

Die wäßrigen Lösungen der Säure geben die für die Glyoxylsäure beschriebenen Farbenreaktionen: mit einer 1-proz. Lösung von Pyrogallol entsteht auf Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen eine tiefblaue Färbung¹¹⁾, mit Indol in Schwefelsäure-Lösung eine rote Färbung¹²⁾, mit Tryptophan in Schwefelsäure-Lösung eine blau-violette Färbung (Hopkins-Cole-Reaktion).

Zur Identifizierung der Glyoxylsäure wurde zu 5 g des mit Wasser verdünnten Sirups eine wäßrige Lösung von 3 g Amino-guanidin-Acetat hinzugegeben, kurz auf 50° erwärmt, dann stehen gelassen. Es fallen bald büschelige Nadeln von Amino-guanidin-Glyoxylsäure¹³⁾ (2.1 g) aus; Schmp., je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 158—162°, unter spontaner Zersetzung¹⁴⁾. Ausbeuten an Glyoxylsäure, aus der Menge des Amino-guanidin-Körpers berechnet, 17—19%¹⁴⁾.

0.1280 g Sbst.: 0.1168 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 39.6 ccm N (18°, 737 mm).

C₃H₆O₃N₄ + H₂O. Ber. C 24.32, H 5.40, N 37.83.

Gef. „ 24.19, „ 5.47, „ 37.70.

170. Fr. Hein und Fr. Wagner:

Darstellung des 2.4.6-Triamino-toluols und verwandter Amine durch katalytische Hydrierung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. März 1935.)

Im Verlauf von Arbeiten, die das komplex-chemische Studium höherer aromatischer Poly-amine zum Gegenstand hatten, sahen wir uns genötigt, eine brauchbare Methode für die Bereitung und Handhabung derartiger Amine auszuarbeiten, die nicht wie die Phenylendiamine im Handel zu haben waren. Wir beschäftigten uns in erster Linie mit dem 2.4.6-Triamino-toluol, das aus dem reichlich verfügbaren Trinitro-toluol nach den vorhandenen Angaben ursprünglich recht bequem zugänglich erschien¹⁾.

Die Ausbeuten, die die beschriebenen Methoden — Reduktion mit Zinn bzw. Eisen und Salzsäure oder mit Natriumsulphhydrat — lieferten, waren aber nach unseren Befunden laboratoriums-mäßig nicht gut, da entweder durch hydrolytische Spaltung bzw. bei der Isolierung infolge der großen Luft-Empfindlichkeit erhebliche Verluste auftraten. Außerdem hatte man sich meist mit dem stabilen Chlorhydrat begnügt, während wir die Base selbst benötigten. Die diesbezüglichen Angaben ließen erkennen, daß die freie Base bis dahin höchstens in unreiner Form erhalten worden war.

¹¹⁾ W. R. Fearon, C. 1921, II 6. ¹²⁾ Beilstein, IV. Aufl., III, 596.

¹³⁾ O. Doebner u. S. Gärtner, A. 315, 7 [1901].

¹⁴⁾ Erhitzt man rasch am Metallblock, so kann man den Schmp. bis auf 170° bringen. Da der Körper beim Erwärmen schon über 100° sich langsam zu zersetzen beginnt, läßt er sich nicht entwässern. Die Schmp. sind nicht charakteristisch, vergl. J. Thiele u. E. Dralle, A. 302, 280 [1898].

¹⁾ H. Weidel, Monatsh. Chem. 19, 224; Elias Bielouss, C. 1921, IV 1052; Brand, Journ. prakt. Chem. [2] 74, 466; Will u. Kopetschni, B. 45, 1136 [1912].

Wir versuchten u. a., zunächst mit Zinn(II)-chlorid in Alkohol bessere Resultate zu erzielen, erkannten aber, daß auch dann die Isolierung sehr lästig ins Gewicht fiel wegen der Abtrennung des Zinns, die selbst mit Druck-Membranfiltern sehr langwierig war. Ähnliche, eine Großdarstellung hemmende Schwierigkeiten bestanden beim Arbeiten mit Stannochlorwasserstoffsäure in Eisessig, obgleich das Chlorhydrat der Base schon in brauchbaren Mengen erhalten wurde²⁾.

Die unmittelbare Gewinnung der freien Base ohne Belastung durch umfangreiche Beiprodukte schien durch katalytische Hydrierung möglich, zumal genügend Angaben vorlagen, daß Nitrokörper auf diese Weise bequem in die entsprechenden Amine überzuführen waren. Von den verschiedenen Verfahren sagte uns die Methode von C. Paal³⁾ am meisten zu, da sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck in Lösung den Wasserstoff auf die zu hydrierende Substanz zu übertragen gestattete.

