

2- α -Naphthyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure: 7.5 g ω -Brom-acetonaphthon¹⁰⁾, 4.5 g Isatin, 22 ccm 33-proz. Kalilauge und 40 ccm Alkohol wurden 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann die braune Lösung eingedampft und der zähe, braune Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen. Auf Zusatz von Essigsäure fiel die Carbonsäure als orangegelber, bröcklicher Niederschlag aus. Nach dem Umfällen aus soda-alkalischer Lösung bildete sie ein dunkelgelbes Pulver, das zwischen 130° und 145° schmolz. In Alkohol ist es außerordentlich leicht löslich.

0.1384 g Sbst.: 4.9 ccm N (16°, 756 mm). — C₂₀H₁₃O₃N. Ber. N 4.44. Gef. N 4.09.

2.3-*peri*-Naphthylen-chinolin-4-carbonsäure (III): 5 g Acenaphthenon, 5 g Isatin, 20 ccm 33-proz. Kalilauge und 50 ccm Alkohol wurden etwa 4 Stdn. gekocht. Dabei wird die vorübergehend blaue Lösung braun. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde von Wasser fast ganz aufgenommen. Essigsäure fällte die Säure vorübergehend gallert-artig. Gelbliche Nadeln aus verd. Alkohol, die sich im Capillarrohr gegen 320° zersetzten. In Alkohol ist die Säure ziemlich leicht löslich, nicht in Äther und Benzol.

0.1046 g Sbst.: 4.0 ccm N (18°, 744 mm). — C₂₀H₁₁O₂N. Ber. N 4.72. Gef. N 4.3.

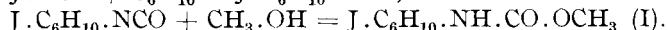
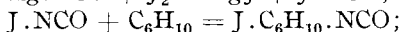
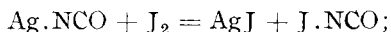
2-Phenyl-3-benzyl-chinolin-4-carbonsäure entsteht einfacher als nach Borsche (l. c.) aus Benzyl-acetophenon und Isatin unter den üblichen Bedingungen.

324. Lothar Birckenbach und Hans Kolb: Über Reaktionen und die Tautomerie von Cyanaten (XXIII. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 23. September 1933.)

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ wurde die Darstellung von [2-Jod-cyclohexyl]-carbaminsäure-methylester (I) aus Jod-oxycyan³⁾, Cyclohexen und Methylalkohol bzw. aus Silbercyanat, Jod, Cyclohexen und Methylalkohol beschrieben:



Die Entstehung dieses Körpers I erwarteten wir auch bei der Elektrolyse einer methylalkoholischen Kaliumcyanat-Lösung bei Gegenwart von Jod und Cyclohexen im Anodenraum unter der Annahme, daß das an der Anode entladene OCN-Ion mit Jod zu Jod-oxycyan reagiert. Statt dessen erhielten wir eigentümlicher Weise stets nur den um 1 Mol. Cyansäure reicheren, bislang unbekanntem [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester, J.C₆H₁₀.NH.CO.NH.CO.OCH₃ (II).

Alle Versuche, den Ester II nun doch auch aus Silbercyanat, Jod, Cyclohexen und Methylalkohol zu erhalten, blieben erfolglos⁴⁾ und führten, wie

¹⁰⁾ vergl. Radcliffe, Sherwood, Short, Journ. chem. Soc. London 1931, 2293.

¹⁾ XXII. Mitteil.: B. 66, 1280 [1933].

²⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 64, 1081 [1931].

³⁾ Birckenbach u. Linhard, B. 63, 2544 [1930].

⁴⁾ Ebensovienig führten vielerlei Ansätze zur Synthese aus [2-Jod-cyclohexyl]-isocyanat durch Anlagerung von Jod-oxycyan und Alkohol, Cyansäure und Alkohol oder Urethylan, NH₂.COOCH₃, zu einem Allophansäure-Derivat.

früher, nur zum Ester I. Damit wird bei der Elektrolyse das intermediäre Auftreten von Jod-oxycyan sehr unwahrscheinlich. Dagegen ließ sich der Ester II, wenn auch nur in geringer Menge, gewinnen, wenn wir das Silbercyanat durch Kaliumcyanat ersetzten.

Diese Entdeckung, mit der das Problem der Tautomerie der Cyanate auftaucht, veranlaßte uns weiterhin, Blei- und Quecksilber(II)-cyanat auf ihre Befähigung zur Erbringung des Esters II zu prüfen. Bleicyanat lieferte in gleicher Weise wie Silbercyanat nur Ester I. Der Cyanat-Rest vertauschte sich rasch gegen Jod, gleichzeitig entwickelte sich reichlich Cyansäure.

