

**385. Georg Hahn und Walter Leopold: Über die Einwirkung von Dicyan auf Phenole.**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Frankfurt a/M.]  
(Eingegangen am 25. September 1935.)

In einer Untersuchung über den gleichen Gegenstand, hat G. Machek<sup>1)</sup> Dicyan auf Phenole in wäßriger Lösung zur Einwirkung gebracht, in der Hoffnung, die Halogen-Ähnlichkeit des Dicyans durch eine Kern-Cyanisierung dartun zu können, analog etwa der Bromierung des Phenols. Er hat unt. ander. die drei Dioxy- und Trioxy-benzole,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol untersucht und kommt zu der befremdlichen Feststellung, daß nur bei dem Brenzcatechin eine Kern-Cyanisierung zu dem bisher unbekanntem 3-Cyan-brenzcatechin (IV) eintrete; bei allen übrigen Phenolen und Naphtholen sollen dagegen sehr labile Anlagerungs-Verbindungen entstehen, über deren Konstitution nichts ausgesagt wird. Da Machek eine Erklärung dieser auffälligen Sonderstellung des Brenzcatechins nicht gibt, andererseits der Beweis, der zur Annahme eines kern-substituierten Cyan-brenzcatechins berechtigen würde, nicht erbracht ist, sahen wir uns zu einer Nachprüfung veranlaßt.

Entsprechend der Angabe von Machek erhält man auch beim Einleiten gereinigten Dicyans in wäßrige Brenzcatechin-Lösung sehr bald eine ölige Ausscheidung, die sich am Boden sammelt und sich — anfänglich völlig farblos — allmählich immer stärker rot färbt. Die Menge dieses Öles läßt auf eine Reaktion zwischen je 1 Mol. Brenzcatechin und Dicyan schließen. Das ölige Produkt ist — worauf schon seine Verfärbung hindeutet — unbeständig. Bei längerem Stehen zersetzt es sich unter Abscheidung kleiner Mengen eines krystallinen Stoffes, den wir als identisch mit dem von Machek als 3-Cyan-brenzcatechin angesehenen Körper erkannten. Machek arbeitet dieses, vom Wasser nur durch Dekantieren getrennte Öl so auf, daß er mit Äther mehrfach verreibt und so ein rötlich gefärbtes Pulver vom Schmp. 198° in einer Ausbeute von 52% erhält.

Wir fanden zunächst, daß die Umwandlung des Öles in das krystalline Pulver mit verd. Salzsäure unter schwacher Wärme-Entwicklung, fast augenblicklich sich vollzieht, und dabei ein völlig farbloser, schön krystallisierter Körper vom Schmp. 220° und einer Menge von 70% erhalten wird. Des weiteren zeigte sich, daß die Substanz nicht unzersetzt schmilzt, was Machek entgangen ist. Dies war bereits für ein Cyan-brenzcatechin unwahrscheinlich. Sublimiert man das farblos wiedererstarrte Schmelzgut im Vakuum, so erhält man etwas mehr als die Hälfte des Ausgangsmaterials als schön krystallisiertes Sublimat, das sich identisch erweist mit dem von Einhorn<sup>2)</sup> dargestellten Carbonyl-dioxybenzol. Hieraus folgt bereits mit Sicherheit, daß kein 3-Cyan-brenzcatechin vorgelegen haben kann. Dagegen wird unsere Vermutung gestützt, es handle sich um einen Körper, bei dem die phenolischen Hydroxyle mit dem Dicyan in Reaktion getreten sind, genau so, wie das von Alkoholen<sup>3)</sup>, Aminen<sup>4)</sup> und Stoffen mit aktiven Wasserstoffatomen<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> G. Machek, *Monatsh. Chem.* **61**, 87 [1932], **62**, 195 [1933].

<sup>2)</sup> Einhorn u. Lindenberg, *A.* **300**, 141.

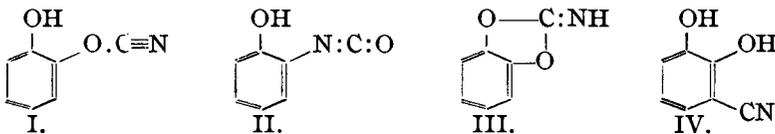
<sup>3)</sup> Nef, *A.* **287**, 323; Tollens, *B.* **5**, 621 [1872].

<sup>4)</sup> Hofmann, *A.* **66**, 130; vergl. Senf, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35**, 513; Bladin, *Bull. Soc. chim. France* [2] **41**, 126, 128, 129.

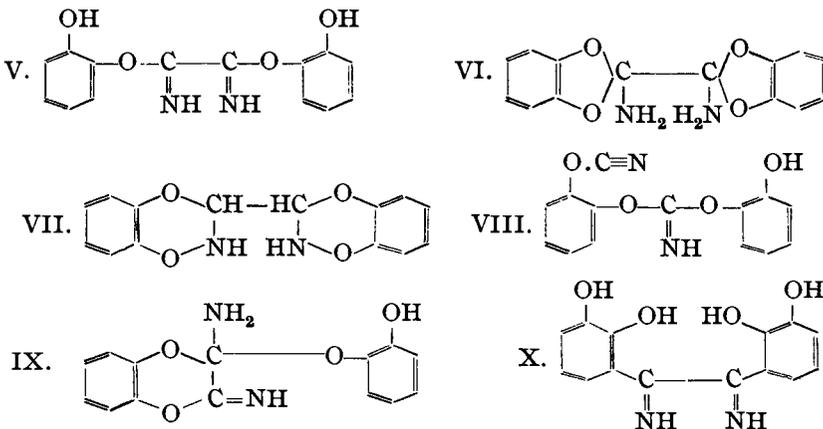
<sup>5)</sup> W. Traube, *B.* **31**, 191, 2938 [1898]; *A.* **332**, 104.

