

o-Methyläther-olivetoI-carbonsäure: Die vom sauren Produkt befreite Äther-Lösung (A) wird verdampft und der Rückstand mit 15-proz. wäßriger Kalilauge 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter Eis-Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert und die so in Freiheit gesetzte Säure (0.07 g) mit Äther extrahiert. Aus Benzol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 105° und erweist sich als identisch mit der früher dargestellten *o*-Methyläther-olivetoI-carbonsäure⁵⁾ aus Dimethyläther-olivetoI-säure-methylester.

3.568 mg Stbst.: 8.545 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.32, H 7.49.

Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge liefert die oben erhaltene Substanz Dimethyläther-olivetoI-carbonsäure vom Schmp. 52°⁶⁾.

398. W. Kimura und M. Nihayashi: *p*-Xenylamin als ein neues Reagens zur Identifizierung von Fettsäuren und Fettsäure-Derivaten. Synthese der *p*-Xenylamide der Ölsäure, Elaidinsäure und ihrer Bromderivate.

[Aus d. Institut für Chem. Forschung, Kaiserl. Universität zu Kioto, Abteil. Prof. G. Kita.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1935.)

Zur Identifizierung der Fettsäuren sind verschiedene Verbindungen vorgeschlagen worden¹⁾; aber die bisherigen Derivate, die auf Reaktionen der Carboxylgruppe beruhen, sind hauptsächlich auf die gesättigten und einfach-ungesättigten Fettsäuren beschränkt, während man bezüglich der mehrfach ungesättigten flüssigen Polyäthylen-säuren — mit Ausnahme des *p*-Phenyl-phenacylestere der Linolsäure²⁾ — fast keine Angaben findet. In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns³⁾ durch Veresterung von Monoäthylen-säuren, sowie ihrer Bromide bzw. Rhodanide und der Linolsäure²⁾ mittels der *p*-substituierten Phenacylbromide⁴⁾ ⁵⁾ krystallinische Derivate erzielt. Für die Isolierung oder Identifizierung der flüssigen Isomeren der Polyäthylen-säuren sind noch höher schmelzende Verbindungen erforderlich.

Wie von uns schon oft betont wurde, ist aber die Verwandlung der flüssigen isomeren Polyäthylen-säuren, sowie ihrer flüssigen Derivate durch Umsatz der Carboxylgruppe in krystallinische Derivate unentbehrlich, um das noch heute dunkel gebliebene Gebiet der Fettchemie, besonders der

⁵⁾ B. 65, 584 [1932].

⁶⁾ B. 68, 634 [1935].

¹⁾ N. Stendal, Compt. rend. Acad. Sciences 196, 1811 [1933]; C. 1933, II 1012. — R. Seka u. R. H. Müller, Monatsh. Chem. 57, 97 [1931]. — H. H. Escher, Helv. chim. Acta 12, 45 [1929]. — V. Vesely u. J. Haas, Chem. Abstr. 22, 58, 4471 [1928]; vergl. W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 643, 221 B [1932].

²⁾ W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 65 C [1932].

³⁾ W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1932, 643, 221 B, 36, 622, 234 B [1933], 37, 133, 59 B, 341, 155 B, 1075, 476 B [1934].

⁴⁾ E. E. Reid u. W. L. Judefind, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1043 [1920].

⁵⁾ N. L. Drake u. J. Bronitzky, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 182 [1930].

Stereochemie der Polyäthylen-säuren, besser zu beleuchten; denn die Isolierung der flüssigen Isomeren aus den Mischungen ist fast unmöglich, wenn man sie nicht zuerst in höherschmelzende, krystallinische Verbindungen umwandelt. So ist ein neues Fettsäure-Identifizierungsderivat, das keine beweglichen oder instabilen Atomgruppierungen enthält, erwünscht. Wir haben uns bemüht, dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß wir die *para*-Stellung der Fettsäure-anilide phenylierten, und zwar haben wir die Synthese von *p*-Xenylamiden (*p*-Phenyl-aniliden) durch Umsetzung der Fettsäuren mit *p*-Xenylamin versucht.