Quecksilbercyanat war noch nicht bekannt. Über die Darstellung muß eine kurze Besprechung eingefügt werden. Durch Behandlung konz. Quecksilber(II)-salz- mit Kaliumcyanat-Lösungen werden kristallisierte Reaktionsprodukte erhalten, die durch verd. Säuren rasch unter Cyansäure-Entwicklung zersetzt werden und der Analyse zufolge Doppelsalze von Quecksilbercyanat mit Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Kaliumacetat sind. Quecksilbercyanat erhielten wir durch Umsetzung von Silbercyanat mit Quecksilberchlorid in Methylalkohol. Mittels Kaliumacetats ließ sich daraus ebenfalls Quecksilbercyanat-Kaliumacetat-Doppelsalz mit dem gleichen Molverhältnis herstellen.

Als wir nun diese verschiedenen Cyanat-Doppelsalze und das Quecksilbercyanat mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen und Methylalkohol in Vergleichs-Untersuchungen zur Umsetzung brachten, die in allen Fällen rasch, unter Cyansäure-Entwicklung und Bildung des Methyl-esters des 2-Jod-cyclohexanols als öliges Nebenprodukt, vor sich ging, zeigte sich, daß trotz der Ähnlichkeit des Reaktionsverlaufes ganz wesentliche Unterschiede vorliegen. Denn während alle über Silbercyanat hergestellten Cyanate, wie Silbercyanat selbst, nur unter Bildung geringer Mengen von I als festem Endprodukt reagierten, lieferten anders alle direkt aus Kaliumcyanat hergestellten Cyanate als festes Hauptprodukt den auch bei der Elektrolyse erhaltenen, neuen Ester II. Neben II findet sich zumeist auch etwas I, etwa im Verhältnis 20:1.

Durch diese Beobachtung des unterschiedlichen Verhaltens der Quecksilbercyanate verschiedener Herkunft scheint uns der Beweis erbracht, daß den über Kaliumcyanat gewonnenen die Oxy-nitril-Form, $N:C:O-$ (in der Folge als O-Cyanate bezeichnet), den über Silbercyanat hergestellten die Keto-imid-Form, $-N:C:O$ (in der Folge als N-Cyanate bezeichnet), zu Grunde liegt. Es existieren also zwei beständige, isomere Quecksilber(II)-cyanate, und die Synthese der Ester II und I ist ein Mittel des Charakterisierens, ein „Indicator“ auf sie. Die Nachprüfung der Cyanate mittels des Raman-Effektes hat mit der Feststellung von zwei verschiedenen Schwingungs-Spektren hierfür die unmittelbare Sicherung erbracht. Wir werden hierüber in kurzer Zeit gemeinsam mit Hr. Dr. Goubeau, dem wir für die Ausführung der Raman-Untersuchungen zu Dank verpflichtet sind, sowie über Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Quecksilbercyanate berichten. Es liegen somit für die Salze der Cyansäure ganz ähnliche Isomerie-Verhältnisse vor, wie sie Hantzsch⁵⁾

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 213 [1932]; ferner B. **32**, 587 [1899], **35**, 2717 [1902], **39**, 139 [1906]; vergl. ferner B. **66**, 1349 [1933].

bei den Cyanuraten feststellen konnte. Auch dort leiten sich die Alkalisalze von der O-Form her, während von den Quecksilber(II)-salzen die O- und N-Formen existieren. Auf die Umwandlung der isomeren Cyanate ineinander, auf den Einfluß von Temperatur und der Licht-Einstrahlung hierbei, wird in der angekündigten Arbeit eingegangen werden.

Diese Feststellungen zeigen sich weiterhin von Bedeutung für die Beantwortung der Fragen, ob die Cyansäure, aus O-Cyanaten in Freiheit gesetzt, auch in der Oxy-nitril-Form entsteht und dimerisiert⁶⁾, ob sich normale Cyansäure-ester darstellen lassen und ob in Cyanaten ein Gleichgewicht zwischen $N:C:O \rightleftharpoons -N:C:O$ vorliegt. Hierüber wird später berichtet werden. Auch fügen wir an, daß diese Beobachtung den Resultaten mancher älterer Arbeiten eine neue Beleuchtung verleihen wird.

