JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 202.

LEIPZIG, 1916.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
von
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN
VON
ERNST VON MEYER.

BAND 94.

LEIPZIG, 1916.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des vierundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(1. September 1916.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Untersuchungen über einige Dioxynaphtaline.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins. Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer . 1

II. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins. Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer . 13

III. Über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins. Mitbearbeitet von Fr. Hammerschmidt . 24

IV. Über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin). Mitbearbeitet von Wilh. Kern 34

Zweites Heft.

(26. September 1916).

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

W. Dilthey und E. Last: Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren . . 49

Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen . . 58

A. V. Blom: Zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins. (Vorläufige Mitteilung) 77

Drittes bis fünftes Heft.

(24. November 1916.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

140. Theodor Curtius: Gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- und Aminosäureresten . . 85

I. Anlagerung von Hippenylisocyanat an Glycinester. Nach Versuchen von Adrien Laurent . . . 98

II. Anlagerung von Hippenylisocyanat und p-Bromhippenylisocyanat an l-Asparaginsäureester. Bearbeitet von William F. Zimmerli 97

III. Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an Säureamide und Glycinester. Bearbeitet von Georg Petridis 120

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.

Martin Freund und Edmund Speyer: Über die Umwandlung von Thebain in Oxycodeinon und dessen Derivate. Sechste Mitteilung über Thebain . . . 135

O. Hinsberg: Über Valenzzentren 179

Sechstes und siebentes Heft.

(15. Dezember 1916.)

Seite

St. von Niementowski und Ed. Sucharda: Synthese des 1,8,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins und dessen Überführung in Kynurensäure 193

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Fünfzehnte Mitteilung) . 227

Atomgewichte für 1917 271

Achtes bis zwölftes Heft.

(5. Januar 1917.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

141. Theodor Curtius: Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide . . . 273

I. Hydrazid und Azid der Methyl- und der Isoamylmalonsäure. Nach Versuchen von Wilhelm Cäsar 299

II. Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd und Umwandlung von Propionaldazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin. Bearbeitet von Heinrich Rechnitz 309

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure. Nach Versuchen von Owen E. Mott 323

IV. Hydrazid und Azid der m-Xylylmalonsäure. Bearbeitet von Carlo Marangolo 331

V. Hydrazid und Azid der Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure und der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure. Bearbeitet von Gottfried Grandel . . 339

Seite

VI. Hydrazide und Azide der symm. Äthantetracarbonsäure. Bearbeitet von Hermann Thiemann 364

Autorenregister 388

Sachregister 386

Formelregister 390

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Von Otto Fischer.

Untersuchungen über einige Dioxynaphtaline.

Meine Aufmerksamkeit auf diese verhältnismäßig noch wenig untersuchten Dioxynaphtaline wurde durch die Arbeiten über das von E. König[1]) entdeckte interessante Naphtofluoranderivat, das aus 1,6-Dioxynaphtalin und Phtalsäureanhydrid entsteht, gelenkt. Da mir außerdem durch die Munifizenz der Farbwerke Höchst größere Mengen von 1,6- und 2,7-Dioxynaphtalin zur Verfügung standen, habe ich mich entschlossen, im Verein mit jüngeren Fachgenossen diese Substanzen etwas genauer als bisher bekannt zu machen. Die folgenden Untersuchungen bringen hiervon einige Resultate.

I. Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins.[2])

Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer.

Das Rohmaterial ist leicht zu reinigen infolge seiner schweren Löslichkeit in siedendem Benzol, aus dem es nach mehrmaligem Auskochen bei Gegenwart von Tierkohle in schönen farblosen Prismen gewonnen wurde, die bei 137° bis 138° schmelzen. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung wurde in Übereinstimmung mit A. Claus[2]) bei 73° (aus verdünntem Alkohol) gefunden.

[1]) O. Fischer u. E. König, Ber. 47, 1076 (1914).

[2]) A. Claus, dies. Journ. [2] 39, 317. Er gibt den Schmp. 134,5° an. Ewer, Pick, D.R.P. 45228; Friedl. II, S. 245; D.R.P. 68809; Friedl. III, S. 807.