bereits bekannt war. Die Zersetzlichkeit des Stoffes ließ uns davon Abstand nehmen, aus heißem Nitro-benzol umzukristallisieren. Ebenso ungeeignet war die andere, von Machek vorgeschlagene Reinigungsmethode, wonach in verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt werden soll. Die Substanz erleidet in Alkali fast augenblicklich Spaltung und darauf starke Dunkelfärbung durch Luft-Oxydation, wie jedes Brenzcatechin-Derivat, und nur bei Anwendung größerer Mengen Substanz kann ein kleiner Teil zurückerhalten werden, der indes unmöglich reiner sein kann. Durch Umfällen aus Aceton-Ligroin erhielten wir, ohne erwärmen zu müssen, glasklare Prismen, die nach einmaliger Wiederholung der Operation als analyserein angesehen wurden. Die Werte dieses Produktes stimmen — im Gegensatz zu Machek — auf  $C_6H_6O_2 \cdot xCN$ . Das Molekül hat die Größe  $C_{12}H_{12}O_4 \cdot x(CN)_2$ . Die Werte Macheks stimmen auf eine Zusammensetzung  $C_6H_6O_2 \cdot xCN$ . Allein aus diesem Befund folgert er, daß es sich um das 3-Cyan-brenzcatechin handeln müsse, weil das andere mögliche kern-cyanisierte Isomere, das 4-Cyan-brenzcatechin, bereits bekannt sei. Berücksichtigt man dagegen den Eintritt an den Hydroxylgruppen — was nach allen bisherigen Erfahrungen das wahrscheinlichste ist, dann hat man bei obiger Zusammensetzung außer der Kern-Substitution noch mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen:

A) 1 Mol. Brenzcatechin + CN:



B) 2 Mol. Brenzcatechin +  $(CN)_2$ :



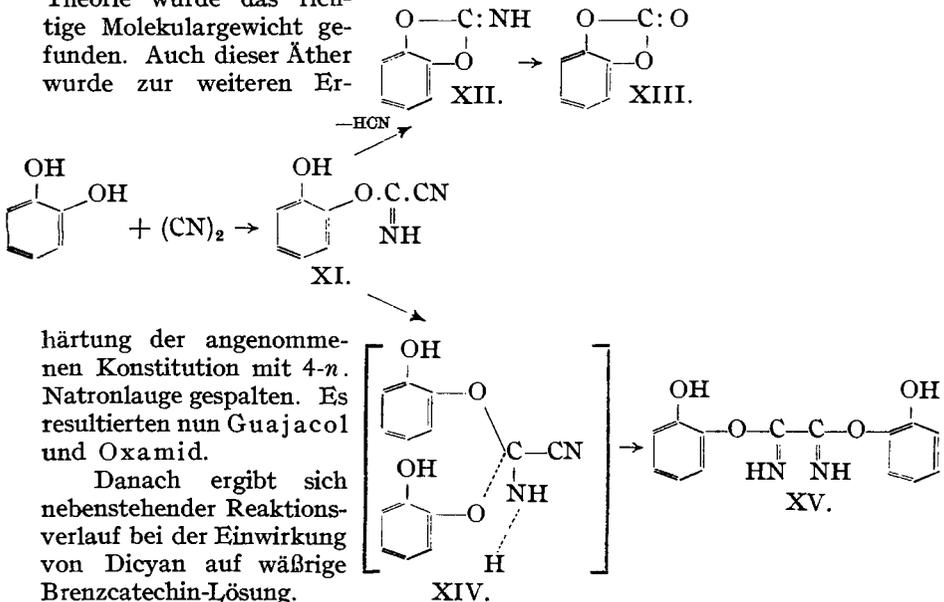
Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab wiederholt und übereinstimmend das Vorliegen des Typus B, wurde indessen wegen geringer Zersetzung beim Schmelzen als nicht allein zuverlässig angesehen. Der exakte Beweis für das Vorliegen der Formel V konnte dagegen auf rein chemischem Wege erbracht werden.

Während der Körper aus verd. Salzsäure umkristallisiert werden kann, wird er von kochender alkohol. Salzsäure zersetzt. Es entstehen dabei

Brenzcatechin und Oxamid. Das Auftreten des Oxamids beweist, daß die C-Atome des Dicyans ungetrennt im Reaktionsprodukt vorhanden sind. Dies ist nur beim Typus B mit Ausnahme der Formel VIII der Fall. Da der Körper in Natronlauge löslich ist, also noch freie Hydroxylgruppen besitzen muß, fallen die Formulierungen VI und VII weg. X scheidet wegen der Bildung von Carbonyl-dioxybenzol aus, es bleiben somit nur noch V und IX. Davon fällt schließlich IX deshalb fort, weil sich eine Diacetyl- und Dibenzoylverbindung und ein *O*-Dimethyläther gewinnen läßt. Es liegt also der Dibrenzcatechin-ester der Di-imino-oxalsäure vor. Die Diacetylverbindung bildet sich — wie auch Machek angibt — beim Kochen mit Acetylchlorid. Ebenso kann die Benzoylverbindung erhalten werden. Beide Körper sind natürlich in Alkali unlöslich. Trotz dieser Tatsache formuliert sie Machek als Monoacetyl-3-cyan-brenzcatechine und behauptet, der Eintritt eines zweiten Acylrestes werde durch die Cyangruppe sterisch verhindert.

Die Tatsache, daß ein Di-imino-oxalsäure-ester vorliegt, erklärt weiter, daß Machek beim alkalischen Verseifen nicht die gewünschte 2,3-Dioxybenzoesäure erhielt, sondern daß sich — soweit es nicht durch Luft-Oxydation zerstört worden war — Brenzcatechin zurückbildete. Die Empfindlichkeit gegen Alkali macht weiter verständlich, daß Machek bei dem Methylierungs-Versuch mit Dimethylsulfat und Alkali nur Veratrol fassen konnte, und schließlich die von ihm ausgeführte Benzoylierung nach Schotten und Baumann nur mit sehr schlechten Ausbeuten verlief.

Läßt man den Di-imino-ester dagegen im Aceton gelöst mit ätherischer Azomethylen-Lösung stehen, dann entwickelt sich lebhaft Stickstoff, und gleichzeitig scheidet sich der Dimethyläther in farblosen Prismen nahezu quantitativ ab. Der so erhaltene Di-guajacol-di-imino-oxalester schmilzt unzersetzt bei 164° und konnte daher zur Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast herangezogen werden. In Übereinstimmung mit der Theorie wurde das richtige Molekulargewicht gefunden. Auch dieser Äther wurde zur weiteren Er-



härtung der angenommenen Konstitution mit 4-n. Natronlauge gespalten. Es resultierten nun Guajacol und Oxamid.

Danach ergibt sich nebenstehender Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Dicyan auf wäßrige Brenzcatechin-Lösung.

