

Schmp. 265° (aus Chlorbenzol). Löslich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Amylalkohol und Eisessig; weniger löslich in Aceton und Chlorbenzol; schwer löslich in Benzol und Toluol.

$C_{28}H_{30}N_2O_2$ (426.5) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.30 H 7.40 N 6.82

Mol.-Gew. 420 (Borneol)

Dianid VIII ($n = 8$): 5.79 g (0.040 Mol) *Oktamethylendiamin* in 500 ccm Benzol wurden mit 8.32 g (0.020 Mol) des *1.4-Dibenzylbenzol-dicarbonensäure-(4'.4'')-dichlorids* unter Vorlage von 2 l Benzol innerhalb von 8 Std. bei 75° cyclisiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Ausb. 6.4 g (70% d. Th.). Schmp. 304° (aus Ameisensäure). Leicht löslich in Ameisensäure, Eisessig und Chlorbenzol; schwer löslich in Äthanol, Chloroform und Dioxan.

$C_{30}H_{34}N_2O_2$ (454.6) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.36 H 7.53 N 6.30

Mol.-Gew. 440 (Borneol)

ALFRED SCHELLENBERGER und EVA PODANY

Untersuchungen zur Komplexchemie der Brenztraubensäure, II¹⁾

Über den Mechanismus der Decarboxylierung von Brenztraubensäure durch Aluminiumsalze

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

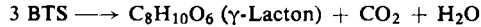
(Eingegangen am 31. März 1958)

Die Decarboxylierung wäßriger Brenztraubensäure-Lösungen durch Aluminiumsalze verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über die Para-Brenztraubensäure. Diese bildet sich, bevorzugt unter dem Einfluß von komplexbildenden Metallionen, durch aldolartige Verknüpfung dreier Moleküle Brenztraubensäure. Durch Abspaltung von Wasser entsteht daraus eine β,γ -ungesättigte Carbonsäure, welche unter der Wirkung des Aluminiumsalzes decarboxyliert. Das entstehende hypothetische Produkt lagert sich anschließend in das γ -Lacton der α -Methyl- α -hydroxy- β' -carboxy-adipinsäure um. Auch die offenbar nach dem gleichen Schema verlaufende Decarboxylierung des dimeren Kondensationsproduktes der Brenztraubensäure, der α -Keto- γ -valerolacton- γ -carbonsäure, unter Bildung von Brenzweinsäure wird durch Aluminiumsalze beschleunigt.

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ konnte festgestellt werden, daß Brenztraubensäure (BTS) in wäßriger Lösung durch Metall-, vor allem durch Aluminiumsalze decarboxyliert wird. Diese Umsetzung ist stark vom p_H des Reaktionsmediums abhängig. Das Maximum der Umsetzungsgeschwindigkeit liegt bei $p_H 2.0 \pm 0.05$ ²⁾.

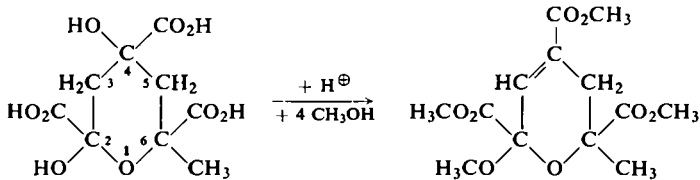
¹⁾ A. SCHELLENBERGER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **309**, 16 [1957]. Soll als I. Mitteil. gelten. ²⁾ R. SELKE, Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1958.

Unter diesen Bedingungen spalten je drei Moleküle BTS ein Molekül CO_2 und H_2O ab unter Bildung einer Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$, deren Konstitution als γ -Lacton der α -Methyl- α -hydroxy- β' -carboxy-adipinsäure (in der vorliegenden Arbeit als γ -Lacton bezeichnet) bewiesen werden konnte.