Dibenzoyl-1,6-dioxynaphtalin. Das Dioxynaphtalin wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, wobei eine harzige Masse abgeschieden wurde, die nach sorgfältigem Waschen mit Wasser aus absolutem Alkohol in nahezu weißen Wärzchen erhalten wurde, die nach und nach in derbe Krystalle übergingen. Aus wenig Benzol und Zusatz von Petroläther gewann man die Substanz in schönen farblosen, schief abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 103°—104°.

0,1358 g gaben 0,3876 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	76,2	77,8 %
H	4,3	4,6 „ .

1,6-Dimethoxynaphtalin. Man löste 2 g 1,6-Dioxynaphtalin in überschüssiger verdünnter Kalilauge und schüttelte mit Methylsulfat bis zur sauren Reaktion, dann setzte man nochmals etwas Kalilauge zu, schüttelte abermals mit Methylsulfat unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. Man machte nun abermals alkalisch, wobei noch etwas Monomethoxyprodukt beseitigt wurde, und erhielt so ein dunkel gefärbtes Öl, das beim Abkühlen und Reiben langsam erstarrte. Man extrahierte nun mit Äther, trocknete die Lösung scharf mit gepulvertem Ätzkali, wobei sich dunkle, harzige Flocken abschieden. Die nun gereinigte und mit Tierkohle geschüttelte Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein helles Öl, das bald in der Kälte in Form von langen, farblosen Nadeln erstarrte. Aus Petroläther gewann man schöne zarte, farblose Nadelbüschel, die bei 60°—61° schmolzen und beim höheren Erhitzen unzersetzt flüchtig waren.

0,1401 g gaben 0,3932 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,6 %
H	6,3	6,6 „ .

1,6-Diäthoxynaphtalin. Dieser Äther wird ebenso wie der vorige dargestellt, indem man die alkalische Lösung mit Äthylsulfat behandelt. Er krystallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 88° gefunden wurde.

0,1105 g gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,4	7,4 „

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin. Bei der Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin hätte man drei isomere Nitrosodioxynaphtaline, nämlich 2-Nitroso-1,6-, ferner 4-Nitroso-1,6- und endlich 5-Nitroso-1,6-naphtalin erwarten können. Gefunden wurden tatsächlich nur zwei, und zwar die beiden ersten. Hiervon entsteht das schönrote 2-Nitroso-1,6-naphtalin in überwiegender Menge, während sich vom gelben 4-Nitroso-1,6-dioxyprodukt nur etwa die Hälfte des ersteren bildet.

16 g 1,6-Dioxynaphtalin wurden in 200 ccm Eisessig unter Schütteln gelöst, dann 50 g Eis in Stücken zugesetzt und unter fortwährendem guten Kühlen, durch Hineinwerfen von Eis in die Reaktionsflüssigkeit, mit 7 g Natriumnitrit in 100 g Wasser aus dem Tropftrichter versetzt. Die Lösung wird bald braun und scheidet später einen krystallinischen, rötlichen Niederschlag ab, der mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Die durch Absaugen fast trockene Masse wurde zerrieben und mit 500 g kaltem 90 prozent. Alkohol ausgezogen. Hierbei geht das gelbe Nitrosoprodukt leicht in Lösung, das rote löst sich nur wenig. Das rote Rückstand löst sich leicht mit braungelber Farbe in heißem Pyridin und scheidet sich nach Zusatz von Wasser, wobei die Lösung rot wird[1]), in schönen roten Blättchen oder flachen Nadeln ab von bronzeglänzendem Oberflächenschimmer. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol, Äther, leicht in Pyridin, Chinolin. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 180° dunkel und über 200° fast schwarz, bis sie bei ca. 230° sich total zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braungelber Farbe und kommt beim Verdünnen wieder unzersetzt heraus. In Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien wie auch in Soda ist die Substanz leicht mit rotgelber Farbe löslich. Versetzt man die Lösung in Ammoniak mit Zinksulfat, so erhält man schwer lösliche, orangerote Flocken des Zinksalzes.