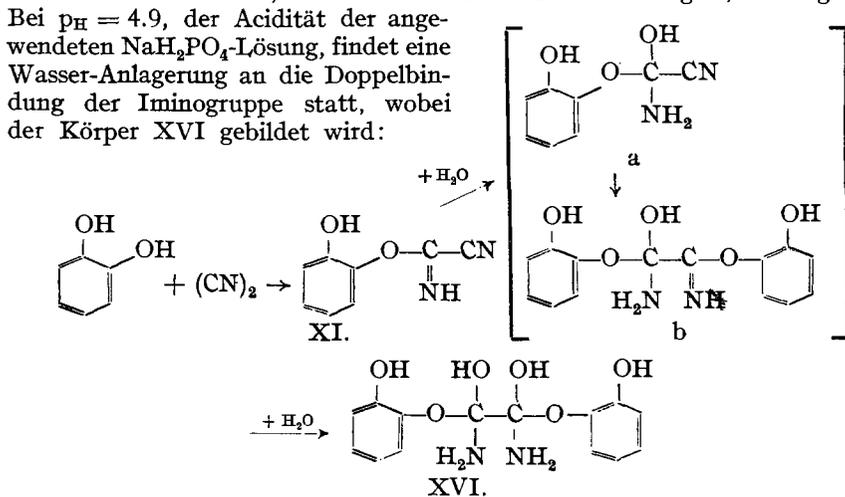
Als erstes Reaktionsprodukt muß der in Lösung bleibende Körper XI angesehen werden, der sich mit einem weiteren Molekül Brenzcatechin zu dem als Öl ausfallenden Körper XIV umsetzt. Die stets konstante Menge dieses Öles — aus 10 g Brenzcatechin 15.4 g — beweist die Zusammensetzung 1 Brenzcatechin +  $(\text{CN})_2$  (Theorie: 16.2 g), während die Zusammensetzung 2 Brenzcatechin +  $(\text{CN})_2$  nur 12.4 g verlangt. Bei der Umwandlung des Öles mit verd. Salzsäure finden sich in der über dem krystallinen Di-imino-ester stehenden Lösung stets beträchtliche Mengen Brenzcatechin neben Ammoniumchlorid. Es muß also eine teilweise Wiederabspaltung von Brenzcatechin aus dem Öl stattgefunden haben, und umgekehrt, dieses ein Anlagerungsprodukt von Brenzcatechin an XI sein. Will man die unbestimmte Bezeichnung als Molekülverbindung präzisieren, dann bleibt nur die Addition an die Doppelbindung der Iminogruppe zur Formel XIV, da ja die Anlagerung an die Cyangruppe bereits zum Endprodukt führen würde. Wasserstoff-Ionen — statt Chlorwasserstoff, kann schon Borsäure benutzt werden — bewirken dann eine Disproportionierung zu XV, bei der das wandernde Brenzcatechin auch zum Teil abgespalten bleibt und das zurückgebildete XI verseift wird. Es findet sich daher Brenzcatechin neben Oxalsäure und Ammoniumchlorid in der Mutterlauge.

Eine mögliche Weiterveränderung von XI in saurer Lösung konnte exakt nachgewiesen werden. Versetzt man nämlich die Reaktionslösung über dem gebildeten Öl XIV, die völlig klar ist und den Körper XI enthalten muß, mit verd. Salzsäure, so fallen nach einigen Augenblicken schöne, farblose Kryställchen, die sich als identisch mit dem schon einmal erhaltenen Carbonyldioxybenzol (XIII) erweisen. Seine Entstehung glauben wir so deuten zu können, daß sich durch Blausäure-Abspaltung aus XI die Substanz XII bildet, die dann zu XIII hydrolysiert wird. Diese glatte Überführung von XI in XIII gestattete eine Prüfung der Reaktionslösung auf XI. Es zeigte sich, daß solange noch viel Brenzcatechin zugegen ist, alle Substanz XI zu XIV gebunden wird. Erst am Ende der Reaktion, wenn nur noch wenig Brenzcatechin vorhanden ist, finden sich größere Mengen XI. Wenn die geschilderte Auffassung richtig ist, dann muß die Ölabscheidung ganz ausbleiben, wenn man von vornherein Säure zusetzt. In der Tat genügt bereits ein Zusatz von 10% der angewendeten Brenzcatechin-Menge an Borsäure um die Reaktion von XI über XIV nach XV ohne Abscheidung von XIV zu bewerkstelligen. Allerdings erfährt auch die Reaktion von XI über XII nach XIII eine Begünstigung, wodurch die Ausbeute an XV auf 40—45% heruntergeht. Außer durch die Acidität der Lösung ist das Verhältnis der entstehenden Produkte XIII und XV auch noch abhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Dicyan eingeleitet wird. Leitet man sehr rasch ein, dann wird XV begünstigt, während bei langsamen Einleiten der Körper XIII in Mengen bis zu 40% gebildet werden kann.

Hiermit ist nun aber die Einwirkungs-Möglichkeit von Dicyan auf Brenzcatechin noch nicht erschöpft. Verwendet man nämlich *sek.* Natriumphosphat, um die Reaktion ohne Ölabscheidung vorsich gehen zu lassen, so bildet sich oft ausschließlich, meist aber neben dem Di-imino-ester, ein neuer Körper. Nach etwa 2-stdg. Einleiten fällt ein sich rasch vermehrender Niederschlag farbloser Krystalle (8.2 g aus 10 g), die aber bei 144° (Chloroform) unt. Zers. schmelzen. Danach war die Annahme naheliegend, daß neben der Geschwindigkeit des Einleitens von Dicyan das  $p_{\text{H}}$  der Lösung eine maßgebliche Rolle spiele. Bei konstant gehaltenem Dicyan-Strom ergab sich

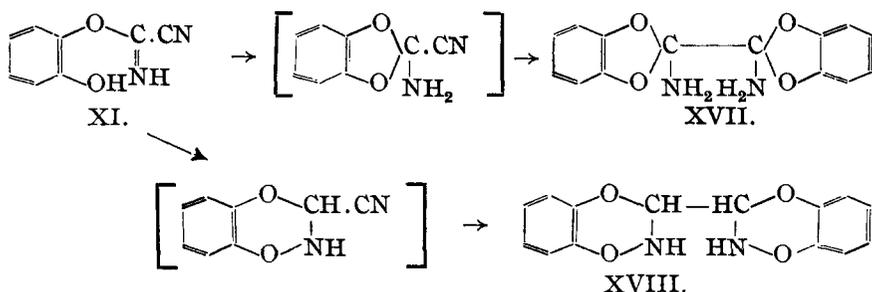
folgendes: Im stärker sauren Gebiet, bei  $p_H = 3.2-4.6$  entsteht in Übereinstimmung mit dem bisher Gesagten, ohne Ölabscheidung sofort der Di-imino-ester; Carbonyl-dioxybenzol wird nur in untergeordneter Menge erhalten, seine Menge hängt in der geschilderten Weise von der Zuleitungsgeschwindigkeit ab. Bei  $p_H = 4.9$  entsteht der Körper vom Zers.-Pkt.  $144^0$  neben kleineren Mengen des Di-imino-esters. Von  $p_H = 4.9-5.3$  werden die Ausscheidungen zunehmend ölig, und von  $p_H = 5.3$  ab scheidet sich das Öl XIV ab, wie bei Ansätzen mit reinem Wasser.