Die Versuche, bei denen sich als Katalysator am besten auf BaSO₄ niedergeschlagenes Palladium bewährte, ergaben, daß die Reduktion des Trinitro-toluols nicht nur glatt und quantitativ zum Triamino-toluol führte, sondern daß diese auch in hochprozentigem Alkohol, der wegen der Löslichkeits-Verhältnisse und der besseren Isolierung halber statt Wasser gewählt wurde, rasch genug erfolgte.

Wurde stark wasser-haltiger Alkohol (20-proz.) als Reaktions-Medium benutzt, so sank die Geschwindigkeit beträchtlich, was vermutlich durch ungenügende Auflösung des Trinitro-toluols bedingt wurde. In total entwässertem Alkohol und in Alkohol-Benzol-Gemischen verlief die Reaktion unter sonst vergleichbaren Bedingungen auch langsamer trotz der besseren Löslichkeit des Nitrokörpers. Die Ursache der Verzögerung ist wahrscheinlich in der Abscheidung der Base auf dem Katalysator zu suchen.

Verwendung anderer Träger-Substanzen anstatt des BaSO₄ für den Katalysator (Pd), wie hochaktives Kiesel-Gel oder aktive Kohle, war nicht so günstig; brauchbar war noch MgO mit 2% Pd, falls die doppelte Menge angewandt wurde. Mit dem von Voorhees und R. Adams⁴⁾ vorgeschlagenen Platinoxid wurden unvorteilhaftere Ergebnisse erzielt.

Die Ausdehnung der Versuche auf andere aromatische Polynitro-Verbindungen ergab bemerkenswerter Weise, daß selbst unter den von uns erprobten günstigen Bedingungen die Hydrierung durchaus nicht immer so glatt und vollständig wie beim Trinitro-toluol durchzuführen war. Besonders die Einführung einer *tert.*-Butyl-Gruppe in das Trinitro-toluol, welcher Fall bekanntlich im künstlichen Moschus (III) verwirklicht ist, bedingte eine starke Hemmung, so daß praktisch nur eine NO₂-Gruppe, vermutlich in *p*-Stellung zur *tert.*-Butyl-Gruppe, zur Wasserstoff-Aufnahme befähigt war. Danach scheint die *tert.*-Butyl-Gruppe auf die beiden benachbarten NO₂-Gruppen schützend zu wirken.

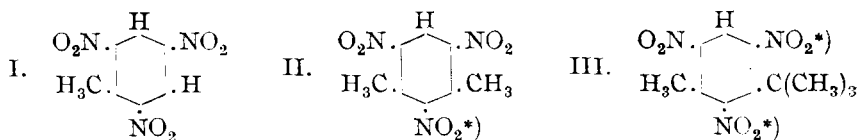
Günstiger lagen die Verhältnisse beim Trinitro-xylol (II), in dem zwei Nitrogruppen reduzierbar waren. Der Vergleich mit dem Trinitro-*tert.*-butyl-toluol (III) läßt dies begreiflich erscheinen, stützt zugleich die Annahme bezüglich der dort zugänglichen NO₂-Gruppe und führt zu der Vorstellung, daß nur die beiderseitig von CH₃-Gruppen flankierte NO₂-Gruppe

²⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 201 [1935].

³⁾ B. **44**, 1013 [1911], **46**, 3069 [1913], **51**, 711, 894 [1918], **43**, 245 [1910].

⁴⁾ C. **1922**, III 1369.

schwer angreifbar sein kann. Diese Auffassung wird außerdem durch den Vergleich mit dem Trinitro-toluol (I) selbst gestützt.



*) geschützte NO₂-Gruppen.

Zu beachten ist bei dieser Gegenüberstellung aber, daß nach allem keine Absolut-Hemmungen, sondern nur starke Differenzierungen der Hydrierungs-Geschwindigkeiten der einzelnen NO₂-Gruppen stattfinden, worauf der Umstand hindeutet, daß die Reaktion nach Erreichung der genannten Stufen, wenn auch langsam, fortging.

In diesem Rahmen sei noch erwähnt, daß das 2-Amino-3-nitro-toluol in gleicher Weise hydriert werden konnte.