Nach Robertson⁶⁾ liegt der Schmelzpunkt der substituierten Anilide der Fettsäuren höher als der der unsubstituierten, und bei substituierten Aniliden schmelzen die *p*-Verbindungen höher als die *o*-Verbindungen. Ferner tritt bei Phenacylestern Schmelzpunkts-Steigerung durch Einführung von Halogen in die *para*-Stellung und noch erheblich stärker durch *p*-Phenylierung ein.

Das *p*-Xenylamin wurde von Hofmann⁷⁾ als ein Nebenprodukt der Anilin-Fabrikation aufgefunden; 1874 wurde seine Konstitution als *p*-Phenylanilin von Schultz⁸⁾ festgestellt. Das Mononitro-diphenyl vom Schmp. 113⁰, das durch Nitrierung des Diphenyls in Eisessig-Lösung erhalten wird, liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Monoamino-diphenyl vom Schmp. 49⁰, das mit dem Hofmannschen Xenylamin übereinstimmt. Die Konstitution ergibt sich daraus, daß dieses Mononitro-diphenyl von Chromsäure zur *p*-Nitro-benzoessäure oxydiert wird. Daß bei der Nitrierung des Diphenyls auch tiefer schmelzendes, leichter lösliches *o*-Nitro-diphenyl entsteht, wurde von Osten⁹⁾ beobachtet; von Lüdden¹⁰⁾ wurde es fest (Schmp. 37⁰) aus der Mutterlauge der *p*-Verbindung auf Zusatz von Wasser erhalten.

Zur Gewinnung des *p*-Xenylamins gibt es nach der Literatur zwei Wege, nämlich durch Reduktion des *p*-Nitro-diphenyls und mittels der Heusler-Hirschschen Reaktion. Nach Heusler¹¹⁾ unterwirft man Diazoaminobenzol in flüssigem Paraffin der Pyrolyse bei 150⁰. Dabei werden beide Amino-diphenyle erhalten. Hirsch¹²⁾ hat die Methode: $C_6H_5.N : N.NH.C_6H_5 \rightarrow N_2 + C_6H_5.C_6H_4.NH_2$ verbessert, indem er nach dem Diazotieren von Anilin ohne Entfernung des überschüssigen Anilins die Pyrolyse durchführte. Das Verfahren wurde weiter von Aeschlimann und anderen¹³⁾ ergänzt, aber die Ausbeute ist niedrig, während die Ausführung nicht einfach ist. In der Neuzeit finden Diphenyl und Xenylamin technische Verwendung, und ihre Darstellung ist sehr erleichtert.

Man kann das *p*-Xenylamin nach Morgan und Mitarbeitern¹⁴⁾, sowie nach Jenkins und Mitarbeitern¹⁵⁾ durch Nitrieren des Diphenyls und nach-

⁶⁾ P. W. Robertson, Journ. Chem. Soc. 1919, 1210.

⁷⁾ Hofmann, Compt. rend. Acad. Sciences 55, 781; Ztchr. Chem. 1863; Jahresber. Chem. 1862, 344, 1863, 1.

⁸⁾ G. Schultz, B. 7, 52 [1874]; A. 174, 212 [1874].

⁹⁾ A. Osten, B. 7, 170 [1874]. ¹⁰⁾ H. Lüdden, B. 8, 871 [1875].

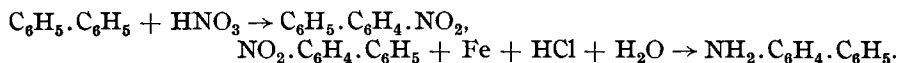
¹¹⁾ Er. Heusler, A. 260, 227 [1890]. ¹²⁾ R. Hirsch, B. 25, 1973 [1892].

¹³⁾ J. A. Aeschlimann u. andere, Journ. chem. Soc. 1925, 66.