Die Analysen-Werte des Körpers vom Zers.-Pkt.  $144^0$  ergeben eine Zusammensetzung  $C_7H_8O_3N$ ; das Molekül ist, aus weiter unten angeführten Gründen, doppelt so groß. Es muß also wieder auf ein Molekül Brenzcatechin eine CN-Gruppe vorhanden, zudem aber auch noch Wasser eingelagert worden sein. Für das Verständnis seiner Konstitution ist einerseits wichtig, daß er neben dem Di-imino-ester entsteht. Beide Stoffe müssen sich somit über ein gemeinsames Zwischenglied bilden. Andererseits muß pro Molekül Brenzcatechin ein Hydroxyl frei vorliegen, denn der Körper löst sich in verd. Natronlauge, ja sogar in Soda zunächst völlig farblos auf. Erst nach einiger Zeit färbt sich die Lösung durch Luft-Oxydation braun, worin ein Beweis dafür zu erblicken ist, daß das andere Hydroxyl zunächst noch blockiert ist. Das wird auch durch den Verlauf der Methylierung mit Azomethylen bewiesen, wobei zwei Methyle in die Formel  $C_{14}H_{16}O_6N_2$  eintreten. Interessanterweise entsteht aber bei der Acetylierung ein Tetraacetylprodukt der Formel  $C_{14}H_{12}O_6N_2x$ ,  $4 CH_3.CO$ , d. h. also — wenn man den Stickstoff als nicht acetylierbar ansieht —, daß zwei Hydroxyle phenolisch und mit Azomethylen methylierbar, die beiden andern dagegen alkoholisch und daher unter den genannten Bedingungen nicht methylierbar, aber ebenfalls acetylierbar sind. Im Gegensatz zu dem Di-imino-ester, der aus verd. Salzsäure umkrystallisierbar ist, zersetzt sich der Körper schon mit warmem Wasser und ebenso mit verd. Salzsäure in der Kälte. Es entstehen dabei Brenzcatechin, Ammoniumchlorid und Oxalsäure. Die Oxalsäure beweist, daß wieder eine symmetrische Verknüpfung zweier Brenzcatechin-Moleküle durch Dicyan stattgefunden hat. Die einzig mögliche und auch naheliegendste Formulierung des Reaktionsverlaufes, der sich aus diesen Befunden ergibt, ist folgende:



Diese Anlagerung erfolgt nun aber nicht etwa an den fertigen Di-imino-ester, wie wir uns überzeugt haben, muß also schon bei einer Vorstufe eintreten. Wir nehmen an, daß sich an XI, ebenso wie sich Brenzcatechin addiert, auch Wasser anlagern kann. Es entsteht dann der Zwischenkörper a an den sich Brenzcatechin zu b addiert, das dann noch einmal Wasser aufnimmt und in XVI übergeht. In Übereinstimmung mit der Beobachtung enthält XVI zwei mit Azomethylen methylierbare und vier acetylierbare Hydroxyle. Analog dem Verhalten des weiter unten beschriebenen dritten Cyanisierungs-Produktes, halten wir die beiden Aminogruppen unter den angewendeten Bedingungen für nicht acetylierbar.

Schließlich hat uns interessiert, wie sich die Einwirkung des Dicyans auf Brenzcatechin in nicht-wäßriger Lösung vollziehen würde. Aus Gründen der Löslichkeit wurde Methanol benutzt. Nach kurzem Einleiten schieden sich auch hier wieder farblose Krystalle ab, die sich als von den beiden bisher beschriebenen Körpern verschieden erwiesen. Ihr Zers.-Pkt. lag bei 139°. Ihre Analysen-Werte ergaben die Zusammensetzung  $C_7H_6O_2N$ , also wieder eine CN-Gruppe auf ein Molekül Brenzcatechin. Die wegen der Zersetzlichkeit nicht ganz zuverlässige Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast ergab wiederholt übereinstimmende Werte die auf die doppelte Formel, also  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , paßten. Der Körper ist in verd. Natronlauge unlöslich; d. h. erst nach einiger Zeit, wenn durch das Alkali die Blockierung der Hydroxyle beseitigt ist — die sich hier somit auf beide erstrecken muß — findet unter Braunfärbung Lösung statt. In Übereinstimmung damit wird die Substanz von ätherischer Azomethylen-Lösung nicht methyliert, sondern unverändert zurückerhalten. Das Dicyan muß also auch hier wieder an die Hydroxyle gegangen sein und sie diesmal beide blockieren. Nimmt man als Primärprodukt wieder XI an, dann ist die naheliegendste Annahme die, daß in wasser-freiem Medium das noch vorhandene Hydroxyl des gleichen Brenzcatechin-Moleküls die Rolle übernimmt, die im Öl XIV ein zweites Molekül Brenzcatechin, und bei  $p_H = 4.9$  ein Molekül Wasser, übernommen hatte. Es würde danach bei gleichartiger Anlagerung der Körper XVII entstehen, dem wir vor dem ebenfalls denkbaren Körper XVIII den Vorzug geben:



Die beiden Aminogruppen sind offenbar nicht acetylierbar, denn beim Erwärmen mit Acetylchlorid tritt Verharzung ein. Bei der Hydrolyse, die der Körper schon mit verd. Salzsäure in der Kälte erfährt, entstehen eine ganze Anzahl von Spaltstücken, die alle die angenommene Konstitution erhärten. Je nach der Dauer der Hydrolyse kann man fassen: Brenz-

catechin, Oxalsäure, Oxamid oder das sog. Quadroxalat vom Schmp. 130°. In kleiner Menge konnte in einem Falle auch der *o*-Oxyphenylester der Oxalsäure gefaßt werden.