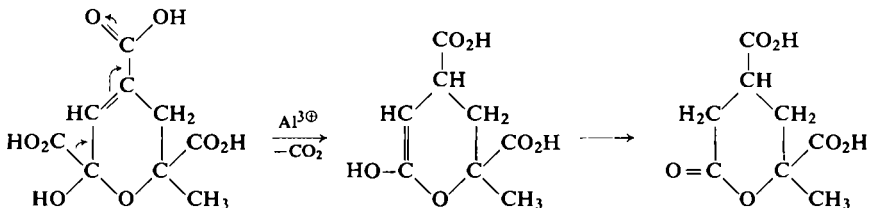


Das Eigenartige dieser Umsetzung besteht in der Bildung des Derivats einer *Tricarbonsäure* durch Abspaltung von CO_2 aus drei Molekülen BTS.

Eine eingehende Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktion ergab, daß die Bildung des γ -Lactons mit großer Wahrscheinlichkeit über die Para-BTS verläuft. Die Konstitution der Para-BTS als Trimeres der BTS konnte von E. WALDMANN³⁾ wahrscheinlich gemacht werden. Ein endgültiger Strukturbeweis ist auch in unserem Labor trotz vieler Bemühungen noch nicht gelungen. Die Isolierung der Säure erfolgt am besten aus dem Bleisalz durch Behandlung mit der entsprechenden Menge wäßriger Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man die Para-BTS in Form eines hellgelben Sirups. Veresterung mit Methanol/Chlorwasserstoff liefert einen kristallisierten Ester, in dem sich eine Doppelbindung nachweisen ließ. Für diesen Vorgang wurde von Waldmann folgende Formulierung vorgeschlagen:



Auch die reine Para-BTS selbst addiert in wäßriger schwefelsaurer Lösung, ganz im Gegensatz zur BTS, glatt ein Mol. Brom. Das Ergebnis der Titration läßt vermuten, daß auch schon bei der freien Para-BTS die Doppelbindung in 3.4-Stellung vorgebildet ist. Als vinyloge Malonsäure decarboxyliert die Para-BTS unter Verschiebung der 3.4-Doppelbindung nach 2.3-, wobei die beiden Sauerstoff-Funktionen am C-2 mit ihrem induktiven Effekt vermutlich reaktionsfördernd wirken.

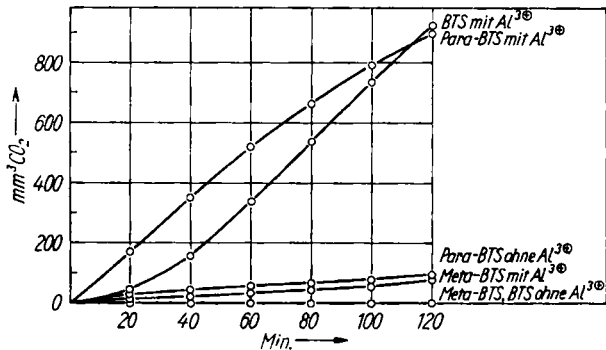


Die Abbildung (S. 1783) läßt die spontane CO_2 -Abspaltung aus einer reinen, wäßrigen Lösung von Para-BTS deutlich erkennen. Durch Zusatz von Aluminium-Ionen wird die Decarboxylierung der β,γ -ungesättigten Carbonsäure stark begünstigt. Ein ähnliches Verhalten gegenüber Aluminium-Ionen ist auch von den β -Ketosäuren be-

³⁾ E. WALDMANN, V. PREY und F. JELINEK, *Mh. Chem.* **85**, 873 [1954].

kannt. Nur ist der Effekt bei diesen, bedingt durch die entstehenden stabileren Komplexverbindungen, noch wesentlich stärker.