¹⁴⁾ G. T. Morgan u. L. P. Walls, Journ. Soc. chem. Ind. 49, 15 T [1930].

¹⁵⁾ R. Jenkins, R. McCullough u. C. F. Booth, Ind. Eng. Chem. 22, 31 [1930].

folgende Reduktion des erhaltenen *p*-Nitro-diphenyls mittels Eisens und Salzsäure leicht darstellen:



Die *p*-Xenylamide der Ölsäure und Elaidinsäure wurden sowohl durch direkten Umsatz der Säure mit dem Amin im Vakuum in der Hitze unter Wasser-Abspaltung¹⁶⁾, als auch über das Säure-chlorid¹⁷⁾ synthetisiert. Die *p*-Xenylamide der *oleo*- und *elaido*-Dibrom-stearinsäure wurden sowohl durch Bromierung des *p*-Xenylamides der in Betracht kommenden ungesättigten Säuren als auch über das Säure-chlorid des Bromides synthetisiert.

Die neuen Verbindungen bilden sämtlich farblose, mikroskopische Platten oder Nadeln von hohem Schmelzpunkt. Sie sind schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und am leichtesten in Benzol löslich. Ihre Schmelzpunkte liegen um 34—61° höher als die der entsprechenden *p*-Phenyl-phenacylester.

Das neue Reagens, das *p*-Xenylamin, dürfte auch bei anderen organischen Säuren, z. B. Sulfonsäuren, Verwendung finden können. Eine Mitteilung über die *p*-Xenylamide der Polyäthylen-säuren und gesättigten Säuren wird später folgen.

Beschreibung der Versuche.

p-Nitro-diphenyl.

Diese Verbindung erhält man leicht nach Morgan und Walls¹⁴⁾ durch Nitrieren des Diphenyls mit rauchender Salpetersäure in heißer konz. Eisessig-Lösung: In einen mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückfluß-Kühler versehenen 3-halsigen 500-ccm-Rundkolben werden 100 g Diphenyl und 100 g Eisessig eingewogen und unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf fügt man bei 75° 65 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1.50$) aus dem Tropftrichter hinzu, wobei die Temperatur des Gemisches auf 90—95° steigt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur wird die gesamte Menge der Salpetersäure im Laufe von etwa 30 Min. eingetropft; dann wird weitere 30 Min. bei 90—95° gerührt und schließlich über Nacht stehen gelassen. Der krystallinisch erstarrte Kolben-Inhalt wird unter 15° abgekühlt, abgenutscht, mit wenig kaltem Eisessig, dann mit verd. Essigsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 71 g = 55% d. Th. 10 g dieses rohen *p*-Nitro-diphenyls (schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 108—113.5°) werden einmal aus 100, dann 2-mal aus je 200 ccm 95-proz. Alkohol umkrystallisiert; so gewinnt man lange, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 115.5°.

Beim Verdünnen der Mutterlauge des Rohproduktes scheidet sich das ölige *o*-Nitro-diphenyl aus.

p-Xenylamin (*p*-Amino-diphenyl).

Verwendet man zur Reduktion des Nitro-diphenyls Zinn und konz. Salzsäure oder Zinnchlorür und Alkohol, so tritt nach Scarborough und

¹⁶⁾ vergl. E. Dé Conno, Chem. Abstr. 12, 1172 [1918].