0,1018 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:		Gefunden:
N	7,4	7,5 %

[1]) Die braungelbe Lösung enthält das Pyridinsalz des 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

Die Ausbeute an reinem 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin (1,6-Dioxynaphtochinonoxim-2) aus 16 g Dioxynaphtalin beträgt ca. 9 g.

Die grünlichgelbe alkoholische Mutterlauge enthält das gelbe 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Zu dessen Isolierung wird die alkoholische Lösung unter Zusatz von Tierkohle stark konzentriert und nun das Filtrat noch heiß mit Wasser versetzt, worauf dann meist noch etwas grünlichgelb gefärbte Nadeln herauskommen. Enthalten diese noch etwas vom roten Nitrosoprodukt, was man leicht unter dem Mikroskop erkennt, so werden die Nadeln nochmals mit kaltem Alkohol extrahiert, von den roten Krystallen abfiltriert und abermals nach starkem Eindampfen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und zuletzt das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. So wurden aus 16 g Dioxynaphtalin 4—5 g hellgelbe, lange, feine Nadeln gewonnen, die sich beim Erhitzen über 200° ebenfalls schwärzen und gegen 220° total zersetzt werden. Obschon die gelbe Verbindung in heißem Wasser beträchtlich löslich ist im Gegensatz zur roten, so war doch auf diesem Wege eine glatte Trennung beider Substanzen nicht zu erreichen.

0,1528 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$:		Gefunden:
N	7,4	7,6 % .

Daß das gelbe Nitrosoprodukt 4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein muß, ergibt sich außer durch seine helle Farbe aus der später zu beschreibenden Überführung in 6-Oxy-1,4-naphtochinon.

Derivate des roten 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalins.

Diacetylprodukt. 1 g rotes Nitrosoprodukt wurde mit 20 ccm Acetanhydrid übergossen und ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann noch rasch 3—4 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis der Nitrosokörper vollkommen gelöst war. Die braungelbe Lösung kühlte man rasch ab und erhielt durch Reiben und Einsetzen in Eiswasser gelbe Prismen, die man absaugte und zur Entfernung des anhaftenden Acetanhydrids mit kaltem Alkohol auswusch. Man darf nicht zulange mit

Acetanhydrid kochen, da sonst starke Rotfärbung und Verharzung eintritt. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol und läßt sich auch aus siedendem Wasser umkrystallisieren, wobei hellgelbe Prismen anschossen, die sich bei ca. 154° zersetzten.

0,1188 g gaben 5,4 ccm N bei 19° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_6$:	Gefunden:
N	5,1	5,3 % .

2-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Der rote Nitrosokörper wird durch Übergießen mit Salzsäure und Zusatz von Zinnchlorür beim Schütteln rasch in einen Brei nahezu farbloser Nadeln übergeführt.[1]) Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Nadeln wurden über Glaswolle abgesaugt und entweder in warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht oder direkt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Man gewinnt so das zinnfreie salzsaure Salz in langen, flachen Prismen, die sich jedoch am Licht etwas grünlich oder rötlich färben. In reinem Wasser leicht löslich, wird das Salz durch konzentrierte Salzsäure leicht wieder abgeschieden. Die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 16,5 % Chlor, während sich für $C_{10}H_{10}NO_2Cl$ an Chlor 16,9 % berechnen.

0,2047 g gaben nämlich 0,1402 g AgCl.

Die freie Base ist sehr unbeständig, so daß sie schwierig genügend rein zur Analyse gebracht werden konnte. Dagegen gibt sie eine schön krystallisierende Triacetylverbindung.

Triacetyl-2-amino-1,6-dioxynaphtalin. 1 g salzsaures 2-Aminodioxynaphtalin wurde zunächst mit 2,5 ccm Acetanhydrid bis zur Lösung gekocht, dann setzte man 1,5 g frisch geschmolzenes Natriumacetat zu und kochte noch eine Stunde lang am Rückflußkühler. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich zunächst eine ölige Masse abschied, die aber durch Schütteln mit Wasser und Reiben erstarrte. Aus Ligroin erhielt man die Substanz in schönen,

[1]) Reduziert man den Nitrosokörper in Eisessig mit Zinkstaub, so erhält man eine vorübergehende intensive Grünfärbung.