Vergleicht man die erhaltenen Kurven mit der gleichfalls eingezeichneten Decarboxylierungskurve einer äquivalenten Lösung von BTS, so erscheint das rasche Anspringen der Reaktion bei Verwendung von Para-BTS als Substrat besonders bemerkenswert. Während die Decarboxylierungskurve der BTS durch eine deutliche Anlaufperiode gekennzeichnet ist, setzt bei Verwendung von Para-BTS die Wirkung der Al-Ionen sofort ein. Wir glauben, aus dem Verlauf der Kurven schließen zu dürfen, daß die decarboxylierende Wirkung der Aluminium-Ionen nicht an der BTS, sondern an der Para-BTS angreift. Während des Anlaufens der Reaktion ist die Bildung der Para-BTS wahrscheinlich der in erster Linie geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Einfluß von Al³⁺-Ionen auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeiten äquivalenter Lösungen von BTS, Meta-BTS und Para-BTS bei 37° und p_H 1.8

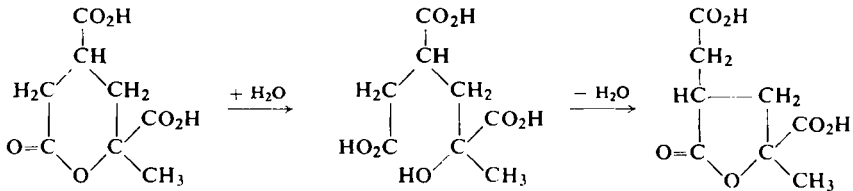
Der Einfluß der Aluminium-Ionen auf die Umwandlung der Para-BTS in das γ -Lacton läßt sich auch auf papierchromatographischem Wege nachweisen. Hierbei ergibt sich, daß die Para-BTS unter der Wirkung von Aluminium-Ionen bereits nach kurzer Zeit aus dem Reaktionsgemisch verschwindet. Dafür tritt auf den Chromatogrammen des Reaktionsgemisches an anderer Stelle ein neuer Streifen auf, der durch Vergleichsmessungen dem entstehenden γ -Lacton zugeordnet werden konnte.

Man könnte gerade bei den zuletzt geschilderten Versuchen einwenden, daß unter den gewählten Bedingungen die Para-BTS mit ihrem Monomeren im Gleichgewicht stehen könnte und daß die Umwandlung der Para-BTS gegebenenfalls über die BTS stattfindet. Hiergegen spricht jedoch, daß selbst stark konzentrierte Lösungen von Para-BTS, bei p_H 1.8 mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, keine Hydrazonfällungen ergeben. Gerade dieses Verfahren wurde von E. WALDMANN auf seine Brauchbarkeit zur Erkennung kleinster BTS-Mengen (0.5 mg) in Gegenwart von Para-BTS untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß Para-BTS nur im alkalischen Bereich mit dem Monomeren im Gleichgewicht steht.

Auch präparativ ließ sich der Übergang der Para-BTS in das γ -Lacton bei Gegenwart von Al³⁺-Ionen bestätigen. Hierbei war die Ausbeute an γ -Lacton-ester bedeutend größer als bei Verwendung der entsprechenden Menge BTS. Auch war das

Ausmaß der Nebenreaktionen geringer, denn die bei Verwendung von BTS in größeren Mengen auftretenden Nebenfraktionen fielen weitgehend weg, und das erhaltene Destillat kristallisierte bereits nach kurzer Zeit vollständig durch.

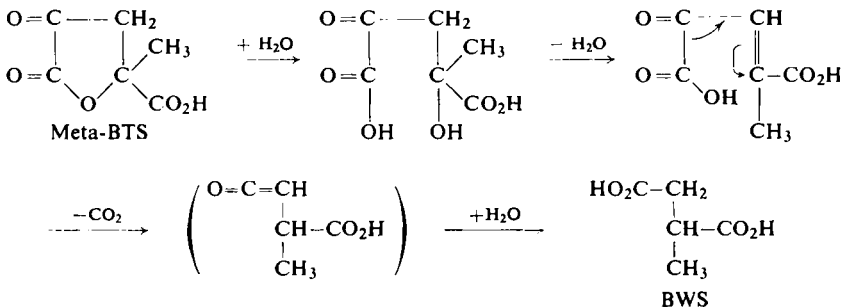
Alle angeführten Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich die Bildung des γ -Lactons über die Para-BTS vollzieht, wobei sich das aus der Decarboxylierung hervorgehende δ -Lacton (S. 1782) über die freie Tricarbonsäure leicht zum γ -Lacton zu isomerisieren vermag:



Bei der Aufarbeitung von Rohestergemischen, die bei der Decarboxylierung von BTS durch $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol als Lösungsmittel entstehen, konnte neben den bereits beschriebenen Fraktionen¹⁾ noch eine neue, niedrigsiedende Esterfraktion isoliert werden. Es handelt sich hierbei um den Methylester der Brenzweinsäure (BWS)⁴⁾.

Über den Bildungsmechanismus der BWS aus BTS hat bereits L. WOLFF⁵⁾ Untersuchungen angestellt. Aus der von ihm veröffentlichten Arbeit geht hervor, daß die Entstehung der BWS mit großer Wahrscheinlichkeit über die α -Keto- γ -valerolacton- γ -carbonsäure (wir schlagen für das Dimere der Brenztraubensäure den Namen Meta-BTS vor) als Zwischenstufe verläuft, da beim Kochen äquivalenter wäßriger Lösungen von BTS bzw. Meta-BTS die Ausbeute an BWS im letzteren Fall um ein Mehrfaches größer ist.

Es liegt nahe, für die mit der BWS-Bildung verknüpfte Decarboxylierung einen ähnlichen Chemismus verantwortlich zu machen wie bei der Para-BTS. Als einleitender Schritt ist hier eine Hydrolyse des Lactons anzunehmen. Das Ketenderivat ist hypothetisches Zwischenprodukt.



4) R. LISCHESKY, Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1958.

5) Liebigs Ann. Chem. 317, 25 [1901].

Die Überführung von Meta-BTS in BWS läßt sich durch Zugabe von Aluminium-Ionen ebenfalls beschleunigen. Dies geht sowohl aus der Abbildung als auch aus der folgenden Tabelle hervor.

Einfluß von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf die CO_2 - und BWS-Ausbeute einer 10-proz. Lösung von Meta-BTS. Reakt.-Temp. 90°

Eingesetzte Meta-BTS	Menge an $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	BWS-Ausbeute		CO_2 -Ausbeute	
		n. 1 Stde.	n. 3 Stdn.	n. 1 Stde.	n. 3 Stdn.
3 g	—	—	14.9%	3.5%	12.2%
3 g	1.5 g	46.5% *)	59.2%	9.8%	25.6%

Im vergangenen Jahre wurde von E. DANE und Mitarbb.⁶⁾ eine Umlagerungsreaktion beschrieben, welche den hier geschilderten Reaktionen weitgehend ähnlich ist. Bei der Umsetzung von BTS mit primären aromatischen Aminen entstehen nämlich unter Abspaltung von Wasser und CO_2 gleichfalls Derivate der BWS. Über diese Reaktion wurde erstmalig von G. GIUFFRIDA und A. CHIMIENTI⁷⁾ berichtet.

Nach den Untersuchungen von E. DANE gehen auch bei dieser Reaktion zunächst 2 Moleküle BTS bzw. des entsprechenden Anils eine aldolartige Kondensation ein, wobei sich im Falle der Verwendung von *p*-Anisidin das der Meta-BTS entsprechende Produkt isolieren ließ. Im weiteren Verlauf der Umsetzung spaltet dieses ein Molekül Base ab, wodurch ein Keteniminderivat entsteht, welches durch Addition von Wasser in das Säureamid-, durch Addition von 1 Molekül Base nach H. STAUDINGER⁸⁾ in das Mono-Amidinderivat der BWS übergeführt werden kann.