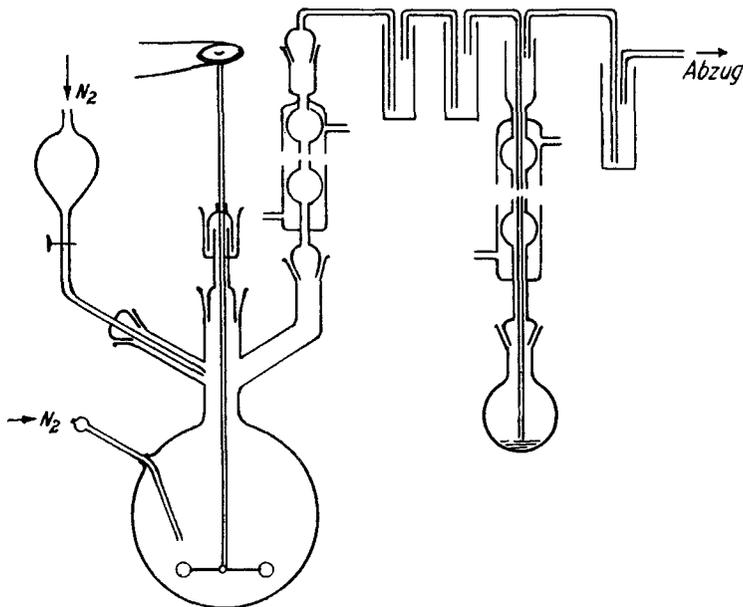
Die Einwirkung von Dicyan auf Phenole erfolgt somit unter allen Umständen so, daß eine Anlagerung des phenolischen Hydroxyls an die dreifache Bindung der CN-Gruppen statthat. In keinem Falle wurde Kern-Cyanisierung beobachtet. Die entstehenden Primärprodukte sind dabei so unbeständig, daß Umlagerungs-Versuche daran scheitern.

Was am Beispiel des Brenzcatechins gezeigt wurde, spielt sich in gleicher Weise bei den anderen Di- und Trioxy-phenolen ab; mit dem Unterschied, daß bei nicht *o*-ständigen Hydroxylen die Bildungs-Möglichkeiten der Analoga von XVII nicht gegeben sind.

### Beschreibung der Versuche.

#### Gewinnung des Dicyans.

Das für die Reaktionen benötigte Dicyan wurde nach der auf Jaquemin<sup>6)</sup> zurückgehenden Methode nach:  $6 \text{ KCN} + 2 \text{ CuSO}_4, \text{ aq} = (\text{CN})_2 + 2 \text{ KCu}(\text{CN})_2 + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Die von Reis<sup>7)</sup> angegebene Apparatur wurde durch die im folgenden beschriebene ersetzt:



Das mit Quecksilber-Dichtung versehene Rührwerk dient, außer der guten Durchmischung der Reaktions-Teilnehmer, auch der schnellen Entfernung des Gases von der Entstehungsstelle. Das Durchleiten von Stickstoff hat den gleichen Zweck, verhütet ferner die Luft-Oxydation der untersuchten Dioxy-benzole. Da in der Apparatur ein — wenn auch geringer Überdruck herrscht — muß der Tropftrichter mit der Stickstoff-

<sup>6)</sup> Jaquemin, Bull. Soc. chim. France [2] 43, 556.

<sup>7)</sup> Reis, Ztschr. physikal. Chem. 88, 536.

Leitung verbunden werden. Der Kühler soll Wasserdämpfe und die mit entstehende Blausäure möglichst zurückhalten. Durch anschließende Waschung mit salpetersaurem Silbernitrat wird der Gasstrom blausäure-frei. Nötigenfalls wird durch  $P_2O_5$  anschließend getrocknet. Wegen der Giftigkeit der Stoffe wird in völlig geschlossenem Gefäß gearbeitet. Zur Darstellung werden in den Drei-Hals-Kolben etwa 200 ccm Wasser und unter Rühren durch den zum Einleiten des Stickstoffs bestimmten Tubus 500 g gut pulverisiertes Kupfersulfat eingefüllt. In den Tropftrichter wird nun gesättigte Cyankalium-Lösung gebracht, der Tropftrichter, wie auch der Tubus mit der Stickstoff-Leitung verbunden und durch etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Durchleiten die Luft aus der Apparatur verdrängt. Jaquemine erwärmt eine Selbsterwärmung des Gemisches, weshalb bei den ersten Versuchen gekühlt wurde. Später wurde gefunden, daß die Reaktion beim Anheizen auf 40—50° (Wasserbad) glatter vonstatten geht. Die Geschwindigkeit des Cyanstromes kann durch die Zutropfgeschwindigkeit leicht geregelt werden. Nach beendigtem Versuch wird der Kolben-Inhalt zweckmäßig herausgesaugt, so daß die Apparatur stehen bleiben kann. Aus dem gebildeten  $KCu(CN)_2$  Dicyan nach:  $2 KCu(CN)_2 + 2 FeCl_3 = (CN)_2 + 2 FeCl_2 + 2 KCl + 2 CuCN$  in Freiheit zu setzen, hat sich nicht bewährt.

#### Di-imino-oxalsäure-dibrenzcatechin-ester.

Die Lösung von 10 g Brenzcatechin in 60—70 ccm Wasser wird mittels Schliffkolbens an die geschilderte Apparatur angeschlossen, die Luft verdrängt und danach mit dem Eintropfen der Cyankalium-Lösung begonnen. Bei schwachem Stickstoffstrom und Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eis-Wasser trübt sich die Lösung nach kurzem Einleiten von Dicyan milchig, um bald darauf ein farbloses, sich allmählich rosa färbendes Öl abzuscheiden. Wenn die darüberstehende Lösung wieder völlig klar geworden ist, wird der Cyanstrom abgestellt und der Rest des Cyangases durch einen verstärkten Stickstoffstrom übergetrieben. Danach ersetzt man den Reaktionskolben durch einen leeren, so daß die Apparatur stets geschlossen bleibt. Die über dem Öl stehende Lösung wurde abdekantiert, das Öl 2-mal mit je 25 ccm Wasser durchgerührt und dann — zwecks Bestimmung des Gewichts — sorgfältig mittels Fließpapiers vom Wasser befreit. Durchschnittliche Menge: 15.4 g. Durch 48-stdg. Stehen im Exsiccator wird es zum Teil fest. Die ausgeschiedenen Krystalle sind identisch mit dem Körper, der sich beim Verreiben des Öles mit verd. Salzsäure augenblicklich unter Erwärmen bildet. Erhalten: 8—9.5 g (wechselnd) = 65—70% vom Zers.-Pkt. 209—210°.