¹⁷⁾ vergl. H. H. Escher, *ibid.*

Waters¹⁸⁾ leicht Chlorierung ein; dagegen haben Wood und andere¹⁹⁾, Morgan und Walls¹⁴⁾, sowie Jenkins und andere¹⁵⁾ das Nitro-diphenyl mittels Eisens und Salzsäure mit gutem Erfolg reduziert.

p-Xenylamin-Hydrochlorid: In einem 500-ccm-Rundkolben wurden 200 g Eisenspäne mit 35 ccm konz. Salzsäure angefeuchtet und darauf 100 g 2-mal aus Eisessig umkrystallisiertes *p*-Nitro-diphenyl, in 200 ccm techn. Benzol gelöst, zugegeben. Die Mischung wurde dann auf dem Wasserbade am Rückfluß-Kühler zum Sieden gebracht und im Abstand von etwa 10 Min. 26-mal mit je 1 ccm Wasser versetzt. Nach 4-stdg. Kochen unter Rühren wurde der abgekühlte Kolben-Inhalt abgenutscht, mit wenig Benzol im Mörser zerrieben und mit 100 ccm Benzol heiß extrahiert. Die vereinigten Benzol-Lösungen wurden mit etwa 280 ccm 3-n. HCl geschüttelt. Dabei schied sich das Hydrochlorid desamins als Niederschlag ab. Das abgenutschte, mit Benzol gewaschene Hydrochlorid ist ein schwach rosa gefärbtes Pulver.

p-Xenylamin: Das rohe Hydrochlorid desamins wurde mit etwa 200 ccm Wasser erwärmt und mit 10-proz. Natronlauge behandelt, bis das Amin sich als dunkles Öl am Boden abschied und die wäßrige Schicht gegen Phenol-phthalein schwach alkalisch reagierte (200—250 ccm). Dann wurde das Amin mit etwa 200 ccm Benzol extrahiert und mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren der filtrierten Lösung wurden 73 g rohes *p*-Xenylamin gewonnen, das beim Destillieren im Vakuum 66.7 g *p*-Xenylamin als fast farblose, krystallinische Masse ergab: Sdp.₁₀ 183⁰, Schmp. 54—55⁰. Aus verdünnter alkohol. Lösung werden farblose, im Licht leicht gelblich werdende Blättchen erzielt. Kocht man die farblose alkohol. Lösung mit aktiver Kohle, so tritt die dunkelrote Färbung wieder auf. Die Verbindung ist schwer in kaltem, aber ziemlich gut in heißem Wasser löslich.

0.0527, 0.0407 g Sbst.: 6.39, 4.89 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_{\text{N}} = 83359$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.27, 8.19.

Darstellung der *p*-Xenylamide von Monoäthylen-säuren. Ölsäure-*p*-xenylamid.

a) Amidierung unter Wasser-Abspaltung: 2.82 g (0.01 Mol) Ölsäure und 1.69 g (0.01 Mol) *p*-Xenylamin vom Schmp. 55⁰ wurden durch Schmelzen gut gemischt und dann nach Evakuieren im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 230⁰ erhitzt. Die nach dem Erkalten grauweiße, krystallinische Masse wurde fein pulverisiert, einmal aus 200 ccm und dann 2—5-mal aus je 150 ccm 90-proz. Alkohol umgelöst. Farblose, mikroskopische Platten vom Schmp. 120⁰.

0.0235, 0.0386 g Sbst.: 1.07, 1.82 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_{\text{N}} = 83359$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ON}$. Ber. N 3.23. Gef. N 3.10, 3.23.

0.1382, 0.1426 g Sbst.: 5.50, 5.71 ccm $n_{10}^{\text{Thiosulfat-Lösung}}$ (log $f_{\text{J}} = 17316$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ON}$. Ber. J.-Z. 58.59. Gef. (nach Kaufmann²⁰⁾) J.-Z. 59.29, 59.66.

b) Amidierung über das Säure-chlorid: Zwecks Darstellung des Ölsäure-chlorids²¹⁾ wurde Ölsäure (J.-Z. 90.72; 2.82 g = 0.01 Mol)

¹⁸⁾ A. Scarborough u. W. A. Waters, Journ. chem. Soc. 1927, 91.

¹⁹⁾ J. Wood, Le Févre u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. 1928, 253.

²⁰⁾ „Einheitliche Untersuchungs-Methoden für die Fett- und Wachs-Industrie“ (1930, Wizöff), S. 93.

