, als ein positives  $\text{X(CH}_3)$ , in IV wird der Einfluß von X auf das  $\text{CH}_3$  des Jodmethyls der gleiche sein, d. h. im Endeffekt werden Cl bzw. Br schwächer „sterisch hindernd“ als  $\text{CH}_3$  wirken.

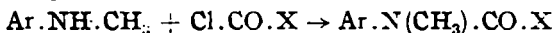
Wir haben, um diese Auffassung zu stützen, unsere Versuche zunächst auf ein Element ausgedehnt, das seinerzeit in den klassischen Versuchen von Viktor Meyer eine wichtige Rolle gespielt hat: Meyer und Kellas konnten bekanntlich zeigen, daß die Veresterung einer aromatischen Säure durch *ortho*-ständiges Fluor mit seinem kleinen Volum nur wenig beeinflusst wird. In unserem Fall war bei IV zu erwarten, daß *o*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin mit besonders großer Energie  $\text{CH}_3\text{J}$  addieren würde, daß dagegen *o*-fluorierte Imidchloride sich nur wenig verändern, sich durch große Beständigkeit auszeichnen würden. Nachdem wir diese Erwartung experimentell haben bestätigen können (vergl. unten die tabellarische Zusammenstellung) gingen wir noch zwei Schritte weiter: wir sagten uns erstens, daß bei III der Einfluß von Substituenten von stark ausgesprochenem elektronegativem Charakter (Cl und F) sich wohl noch in *m*-Stellung, nicht aber in *p*-Stellung, deutlich bemerkbar machen, daß dagegen der Einfluß der schwach positiven  $\text{CH}_3$ -Gruppe kaum in die Erscheinung treten würde, und nachdem auch dies in den Ergebnissen unserer Versuche eine Bestätigung fand, prüften wir die Frage, wie sich das Hinzufügen einer *m*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zur *ortho*-Fluor- und *ortho*-Methylverbindung III äußern würde:  $\text{CH}_3$  in *meta* erwies sich, wie zu erwarten war, von unwesentlichem Einfluß, als es dem *o*-ständigen Methyl hinzugesellt wurde, dagegen wurde durch seine Gegenwart die Wirkung *o*-ständigen Fluors deutlich vermindert. Auch dies liegt ganz in der erwarteten Richtung, wenn man bedenkt, daß die F-Wirkung vom H durch das benachbarte Methyl bis zum gewissen Grade abgelenkt werden wird.

Die Gesamtheit unserer Resultate möchten wir der klaren Übersicht wegen in der folgenden Tabelle wiedergeben, in welcher die unter gleichen

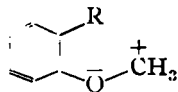
Bedingungen<sup>3)</sup> der  $\text{PCl}_5$ -Einwirkung gewonnenen, unveränderten Imidchlorid-Mengen (in Molekularprozenten) zusammengestellt sind, und in welche wir die früheren Resultate mit aufgenommen haben. Die linke Spalte bezieht sich auf Imidchloride aus Acetyl-, die rechte auf Imidchloride aus Chloracetyl-Verbindungen der betreffenden Basen.

	28%	55%		27%	60%
	44%	65%		—	0%
	47%	70%		—	Spur
	45%	> 80%		Spur?	0%
	—	0%		ca. 20%	—
	—	35%		20%	—

Man kann sich bei der Betrachtung der Resultate des Eindrucks nicht erwehren, daß die Grundlage unserer Auffassung nicht unrichtig ist; sie wird eine Festigung erfahren, wenn es gelungen sein wird, Säurechloride heranzuziehen, die so langsam mit einer sekundären Base  $\text{Ar.NH.CH}_3$  reagieren, daß die Umsetzung:



sich in ihrer Abhängigkeit von der Orthosubstitution in Ar wird messend verfolgen lassen, was weder beim leicht reagierenden Acetyl-, noch beim Benzoylchlorid der Fall ist. — Wir möchten schließlich darauf aufmerksam machen, daß der experimentell früher festgestellte, sehr geringe Einfluß der *o*-ständigen Methoxylgruppe sowohl auf die Umsetzungen vom Typus III, wie vom Typus IV nunmehr plausibel erscheint: denn in  $-\text{OCH}_3$  haben wir — bei Winkelstellung der zwei Valenzen des O — die links verzeichnete Kombination vor uns, wo, neben dem kleinen Atomvolum des O, zwei entgegengesetzte, sich bekämpfende elektrochemische Einflüsse in die Erscheinung treten.