Die Isolierung des Triamino-toluols aus den alkoholischen, ein wenig wasser-haltigen Reaktions-Lösungen bildete zunächst noch ein Problem für sich, da sich auch diese Lösungen als außerordentlich luft-empfindlich herausstellten. Dies war umso auffallender, als die Base, einmal isoliert, nach unseren Beobachtungen relativ beständig war, und dies auch für die daraus bereiteten Lösungen in gewissem Umfang galt. Sorgfältige Filtration unter peinlichem Luft-Ausschluß, völliges Entfernen des Lösungsmittels durch Abdestillieren bei vermindertem Druck und Umkrystallisieren der Rohbase, die erst nach scharfem Trocknen einigermaßen luft-beständig war, aus Chloroform führten zum Ziel.

Im Gegensatz zu den Angaben von Palmer und Brenke⁵⁾ war das resultierende Präparat auch nicht anfänglich von öligler Konsistenz, sondern von vornherein eine feste, krystalline, fast weiße Substanz, deren Schmelz-, besser Zersetzungs-Punkt ziemlich hoch, nämlich bei 118—121⁰, liegt. Hier-nach können die genannten Autoren nur ein stark verunreinigtes Triamino-toluol in Händen gehabt haben, was bei der primitiven Art der Darstellung nach unseren Erfahrungen auch nicht verwundern kann.

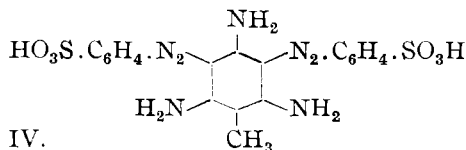
Daß eine flüssige Beschaffenheit des Triamino-toluols an sich unwahrscheinlich war, lehrt auch der Vergleich der Schmelzpunkte des Anilins (6⁰) und *m*-Phenylendiamin (61—62⁰). Der hohe Schmelzpunkt des Triamino-Körpers (121⁰) liegt ganz in der Richtung des hier erkennbaren Anstieges mit steigender Zahl der NH₂-Gruppen. Die Verhältnisse sind in dieser Beziehung hier gerade so, wie bei den Oxy-benzolen, wo auch jede weitere OH-Gruppe eine starke Schmelzpunkts-Erhöhung bedingt⁶⁾.

Zur Charakterisierung der Base und zwecks rascher colorimetrischer Löslichkeits-Ermittlung wurde noch ihr Verhalten bei der Diazotierung und ihre Eignung zur Kupplung untersucht. Die Diazotierung verlief nicht einheitlich und war konzentrations-abhängig, wenigstens ließ die Nicht-erfüllung des Beerschen Gesetzes seitens der resultierenden orangefarbenen Lösungen darauf schließen. Günstig war dagegen das Kupplungs-Verhalten, wobei sich als brauchbare Diazokomponente die Diazobenzol-sulfonsäure erwies, deren Lösungen genügend beständig waren und den Kupplungsprozeß

⁵⁾ B. 29, 1346 [1896].

⁶⁾ Phenol 42⁰, Resorcin 110—111⁰, Phloroglucin 213⁰.

auch quantitativ (titrimetrisch) verfolgen ließen. Es ergab sich, daß 2 Mole Diazobenzol-sulfonsäure mit dem 2.4.6-Triamino-toluol bei den eingehaltenen Bedingungen, wahrscheinlich unter Bildung der Bisazo-Verbindung (IV)



reagierten. Die Farbstoff-Lösungen waren intensiv orangefarbig und erfüllten das Beersche Gesetz.

Schließlich wurde noch das Reinecke-Salz des 2.4.6-Triamino-toluols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3$, $\text{H}[(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$ hergestellt, doch war dies zu löslich, um für quantitative Zwecke in Betracht zu kommen.

Die Base war, ihrer Natur entsprechend, in Wasser, Methylalkohol, Aceton und Pyridin gut löslich. Äthylalkohol, Chloroform, Essigester und Dioxan lösten nur etwa 2 g auf 100 ccm, während in Äther, Isopropyläther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin höchstens spurenweise Löslichkeit zu bemerken war.

Beschreibung der Versuche.

Als Katalysator diente feinst verteiltes Palladium, das entsprechend den Angaben von Paa¹⁷⁾ auf BaSO_4 niedergeschlagen wurde. Die Mengen-Verhältnisse wurden so gewählt, daß der Überträger 1% Pd enthielt.