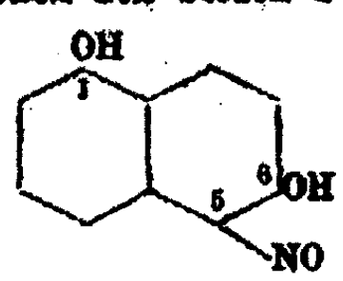
glänzenden Nadeln vom Schmp. 150°. Auch aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Substanz sehr schön in Nadeln oder Sternchen.

0,1311 g gaben 0,3058 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,1199 g gaben 4,9 ccm N bei 19° und 741 mm.

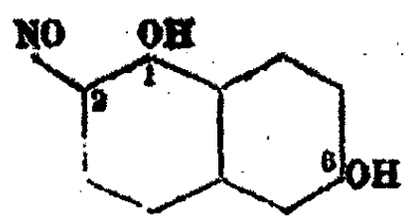
Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_3$:		Gefunden:
C	63,8	63,5 %
H	5,0	5,2 „
N	4,6	4,65 „ .

Dieselbe Triacetylverbindung kann man übrigens auch so erhalten, daß man das 2-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin in Acetanhydrid und etwas Eisessig löst und nun unter Kochen Zinkstaub zufügt, bis Entfärbung eingetreten ist (Verfahren nach C. Liebermann).

Wir haben das rote Nitrosoderivat als 2-Nitroso-1,6-dioxybenzol bezeichnet, hierfür spricht zunächst die tiefe Farbe, die nur die 1,2-Naphtochinonoxime zeigen, während die 1,4-Oxime wenig gefärbt sind. Man hätte nun noch die Wahl zwischen den beiden Formeln



und



Die Substanz kann aber nicht das 5-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin sein. Hiergegen spricht vor allem das Verhalten gegen Ammoniak. Dieses verändert den Nitrosokörper weder in der Kälte noch beim Erhitzen unter Druck bei 100°, während bekanntlich die 1-Nitroso-2-oxynaphtaline durch Ammoniak nach Ilinski leicht in die Nitrosoaminonaphtaline übergeführt werden. Dagegen zeigt das Reduktionsprodukt des roten Nitrokörpers sehr schön die Ammoniakreaktion, die nach C. Liebermann[1]) bekanntlich für 2-Amino-1-naphtol charakteristisch ist (Iminooxynaphtalinreaktion). Übergießt man nämlich die wäßrige Lösung des oben beschriebenen salzsauren Amino-1,6-dioxynaphtalins mit konzentriertem Ammoniak, so färbt sich die Lösung grün, wird durch Schütteln an der Luft

[1]) Ann. Chem. 211, 55.

blau und scheidet dann an der Oberfläche dunkelviolette Häutchen ab, die sich in Alkohol schön violett lösen. Nach diesem Verhalten muß also die Aminogruppe in der 2-Stellung zum Hydroxyl stehen. Dasselbe ist daher für die Nitrosogruppe zu folgern.

4-Nitroso-1,6-dioxynaphtalin. Dieses gelbe Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,6-Dioxynaphtalin (vgl. o.) läßt sich ebenfalls in eine Diacetylverbindung überführen, wenn man z. B. 1 g Substanz zunächst mit 20 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann noch rasch einige Minuten lang zum Sieden bringt, bis vollständiges Lösen eingetreten ist. Die Substanz wird durch Abkühlen mit Eis direkt aus der Acetanhydridlösung in nahezu farblosen Nadeln gewonnen, die mit kaltem Alkohol auf der Saugpumpe ausgewaschen wurden. Dann wurde aus Wasser krystallisiert. Die Nadeln zersetzen sich beim Erhitzen bei ungefähr 156°.

0,1414 g gaben 6,7 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$:		Gefunden:
N	5,1	5,4 % .