Zur Analyse wurde in Aceton unter geringem Erwärmen gelöst, evtl. filtriert und bis zur bleibenden Trübung mit Ligroin versetzt. Sollte sich — was bei unreineren Präparaten beobachtet wurde — Öl absetzen, so wird davon dekantiert und weiter stehen lassen. Nach einiger Zeit haben sich schöne, farblose Spieße abgeschieden, die den Zers.-Pkt. 220° auch nach Wiederholung der Operation zeigen. Beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator verwittern sie, ohne den Zers.-Pkt. zu ändern. Leicht löslich in Aceton, Methanol und Essigester, schwer in Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Homologen, Petroläther und Wasser. Verd. Natronlauge löst kalt, nach kurzer Zeit tritt Braunfärbung ein. Aus verd. Salzsäure kann umkrystallisiert werden.

4.130 mg Sbst. (80°, 12 mm,  $P_2O_5$ ): 0.78 mg  $CO_2$ , 1.62 mg  $H_2O$ . — 33.1 mg Sbst.: 3.05 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$  (272). Ber. C 61.74, H 4.45, N 10.29.

Gef. „ 61.89, „ 4.21, „ 10.44.

Versetzt man die abdekantierte Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so hellt sie sich augenblicklich auf, und nach etwa  $\frac{1}{2}$  Min. fallen schöne, farblose Nadelchen. Sie wurden abgesaugt, 2-mal mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute wechselnd bis zu 0.5 g. Schmp.  $120^{\circ}$ . Der Misch-Schmp. mit nach Einhorn (l. c.) dargestelltem Brenzcatechin-carbonat ergab keine Depression.

4.193 mg Sbst.: 0.515 mg  $\text{CO}_2$ , 1.230 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.722 mg Sbst.: 10.700 mg  $\text{CO}_2$ , 1.380 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$  (134). Ber. C 61.75, H 2.96.  
Gef. „ 61.89, 61.80, „ 3.28, 3.27.

Spaltung mit alkohol. Salzsäure: 0.5 g Di-imino-ester des Brenzcatechins wurden in 30 ccm Methanol aufgeschlämmt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade ein kräftiger HCl-Gasstrom eingeleitet. Der Ester geht sehr rasch in Lösung, und an seiner Stelle scheidet sich eine ebenfalls farblose Krystallmasse ab. Nach 2-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde gekühlt und abgesaugt. Erhalten: 0.15 g = 50% d. Th. an Oxamid. Zers.-Pkt. etwa  $420^{\circ}$ . Kochen mit Natronlauge entwickelt Ammoniak. Beim Ansäuern der natron-alkalischen Lösung nach dem Verkochen des Ammoniaks mit Essigsäure entsteht mit  $\text{CaCl}_2$  ein Niederschlag von Calciumoxalat. Das relativ reine Rohmaterial wurde zur Stickstoff-Bestimmung benutzt.

22.6 mg Sbst.: 6.18 ccm N ( $17^{\circ}$ , 759 mm). — 12.6 mg Sbst.: 3.43 ccm N ( $20^{\circ}$ , 759 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$  (88). Ber. N 31.82. Gef. N 32.15, 31.67.

Die alkoholisch-salzsäure Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert und das Brenzcatechin als Bleisalz bestimmt; gef. 0.7 g Brenzcatechin = 87.5% d. Th.

Hitze-Zersetzung des Di-imino-esters: 2 g Ester wurden in der Vakuum-Sublimations-apparatur mittels eines Metallbades erhitzt. Bei einer Badtemperatur von  $270$ — $290^{\circ}$  sublimierten in kurzer Zeit 1.1 g farblose Krystalle an den Kühlkörper. Nach dem Umlösen aus Methanol blieb der Schmelzpunkt bei  $120^{\circ}$  konstant. Der Misch-Schmp. mit dem nach Einhorn<sup>2)</sup> dargestellten Carbonyl-dioxybenzol ergab keine Depression.

#### Benzoylverbindung des Di-imino-esters.

1.4 g Ester wurden zusammen mit 3 g Benzoylchlorid auf dem Sandbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis die sofort einsetzende HCl-Entwicklung beendet war. Dauer etwa 45 Min. Dann wurde gekühlt und das entstandene Öl mit Methanol verrieben. Das Benzoylchlorid wird dadurch restlos entfernt, während die Benzoylverbindung krystallin zurückbleibt. Erhalten: 1.6 g = 67%. Zur Analyse wurde aus Aceton-Ligroin umgefällt, wobei der Körper in schönen Krystallen, die bei  $129$ — $130^{\circ}$  schmolzen, erhalten wurde.

28.7 mg Sbst. ( $100^{\circ}$ , 12 mm  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 1.52 ccm N ( $22^{\circ}$ , 749 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$  (478). Ber. N 5.83. Gef. N 6.04.

#### Dimethyläther des Di-imino-esters.

3.7 g Ester wurden in 15 ccm reinem Aceton gelöst und die aus 10 g Methyl-nitroso-harnstoff stammende Menge Azomethylen, in 120 ccm

Äther, zugegeben. Die sofort einsetzende Stickstoff-Entwicklung ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Ungefähr gleichzeitig beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Nach 18-stdg. Stehen wurde abgesaugt und mit etwas Äther nachgewaschen. Erhalten: 2.4 g vom bereits richtigen Schmp. 164°. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf etwa  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens und Zusatz von Methanol konnten noch weitere 0.4 g erhalten werden. Insgesamt somit: 2.8 g = 67.8%. Die völlig vom Lösungsmittel befreite zweite Mutterlauge enthält keinen krystallinen Stoff mehr. Destilliert man das Öl, dann erhält man Guajacol, ein Beweis dafür, daß erst nach der erfolgten Methylierung Zersetzung eingetreten ist.

Zur Analyse wurde der Di-guajacol-di-imino-oxalsäure-ester aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert. Ebenso gelingt dies auch aus Methanol. Von beiden Lösungsmitteln wird eine offenbar nicht stöchiometrische Menge aufgenommen.

3.997 mg Sbst. (100°, 12 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 9.40 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 H<sub>2</sub>O. — 30.6 mg Sbst.: 2.50 ccm N (21°, 758 mm). — 8.0 mg Sbst. in 118.2 mg Campher: Δ = 8.70°, 8.60°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (300). Ber. C 64.00, H 5.37, N 9.33, Molgew. 300.

Gef. „ 64.25, „ 5.05, „ 9.46, „ 311, 314.