Der Kiesel-Gel-Katalysator (1-proz.) wurde wie folgt hergestellt: 52 g reines, pulverförmiges Kiesel-Gel (Erzröst-G. m. b. H., Köln) wurden mittels Rührer in etwa 500 ccm Wasser suspendiert, eine Lösung von 0.83 g PdCl_2 , entsprechend 0.52 g Pd, zugegeben, mit Na_2CO_3 -Lösung das Pd-Hydroxyd gefällt und auf dem Kiesel-Gel niedergeschlagen. Der Katalysator wurde durch Dekantation bis zum Ausbleiben der Chlor-Reaktion gereinigt, abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Der Carboraffin-Katalysator wurde in entsprechender Weise bereitet.

Die Apparatur entsprach der üblichen Anordnung⁸⁾: An der Schüttel-Ente war die Öffnung zum Einfüllen des Katalysators mit einem Glasschliff-Verschluß⁹⁾ versehen, außerdem war das Überspritzen von Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß in die Wasserstoff-Leitung durch ein in den Enten-Hals gebogenes, U-förmiges Rohrstück vermieden worden (vergl. Abbild. 2).

Der zur Reduktion benutzte Wasserstoff wurde teils in einem großen Kippchen Apparat aus Stangen-Zink¹⁰⁾ und reiner Salzsäure erzeugt, teils einer Bombe entnommen, mit Kalilauge (1:1) sowie 10-proz. Silbernitrat-Lösung gereinigt und mit erbsen-großem CaCl_2 getrocknet. Der zur Filtration bzw. Destillation benötigte Wasserstoff wurde 2-mal mit alkalischer Pyrogallol-Lösung, die in der üblichen Weise unter Luft-Ausschluß präpariert war, von Sauerstoff befreit. Als Sperrflüssigkeit in der Gasbürette diente Wasser, dem zwecks gleichmäßiger Benetzung etwas Nekal zugesetzt war. Die zur Verbindung nötigen Schlauchstücke wurden nach Pregl im Vakuum mit heiß-flüssigem Paraffin gedichtet.

⁷⁾ B. 46, 3069 [1913].

⁸⁾ B. 44, 1013 [1911], 46, 3069 [1913], 51, 711, 894 [1918], 41, 813 [1908], 50, 305 [1917], 54, 2255 [1921].

⁹⁾ R. Urlass, Dissertat. Leipzig 1931, 31.

¹⁰⁾ Zink für forensische Zwecke.

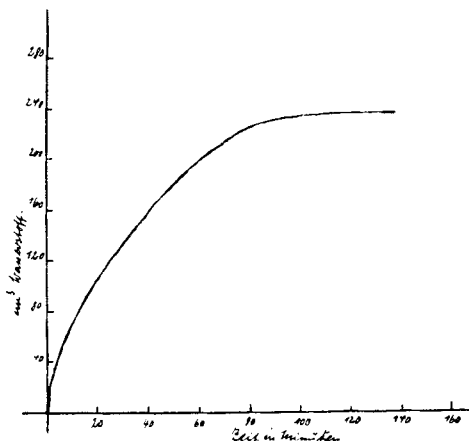
Reduktion des 2.4.6-Trinitro-toluols.

Als Beispiel seien zunächst 2 Versuche mitgeteilt, die zur Feststellung des quantitativen Verlaufs dienten.

Versuch 1: 0.2285 g Trinitro-toluol wurden in 70 ccm Alkohol II vollständig gelöst (Löslichkeit von Trinitro-toluol in 98-proz. Alkohol bei 22°: 1 g in 61 ccm) und mit 0.4 g 1-proz. Katalysator Pd/BaSO₄ hydriert. Zur Bildung des Amins waren 203 ccm Wasserstoff (0°/760 mm) bzw. 237.4 ccm (20°/739 mm, Versuchs-Bedingungen) erforderlich¹¹⁾.

Zeit in Minuten	2	5	7	12	17	22	27
ccm H ₂ -Verbrauch	20.6	40.6	53.6	79.8	93.8	110.6	121.6
Zeit in Minuten	32	42	77	92	107	122	137
ccm H ₂ -Verbrauch	136.6	165.8	224.2	231.8	234.4	235.4	235.4

(vergl. auch Abbild. 1.)



Abbild. 1. H₂-Aufnahme durch Trinitro-toluol. (Versuch 1).

Versuch 4: 1.9091 g Nitrokörper, in 80 ccm Alkohol-I-Benzol-Gemisch (1:1) gelöst, wurden mit 1 g 1-proz. Pd/BaSO₄-Katalysator bei 22° und 756 mm hydriert. Erforderlicher Wasserstoff 1692 ccm (0°, 760 mm), entspr. 1892 ccm (22°, 756 mm).