<sup>3)</sup> vergl. Versuchs-Teil.

### Beschreibung der Versuche.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei bemerkt, daß die Umsetzungen der Acetyl- und Chloracetyl-Verbindungen der neun von uns untersuchten Amine mit  $\text{PCl}_5$  in der Weise durchgeführt worden sind, daß je 1 Mol. der Komponenten unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit zusammengegeben und durch Umschütteln möglichst vermischt wurden; durch passende Kühlung wurde dafür gesorgt, daß die alsbald unter Verflüssigung einsetzende Reaktion die Temperatur nicht über  $20^\circ$  steigen ließ. Bei Acetylverbindungen wurde dann 3 Stdn. bei  $20^\circ$  und 1 Stde. bei  $65^\circ$ , bei Chloracetyl-Verbindungen 16 Stdn. bei  $20^\circ$  und  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $60^\circ$  stehen gelassen<sup>4)</sup>, schnell abgekühlt, mit trockenem Äther versetzt und die Niederschläge — Chlorhydrate der Chlorvinyl-amidine bzw. der Chinoline — von denen schnell und quantitativ abgessogen wurde, für sich untersucht. Die ätherischen Flüssigkeiten wurden durch Absaugen bei gewöhnl. Temperatur im Vak. möglichst schnell vom Äther und Phosphoroxychlorid befreit und die zurückbleibenden Imidchloride durch schnelles Überdestillieren im Hochvakuum isoliert. Sie wurden durch die Analyse und Rückverwandlung in die Amide charakterisiert.

#### *o*-Fluor-anilin und *o*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin.

Wird *o*-Fluor-anilin in der bekannten Weise mit Jodmethyl und Sodalösung erwärmt, so geht die Reaktion — zum Zeichen der geringen hindernden Wirkung, die das Fluor auf die *o*-ständige basische Gruppe ausübt — fast restlos bis zum quartären Jodid, das sich beim Erkalten als feste Krystallmasse abscheidet und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $210^\circ$  zersetzt. Es zerfällt dabei in Jodmethyl und *o*-Fluor-*N*-dimethyl-anilin, das unter 13 mm bei  $64$ – $65^\circ$  als farbloses, dünnflüssiges Öl siedet und durch ein in schönen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp.  $131^\circ$  charakterisiert ist.

0.1638 g Subst.: 0.4164 g  $\text{CO}_2$ , 0.1081 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NF}$ . Ber. C 69.06, H 7.19. Gef. C 69.35, H 7.38.

Die Rückbildung des Jodmethylats beginnt beim Vermischen der Komponenten fast sofort und noch lange vor Ablauf von 120 Stdn.<sup>5)</sup> ist die Vereinigung eine quantitative. Mit  $\text{NaNO}_2$  in saurer Lösung findet intensive Orangerot-Färbung statt, und ebenso intensiv (blau-grün) fällt die Malachitgrün-Probe aus, wenn man genau in der früher (l. c.) beschriebenen Weise arbeitet. Läßt man endlich — wiederum in der früher beschriebenen Weise — Formaldehyd in saurer Lösung einwirken und macht alkalisch, so enthält das abgeschiedene basische Öl gar kein Fluor-dimethyl-anilin mehr, sondern besteht ausschließlich aus dessen *p*-Oxymethyl-Verbindung  $(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)^1\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})^3\cdot[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^4$ . Sie ist schwach gelb gefärbt und siedet unter 0.1 mm bei  $115$ – $120^\circ$ .

0.1236 g Subst.: 0.3110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ONF}$ . Ber. C 63.90, H 7.10. Gef. C 63.97, H 7.27.

Das Pikrat schmilzt bei  $125^\circ$ , das sich leicht bildende Jodmethylat bei  $110^\circ$  (Ber. J 40.83. Gef. J 40.54).

<sup>4)</sup> Das sind Bedingungen, unter denen Acetanilid und Chlor-acetanilid restlos verändert werden.

