

7) *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazid der Maleinsäure: 9.25 g *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin wurden in 10 ccm Benzol gelöst und 4.3 g Maleinsäureanhydrid, gelöst in 15 ccm Benzol, hinzugefügt. Unter starker Erwärmung färbte sich der Ansatz gelb. Es wurde 15 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß in schwachem Sieden gehalten, danach das Lösungsmittel abgedampft. Den öligen Rückstand versetzten wir mit 25 ccm Petroläther, worauf bei 0° nach einiger Zeit kleine undeutliche Krystalle ausfielen. Nach 4—5 Stdn. war der Ansatz breiartig erstarrt. Nun wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Petroläther gewaschen, dann auf Ton getrocknet. Zur Umkrystallisation lösten wir in möglichst wenig Petroläther-Benzol (1:1) in der Wärme und setzten viel Petroläther hinzu. Über Nacht fielen kleine sechseckige Blättchen aus. Ausb. 12 g (88.5% d. Theorie). Nach nochmaligem Umkrystallisieren hatte die Verbindung den konstanten Schmp. 69.5—70.5° (Kofler). Die Hydrazidsäure ist in Alkalien und Mineralsäuren löslich, unlöslich in reinem Wasser.

3.750 mg Sbst.: 8.945 mg CO<sub>2</sub>, 3.420 mg H<sub>2</sub>O. — 2.943 mg Sbst.: 0.227 ccm N<sub>2</sub> (24°, 754 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (312.3). Ber. C 65.32, H 10.31, N 8.97. Gef. C 65.05, H 10.22, N 8.80.

### 176. Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold und H. Rauen: Über einige höhere primäre Alkylamine und ihre Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 17. Juni 1941.)

Die recht schlechten Ausbeuten von J. Sacks und R. Adams<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Chaulmoogrylamins (Schmp. des Hydrochlorids 114°) nach der Gabrielschen Phthalimidkalium-Methode beruhen wahrscheinlich zum Teil auf der schweren Hydrolysierbarkeit langkettiger Alkylphthalimide. Bei Verseifung unter energischeren Bedingungen sind die Ausbeuten wesentlich besser. Als gut brauchbar erwies sich die Spaltung des Chaulmoogrylphthalimids mit Hydrazinhydrat nach H. R. Ing und R. H. F. Manske<sup>2)</sup>. In gleicher Weise läßt sich auch Hydnocarpylamin gewinnen.

Unbefriedigend verläuft die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Oleyl- oder Chaulmoogrylbromid; es entstehen dabei hauptsächlich halogenhaltige Produkte. In einer Arbeit von J. v. Braun† und R. Klar<sup>3)</sup> wurde kürzlich auf die Schwierigkeiten des Austausches von Halogen gegen die Aminogruppe mit flüssigem Ammoniak in der höheren Reihe hingewiesen; als Grund dafür wurde die schlechte Löslichkeit der Alkylhalogenide mit 18 und mehr C-Atomen in flüssigem NH<sub>3</sub> angesehen. Das Cetylamin (Schmp. 47°) entsteht gemäß den Angaben der genannten Autoren aus Cetylbromid und

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2395 [1926].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 2348.

<sup>3)</sup> B. **73**, 1417 [1940].

flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $50^\circ$  mit 45 % Ausbeute, nach O. Westphal und D. Jerchel<sup>4)</sup> aus Cetylchlorid und mit Alkohol verdünntem flüssigen Ammoniak (1:1) mit einer Ausbeute von 24 %. Wir erhielten aus Cetylbromid nach dem Phthalimidkaliumverfahren etwa 70 % d. Th. Cetylamin.

Oleylbromid setzt sich mit Phthalimidkalium bei 24-stdg. Erhitzen auf  $180$ – $190^\circ$  zu 60–65 % um. Das aus dem Oleylphthalimid durch Hydrolyse gewonnene Oleylamin<sup>5)</sup> charakterisierten wir durch sein Hydrochlorid (Schmp.  $161$ – $165^\circ$ ) und das Cinnamoyloleylamin (Schmp.  $77$ – $78.5^\circ$ ), welches durch Umsetzung mit Zimtsäurechlorid gebildet wird.