Zeit in Minuten	2	5	7	10	15	20	25	30
ccm H ₂ -Verbrauch	56	112	147	197	291	382	477	561
Zeit in Minuten	35	40	45	49	53	56	60	63
ccm H ₂ -Verbrauch	654	747	845	941	1038	1128	1222	1305
Zeit in Minuten	68	73	79	85	90	95	100	110
ccm H ₂ -Verbrauch	1395	1489	1579	1636	1706	1754	1793	1853
Zeit in Minuten	120	130	140	150	160	185	195	
ccm H ₂ -Verbrauch	1878	1891	1899	1901	1902	1904	1904	

Für die Präparation in größerem Umfang ergab sich aus einer Reihe von Großansätzen folgende Vorschrift:

20 g Trinitro-toluol werden mit 500 ccm Alkohol II in eine etwa 1 l fassende Schüttel-Ente zu 5 g vorreduziertem¹²⁾ 1-proz. Katalysator Pd/BaSO₄ gebracht und bei einer Schüttel-Geschwindigkeit von etwa 170 Schwingungen pro Minute reduziert;

¹¹⁾ Hier und bei den anderen Versuchen wurde auch die jeweilige Wasser-Tension berücksichtigt.

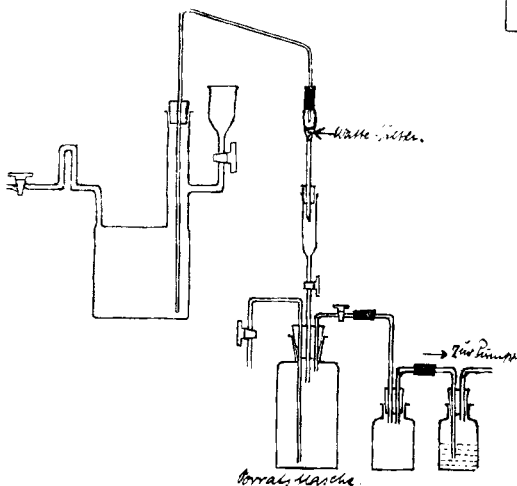
¹²⁾ vergl. R. Uraß, Dissertat., Leipzig 1931, 32.

die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff wird in 4—5 Stdn. aufgenommen. Verbrauch durchschnittlich 19500 ccm Wasserstoff¹³⁾.

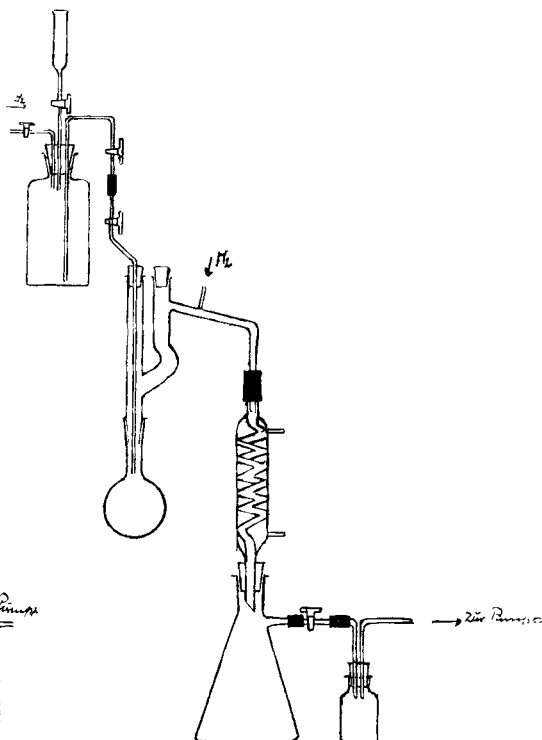
Der Verlauf der Hydrierung sei durch folgende Beobachtungen charakterisiert: Nach kurzem Schütteln wurde die schwach gelbe Lösung tief olivfarbig; innerhalb 30 Min. waren 5700 ccm absorbiert, nach 45 Min. 9000 ccm, wobei die Temperatur auf 40—50° anstieg. Die Flüssigkeit war in dieser Phase tief braunrot gefärbt¹⁴⁾. Nach 1 Stde. betrug die Absorption 14500 ccm, nach 75 Min. 17800 ccm. Die Lösung hellte sich auf, wurde wieder olivfarbig, und nach 3 Stdn. konnte nur noch eine langsame Absorption festgestellt werden, die nach 4—5 Stdn. zu Ende ging und dann quantitativ war.