Zusammenfassend sei das Gemeinsame der drei beschriebenen Umlagerungsreaktionen noch einmal festgehalten. In allen drei Fällen entstehen zunächst β , γ -ungesättigte α -Keto- bzw. Ketiminosäuren. Diese decarboxylieren, und unter gleichzeitiger Verlagerung der Doppelbindung entstehen über die entsprechenden Ketenderivate bzw. deren Acetale die um ein C-Atom ärmeren gesättigten Carbonsäuren. Die CO_2 -Abspaltung aus den ungesättigten α -Ketocarbonsäuren wird durch die δ -ständige Carboxylgruppe sowie, in den Fällen der Meta- und Para-BTS, durch Aluminiumsalze begünstigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung der Para-BTS

Zur Darstellung der Para-BTS wurde die Vorschrift von E. WALDMANN etwas abgeändert³⁾. Statt eines Unterschusses an verd. Schwefelsäure wurde die berechnete Menge angewendet und der Endpunkt ausgetüpfelt. Das Filtrat unserer Versuche enthielt weder Sulfat- noch Bleionen. Entgegen den Literaturangaben konnten auch nach schonendstem Eindampfen und monatelangem Aufbewahren im Exsikkator über P_2O_5 keine Kristalle erhalten werden. Dagegen trat in allen Fällen nach kurzer Zeit Decarboxylierung ein.

*) Wegen des Verhältnisses der CO_2 - zur BWS-Ausbeute s. S. 1787.

6) E. DANE, O. BALCKE, H. HAMMEL und F. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **607**, 97 [1957].

7) Gazz. chim. ital. **34** II, 261 [1904].

8) H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 889 [1921].

B. Nachweis der Bromadditionsfähigkeit der Para-BTS

a) *Additionsfähigkeit von isolierter Para-BTS*: Die Lösung von 2 g Para-BTS in 10ccm Wasser verbrauchte 0.39ccm (1.23 g) elementares Brom. Zur Absättigung einer Doppelbindung wären 1.3 g benötigt worden.

b) *Titration der Doppelbindung mit $n/10$ Bromid-Bromat*: Eine bestimmte Menge des Bleisalzes wurde in Wasser suspendiert und mit verd. Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Nach Erwärmen auf 50° wurde mit $n/10$ Bromid-Bromat gegen Methylorange titriert. Ein Testversuch mit Milchsäure verlief unter den gleichen Bedingungen ergebnislos.

Einwaage Pb-Salz: 1.2064 g, Verbrauch an $n/10$ Br/BrO₃: 6.9ccm, entspr. 331 mg Brom (= 100.5%), ber. 329 mg Brom.

C. Einfluß von Aluminium-Ionen auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeit äquivalenter Lösungen von BTS, Meta-BTS und Para-BTS

a) *Warburg-Messungen*: Die in der Abbild. wiedergegebenen Messungen wurden nach der Warburgschen Methode bei 37° durchgeführt. Die Einwaagen an Substrat betragen in den einzelnen Reaktionsgefäßen für BTS 2mMol (176 mg), für Meta-BTS 1mMol (158 mg) und für Para-BTS 0.67mMol (176 mg).

Die Zugabe von verd. Kalilauge zu den einzelnen Substratlösungen wurde so bemessen, daß sich nach dem Zufügen der Aluminiumchloridlösung (0.2mMol pro Kölbchen) im Reaktionsgefäß der gewünschte p_H -Wert einstellte. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen in den Kölbchen betrug stets 2ccm.

Folgende p_H -Werte wurden für die einzelnen Reaktionsgemische vor den Messungen ermittelt:

BTS		Meta-BTS		Para-BTS	
mit Al ³⁺	ohne Al ³⁺	mit Al ³⁺	ohne Al ³⁺	mit Al ³⁺	ohne Al ³⁺
1.85	1.90	1.88	2.10	1.92	1.92

Während bei der BTS und der Meta-BTS der Gehalt der Substratlösungen durch die Einwaage festgelegt werden konnte, mußten wir uns bei der Para-BTS einer anderen Methode bedienen:

Etwa 50 g analysenreinen Bleisalzes wurden in möglichst wenig Wasser suspendiert und mit einem geringen Überschuß von Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Umschütteln wurde vom gebildeten Bleisulfat abfiltriert. Um den Gehalt der auf diese Weise hergestellten Para-BTS-Lösung zu ermitteln, wurde zunächst eine Probe mit $n/10$ NaOH gegen Thymolphthalein titriert. Der Schwefelsäuregehalt der Lösung wurde darauf gravimetrisch (BaSO₄) bestimmt und von der Gesamtacidität abgezogen. Der für die Messungen erforderliche p_H -Wert (s. o.) wurde durch Zugabe von 4 *n* KOH eingestellt.

b) *Papierchromatographische Untersuchungen*: Verwendetes Papier: Niederschlagpapier (DDR). Lösungsmittelgemisch: Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5). Laufzeit: Durchschnittlich 17 Std., aufsteigend. Entwickler: 0.04-proz. Lösung von Bromphenolblau in Alkohol. Decarboxylierungsgemisch: 2 g Para-BTS und 2 g AlCl₃·6H₂O, gelöst in 8ccm Wasser. p_H der Lösung: 1.8.

1. Chromatogramm des Reaktionsgemisches ohne Zusatz von Aluminiumsalz

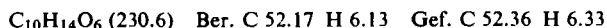
R_F -Wert	Intensität	Charakterisierung
0.63	schwach	BTS
0.43	stark	Para-BTS

2. Veränderungen bei Zusatz von Aluminiumsalz

Dauer d. Erhitzung	R_F -Wert	Intensität	Charakterisierung
—	0.78	stark	γ -Lacton
—	0.58	schwach	BTS
—	0.41	kaum wahrnehmbar	Para-BTS
—	0.16	sehr stark	$AlCl_3$
1 Stde.	0.78	stark	γ -Lacton
1 Stde.	0.68	schwach	BTS
1 Stde.	0.16	stark	$AlCl_3$

c) *Präparative Überführung der Para-BTS in das γ -Lacton durch Aluminiumsalze*: 45 g Para-BTS und 45 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wurden in 180ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von 40-proz. Natronlauge auf p_H 1.8 gebracht. Nach 11 stdg. Kochen wurde das Wasser i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in der üblichen Weise¹⁾ mit Methanol verestert. Nach Abdampfen des Methanols und Zugabe einer geringen Menge Wasser wurde der Rückstand ausgeäthert. Destillation des Ätherrückstandes (28 g) bei 1 Torr lieferte neben 0.3 g Vorlauf als Hauptfraktion 15.2 g eines hellgelben, dickflüssigen Öles, welches innerhalb eines Tages vollständig durchkristallisierte. Sdp.₁ 140–153°, Schmp. (Dipropyläther): 50–57° (korr.).

Eine weitere Esterfraktion, die aus insgesamt 2 g eines orangefarbenen Öles bestand, und die im Bereich zwischen 153 und 210° überging, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Im Kolben verblieben nach der Destillation 10.0 g eines dunkelbraunen, undestillierbaren Harzes. Die Gesamtausbeute an vollständig erstarrtem Lactonester betrug somit 54.3 %, bez. auf den eingesetzten Rohester. Dagegen betrug bei einem entsprechenden Versuch mit BTS die Ausbeute nur 26.2 %. Analyse des krist. γ -Lactonsäureesters:



D. Einfluß von Aluminium-Ionen auf die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Meta-BTS

a) *Darstellung der Meta-BTS*: 100 g reine BTS wurden im Thermostaten auf 65–70° gehalten. In die Säure leitete man täglich ca. 3 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff ein. Am folgenden Tage wurde die nicht umgesetzte BTS von der gebildeten Meta-BTS durch Destillation i. Vak. über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen abgetrennt. Die Meta-BTS erhielt man auf diese Weise in Form eines gelben Sirups, welcher, namentlich bei Zusatz von Kristallisationskeimen, rasch durchkristallisierte. Die erstarrte gelbe Masse wurde aus viel Chloroform umkristallisiert. Schmp. 117–118°. Die abdestillierte BTS wurde abermals mit HCl behandelt und konnte am nächsten Tage wiederum aufgearbeitet werden. Ausb. insgesamt 70 %, bez. auf die Gesamtmenge an eingesetzter BTS.