Die Konstitution des [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methyl-esters (II) konnte durch die Synthese aus [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff und Chlor-kohlensäure-methylester nach: 1. $C_2H_5 \cdot Mg \cdot Br + J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot Mg \cdot Br + C_2H_6$; 2. $J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot Mg \cdot Br + Cl \cdot CO \cdot OCH_3 = J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OCH_3 + Cl \cdot Mg \cdot Br$ und durch Abbau-Reaktionen sichergestellt werden. Kochte man ihn längere Zeit mit konz. Salzsäure, so wurde eine Lösung erhalten, aus der sich 2-Amino-[cyclohexano-4,5-oxazolin] isolieren ließ, eine Reaktion, die völlig analog ist der Bildung dieses Oxazolins aus [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff⁷⁾.

Das aus dem Allophanat erhaltene Oxazolin verhielt sich völlig identisch mit dem aus dem Harnstoff dargestellten. Außer dieser Oxazolin-Bildung trat bei der Salzsäure-Behandlung ein weiterer Abbau ein: $J \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OCH_3 + 3 H_2O = HO \cdot C_6H_{10} \cdot NH_2 + 2 CO_2 + CH_3 \cdot OH + NH_4J$. Das isolierte [2-Oxy-cyclohexyl]-amin ist identisch mit dem von Brunel⁸⁾ auf anderem Weg entdeckten und charakterisierten. Während aber [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff schon beim Kochen mit Wasser vollständig in 2-Amino-[cyclohexano-4,5-oxazolin] übergeht, führte diese Behandlung bei [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester lediglich zum Austausch des Jods gegen Hydroxyl. Somit scheint Ringschluß unter Oxazolin-Bildung nur dann zu erfolgen, wenn die Carbmethoxygruppe abgespalten und dann noch Halogen am Cyclohexan-Ring haftet, wie das für die stark salzsaure Lösung anzunehmen ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methyl-esters (II).

1. Durch Elektrolyse: Anoden- und Kathoden-Lösung waren durch Verwendung einer Tonzelle als Kathodenraum getrennt und wurden mit Hilfe einer Kältemischung auf etwa -15° gehalten. Als Elektrolyt wirkte eine gesättigte, methylalkohol. Kaliumcyanat-Lösung, die nach Anreicherung an $CH_3 \cdot OK$ und KOH im Kathodenraum immer wieder ersetzt wurde. Der Anodenraum wurde insgesamt beschickt mit 10 ccm Cyclohexen, 15 g Jod und 10 g Kaliumcyanat, die nach Maßgabe des Verbrauches

⁶⁾ Davis u. Blanchard, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1806 [1929].

⁷⁾ vergl. Birckenbach u. Linhard, B. **64**, 1081 [1931].

⁸⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 232 [1905]; vergl. Birckenbach u. Linhard, B. **64**, 1077 [1931].

während der Elektrolyse zugesetzt wurden. Spannung etwa 12 Volt, mittlere Stromstärke 1.0 Amp., Dauer der Elektrolyse $8\frac{1}{2}$ Stdn., Ausbeute 4.3 g, ber. 13.5 g, = annähernd 30% d. Th., bezogen auf die von $8\frac{1}{2}$ Amp.-Stdn. gelieferte OCN-Menge.

Die Ester-Bildung war an der fortlaufenden Jod-Entfärbung verfolgbar. Zum Schluß lag eine klare, farblose Lösung vor, die in Wasser gegossen wurde, wobei sich der in der Überschrift genannte Körper abschied. Zur Reinigung wurde er in warmem Chloroform gelöst, mit Petroläther ausgefällt, dann mehrmals in heißem Methylalkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmp. 160.5° . Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äthylenbromid, kaum löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

4.050 mg Sbst.: 5.030 mg CO_2 , 1.825 mg H_2O . — 4.210 mg Sbst.: 0.3043 ccm N (17° , 716 mm). — 0.2617 g Sbst.: 0.1898 g AgJ. — 0.1937 g Sbst.: 11.14 ccm n_{10} - H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0.1937 g Sbst.: 5.953 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösung. (Carius; J'potentiometr. nach Auflösen des AgJ in KCN). — 0.3483 g Sbst. in 47.9 g Äthylenbromid: $\Delta = 0.245^{\circ}$.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$. Ber. C 33.12, H 4.64, N 8.59, J 38.93, Molegew. 326.
Gef. „ 33.87, „ 5.04, „ 7.94, „ 39.31, „ 35.8.