²¹⁾ vergl. P. Karrer u. R. Morf, Helv. chim. Acta 16, 634 [1933].

mit dem $2^{1/2}$ -fachen der theoretisch erforderlichen Menge reinem Thionylchlorid (E. Merck, 2,0 ccm = etwa 0.025 Mol) gut durchgemischt, 1 Stde. unter Umschütteln bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und hiernach 1 Stde. auf 50° erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum unter 70° abdestilliert. Nach 30—40 Min. wurde das Gewicht konstant. Ausbeute 3.0 g. Dunkelbraunes Öl. Das rohe Säure-chlorid wurde direkt zum Umsatz mit *p*-Xenylamin verwendet.

Ölsäure-*p*-xenylamid, $C_{17}H_{33}.CO.NH.C_6H_4.C_6H_5$: 0.01 Mol Ölsäure-chlorid wurde in 90 ccm über P_2O_5 getrocknetem Chloroform gelöst. Das Doppelte der berechneten Menge von getrocknetem *p*-Xenylamin (3.38 g = 0.02 Mol) wurde in einen mit Tropftrichter und Calciumchlorid-Röhrchen versehenen 500-ccm-Rundkolben getan und in etwa 60 ccm trockenem Chloroform gelöst; dann wurde das Säure-chlorid innerhalb einiger Min. zum *p*-Xenylamin unter beständigem Umschwenken des Kolbens zufließen gelassen. Dabei wurde der Kolben in einer Kältemischung bei -15° aufbewahrt; hierauf wurde 20 Min. bei 20° gehalten. Dann wurden 4 ccm reines Pyridin zugesetzt und 10 Min. auf 40° erwärmt. Dabei schied sich ein weißer Niederschlag ab. Wasser in 1—2 ccm hoher Schicht und einige benetzte Siedesteine wurden zugesetzt, um spritzen zu vermeiden, und das Chloroform auf dem Wasserbade unter 60° abdestilliert. Am Schluß der Destillation wurde mehr und mehr Unterdruck verwendet. Dabei schied sich das Amid als schwach rosa gefärbtes Pulver unter der wäßrigen Schicht ab. Das überschüssige Amin und das Pyridin wurden durch 5-maliges Auskochen mit je 120 ccm 40-proz. Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure entfernt. Ausbeute 4.35 g. Schwach braunes Pulver. Aus 90-proz. Alkohol 3-mal umkrystallisiert: Farblose, mikroskopische Platten, die bei $119-120^{\circ}$ schmolzen; nach weiterem 2-maligem Umlösen aus Aceton blieb der Schmp. bei $119-120^{\circ}$ konstant. Eine Mischprobe mit dem durch Umsatz unter Wasser-Abspaltung erhaltenen Präparat zeigte ebenfalls den Schmp. 120° .

0.0481, 0.0220 g Sbst.: 2.20, 0.99 ccm n_{20}^{20} -KOH (log $f_N = 83359$).

$C_{30}H_{43}ON$. Ber. N 3.23. Gef. N 3.12, 3.07.

Elaidinsäure-*p*-xenylamid.

a) Amidierung unter Wasser-Abspaltung: 2.82 g (0.01 Mol) Elaidinsäure vom Schmp. 45° wurden in ganz gleicher Weise wie die Ölsäure durch 5-stdg. Erhitzen auf 230° im Vakuum mit 1.69 g (0.01 Mol) *p*-Xenylamin umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde eine grauweiße, harte, krystallinische Masse erzielt. Das Produkt wurde fein pulverisiert und durch kurzes 4—5-maliges Auskochen mit je 50 ccm 40-proz. Alkohol und 1 ccm konz. Salzsäure gereinigt; dann wurde es in 250 ccm etwa 98-proz. Alkohol unter Zusatz von aktiver Kohle 5—10 Min. gekocht. In einer Kältemischung schieden sich aus dem Filtrat mikroskopische, farblose Platten in beinahe quantitativer Ausbeute ab; bereits konstanter Schmp. $134-135^{\circ}$. Ausbeute 2.7 g.