In der Ausführung besonders einfach ist der Nachweis der höheren Amine in Form der Dialkylthioharnstoffe, die bei längerem Erwärmen der Basen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung) in vorzüglicher Ausbeute entstehen und sich durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen. Schmelzpunkte und Löslichkeit sind aus Tafel 1 ersichtlich.

Tafel 1.

	Summenformel	Analyse	Schmp. (°)	Löslichkeit in		
				Äther	Petroläther (40°)	Benzol
Dicetylthioharnstoff	$\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{S}$	Ber. 6.11 % S Gef. 6.06 % S	88–89	auch in d. Wärme schwerlöslich	auch in der Wärme schwerlöslich	in der Wärme löslich
Dioleylthioharnstoff	$\text{C}_{37}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{S}$	Ber. 5.55 % S Gef. 5.49 % S	67–69	in der Wärme löslich	auch in der Wärme schwerlöslich	in der Wärme leicht löslich
Dihydrocarpylthioharnstoff	$\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{S}$	Ber. 6.15 % S Gef. 6.04 % S	65–66	in der Kälte löslich	in der Wärme löslich	in der Kälte löslich

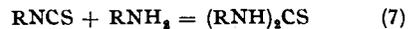
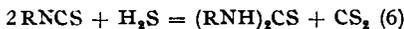
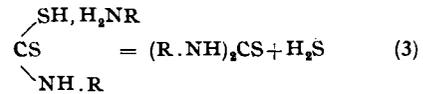
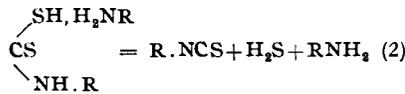
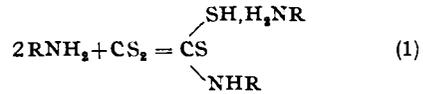
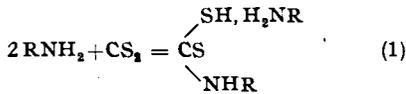
In der Kälte addieren sich Amine in alkohol. oder äther. Lösung bekanntlich an Schwefelkohlenstoff unter Bildung alkylthiocarbaminsaurer Aminsalze (1). So erhielten wir aus Cetylamin mit einer Ausbeute von 70–75 % cetyl-dithiocarbaminsaures Cetylamin, das bei längerem Kochen in Alkohol allmählich Schwefelwasserstoff abspaltet und quantitativ in Dicetylthioharnstoff übergeht [(3);  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ]. Nach G. S. Turpin<sup>6)</sup> soll aus Heptadecylamin durch Kochen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Alkohol, neben Diheptadecylthioharnstoff, als Hauptumsetzungsprodukt Heptadecylsenföle gebildet werden (4). Es war uns nicht möglich, aus Cetyl-, Oleyl- oder Hydrocarpylamin in Anlehnung an diese Angabe die entsprechenden Senföle in nennenswerter Ausbeute darzustellen. Stets traten

<sup>4)</sup> B. 78, 1002 [1940].

<sup>5)</sup> Technisch soll diese Base aus Oleylalkohol und Ammoniak in der Gasphase bei  $300$ – $400^\circ$  in Gegenwart von mit Aluminiumoxyd imprägniertem Silicagel oder Aktivkohle darstellbar sein (Amer. Pat. 2078922 v. 28. 6. 1934; C. 1937 II, 857).

<sup>6)</sup> B. 21, 2486 [1888].

die Dialkylthioharnstoffe als fast ausschließliche Reaktionsprodukte auf (5), auch wenn der Schwefelkohlenstoff in großem Überschuß angewandt wurde.