Bei der Weiterbehandlung der Reaktionsflüssigkeit war darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Base in der wäßrig-alkohol. Lösung, wie gesagt, äußerst luft-empfindlich ist. Bei Luft-Zutritt färbte sich die schwach gelbe Lösung schon nach wenigen Minuten über grüne Töne tief braun.

Um die Flüssigkeit zu klären, wurde nach der Hydrierung zunächst mit 1 g aktiver Kohle, in 50 ccm Alkohol II aufgeschlämmt, noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter geschüttelt¹⁵⁾. Nach etwa 12 Stdn., meist über Nacht, hatte sich die Reaktionsflüssigkeit dann geklärt und konnte im Wasserstoffstrom in die mit Wasserstoff gefüllte, mit Abblab-Hähnen versehene Vorrats-Flasche filtriert werden (vergl. Abbild. 2).



Abbild. 2. Filtration.



Abbild. 3. Destillation.

¹³⁾ Herabsetzung der Schüttel-Geschwindigkeit auf etwa 140 Touren verlängerte die Reaktionsdauer auf 7 Stdn., während Erhöhung des Katalysators auf 10 g (Verdoppelung) die Zeit nicht unter 4 Stdn. verkürzte.

¹⁴⁾ Vermutlich bedingt durch eine Molekülverbindung aus Triamino-toluol und noch unverbrauchtem Trinitro-toluol.

¹⁵⁾ Zusatz von etwas Hydrochinon als Anti-oxygen verminderte nicht die Luft-Empfindlichkeit.

Die klare, hellgelbe, alkoholische Lösung der Base wurde schließlich durch Vakuum-Destillation (20—30 mm) im Wasserstoffstrom bei einer Badtemperatur von 40° von Alkohol und Wasser befreit, wobei das Roh-Triamino-toluol, als gelb-brauner, krystalliner Rückstand hinterblieb (Apparat vergl. Abbild. 3).

Nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wurde aus Chloroform umkrystallisiert, wobei die Base als schwach gelbliches, krystallines Produkt erhalten wurde, das mit Äther I—Alkohol I (1 : 1) und mit Äther I gewaschen und schließlich im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das trockne Produkt ist dann wesentlich widerstandsfähiger und kann ohne besondere Vorsichts-Maßnahmen zu weiteren Versuchen benutzt werden. Ausbeute an reiner Base fast 60% d. Th. Die Verluste treten während der Isolierung und Umkrystallisation auf. Nach Vorwärmen auf 110° schmolz die Substanz meist schon bei 116.5—118°. Wurde die Beobachtung bereits bei 60° begonnen, so konnte nur eine langsame Zersetzung des Produktes beobachtet werden. Vorgewärmt auf 115°, Schmp. 121°.

Die N-Bestimmung nach Kjeldahl wurde in einem 50-ccm-Zerstörungs-Kölbchen und die Destillation in entsprechend kleiner, 50 ccm fassender Apparatur, welche der üblichen Kjeldahl-Apparatur nachgebildet, aber vollkommen mit Normalschliffen versehen war, ausgeführt. Die Substanz wurde mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Kjeldahl-Säure versetzt. Als Katalysator diente Kupfersulfat.

3.285, 3.315 mg Sbst. (mikro-analytisch): 7.392, 7.450 mg CO₂, 2.322, 2.405 mg H₂O. — 0.1323 g Sbst.: 28.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 3.268, 3.363 mg Sbst. (mikro-analytisch nach Dumas¹⁶⁾): 0.879 ccm (23°, 750 mm), 0.910 ccm (23°, 750 mm) N korr.

C₇H₁₁N₃ (137.1). Ber. C 61.26, H 8.09, N 30.65.
Gef. „ 61.37, 61.29, „ 7.91, 8.11, „ 30.69, 30.61, 30.79.

Hydrierung anderer Polynitrokörper.

a) Trinitro-*tert.*-butyl-toluol: 1 g Nitrokörper wurde in 100 ccm Alkohol II gelöst und mit 1 g 1-proz. Katalysator Pd/BaSO₄ bei 18° und 752 mm Barometerstand hydriert.

Zeit in Minuten	15	30	45	60	75	90	120	139
ccm H ₂ -Verbrauch	55.6	127.2	188.6	238.4	257.2	264.2	275.4	288.0

Für Hydrierung sämtlicher NO₂-Gruppen ber. 785 ccm H₂ (18°, 752 mm), für eine NO₂-Gruppe 262.0 ccm.