<sup>5)</sup> Die bei früher untersuchten *o*-substituierten *N*-Dimethyl-anilinen gewählt war (l. c.).

Die Ausbeute an dem Alkamin beträgt 60%. Der Rest bleibt in der alkalischen Flüssigkeit als die dem Alkamin entsprechende, durch Luft-Oxydation entstandene 4-Dimethylamino-3-fluor-benzoesäure gelöst.

Das Acetyl-Derivat des *o*-Fluor-anilins ist fest, schmilzt bei 80° und siedet unter 14 mm unzersetzt bei 140–142° (Ber. N 9.16. Gef. N 9.20), die Chloracetyl-Verbindung verflüchtigt sich unter 14 mm bei 150–151° und zeigt dann den Schmp. 87° (Ber. C 51.34, H 3.75. Gef. C 51.01, H 3.67). Aus 3 g Acetylverbindung konnten wir 1.5 g und aus 5 g 2.4 g Imidchlorid,  $C_6H_4F.N:C(Cl).CH_3$ , d. h., 45% und 44% d. Th., gewinnen<sup>6)</sup>. Es siedet unter 0.25 mm unzersetzt bei 70°.

0.1631 g Sbst.: 0.3375 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_7NClF$ . Ber. C 55.98, H 4.07. Gef. C 56.43, H 4.50.

Das ölige Chlorhydrat der Chlorvinyl-amidinbase,  $CH_2C(:N.C_6H_4.F).N(C_6H_4.F).C(Cl):CH_2$  lieferte mit Ammoniak die Base selber als bald erstarrendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 85° zeigte.

0.1504 g Sbst.: 0.0698 g AgCl.

$C_{16}H_{13}N_2ClF_2$ . Ber. Cl 11.58. Gef. Cl 11.48.

Von den Versuchen mit Chloracetyl-fluor-anilin lieferte einer aus 3 g 2.8 g, ein anderer aus 6 g etwas über 5 g, im Durchschnitt etwas über 80% Imidchlorid,  $F.C_6H_4.N:C(Cl).CH_2.Cl$ . Es siedet unter 0.2 mm unzersetzt als farblose Flüssigkeit bei 83–85°.

0.2068 g Sbst.: 0.2896 g AgCl.

$C_8H_6NCl_2F$ . Ber. Cl 34.47. Gef. Cl 34.64.

Die zugehörige Chinolinbase ist wenig krystallisationsfreudig und wurde von uns der geringen Menge wegen nicht näher untersucht.

#### *m*-Fluor-anilin.

Die Acetylverbindung, deren Schmp. bei 88° liegt, (Ber. N 9.15. Gef. N 9.35), lieferte, als 3 g davon mit  $PCl_5$  umgesetzt wurden, 0.9 g Imidchlorid vom fast gleichen Sdp. wie die *o*-Verbindung:

0.1733 g Sbst.: 0.1461 g AgCl.

$C_8H_7NClF$ . Ber. Cl 20.70. Gef. Cl 20.86,

und als Hauptprodukt die viel weniger leicht als die *o*-Fluorverbindung krystallisierende Amidinbase, die nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers als rötliches Öl zurückblieb, langsam krystallisierte und aus Ligroin umgelöst wurde. Schmp. 74°.

5.220 mg Sbst.: 0.420 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{16}H_{13}N_2ClF_2$ . Ber. N 9.14. Gef. N 9.15.

Aus 4.2 g *N*-Chloracetyl-*m*-fluor-anilin, das bei 122° schmilzt (Ber. N 7.47. Gef. N 7.49), resultierten 2.7 g unter 0.55 mm bei 112–115° siedendes Imidchlorid:

0.1989 g Sbst.: 0.2712 g AgCl. —  $C_8H_6NClF$ . Ber. Cl 34.47. Gef. Cl 34.11,

das aber nach dem Destillieren sich nicht mehr klar in Äther löste, unter diesen Bedingungen demnach einer Chinolinisierung anheimfiel. Das gelbe

<sup>6)</sup> Wir haben hier und in den folgenden Beispielen die Versuche mit kleinen Mengen durchführen müssen, damit beim Destillieren der Imidchloride die Zeitdauer eine möglichst kurze sei.