0.0424, 0.0412 g Sbst.: 2.05, 1.92 ccm n_{20}^{20} -KOH (log $f_J = 83359$).

$C_{30}H_{43}ON$. Ber. N 3.23. Gef. N 3.30, 3.18.

0.1394, 0.1230 g Sbst.: 5.54, 4.93 ccm n_{10}^{10} -Thiosulfat-Lösung (log $f_J = 17315$).

$C_{30}H_{43}ON$. Ber. J.-Z. 58.95. Gef. (nach Kaufmann) J.-Z. 59.21, 59.72.

b) Amidierung über das Elaidinsäure-chlorid: Elaidinsäure-chlorid: In ganz gleicher Weise wie bei der Ölsäure wurden 2.82 g (0.01 Mol)

Elaidinsäure mit 2 ccm Thionylchlorid (0.025 Mol) behandelt und 3.2 g Elaidinsäure-chlorid als fast farblose, wasserhelle Flüssigkeit erhalten.

Elaidinsäure-*p*-xenylamid: Analog dem Ölsäure-chlorid wurde das so erhaltene Chlorid der Elaidinsäure mit 3.38 g (0.02 Mol) *p*-Xenylamin umgesetzt. Nach Entfernen von überschüssigem Amin und Pyridin wurde es 2-mal aus 250 ccm 95-proz. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische Platten vom konstanten Schmp. 134—135°. Die zwei in verschiedener Weise gewonnenen *p*-Xenylamide der Elaidinsäure zeigten bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0361, 0.0458 g Sbst.: 1.68, 2.12 ccm n_{20}^D -KOH (log $f_N = 83359$).
 $C_{30}H_{43}ON$. Ber. N 3.23. Gef. N 3.17, 3.16.

p-Xenylamide der Bromide von Monoäthylen-säuren.
oleo-Dibrom-stearinsäure-*p*-xenylamid.

a) Darstellung durch Bromieren des *p*-Xenylamids der Ölsäure: Nach der Jodzähl-Bestimmung des Ölsäure-*p*-xenylamids unter Verwendung von n_{15}^D -Brom-Lösung in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol wurde das Reaktionsprodukt mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das *p*-Xenylamid der *oleo*-Dibrom-stearinsäure vom Schmp. 87° erhalten.

b) Darstellung über das Säure-chlorid: *oleo*-Dibrom-stearinsäure-chlorid: In ganz gleicher Weise wie bei den ungesättigten Säuren wurden 4.6 g (0.01 Mol) *oleo*-Dibrom-stearinsäure mit 2 ccm (0.025 Mol) Thionylchlorid behandelt; hierbei wurde das Chlorid mit fast quantitativer Ausbeute als ein dunkelbraunes Öl erhalten.

oleo-Dibrom-stearinsäure-*p*-xenylamid: 4.6 g (0.01 Mol) *oleo*-Dibrom-stearinsäure-chlorid in 150 ccm trockenem Chloroform wurden wie oben mit 3.38 g (0.02 Mol) *p*-Xenylamin in 20 ccm Chloroform umgesetzt. Die Ausbeute an rotbraunem Rohprodukt betrug 4.7 g. Bei mehrmaligem Umlösen aus Alkohol verwandelte es sich in farblose, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 87.5°. Eine Mischprobe mit dem Amid, das durch Bromieren von Ölsäure-*p*-xenylamid erhalten wurde, zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0469, 0.0370 g Sbst.: 1.50, 1.18 ccm n_{20}^D -KOH (log $f_N = 83359$).
 $C_{30}H_{43}ONBr_2$. Ber. N 2.36. Gef. N 2.18, 2.06.