Bei einem 2. Versuch mit gleichfalls 1 g Trinitro-*tert.*-butyl-toluol, in 100 ccm Benzol-Methylalkohol-Gemisch (1 : 9) gelöst, wurde mit 2 g Katalysator Pd/BaSO₄ 1-proz. bei 17° und 749 mm Druck geschüttelt.

Verbrauch für 3 NO₂-Gruppen ber. 785 ccm H₂ (17°, 749 mm), für 1 NO₂-Gruppe 262 ccm.

Zeit in Minuten	15	30	45	67	75	150	210	240
ccm H ₂ -Verbrauch	72.0	138.6	200.2	233.4	241.6	270.4	292.6	296.4

b) Trinitro-xylool: 0,202 g Trinitro-xylool, in 50 ccm Alkohol II gelöst, wurden mit 0.2 g Katalysator Pd/BaSO₄ 1-proz. bei 20° und 752 mm geschüttelt. Bei Total-Hydrierung ber. 188 ccm H₂ (20°, 752 mm), für 2 NO₂-Gruppen 126 ccm.

¹⁶⁾ Die Mikro-analysen sind im hiesigen Institut von Hrn. Dr. Hellmut Hennig ausgeführt worden.

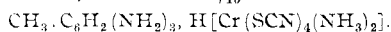
Zeit in Minuten	20	40	50	60	70	80
ccm H ₂ -Verbrauch	27.8	50	74.4	85.6	94.0	102.4
Zeit in Minuten	90	100	115	130	145	160
ccm H ₂ -Verbrauch	108.4	117.8	120.0	124.0	126.6	128.2

Die Hydrierung führt somit nur zu dem Diamin.

Triamino-toluol-Reinecke-Salz: Zur Fällung der Base diente frisch bereitete, kalt gesättigte, wäßrige Lösung (2.57 g in 100 ccm¹⁷⁾) des Reinecke-Salzes, das nach der Vorschrift von Escales und Ehrensperger¹⁸⁾, verbessert von H. Carlsohn und Fr. Rathmann¹⁹⁾, aus Ammoniumrhodanid und Ammoniumbichromat hergestellt wurde. — Das Reinecke-Salz wurde teils aus der salzsauren Lösung des Triamino-toluol-Chlorhydrates unter Zusatz von Natriumacetat, teils aus der Lösung der freien Base bzw. ihres Acetates in Gegenwart von Ammoniumacetat kalt gefällt; z. B. 0.5 g Base in 50 ccm 2-n. (NH₄)₂O₂C.CH₃-Lösung mit 100 ccm kalt gesättigter Reinecke-Salz-Lösung. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Alkohol I und Äther I gewaschen und über P₂O₅ zur Konstanz getrocknet.

Die Präparate schwankten z. T. etwas in ihrer Zusammensetzung, jedenfalls ergaben die Analysen, von denen nur einige zitiert werden, mehrfach ziemlich streuende Werte. Für die Cr- und SCN'-Bestimmung wurden die Proben mit etwa 10 ccm 2-n. Natronlauge bis zur völligen Zersetzung erhitzt, das ausgeschiedene Chromhydroxyd abfiltriert und in Cr₂O₃ übergeführt, während im Filtrat das SCN' mit AgNO₃ gefällt wurde. Die Kjeldahl-Bestimmung wurde wie bei der Base selbst durchgeführt.

0.1240, 0.1421 g Sbst.: 0.0206 g Cr₂O₃, 0.1844, 0.2105 g Ag SCN. — 0.1000, 0.1013 g Sbst.: 19.41, 20.00 ccm n₁₀-HCl.



Ber. Cr 11.39,	SCN 50.89,	N 27.62.
Gef. „ 11.37,	„ 52.04, 51.84,	„ 27.17, 27.64.

Das Salz bläht sich in Äther auf. Es läßt sich in einer wäßrig-alkohol. Lösung nicht mit Äther ausfällen und geht nach Zusatz von Äther in die obere, äther.-alkohol. Schicht über.

Die Kupplung der Base wurde mit einer nach E. Fischer²⁰⁾ bereiteten Diazobenzol-sulfonsäure-Lösung (Konzentration $\frac{4}{100}$ -molar) durchgeführt. Der quantitative Verlauf des Kupplungsprozesses wurde derart verfolgt, daß je 10 ccm einer $\frac{1}{100}$ -molaren Triamino-toluol-Lösung mit 1.5 ccm rauchender Salzsäure und wechselnden Mengen Diazobenzol-sulfonsäure versetzt und nach Zugabe von je 35 ccm 2-n. Natriumacetat-Lösung ein Überschuß der Kupplungs-Komponente mit R-Salz-Lösung in soda-alkalischer Lösung festgestellt wurde.