b) *Einfluß von $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ auf die CO_2 - und BWS-Ausbeute einer 10-proz. Lösung von Meta-BTS*: 3 g Meta-BTS, gelöst in 30ccm Wasser, wurden in einer Absorptionsapparatur unter Durchleiten von CO_2 -freiem Stickstoff 1 bzw. 3 Stdn. auf 90° erhitzt. Das entstehende Gasgemisch wurde über konz. Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet und das gebildete Kohlendioxyd an Na-Asbest absorbiert. Bei den Versuchen mit Aluminiumsalz wurden der Reaktionslösung noch 1.5 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ zugesetzt.

Zur Ermittlung der Ausbeute an BWS wurde die Messung nach 1 bzw. 3 Stdn. abgebrochen, der Kolbeninhalt abgekühlt und das Wasser i. Vak. abdestilliert. Hierbei ließ es sich trotz Anwendung niedrigster Temperaturen nicht vermeiden, daß durch die allmählich eintretende Erhöhung der Konzentration an Aluminiumchlorid die Umwandlung der Meta-BTS in BWS

stark beschleunigt wurde. So ist es zu erklären, daß die in der Tabelle aufgeführten Werte für die BWS-Ausbeute bei Anwesenheit von Aluminiumsalzen in keinem Verhältnis zum gebildeten Kohlendioxyd stehen.

Anschließend wurden die einzelnen Destillationsrückstände mit Äther gründlich extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein dunkelgelbes Öl, welches unter Normaldruck destilliert wurde. Einem kurzen wäßrigen Vorlauf folgte das gebildete BWS-Anhydrid, welches zwischen 230 und 248° überging. Meta-BTS, auf die gleiche Weise erhitzt, liefert außer geringen Mengen eines dunkelbraunen Zersetzungsproduktes keine destillierbaren Produkte.

GERWALT ZINNER

Zur Chemie des *N*-Hydroxy-piperidins, VI¹⁾

Über die angebliche „*p*-Nitrophenylhydrazin-Verbindung des Carbanilido-piperidinoxyds“ von Wolfenstein

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Bei der Umsetzung mit *p*-Nitrophenylhydrazin wird die *N*-Acyloxy-Bindung des *O*-Anilinoformyl-*N,N*-pentamethylen-hydroxylamins (II) aufgespalten, und es entsteht nicht die von WOLFFENSTEIN angenommene Verbindung III, sondern das Semicarbazid VI. Eine gleichartige Reaktion wird auch von entsprechenden anderen Hydroxylamin-Derivaten gegeben.

Durch Anlagerung von *N*-Hydroxy-piperidin (I) an Phenylisocyanat erhielten F. HAASE und R. WOLFFENSTEIN²⁾ *O*-Anilinoformyl-*N,N*-pentamethylen-hydroxylamin (II), welches mit *p*-Nitrophenylhydrazin eine Verbindung lieferte, der sie nur auf Grund der Stickstoff-Bestimmung die Formel III zuschrieben. Diese Verbindung wurde von der BEILSTEIN-REDAKTION nur mit Bedenken als „*O*-Piperidino-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-isosemicarbazid“ vermerkt und in einer Fußnote als „ ω -[4-Nitrophenyl]-carbaminsäure-Derivat des *N*-Oxy-piperidins (IV)“³⁾ vermutet.

Der Stickstoff-Gehalt berechnet sich für III zu 19.71 %, für IV zu 19.99 %.

¹⁾ a) V. Mitteil.: G. ZINNER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., im Druck; b) IV. Mitteil.: G. ZINNER, Chem. Ber. **91**, 302 [1958]; c) III. Mitteil.: G. ZINNER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **291/63**, 7 [1958].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 3228 [1904]. Hier wird II als „Carbanilido-piperidinoxyd“ bezeichnet.

³⁾ Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, Bd. XX, S. 81.