Fragt man sich, welche Faktoren die Bildung des Senföles begünstigen und gleichzeitig die Entstehung des Dialkylthioharnstoffes erschweren könnten, so ergibt zunächst der Vergleich von Gleichung 4 und 5 (bzw. 2 und 3), daß es vorteilhafter sein dürfte, die Umsetzung zwischen Amin und überschüssigem  $\text{CS}_2$  in stark verdünnter Lösung vorzunehmen. Von den Reaktionen, welche einmal gebildetes Senföl wieder zum Verschwinden bringen, wären besonders die Umsetzungen nach Gleichung 6 und 7 in Erwägung zu ziehen. Daß Senföle mit Schwefelwasserstoff reagieren, hat Ponzio<sup>7)</sup> gezeigt; Anschütz<sup>8)</sup> wies nach, daß diese Einwirkung in Gegenwart von kochendem Wasser viel weniger leicht erfolgt. Um die störende Nebenreaktion 6 zurückzudrängen, wird es sich daher empfehlen, in wasserhaltigem Medium, oder noch besser in Gegenwart von Schwermetallsalz zu arbeiten, wodurch das Auftreten von freiem  $\text{H}_2\text{S}$  überhaupt vermieden wird. Schließlich kann die Umsetzung von überschüssigem Amin mit dem Senföl nach (7) wahrscheinlich zurückgedrängt werden, indem man ersteres der Reaktionsmischung allmählich zusetzt.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände war es uns möglich, Cetyl- und Oleylsenföl mit befriedigender Ausbeute aus dem Amin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von 1 Mol. Mercuriacetat darzustellen. Es sind dies bei Zimmertemperatur ölige Substanzen, die sich im Hochvakuum unzersetzt verdampfen lassen und in frisch destilliertem Zustand nicht unangenehm, schwach senföl- bzw. knoblauch(zwiebel)-artig riechen. Die Siedepunkte liegen etwas tiefer, die Brechungsindices höher als die der zugehörigen isomeren Rhodanide<sup>9)</sup>. Auch bei den niedrigen Homologenpaaren sieden die Rhodanide höher als die Senföle.

Die Darstellung des Hydnocarpylsenföles versuchten wir nach der neuen Methode von F. Zetzsche und A. Fredrich<sup>10)</sup> durch Erhitzen desamins mit Phenylsenföl; es bildete sich aber in diesem Falle wieder vorwiegend der bevorzugte Dihydnocarpylthioharnstoff.

<sup>7)</sup> Gazz. chim. Ital. **26** II, 323 [1896]; Bull. Soc. chim. France [3] **18**, 225 [1897].

<sup>8)</sup> A. **371**, 226 [1909].

<sup>9)</sup> Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold u. H. Hippchen, Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 216 [1940].

<sup>10)</sup> B. **73**, 1420 [1940].

Beschreibung der Versuche<sup>11)</sup>.

## Cetylamin.

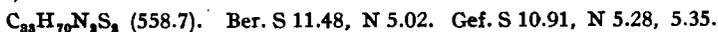
112 g Cetylbromid und 90 g Phthalimidkalium werden in der beim Oleylamin näher beschriebenen Weise zur Umsetzung gebracht. Durch Ätherextraktion des Umsetzungsgemisches erhielten wir 139 g rohes Cetylphthalimid.

Die Abspaltung des Cetylamins nahmen wir nach der von H. R. Ing und R. H. F. Manske<sup>2)</sup> angegebenen Vorschrift mit Hydrazin vor. Das Rohprodukt wurde in 600 ccm heißem Äthanol gelöst und mit 18.8 g Hydrazinhydrat unter Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Es schied sich bald eine dicke Gallerte ab. Darauf wurde mit etwa 300 ccm konz. Salzsäure versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter erhitzt. Nach dem Absaugen kochten wir den Rückstand mit wenig 2-n. HCl aus, vereinigten beide Filtrate und befreiten im Vak. vom Alkohol (starkes Schäumen). Mit 10-n. NaOH wurde dann alkalisch gemacht, ausgeäthert, die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser neutral gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Von inzwischen ausgeschiedenen geringen Mengen Phthalylhydrazid wurde jeweils filtriert, schließlich der Äther im Vak. entfernt. Hochvakuumdestillation: 1) Vorlauf bis 150°/0.15 mm: 5.5 g; 2) Hauptlauf 150—190°/0.15 mm: 65 g eines bald erstarrenden Öles; Ausb. 73.5% d. Theorie.

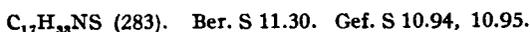
Cetyl-dithiocarbaminsaures Cetylamin: 0.8 g Schwefelkohlenstoff in 50 ccm absol. Äther versetzten wir allmählich mit einer Lösung von 5 g Cetylamin in 50 ccm absol. Äther unter Eiskühlung. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach einigem Stehenlassen abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 4 g, Schmp. 92—94° (unkorr.).