4-Amino-1,6-dioxynaphtalin. Die Nitrosoverbindung wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure beim Schütteln rasch reduziert, wobei sich das schwer lösliche Zinnchloriddoppelsalz in farblosen, derben Krystallen abschied. Diese wurden durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Krystalle färben sich leicht etwas rot. Die freie Base ist sehr oxydabel.

6-Oxy-1,4-naphtochinon. Löst man das Zinnchloriddoppelsalz in kaltem Wasser und trägt nun in mit Eis gekühlte, sehr verdünnte überschüssige Eisenchloridlösung ein, so färbt sich die Masse zunächst dunkelgelbbraun und scheidet bald einen rötlichgelben, flockigen Niederschlag ab, der bald krystallin wird. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird abfiltriert und die Mutterlauge noch entäthert. Niederschlag und Ätherrückstand werden getrocknet und in Benzol, dem man etwas absoluten Alkohol oder auch Aceton zusetzt, gelöst, die Lösung längere Zeit mit etwas Tierkohle gekocht, bis eine abfiltrierte Probe goldgelb ist, dann wird die Benzol-Acetonlösung bis zur Abscheidung von rötlichgelben Nadeln

konzentriert. Es ist unbedingt nötig, bei der Darstellung des Chinons aus der Aminoverbindung in kalter Lösung zu arbeiten und in Eisenchloridlösung einzutragen, nicht umgekehrt, da man sonst stark verunreinigtes, dunkel gefärbtes Produkt erhält. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Holzgeist, Aceton, schwer in Benzol, Toluol, Ligroin. Sie krystallisiert meist in rötlichgelben Büscheln oder auch Warzen, aus heißem Wasser in goldgelben Nadeln. Kocht man die Substanz, so tritt ein schwacher Chinongeruch auf, jedoch zersetzt sie sich beim längeren Kochen. Beim Erhitzen schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 170°, erhitzt man höher, so wird etwas gelbes Sublimat ausgestoßen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz bordeauxfarben, in sehr verdünntem Alkali rot, die Lösung wird durch Zutritt von Luft bald braun. Mit starker Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich unter Abscheidung von braungrünen Flocken. In diesen Reaktionen erinnert der Körper an das 5-Oxy-1,4-naphtochinon (Juglon), mit dem er isomer ist.

0,1580 g gaben 0,3974 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3$:		Gefunden:
C	68,9	68,6 %
H	3,4	3,7 „ .

Nach diesen Reaktionen muß die Substanz als **6-Oxy-1,4-naphtochinon** angesprochen werden.

1,4,6-Trioxynaphtalin. Das Oxychinon wird leicht durch salzsäurehaltiges Wasser und Zusatz von Zinnchlorür beim gelinden Erwärmen reduziert, wobei eine anfangs farblose Lösung entsteht, die sich aber leicht gelb bis rot färbt. Man extrahiert die in Wasser leicht lösliche Hydroverbindung mit Äther, trocknet diesen scharf mit gutem Chlorcalcium oder Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Erst nachdem der Äther fast vollständig abdestilliert war, schied sich die Substanz etwas harzig ab, die beim Reiben fest wurde. Aus wenig Äther, dem man trockenen Petroläther zusetzte, schieden sich nahezu farblose Nadelsternchen ab, die aber besonders im feuchten Zustande rasch grau bis rot werden. Die Substanz schmolz bei 138°—140° zu einem rötlichen Öl. Sie ist ein sehr empfindlicher Körper. Versetzt man die wäßrige Lösung

mit verdünntem Eisenchlorid, so wird sie dunkelbraun. Äther extrahiert dann wieder das Oxychinon vom Schmp. 170°.

0,1058 g gaben 0,2686 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3$:		Gefunden:
C	68,2	68,28 %
H	4,5	4,4 „

Triacetyl-1,4,6-trioxynaphtalin. Die Trioxyverbindung wurde mit Acetanhydrid gekocht, das Reaktionsprodukt scied sich mit Wasser ölig ab, wurde aber durch Eiskühlung und Reiben krystallinisch und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadelsternchen vom Schmp. 94° bis 95°. Bequemer stellt man diese Acylverbindung direkt aus dem 6-Oxy-1,4-naphtochinon dar, indem man dieses in 20 Teilen Acetanhydrid und etwas Essigsäure löst und mit Zinkstaub reduziert, bis die Lösung farblos geworden ist, dann in Wasser gießt und das Produkt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Durch verdünnte Natronlauge wird sie schon in der Kälte nach und nach verseift.