2. Aus O-Quecksilbercyanat-Kaliumacetat-Doppelsalz: 50 g dieses Salzes wurden in ein Gemisch von 250 ccm Methylalkohol und 50 ccm Cyclohexen eingetragen und das Ganze im Dewar-Gefäß auf -50° abgekühlt. Dann wurden 75.5 g Jod unter Umschütteln in kleinen Anteilen zugefügt. Die Reaktion setzte bei dieser Temperatur noch ziemlich rasch ein, sehr langsam aber bei noch tieferen Temperaturen. Mit dem Jodverbrauch, erkennbar am Aufhellen des Reaktionsgemisches, entwickelten sich erhebliche Mengen Cyansäure; sie blieben zum großen Teil gelöst, ein Teil entwich. Nach einigen Stdn. war die berechnete Menge Jod verbraucht. Die Temperatur stieg bis dahin nicht über -25° . Die rasch durchgeführte Titration mit einem aliquoten Teil der Suspension ergab für gelöste Cyansäure annähernd 3.1 g. Nach 15-stdg. Stehen enthielt das breiige, auf etwa 0° angewärmte Reaktionsgemisch noch etwa 0.2 g Cyansäure; es war schon reichlich mit Quecksilberjodid durchsetzt. Nach dem Eingießen in viel Wasser wurde im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der filtrierten, etwas eingeeengten Chloroform-Lösung fiel auf Zugabe des mehrfachen Volumens Petroläther rasch die größte Menge [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester aus; Schmp. 160° (gereinigt). Ausbeute 13.6 g = etwa 35% d. Th.

Das Petroläther-Filtrat wurde im Vakuum bis etwa 60° eingeeengt; beim Abkühlen schied sich praktisch aller [2-Jod-cyclohexyl]-carbaminsäure-methylester aus; Schmp. 134.5° (umkryst.), Ausbeute 1.5 g = 1.9% d. Th. Das hinterbleibende Öl wurde der Vakuum-Destillation unterworfen. Es destillierten über Sdp.₁₈ $101-103^{\circ}$ 46 g (bei 1 g Vor- und 4 g Nachlauf bis 107°) = 51 g β -Jod-methyl-cyclohexanol.

5.072 mg Sbst.: 6.210 mg CO_2 , 2.270 mg H_2O . — 0.9979 g Sbst.: 40.81 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösung. (durch Verseifen mit alkohol. KOH, potentiometr. Titration nach Ansäuern mit H_2SO_4 u. H_2SO_3).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OJ}$. Ber. C 35.00, H 5.46, J 52.88. Gef. C 33.40, H 5.01, J 51.91⁹⁾.

⁹⁾ Voraussichtlich verunreinigt mit etwas Ester I und II, die in geringer Menge bei der Arbeitsweise flüchtig gehen.

Aus der wäßrigen Lösung im Scheidetrichter wurden nach dem Einengen und Abfiltrieren vom Quecksilberjodid etwa 2 g Urethylan (Carbaminsäure-methylester) erhalten, Schmp. 51⁰. Da es, wie Blindversuche lehrten¹⁰⁾, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, konnte nur ein geringer Teil erfaßt werden.

Da die Umsetzung der anderen O-Quecksilbercyanat-Doppelsalze zu gleichen Resultaten führte, erübrigt sich die Beschreibung.

3. Aus [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff: 1 g des Harnstoffs, in Äther suspendiert, wurde langsam in eine aus 0.8 g Magnesium-Spänen und 4 g Äthylbromid in Äther bereitete Äthyl-magnesiumbromid-Lösung eingetragen. Reaktion trat sogleich unter Gas-Entwicklung ein und wurde durch etwa 24-stdg. Erwärmen vervollständigt; dabei schied sich die Reaktionsmasse in 2 flüssige Schichten. Dann erfolgte die Umsetzung mit einer äther. Lösung von Chlor-kohlensäure-methylester in der Wärme, worauf noch weitere 2 Stdn. im Sieden erhalten wurde. Aus der abgetrennten äther. Schicht wurden nach dem Abdunsten und der Wiederaufnahme durch Alkohol, sowie nach mehrmaligem Umkrystallisieren etwa 0.25 g [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester vom Schmp. 160.5⁰ erhalten. Misch-Schmpp. mit den unter 1. und 2. gewonnenen Produkten zeigten keine Depression.

4.910 mg Sbst.: 6.080 mg CO₂, 1.970 mg H₂O.

C₉H₁₅O₃N₂J. Ber. C 33.12, H 4.64. Gef. C 33.77, H 4.49.

Darstellung von [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-äthylester.