Aus Alkohol umkrystallisiert: glänzende Blättchen vom Schmp. 100—101° (unkorr.).



Cetylsenfö! 278 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Dazu gibt man im Verlauf von 3 Stdn. eine gut aufgerührte Mischung von 18.5 g Cetylamin in 925 ccm Alkohol und 23 g Mercuriacetat + 500 ccm Alkohol und kocht dann noch 3 Stdn. weiter. Vom ausgeschiedenen HgS wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, der Rückstand mit Äther verrührt und von unlösl. Krystallen (etwa 1—2 g) abfiltriert. Das Öl, welches nach dem Verdampfen der äther. Lösung zurückbleibt, wird einmal aus verd., 2-mal aus unverd. kochendem Methanol umgelöst und dann im Hochvak. destilliert. Ausb. 7 g. Sdp.<sub>0.35</sub> 180—194°,  $n_D^{20}$  1.4810. Erstarrt im Eisschrank.



## Oleylamin.

a) Darstellung des Oleylphthalimids: 120 g Oleylbromid<sup>12)</sup> werden mit 90 g Phthalimidkalium 24 Stdn. unter Rühren und Einleiten

<sup>11)</sup> S. auch H. Rauen, Dissertat. Frankfurt a. M. 1941.

<sup>12)</sup> Darstellung durch Behandlung von Oleinalkohol mit HBr bei 120—140°; V. Veselý u. L. K. Chudozilow, C. 1930 I, 2541; A. P. Osskerko, C. 1939 II, 65. Sdp.<sub>0.15</sub> 180—200°;  $n_D^{20}$  1.4730.

$$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Br} \text{ (351.2). Ber. Br 24.13\%. Gef. Br 24.34\%.}$$

von Stickstoff in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben auf 180—190° (Außentemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse mehrfach mit Äther ausgezogen. Aus der Wägung des ätherunlöslichen Rückstandes läßt sich — unter der Voraussetzung, daß dieser aus nicht umgesetztem Phthalimidkalium und aus Kaliumbromid besteht — ein Reaktionsumsatz von 60—65% d. Th. berechnen. Die äther. Lösungen werden eingengt und der Rückstand mehrfach aus viel Methanol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert, bis das erhaltene Oleylphthalimid farblos und halogenfrei ist.

Die methylalkohol. Mutterlauge enthält in einer nicht krystallisierenden Ölschicht noch viel Oleylphthalimid. Um dieses zu gewinnen, destilliert man das Öl im Hochvak., wobei es — nach einem kleinen Vorlauf von Oleylbromid — unter einem Druck von 0.1—0.2 mm zwischen 220—270° übergeht und nach dem Erkalten bald erstarrt. Die Menge des durch Krystallisation und durch Hochvak.-Destillation gewonnenen Produktes beträgt zusammen etwa 60 g = 40% d. Theorie. Vielleicht ließe sich die Ausbeute erhöhen, durch direkte Hochvak.-Destillation des ätherlöslichen Anteiles des Reaktionsgemisches, ohne vorheriges Umkrystallisieren aus Methanol.

Reines Oleylphthalimid, aus Methanol oder Äthylalkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 72—75°; Sdp.<sub>0.4</sub> 260—270°.



Ber. C 78.53, H 9.89, N 3.52. Gef. C 77.86, H 9.93, N 3.71.

b) Verseifung des Oleylphthalimids: 150 g rohes Oleylphthalimid werden mit 850 ccm 10-proz. Kalilauge 3½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, nachher mit konz. Salzsäure stark angesäuert und 60 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelt man im Scheidetrichter mit Äther durch; falls keine Trennung in zwei Schichten erfolgt, muß noch konz. Salzsäure zugegeben werden. Die äther. Lösung (welche salzsaures Oleylamin und Phthalsäure enthält) wird bis zur restlichen Entfernung saurer Bestandteile mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Bei der Hochvak.-Destillation erhält man ungefähr 50 g (50% d. Th.) rohes Amin vom Sdp.<sub>0.2</sub> 170—190°. Das reine Oleylamin siedet bei etwa 175°/0.2 mm und erstarrt bei Zimmertemperatur zu einer fettigkrystallinen Masse von aminartig seifigem Geruch.