Base $\frac{1}{100}$ -mol.	HCl	Diazo- lösung ²¹⁾	Na-Acetat, 2-n.	R-Salz- Reaktion
10 ccm	1.5 ccm	1.500 ccm	35 ccm	—
10 „	1.5 „	2.500 „	35 „	—
10 „	1.5 „	4.500 „	35 „	—
10 „	1.5 „	5.000 „	35 „	—
10 „	1.5 „	5.200 „	35 „	+
10 „	1.5 „	5.500 „	35 „	+
10 „	1.5 „	6.000 „	35 „	—

Verbrauch an Diazolösung: gef. 5.1 ccm; ber. 5.0 ccm für 2 Mol Diazobenzol-sulfonsäure.

¹⁷⁾ Fr. Rathmann, Dissertat., Leipzig 1930.

¹⁸⁾ B. **36**, 2682 [1903].

¹⁹⁾ Fr. Rathmann, Dissertat., Leipzig 1930, S. 12.

²⁰⁾ E. Fischer, A. **190**, 76.

²¹⁾ Die Abmessung geschah in einer Mikro-cuvette nach Bang mit $\frac{1}{50}$ -ccm-Teilung.

Colorimetrischer Vergleich der Farbstoff-Lösungen
aus Basen-Lösungen verschiedener Konzentration.

Es wurden aus wechselnden Vol. einer $\frac{1}{100}$ -molaren Basen-Lösung mit 5 ccm 2-n. Salzsäure, entspr. Mengen der $\frac{4}{100}$ -molaren Diazonium-Lösung und 20 ccm 2-n. Na-Acetat-Lösung die Farbstoff-Lösungen erzeugt und quantitativ in ein 50-ccm-Kölbchen zu der Mischung von 10 ccm 2-n. Essigsäure und 5 ccm einer etwa 3-n. Kochsalz-Lösung gebracht. Nach mehrmaligem Umschütteln wurde 10 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und colorimetriert.

Base	2-n.	Diazo-	Na-	Essig-	NaCl	Schicht-
$\frac{1}{100}$ -mol.	HCl	lösung ²⁾	Acetat,	säure,	3-n.	Verhältnis
		$\frac{4}{100}$ -mol.	2-n.	2-n.		
2.5 ccm	5 ccm	1.500 ccm	20 ccm	10 ccm	5 ccm	15.0:15.0
5.0 „	5 ccm	3.000 „	20 „	10 „	5 „	15.0:6.9
2.0 „	5 „	1.200 „	20 „	10 „	5 „	15.0:18.5
1.0 „	5 „	0.600 „	20 „	10 „	5 „	15.0:41—42.0

Benutzt wurde ein Eintauch-Colorimeter: Genauigkeit $\pm 5\%$; zur besseren Erkennung der Licht-Intensitäten war die Verwendung eines Blaufilters nötig. Die Farbstoff-Lösung aus 2.5 ccm $\frac{4}{100}$ -m. Base diente als Vergleichs-Lösung. Zusatz von 1 ccm Pyridin begünstigte die Bildung eines reinen, klaren Farbtones.

171. Chang-Kong Chuang, Yu-Lin Tien und Yao-Tseng Huang: Synthesen mittels cyclischer Ketonsäure-ester, I. Mitteil.: Synthese von 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) und verwandten Verbindungen.

[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]

(Eingegangen am 19. März 1935.)

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese der 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) (VIII). Als Ausgangsmaterial wurde der von Kötz und Michels¹⁾ erhaltene 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester benutzt. Zur Einführung des Essigsäure-Restes wurde zunächst die Kondensation mit Cyan-essigsäure-ester in Gegenwart von Piperidin oder Kaliumäthylat versucht. In beiden Fällen erfolgte jedoch keine Kondensation. Nach der Reformatskyschen Reaktion dagegen kondensiert sich der 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester (I) mit Brom-essigsäure-ester in Benzol in Gegenwart von Zink unter Bildung von 2-Methyl-1-oxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(2)-äthylester (II), der bei der Einwirkung wasser-absplattender Mittel einen ungesättigten Ester (III oder IV) liefert, bei dem die Lage der Doppelbindungen nicht bestimmt wurde. Der ungesättigte Di-äthylester ergab bei der Hydrolyse mit äthylalkohol.

¹⁾ A. 350, 212 [1906].