0.0471, 0.0373 g Sbst.: 2.74, 2.18 ccm n_{20}^D -Rhodan-Lösung (log $f_{Br} = 66409$).
 $C_{30}H_{43}ONBr_2$. Ber. Br 26.95. Gef. (nach Kimura²²) Br 26.84, 26.97.

elaido-Dibrom-stearinsäure-*p*-xenylamid.

a) Darstellung durch Bromieren des *p*-Xenylamids der Elaidinsäure: Nach der bromometrischen Jodzähl-Bestimmung wurde das Reaktionsprodukt mittels einer Kältemischung gekühlt und die weiße Ausscheidung abgenutscht. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus etwa

²²) W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 1310 [1934]; Fettchem. Umsch. **42**, 32, 41 [1935].

40-proz. Aceton blieb der Schmp. bei 133° konstant. Farblose, mikroskopische Nadeln.

0.0280, 0.0338 g Sbst.: 0.94, 1.22 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_{\text{N}} = 83359$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. N 2.36. Gef. N 2.29, 2.46.

0.0344, 0.0360 g Sbst.: 1.98, 2.06 ccm $n_{20}^{\text{Rhodan-Lösung}}$ (log $f_{\text{Br}} = 66409$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. Br 26.95. Gef. (nach Kimura²³) Br 26.55, 26.40.

b) Amidierung über das Säure-chlorid: In ganz gleicher Weise wie bei der *oleo*-Dibrom-stearinsäure wurde *elaido*-Dibrom-stearinsäure-chlorid mit *p*-Xenylamin umgesetzt.

elaido-Dibrom-stearinsäure-chlorid: Aus 4.42 g (0.01 Mol) *elaido*-Dibrom-stearinsäure und 2 ccm (0.025 Mol) Thionylchlorid dargestellt. Schwach gelbes Öl.

elaido - Dibrom - stearinsäure - *p* - xenylamid: 0.01 Mol *elaido*-Dibrom-stearinsäure-chlorid, gelöst in 100 ccm trockenem Chloroform, wurde mit 3.4 g (0.02 Mol) *p*-Xenylamin in 50 ccm trockenem Chloroform umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Amins und Pyridins wurde ein schwach rosa gefärbtes Roh-produkt in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. 1 g davon wurde aus je 150 ccm 95-proz. Aceton mehrmals umkrystallisiert: Farblose, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 133.5°. Eine Mischprobe mit dem durch Bromieren des Elaidinsäure-*p*-xenylamides erhaltenen Produkt zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0318, 0.0280 g Sbst.: 1.13, 0.94 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_{\text{N}} = 83359$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. N 2.36. Gef. N 2.42, 2.29.

0.0301, 0.0283 g Sbst.: 1.78, 1.63 ccm $n_{20}^{\text{Rhodan-Lösung}}$ (log $f_{\text{Br}} = 66409$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. Br 26.95. Gef. (nach Kimura) Br 27.29, 26.29.

399. Roland Scholl, Joachim Donat und Sigfrid Hass: Die Halochromie des 5-Benzoyl-1,4-naphthohydrochinons.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1935.)

5-Benzoyl-1,4-naphthochinon (I) und 5-Benzoyl-1,4-naphthohydrochinon (II) sind die Artgenossen von 1-Benzoyl-anthrachinon und -anthrahydrochinon in der Naphthalin-Reihe. 1-Benzoyl-anthrachinon wird in konz. Schwefelsäure durch Aluminiumpulver, 1-Benzoyl-anthrahydrochinon durch konz. Schwefelsäure (bzw. andere starke Säuren) allein, nach Übergang in die Oxanthron-Form, in das smaragdgrüne Sulfat des früher für ein radikalisches Anthroxyl gehaltenen violetten 2-Phenyl-6,7-benzoylen- β , β' -benzofurans verwandelt¹⁾. Es erschien reizvoll zu untersuchen, ob die Vertreter in der Naphthalin-Reihe ein entsprechendes Verhalten zeigen, also in das halochrome Sulfat eines tieffarbigen 2-Phenyl-6,7-acroylen- β , β' -benzofurans der Formel IV übergehen würden.

¹⁾ B. 66, 514 [1933].