Der Di-guajacol-di-imino-oxalester ist leicht löslich in Aceton, Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Wasser, Natronlauge und verd. Salzsäure.

Spaltung des Di-guajacol-di-imino-oxalesters mit Alkali. Beim Kochen des Esters mit 4-n. Natronlauge entweicht erst nach sehr langer Zeit Ammoniak. Nach etwa 120 Stdn. wurde vom Ungelösten filtriert, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Der Rückstand erwies sich als identisch mit Oxamid, das auch bei der Spaltung des Dibrenzcatechin-di-imino-oxalsäure-esters erhalten wurde. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet, verdampft und das zurückbleibende Öl sofort nach Schotten und Baumann benzoiliert. Das erhaltene Benzoyl-guajacol erwies sich identisch mit dem synthetisch gewonnenen. Schmp. und Misch-Schmp. 58°. Die Ausbeuten an beiden Stoffen sind bei dieser Spaltung schlecht. Besser verläuft auch hier die Hydrolyse mit alkohol. Salzsäure. Aus 0.3 g Ester wurden 0.09 g Oxamid und 0.2 g Guajacol erhalten.

#### Dibrenzcatechin-di-imino-oxalsäure-ester bei Gegenwart von Borsäure.

10 g Brenzcatechin wurden zusammen mit 1 g Borsäure in 70 ccm Wasser gelöst und wie beschrieben Dicyan eingeleitet. Die in der ersten halben Stunde dunkelgelb gewordene Lösung hellt sich nach Verbrauch von etwa 2 Mol Cyankalium plötzlich innerhalb 1 Min. auf, und dabei fällt ein Niederschlag von schönen, farblosen Nadeln. Nach Verbrauch von weiteren 20 g Cyankalium wurde der Rest des Cyangases mit Stickstoff durch die Lösung gedrückt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Erhalten 3.5 g = 43.3%. Zers.Pkt. 190°, unscharf. Aus der Mutterlauge war durch erneutes Einleiten von Dicyan keine weitere Abscheidung zu erzielen. Beim Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther stieg der Zers.-Pkt. auf 220°; der Misch-Schmp. mit dem Di-imino-ester des Brenzcatechins ergab keine Depression.

## Einwirkung von Dicyan

auf Brenzcatechin bei Gegenwart von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :

Dibrenzcatechin-halbacetal des dihydratisierten Oxamids.

10 g Brenzcatechin wurden zusammen mit 1 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in 70 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Dicyan eingeleitet. Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung gelb, und nach  $1\frac{3}{4}$  Stde. fiel ein Niederschlag aus, dessen Menge sich rasch vermehrte. Die Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Erhalten 4.1 g vom Zers.-Pkt. 142°. Durch weiteres Einleiten von Dicyan in die Mutterlauge konnte die Ausbeute auf insgesamt 8.2 g = 60.4% d. Th. gebracht werden. Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzol und Homologen. Zur Analyse wurde aus Aceton-Petroläther umgefällt und einmal aus Chloroform umkrystallisiert: Zers.-Pkt. 144°.

24.5 mg Sbst. (75°, 12 mm,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 49.2 mg  $\text{CO}_2$ , 10.4 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 32.9 mg Sbst.: 66.0 mg  $\text{CO}_2$ , 13.9 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 31.1 mg Sbst.: 2.45 ccm N (18°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$  (308). Ber. C 54.61, H 5.19, N 9.09.  
Gef. „ 54.77, 54.71, „ 4.75, 4.56, „ 9.16.

Beim Erwärmen mit Wasser wird der Körper zersetzt.  $\text{FeCl}_3$  gibt erst nach einiger Zeit Brenzcatechin-Reaktion. Soda und Alkali lösen zuerst farblos, nach einigem Stehen tritt Braunfärbung auf. Kalte verd. Salzsäure zersetzt, wobei alles in Lösung geht.

Dimethyläther des Dibrenzcatechin-halbacetals  
des dihydratisierten Oxamids.

1.35 g der Substanz wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit einer aus 3 g Nitroso-methyl-harnstoff dargestellten ätherischen Azomethylen-Lösung versetzt. Hierbei tritt sofortige Entfärbung der schwach rosa gefärbten Aceton-Lösung ein. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und der Rückstand mit Methanol verrieben. Es bleiben 0.1 g Krystalle zurück, die bei 164° schmelzen und mit Diguajacol-di-imino-oxalester keine Depression zeigen. Das Methanol wird nun ebenfalls verjagt, das zurückbleibende Öl mit Petroläther — worin es unlöslich ist — überschichtet und tropfenweise Chloroform zugesetzt. Die ölige Beimengung wird dadurch in Lösung gebracht, während 0.8 g Krystalle übrigbleiben. Aus Aceton-Petroläther umgefällt, schmelzen sie bei 129—130°.

33.2 mg Sbst. (75°, 12 mm,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 69.8 mg  $\text{CO}_2$ , 16.1 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$  (336). Ber. C 57.14, H 5.94.  
Gef. „ 57.34, „ 5.43.

Zwecks Untersuchung der in Lösung gegangenen, öligen Beimengung wurde die Mutterlauge zur Trockne gebracht und das zurückbleibende Öl der Destillation unterworfen: 1. Destillation 104—110°, 16 mm; 2. Destillation 106—107°, 16 mm. Der in Alkali lösliche Körper wurde nach Schotten-Baumann benzoiliert, wobei Krystalle vom Schmp. 58° resultierten. Misch-Schmp. mit Guajacol-benzoat ergab keine Depression.

Tetraacetat des Dibrenzcatechin-halbacetals  
des dihydratisierten Oxamids.

0.5 g der Substanz wurden mit 3 ccm Acetylchlorid 10 Min. am Rückfluß zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen und in 50 ccm Wasser gegossen.

Es fällt ein Öl, das nach 48-stdg. Stehen in zu Büscheln vereinigten Krystallen erstarrt. Erhalten 0.2 g. Aus Aceton-Petroläther 2-mal umgefällt, Schmp. 105°.

23.8 mg Sbst. (75°, 12 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 48.03 mg CO<sub>2</sub>, 11.7 mg H<sub>2</sub>O. — 28.2 mg Sbst.: 1.52 ccm N (24°, 761 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (476.4). Ber. C 55.45, H 5.04, N 5.95.

Gef. „ 55.04. „ 5.45, „ 6.20.