Auf gleiche Weise wie unter 3. wurde mittels Chlor-kohlensäure-äthylesters das ebenfalls bislang unbekannte Äthyl-Homologe J. C₆H₁₀.NH.CO.NH.CO.OC₂H₅ dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen, farb- und geruchlosen, langen Nadeln. Sein Verhalten entspricht ganz dem des Methyl-Derivates; in kaltem Alkohol ist es jedoch etwas schwerer löslich (Präparat I). Schmp. 171⁰.

Durch Umsetzung von O-Quecksilbercyanat-Doppelsalzen mit Jod, Cyclohexen und absol. Äthylalkohol ist es gleichfalls, jedoch schwerer und langsamer zu erhalten. Es zeigte sich identisch mit dem durch Grignard-Reaktion aus [2-Jod-cyclohexyl]-harnstoff gewonnenen Produkt; Schmp. 171⁰ (Präparat II).

3.367 mg Sbst. (Präp. I): 0.242 ccm N (23.5⁰, 757 mm). — 0.1260 g Sbst. (Präp. II): 18.33 ccm n/50-AgNO₃-Lösg. (potentiometr.).

C₁₀H₁₇O₃N₂J. Ber. N 8.24, J 37.32. Gef. N 8.21, J 36.94.

2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolin].

4.3 g [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester (II) wurden mit etwa 50 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte und zum Sirup eingeeengte Lösung schied auf Zusatz von Methylalkohol etwa 0.4 g Ammoniumchlorid aus. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der nun wieder sirupöse Rückstand mit etwa 50 ccm konz. KOH aufgenommen und die ölig ausgeschiedenen Basen mit Äther extrahiert.

¹⁰⁾ Von 3 g Urethylan, in etwa 300 ccm Wasser, fanden sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade auf annähernd 3 ccm nur noch 0.5 g vor.

Die mit festem KOH getrocknete Äther-Lösung hinterließ beim Verdunsten eine farblose, teils kristallisierte, teils klebrige Masse. Durch oberflächliches Ausäthern konnte der klebrige Anteil herausgelöst werden. Das aus dieser Lösung mit Pikrinsäure gefällte, citronengelbe Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 202.5°. Aus dem Pikrat konnte mit Lauge wieder die freie Base und aus deren ätherischer Lösung mit HCl ihr Chlorhydrat gewonnen werden. Ausbeute 0.1 g = etwa 5% d. Th. Nach mehrmaligem Überführen des Chlorhydrates in das Pikrat und umgekehrt waren die Schmelzpunkte der reinen, bereits früher¹¹⁾ charakterisierten Substanzen: 2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolin]-Pikrat 202.5°, -Chlorhydrat 138°.

4.420 mg Subst.: 0.5821 ccm N (24°, 761 mm).

$C_9H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 15.87. Gef. N 15.16.

[2-Oxy-cyclohexyl]-amin.

Der nach dem Ausäthern des 2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolins] hinterbliebene, kristalline, ebenfalls stark alkalische Anteil (s. oben) betrug 0.4 g = 30% d. Th. Schmp. 62–66°. Er dürfte identisch sein mit dem von Brunel (l. c.) beschriebenen [Oxy-cyclohexyl]-amin, Schmp. 66°.

[2-Oxy-cyclohexyl]-allophansäure-methylester.

1.7 g [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester wurden mit Wasser bis zur vollständigen Lösung 6½ Stdn. gekocht. Die eingeeengte Lösung des entstandenen Jodhydrats des in der Überschrift genannten Esters schied auf Zusatz von Ammoniak eine farblose Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 173.5° schmolz. Die langen, glänzenden Nadeln sind löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Ausbeute 0.45 g = etwa 45% d. Th.

4.275 mg Subst.: 7.880 mg CO₂, 2.870 mg H₂O. — 4.100 mg Subst.: 0.5008 ccm N (22°, 713 mm). — 0.1191, 0.1415 g Subst. in 20.1 g Eisessig: Δ = 0.120°, 0.153°.

$C_9H_{16}O_4N_2$. Ber. C 49.97, H 7.46, N 12.96, Molgew. 216.

Gef. „ 50.27, „ 7.51, „ 13.19, „ 217.

Jodhydrat: Die zum Sirup eingeeengte Lösung, die durch Verkochen von 0.8 g [2-Jod-cyclohexyl]-allophansäure-methylester gemäß voranstehender Beschreibung erhalten wurde, schied bei längerem Stehen im Exsiccator große, farblose, derbe Krystalle des Jodhydrats aus. Diese sind leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, kaum löslich in Chloroform, Äther, Petroläther. Schmp. 183.5° (nicht gereinigt) unt. Zers. Ausbeute 0.35 g = etwa 40% d. Th.