Oleylamin-hydrochlorid: Einer Lösung von 3 g Amin in 10 ccm absol. Äther setzt man etwa 10 ccm äther. Salzsäure zu. Beim Stehenlassen im Eisschrank scheidet sich das Hydrochlorid ab. Es wird zentrifugiert, in siedendem, trockenem Aceton unter Zusatz von etwas absol. Alkohol gelöst und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Nach 2-maligem, in dieser Weise vorgenommenem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 161—165°. Farblose Blättchen.



Gibt mit warmem Wasser eine viscos-seifige Lösung vom  $p_H$  etwa 6.8.

Cinnamoyl-oleylamin: 16 g Oleylamin werden in 50 ccm absol. Benzol und 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 10 g Zimtsäurechlorid in 50 ccm absol. Benzol versetzt, wobei Erwärmung eintritt. Nach dem Stehenlassen über Nacht erhitzt man 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, wäscht die erkaltete Lösung mit verd. Lauge, verd. Säure und Wasser, trocknet über  $Na_2SO_4$  und engt ein. Der erstarrte

Rückstand wird 2-mal aus Petroläther (50°) unter Zusatz von wenig Methanol umkrystallisiert. Das Umkrystallisieren kann auch mit Benzin (90—100°) ausgeführt werden. Schmp. 77—78.5°.

$C_{27}H_{48}ON$ . Ber. N 3.52. Gef. N 3.77, 3.77.

Diöleyl-thioharnstoff: Einer Lösung von 12 g Oleylamin in 50 ccm trockenem Äthanol werden 3.4 g trockner Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Nach 10-stdg. Erhitzen zum Sieden tritt beim Erkalten Krystallisation ein. Es wird nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank auf der Nutsche abgepreßt, die Krystalle werden aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Nach 3-maligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt bei 67—69° konstant. Leichtes weißes Pulver.

$C_{27}H_{72}N_2S$ . Ber. S 5.55. Gef. S 5.49.

Oleylsenfö: 280 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in einem 2.5—3 l-Kolben auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und im Verlauf von 3 Stdn. eine gut aufgeschüttelte Mischung von A + B zugegeben:

A: 20.5 g Oleylamin in 950 ccm 99-proz. Alkohol + 30 ccm dest. Wasser.

B: 23 g Mercuriacetat mit 475 ccm 99-proz. Alkohol auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten 15 ccm dest. Wasser zugeetzt.

Die Mischung von A und B verdünnten wir nochmals mit 15 ccm Wasser. Weitere Verarbeitung wie beim Cetylsenfö angegeben. Der ätherlösl. Teil des Reaktionsproduktes wurde ohne vorherige Umkrystallisation direkt im Hochvak. fraktioniert. Ausb. mindestens 9 g. Sdp.<sub>0.4</sub> 200—210°;  $n_D^{20}$  1.4866.

$C_{19}H_{36}NS$  (309.3). Ber. S 10.36. Gef. S 10.14.

Der Nachlauf (Sdp.<sub>0.4</sub> 210—235°) erstarrt schon bei Zimmertemperatur zu einer fettigen Masse und enthält nur 8.3% Schwefel.

## Hydnocarpylamin.

### I. Darstellung des Hydnocarpylphthalimids.

a) Aus 109 g Hydnocarpylbromid (dargestellt durch Umsetzung von Hydnocarpylalkohol mit trockenem Bromwasserstoff bei 120°) und 90 g Phthalimidkalium unter den beim Oleylamin angegebenen Bedingungen. Das Rohprodukt (134 g) wurde durch Umkrystallisieren aus Methanol von öligen Beimengungen befreit. Ausb. 78 g Hydnocarpylphthalimid.

b) Aus 19 g Phthalimid, 9 g Kaliumcarbonat und 26 g Hydnocarpylbromid entstanden unter den gleichen Bedingungen 31 g Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus viel Methanol Blättchen vom Schmp. 57° (unkorr.) lieferte. Ausb. 20 g.