Chlorhydrat der Chinolinbase bräunt sich von 206° ab und zersetzt sich stürmisch bei 216° ( $C_{16}H_{11}N_2Cl_3F_2$ . Ber. N 7.46. Gef. N 7.25). Die Base selbst ist gut krystallisiert und schmilzt bei 186°.

*m*-Chlor-anilin, dessen Chloracetyl-Verbindung bereits beschrieben und mit  $PCl_5$  chinolinisiert worden ist<sup>7)</sup>, lieferte, bei der quantitativen Durchführung des Versuchs, aus 4 g Amid 2.5 g des bei 202° schmelzenden Chlorhydrats der Chinolinbase, ( $C_{16}H_{11}N_2Cl_5$ . Ber. Cl 43.45. Gef. Cl 43.31) und 1.5 g Imidchlorid vom Sdp. 125–126° unter 0.5 mm.

0.0990 g Sbst.: 0.1895 g AgCl. —  $C_8H_8NCl_3$ . Ber. Cl 47.87. Gef. Cl 47.35.

*m*-Toluidin, dessen Chloracetyl-derivat bei 88° schmilzt und unter 0.2 mm bei 154° siedet, gibt dagegen nach der Behandlung mit  $PCl_5$  an Äther nichts Nennenswertes ab und verwandelt sich quantitativ in das bei 214° schmelzende gelbe Chlorhydrat des Chinolin-Abkömmlings.

0.1338 g Sbst.: 0.1548 g AgCl. —  $C_{16}H_{17}Cl_3N_3$ . Ber. Cl 28.98. Gef. Cl 28.62.

Das Verhalten der Acetylverbindung zu prüfen, erschien uns in diesem Fall überflüssig.

#### 2-Fluor-3-methyl-anilin.

Zur Darstellung der Base gingen wir aus vom 2-Amino-3-nitro-toluol, das wir zunächst in das 2-Fluor-3-nitro-toluol verwandelten. Zu diesem Zweck fanden wir es nach etlichen Vorversuchen am zweckmäßigsten, in Anlehnung an das bekannte Verfahren von Hantzsch und Jochem<sup>8)</sup>, das in ätherischer Lösung bereitete Chlorhydrat in der 3-fachen Menge Eisessig zu suspendieren, bei 9–10° 1 Mol. Amylnitrit unter Turbinieren zutropfen zu lassen, dann noch 15 Min. zu rühren, zu der hellgelben Lösung 2 Mol. Borfluorwasserstoffsäure in 40-proz. Lösung und das gleiche Volum Eisessig zuzuführen, 1/2 Stde. bei Raum-Temperatur stehen zu lassen und Äther bis zur beginnenden Trübung zuzusetzen. Es beginnt alsbald eine Krystallisation des borfluorwasserstoffsäuren Diazoniumsalzes, die durch sukzessiven vorsichtigen Zusatz von Äther (im ganzen das 2- bis 3-fache des ursprünglichen Volumens der Flüssigkeit) und Einstellen in Eis gefördert wurde. Nach 5 Stdn. ist die Abscheidung im wesentlichen beendet; eine kleine Menge scheidet sich noch in den folgenden 12 Stdn. ab. Im ganzen kann man aus 45 g Nitrobase 37 g des Diazoniumsalzes gewinnen. Es ist schneeweiß und zersetzt sich stürmisch bei 143°, nachdem es von 120° begonnen hat, zu erweichen. Die thermische Zersetzung nahmen wir mit Portionen von 10 g vor, die mit der 5-fachen Menge trocknen Sandes vermischt waren: beim vorsichtigen Anwärmen läßt sich eine explosions-artige Zersetzung vermeiden, wir waren aber nicht imstande, auch beim sorgfältigsten Vermeiden des Überhitzens die Ausbeute auf mehr als 20–23% zu bringen. Das mit Alkali gewaschene und mit Wasserdampf übertriebene neue Fluorprodukt siedet unter 12 mm bei 110–111° und erinnert im Geruch ganz an Nitro-benzol.

0.1444 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 750 mm).

$C_7H_6O_2NF$ . Ber. N 9.03. Gef. N 8.95.