**pH-Abhängigkeit der Einwirkung von Dicyan auf Brenzcatechin.**

Je 1 g Brenzcatechin wurde in 7 ccm Pufferlösung aufgenommen, um möglichst gleiche Einleitungs-Geschwindigkeiten zu erhalten, die Cyanid-Lösung in gleichen Zeiten einlaufen gelassen und jeweils 5 Min. mit Stickstoff nachgespült. Die Einleitungs-Geschwindigkeit wurde so groß gewählt, daß nennenswerte Mengen des Carbonyl-dioxybenzols nicht entstanden.

g Sbst.	ccm Pufferlsg.	pH	ccm gesättigt. NaCN-Lsg.	Zeit in Min.	Ausgeschiedene Substanz
1 g	7 ccm	3.2	75 ccm	20	Diimino-oxalester des Brenzcatechins, sofort krystallin
1 g	7 „	3.8	75 „	20	„ „
1 g	7 „	4.6	75 „	20	„ „
1 g	7 „	4.9	75 „	20	Gemisch von Diimino-ester und dessen Dihydratationsprodukt.
1 g	7 „	5.3	75 „	20	Öliges Zwischenprodukt XIV (s. theoret. Teil)
1 g	7 „	6.9	75 „	20	Öliges Zwischenprodukt XIV (s. theoret. Teil)

**Einwirkung von Dicyan auf Brenzcatechin in Methanol-Lösung:**  
Dibrenzcatechin-acetal des hydratisierten Oxamids.

In die gesättigte Lösung von 10 g Brenzcatechin in Methanol (etwa 12 ccm) wurde unter Kühlung mit Eiswasser Dicyan eingeleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Krystalle ab, während sich die darüberstehende Lösung rosa und dann rot färbte. Die Krystalle wurden bei noch durchsichtiger Lösung abgesaugt — hierbei wird die Lösung dunkel-braunrot und schmierig —, mit eiskaltem Methanol sorgfältig nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Erhalten: 3.4 g = 27.5%. Zers.-Pkt. 139° (Aceton-Petroläther). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Homologen, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser. Natronlauge löst erst nach einiger Zeit unter Braunfärbung.

4.435 mg Sbst. (75°, 12 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 10.07 mg CO<sub>2</sub>, 1.79 mg H<sub>2</sub>O. — 31.0 mg Sbst.: 70.6 mg CO<sub>2</sub>, 13.0 mg H<sub>2</sub>O. — 21.0 mg Sbst.: 1.92 ccm N (22°, 759 mm). — 51.0 mg Sbst. in 990 mg Campher: Δ = 1.3°.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (272). Ber. C 61.74, H 4.45, N 10.29, Molgew. 272.

Gef. „ 61.93, 62.11, „ 4.52, 4.69, „ 10.40, „ 273.

**Spaltung mit verd. Salzsäure:** 5 g des oben beschriebenen Körpers wurden mit 15 ccm verd. Salzsäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Min. stehen gelassen. Hierbei findet eine — nur unter dem Mikroskop wahrnehmbare — Krystall-Umwandlung statt, die mit unbedeutender Gasentwicklung verknüpft ist. Nach ihrer Beendigung wurde abgesaugt

und auf Ton getrocknet. Erhalten: 1.2 g. Aus der Lösung fielen über Nacht noch weitere 0.5 g, so daß insgesamt 1.7 g vom Zers.-Pkt. 130° erhalten wurden. Die Substanz verschwindet auf dem Spatel in der Flamme, ohne zu brennen. In verd. Essigsäure gelöst und mit  $\text{CaCl}_2$  versetzt, entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat. Verd. Natronlauge entwickelt beim Kochen Ammoniak. Vergleich mit dem von Nichols<sup>8)</sup> dargestellten, sog. Quadroxalat vom Zers.-Pkt. 129—130° ergab völlige Identität. Die salzsaure Mutterlauge wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterblieb ein Öl, das allmählich fest wurde. Aus Essigester-Petroläther umgefällt, zeigte das saure Brenzcatechinmonooxalat den Zers.-Pkt. 146°. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen Brenzcatechin und Oxalsäure.

4.109 mg Subst. (75°, 12 mm,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 7.82 mg  $\text{CO}_2$ , 1.41 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$  (182). Ber. C 52.73, H 3.33. Gef. C 51.90, H 3.84.

Die ausgeätherte salzsaure, wäßrige Lösung wurde mit Soda genau neutralisiert und mit Bleiacetat das vorhandene Brenzcatechin als Bleisalz gefällt. Erhalten: 4.4 g, entspr. 1.5 g Brenzcatechin. Neben Brenzcatechin können stets auch Ammoniumchlorid und Oxalsäure nachgewiesen werden. Azomethylen bleibt ohne Einwirkung. Acetylchlorid verharzt nach kurzem Erwärmen.

### 386. K. Hess und C. Trogus: Über Ammoniak-Cellulose (Vorläuf. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. September 1935.)

In einer vorangehenden Untersuchung<sup>1a)</sup> ist festgestellt worden, daß Cellulose mit wäßrigen Lösungen von Diaminen, z. B. Hydrazin, Äthylendiamin und Tetramethyldiamin, unter Bildung neuartiger Doppelverbindungen zu reagieren vermag, die sich im Röntgen-Diagramm charakteristisch unterscheiden. Wir haben anschließend das Verhalten von Ammoniak untersucht, dessen wäßrige Lösungen bisher als indifferent gegen Cellulose galten. Im folgenden sei zunächst kurz über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Cellulose berichtet, bei der das Gitter der Cellulose starke Veränderungen erleidet.

Läßt man über Kaliumhydroxyd sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas auf trockne Cellulose bei —77° bis —80° einwirken, so kondensiert sich das Ammoniak über der Faser, ohne daß eine äußere Veränderung der Faser (Quellung) erkennbar ist. Wird das Ammoniak von der Faser abdestilliert (wiederum unter Vermeidung von Feuchtigkeit), so hinterbleiben scheinbar unveränderte Fasern, die aber ein gegenüber dem Ausgangsmaterial völlig verändertes Röntgen-Faserdiagramm zeigen (Fig. 1).

<sup>8)</sup> Nichols, Jahresber. Chem. 1870, 645.

<sup>1)</sup> Wir werden zu dieser vorläufigen Mitteilung durch ein soeben erschienenenes kurzes Referat eines Vortrages auf der Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft in New York vom 22.—27. April 1935 veranlaßt; vergl. F. C. Peterson, A. J. King u. A. J. Barry, Cellulose-Chem. 16, 64 [1935], Heft 7, erschienen am 29. September 1935.

<sup>1a)</sup> C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 387 [1931].