0.1757 g Subst.: 5.017 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃-Lösung. (potentiometr.).

$C_9H_{17}O_4N_2J$. Ber. J 36.98. Gef. J 36.24.

Umsetzung von N-Quecksilbercyanat-Doppelsalzen mit Jod, Cyclohexen und Methylalkohol.

3 g N-Quecksilbercyanat-Kaliumacetat-Doppelsalz wurden mit 4 g Jod in Anteilen in Gegenwart von 5 ccm Cyclohexen und etwa 20 ccm

¹¹⁾ Birckenbach u. J. in hard, B. 64, 1082 [1932]; der an dieser Stelle für 2-Amino-[cyclohexano-4.5-oxazolin]-Chlorhydrat angegebene Schmp. „ca. 120°“ ist zu 138° zu korrigieren.

Methylalkohol bei etwa -15° umgesetzt. Die Reaktion trat wie bei der Umsetzung der O-Cyanate rasch unter Jod-Entfärbung und starker Cyansäure-Entwicklung ein. Am Schluß lag eine gelbe bis gelbbraune Lösung vor, die nach Abscheidung des Quecksilberjodids einen oftmals durch Jod-Ausscheidung dunkel gefärbten Chloroform-Auszug lieferte. Aus dem eingengten Auszug war durch Petroläther kein Allophanat fällbar; jedoch krystallisierten nach dem Verdampfen des Petroläthers und Chloroforms aus dem verbleibenden Öl, das als [Jod-methyl]-cyclohexanol erkannt wurde, langsam derbe Nadeln von [2-Jod-cyclohexyl]-carbaminsäuremethylester aus. Ausbeute etwa 100 mg = annähernd 2% d. Th. Schmp. ungefähr 134° . Die durch mehrmaliges, vorsichtiges Umkrystallisieren gewonnenen Krystallisationen ergaben kaum mehr als 2° betragende Schmp.-Differenzen, gleichgültig, ob sie aus den Spitzen- oder End-Krystallisationen herrührten.

[2-Jod-cyclohexyl]-allophansäuremethylester konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Die zuweilen beobachtete Jod-Ausscheidung des öligen Rückstandes spricht für das Vorhandensein von geringen Mengen Jod-oxycyan bzw. dessen Zersetzungsprodukten; sie dürften besonders bei rasch durchgeführten Umsetzungen aufgetreten sein. Bei Umsetzung der O-Cyanate konnten sie höchstens andeutungsweise beobachtet werden. Wir erblicken in diesen Befunden einen Hinweis dafür, daß die aus der Umsetzung der N-Cyanate herrührende Cyansäure über Jod-oxycyan entstanden ist.

Die in gleicher Weise durchgeführte Umsetzung von Silber- und Bleicyanat mit Jod und Cyclohexen in Methylalkohol führte zu den analogen Ergebnissen.

325. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg: Über die aus Eiklar und Milch isolierten Flavine.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 27. September 1933.)

Ovoflavin¹⁾ und Lactoflavin²⁾ liefern in Pyridin-Lösung mit Essigsäure-anhydrid ausgezeichnet krystallisierende, chloroform-lösliche Acetylverbindungen, die unsere Kenntnisse von der neuen Gruppe natürlicher Farbstoffe in mehrfacher Hinsicht erweitern.

Die große Ähnlichkeit der aus Eier-Albumin und Milch gewonnenen Farbstoffe, die im Schmp., im Absorptionsspektrum und in der elementaren Zusammensetzung zu Tage trat, findet sich bei den Acetylverbindungen wieder, die bei 240° bzw. 242° unt. Zers. schmelzen und im Gemisch keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigen. Es ist danach nicht ausgeschlossen, daß trotz gewisser Unterschiede³⁾ Ovoflavin und Lactoflavin identisch sind.

Der Chloroform-Lösung lassen sich die Acetylverbindungen nicht durch verd. Sodalösung entziehen, wohl aber durch verd. Natronlauge, wobei Ver-

¹⁾ R. Kuhn, P. György u. Th. Wagner-Jauregg, B. **66**, 317, 576 [1933].

²⁾ Dieselben, B. **66**, 1034 [1933].

³⁾ Über den biologischen Vergleich an B_2 -Tieren wird Hr. Prof. P. György mit uns berichten.