Die Reduktion des Nitro-fluor-toluols mit Stannochlorid in Gegenwart von etwas Alkohol führt in fast quantitativer Ausbeute zum Fluor-*m*-toluidin, das unter 12 mm bei 85–87° siedet:

0.0984 g Sbst.: 9.7 ccm N (24°, 765 mm).

$C_7H_8NF$ . Ber. N 11.20. Gef. N 11.41.

<sup>7)</sup> J. v. Braun u. A. Heymons, B. 63, 3191 [1930]. <sup>8)</sup> B. 34, 3337 [1901].

und charakterisiert ist durch ein schön krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 205<sup>0</sup> und ein Chlorhydrat vom Schmp. 197<sup>0</sup>. Die Acetylverbindung erhält man mit Essigsäure-anhydrid in ölicher Form. Sie destilliert unter 14 mm bei 167—170<sup>0</sup> ohne Zersetzung und krystallisiert auch nach längerem Stehen nicht.

0.1291 g Subst.: 9.9 ccm N (25<sup>0</sup>, 755 mm).

$C_9H_{10}ONF$ . Ber. N 8.39. Gef. N 8.72.

Bei der Umsetzung mit  $PCl_5$  wurden aus 3.7 g Amid 0.8 g äther-lösliches, im Hochvakuum bei 97<sup>0</sup> siedendes Imidchlorid erhalten.

0.1536 g Subst.: 0.1195 g AgCl. —  $C_9H_9NClF$ . Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.25.

Das gleichzeitig als Hauptprodukt entstandene HCl-Salz der Chlorvinyl-amidinbase,  $CH_3.C[:N.C_6H_3(CH_3).F].N[CH(Cl):CH_2].C_6H_3.(CH_3).F$  ist ölig; die wäßrige Lösung liefert mit  $NH_3$  die Base selber als ein langsam erstarrendes Öl; sie läßt sich gut aus Ligroin und aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 90<sup>0</sup>.

5.100 mg Subst.: 0.367 ccm N (20<sup>0</sup>, 760 mm). —  $C_{10}H_{10}N_2ClF_2$ . Ber. N 8.37. Gef. N 8.38.

*vic. o*-Xylidin, das uns in ganz reiner Form in dankenswerter Weise von der I.-G. Farbenindustrie. Werk Griesheim, überlassen wurde, zeigte bei der Untersuchung seiner Acetylverbindung eine kleine Unsicherheit: bei der Behandlung des  $PCl_5$ -Umsetzungsproduktes mit Äther und restlosem Absaugen des Äthers und Phosphoroxychlorids blieben aus 4 g 1.3 g (= 28%) flüssig zurück, beim Überdestillieren im Vakuum von 3 mm gingen aber zwischen 108<sup>0</sup> und 110<sup>0</sup> nur 0.8 g über; der noch stark chlor-haltige Rückstand begann dann Zersetzungs-Erscheinungen zu zeigen. Wir neigen zu der Annahme, daß es sich hier um eine nachträgliche, durch Erhitzen bedingte Veränderung des ursprünglichen Imidchlorids handelt, dessen Ausbeute somit der aus Acet-*o*-toluidin entspricht.

0.1524 g Subst.: 0.1223 g AgCl. —  $C_{10}H_{12}NCl$ . Ber. Cl 19.56. Gef. Cl 19.86.

Das in ölicher Form gefällte Chlorhydrat der Chlorvinyl-base liefert die freie Base als ein nach 1 Tage restlos zu einer farblosen Krystallmasse erstarrendes Öl. Schmp. 94<sup>0</sup> ( $C_{20}H_{23}N_2Cl$ . Ber. N 8.57. Gef. N 8.72).

#### *p*-Fluor-anilin.

Die Acetylverbindung lieferte im wesentlichen das äther-unlösliche, braunrote, ölige Salz der Chlorvinyl-base, aus dessen wäßriger Lösung Ammoniak die schnell fest werdende Base selber fällte. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, großen Krystallen vom Schmp. 101<sup>0</sup>.

0.1537 g Subst.: 0.0723 g AgCl. —  $C_{16}H_{13}N_2ClF_2$ . Ber. Cl 11.58. Gef. Cl 11.63.