### II. Spaltung des Hydnocarpylphthalimids.

a) Durch Hydrazin: Man löste 6.5 g Hydrazinsulfat und 4 g NaOH in 250 ccm heißem Äthanol, setzte 20 g Hydnocarpylphthalimid hinzu und arbeitete nach dem beim Cetylamin beschriebenen Verf. auf. Ausb. 13.5 g Rohprodukt. Bei der Vak.-Destillation ging die Hauptmenge (9.5 g) zwischen 160—180°/0.6 mm als farbloses Öl, das bei Zimmertemperatur erstarrte, über; Nachlauf bis 210°/0.6 mm.

b) Durch alkalische und saure Verseifung: 78 g Hydnocarpylphthalimid wurden mit 45 ccm 10-proz. KOH 4½ Stdn. unter Rückfluß

gekocht. Zur Vermeidung starker Schaumbildung wurden einige Tropfen Octylalkohol zugesetzt. Nun säuerte man mit konz. Salzsäure an und kochte nochmals 1 Stunde. Es schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die äther. Lösung wurde 3-mal mit 2-n. NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und die über  $K_2CO_3$  getrocknete Lösung im Vak. eingeeengt. Bei der Hochvak.-Destillation wurde ein Vorlauf bis  $140^\circ/0.05$  mm aufgefangen. Die Hauptmenge ging bei  $140\text{--}210^\circ/0.05$  mm über. Ausb. 44 g. Die beiden Hauptfraktionen aus der Hydrazinspaltung und der alkalisch-sauren Verseifung wurden vereinigt und nochmals im Hochvak. destilliert.

Vorlauf: bis  $160^\circ/0.15$  mm: 5.0 g.

Hauptlauf:  $160\text{--}180^\circ/0.15$  mm: 38.5 g.

Nachlauf:  $180\text{--}250^\circ/0.15$  mm: 8.0 g.

### Chaulmoogrylamin.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren brachten wir 66.5 g Chaulmoogrylbromid mit 25 g  $K_2CO_3$  und 50 g Phthalimid zur Reaktion und erhielten 78.5 g eines dunkelbraun gefärbten Öles, das bald erstarrte und nach 2-maliger Umkrystallisation aus viel Methanol 30 g Chaulmoogrylphthalimid lieferte. Dieses wurde mit 3.7 g Hydrazinhydrat in 250 ccm siedendem Äthanol umgesetzt. Ausb. 11 g Rohprodukt. Bei der Destillation gingen bei 0.1 mm Druck zwischen  $170$  und  $195^\circ$  8.5 g eines bei Zimmertemperatur erstarrenden Öles über. Die Hauptmenge siedet ziemlich konstant bei  $185^\circ/0.1$  mm.

Der J. Liebig-Gesellschaft verdanken wir die Gewährung einer Studienbeihilfe für H. Rauen.

## 177. Deodata Krüger und Erich Tschirch: Zur Kenntnis des Cuprorhodanids, II. Mitteilung.

(Aus Berlin eingegangen am 28. Mai 1941.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> hatten Krüger, Büsser und Tschirch die Bildung von intensiv violetter Cuprorhodanid bei der langsamen Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen ( $CuSO_4 + 2 KSCN$ ) in Gegenwart kleiner Mengen KJ beschrieben und festgestellt, daß außer der Färbung auch gewisse Änderungen im Röntgen-Diagramm gegenüber dem weißen Cuprorhodanid, das sich unter sonst gleichen Bedingungen aus jodidfreier Lösung abscheidet, auftreten. Insgesamt waren drei verschiedene Diagrammtypen aufgefunden worden, die drei verschiedenen Modifikationen des Cuprorhodanids zugeschrieben worden waren. Den einen Diagrammtyp zeigt das weiße Cuprorhodanid, das sich bei der freiwilligen Zersetzung verdünnter CuII-rhodanidlösungen in Abwesenheit von KJ bildet; es wurde als „Modifikation a“ bezeichnet. Einen anderen Diagrammtyp lieferte das weiße Cuprorhodanid, das bei der Reduktion von CuII-rhodanid-Lösungen mit Thiosulfat ausfällt; diese „Modifikation b“ tritt aber auch mit der Modifikation a gemischt in den späteren Stadien der freiwilligen Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen auf. Ein dritter Diagrammtyp, der außer den a-Linien noch eine Anzahl

<sup>1)</sup> B. 69, 1601 [1936] (gilt als I. Mitteil.).