In der ätherischen Lösung fand sich in nur außerordentlich geringer Menge ein chlor-haltiges Öl vom Verhalten des Imidchlorids (Hydrolyse!). Sein Auftreten ist dadurch zu erklären, daß das *p*-Fluor-acetanilid und  $PCl_5$  auffallend langsam sich verflüssigen und noch kurz vor dem Ende der Reaktion etwas festes  $PCl_5$  in der Masse herumschwimmt; ein Teil des Imidchlorids wird also zu kurze Zeit hindurch Gelegenheit zur Veränderung haben. Geht man zum Chloracetyl-Derivat des *p*-Fluor-anilins über (Schmp. 130<sup>0</sup>. Ber. Cl 18.92. Gef. Cl 19.06), wo die Reaktion die übliche Bahn einschlägt, so ist so gut wie kein äther-lösliches Produkt zu fassen, vielmehr findet sich



fast alles in Form des gelben, bei 233° schmelzenden Chlorhydrats der Chinolinbase vor. Die Base schmilzt bei 152°.

0.1486 g Stbst.: 10.8 ccm N (20°, 759 mm). —  $C_{16}H_{10}N_2Cl_2F_2$ . Ber. N 8.26. Gef. N 8.46.

*p*-Chlor-anilin: Auch hier reagiert die Chloracetyl-verbindung (Schmp. 168°) mit  $PCl_5$  so langsam, daß kurz vor dem Ende der Reaktion noch feste Teile von  $PCl_5$  in dem braunroten Öl schwimmen. Die Folge ist, daß, wie beim Acetyl-*p*-fluor-anilin, sich in dem Äther eine ganz geringe Menge Imidchlorid findet, das sich aber beim Anwärmen sofort unter Festwerden verändert. Das fast alleinige Produkt ist das feste Chlorhydrat der Chinolinbase, das bei 226° schmilzt.

0.1217 g Stbst.: 0.1248 g AgCl. —  $C_{16}H_{11}N_2Cl_6$ . Ber. Cl 43.45. Gef. Cl 43.66.

*p*-Toluidin, dessen Chloracetyl-verbindung sich in normaler Weise nach kurzer Zeit mit  $PCl_5$  verflüssigt, gibt kein unverändertes Imidchlorid, sondern lediglich das bei 270° schmelzende Chlorhydrat der *p*-Tolu-chinolin-Base<sup>9)</sup>.

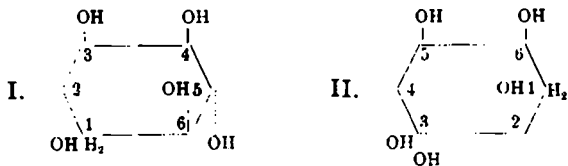
0.1314 g Stbst.: 0.1556 g AgCl. —  $C_{16}H_{17}N_2Cl_2$ . Ber. Cl 28.98. Gef. Cl 29.29.

#### 401. H. Kiliani: Konfiguration des Quercits.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 28. August 1931.)

Bei der Oxydation des Quercits durch Salpetersäure entsteht (neben anderen Produkten) Schleimsäure<sup>1)</sup>. Diese Tatsache hat Karrer<sup>2)</sup> in sehr geschickter Weise benützt, um festzustellen, daß von den 10 theoretisch möglichen Konfigurationen des Quercits nur die beiden folgenden (I und II) 4 OH in denselben Stellungen besitzen wie in der Schleimsäure, und daß deshalb die 8 übrigen Möglichkeiten wegfallen<sup>3)</sup>:



Zur Bildung von Schleimsäure wird es bei I wie bei II kommen, wenn die Aufspaltung des Ringes zwischen Kohlenstoff 1 und 6 erfolgt. Nun läßt sich aber Karrers Gedankengang wesentlich erweitern: Die Aufspaltung

<sup>9)</sup> B. 63, 3200 [1930].

<sup>1)</sup> Kiliani u. Scheibler, B. 22, 518 [1889].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 9, 116 [1926].

<sup>3)</sup> Böescken u. Julius, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 489 [1926], haben diese Beweisführung beanstandet; die vorgebrachten Gegengründe erscheinen mir jedoch nicht zwingend zu sein.