0,1809 g gaben 0,3088 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	63,5	63,8 %
H	4,6	4,8 „

Azofarbstoffe des 1,6-Dioxynaphtalins.

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 1,6-Dioxynaphtalin läßt die Theorie drei Monoazo-, drei Bisazo- und einen Trisazokörper voraussehen. Von diesen wurden bisher ein Monoazo-, ferner ein Bisazo- und endlich ein Trisazokörper rein gewonnen. Kuppelt man in stark alkalischer Lösung, so tritt Neigung ein zur Bildung von Bis- und Trisazofarbstoff, selbst wenn man mit nur 1 Mol. Diazoniumsalz arbeitet. Man erhält dann Gemische, die sich schwer trennen lassen. Kuppelt man in saurer Lösung, so wird unter Umständen ein ganz einheitlicher Monoazofarbstoff gewonnen, kuppelt man in Pyridinlösung ohne Zusatz von Alkali mit 2 Mol. Diazoniumsalz, so erhält man hauptsächlich einen Bisazofarbstoff, der sich gut reinigen läßt; kuppelt man endlich in stark alkalischer Lösung,

sei es in überschüssiger Kalilauge oder in Pyridinlösung mit Zusatz von Alkali, so erhält man mit 3 Mol. Diazoniumsalz den Trisazokörper in guter Ausbeute.

4-Benzolazo-1,6-dioxynaphtalin. Diesen Azofarbstoff erhält man am besten durch Kuppelung in saurer Lösung. 9,3 g Anilin wurden in Diazoniumsalzlösung verwandelt und diese Lösung in 16 g 1,6-Dioxynaphtalin, gelöst in 600 ccm Alkohol (80%) und 50 g 10prozent. Salzsäure, in üblicher Weise kalt einlaufen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wird bald dunkelrot und scheidet einen metallglänzenden, äußerst voluminösen Niederschlag ab, so daß nach Beendigung der Reaktion die ganze Masse sulzartig erstarrt. Abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen erhält man eine gelbgrün metallisch glänzende Masse — offenbar ein salzsaures Salz —, die durch Waschen mit Wasser den Glanz und die Salzsäure verliert und so in roten wolligen, stark verfilzten Nadeln gewonnen wird, die bläulichen Oberflächenschimmer zeigen. Die Substanz wurde nochmals aus 80prozent. Alkohol, in dem sie sich braunrot löst, umkrystallisiert. In Alkalien löst sich der Azofarbstoff fuchsinfarben, in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett. Der Körper färbt orangerot. Die Ausbeute ist sehr gut, da auch durch Verarbeitung der Mutterlauge nur Spuren eines zweiten Azofarbstoffs gefunden wurden, die sich in Alkalien stumpf violett lösten.

0,1826 g gaben 17,5 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N	10,8	10,8 %.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 230°, ihre alkoholische braunrote Lösung wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure blauviolett und scheidet nach einigem Stehen schöne cantharidenglänzende, feine wollige Nadeln ab, die ein salzsaures Salz sind. Die abgesaugten Krystalle hielten sich im Exsiccator über Ätzkali einige Tage unzersetzt, verlieren aber die Salzsäure durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther.

Daß die Benzolazogruppe in die 4-Stellung des 1,6-Dioxynaphtalins eingetreten ist, ergibt sich aus der Reduktion des Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei durch

Erwärmen rasche Entfärbung eintritt und sich neben salzsaurem Anilin dasselbe 4-Amino-1,6-dioxynaphtalin als Zinnchloriddoppelsalz abscheidet, das wie früher beschrieben auch durch Reduktion des gelben Nitroso-1,6-dioxynaphtalins entsteht. Das Salz wird leicht rein erhalten durch Umkrystallisieren aus 20 prozent. Salzsäure. Durch Eisenchlorid wird es in 6-Oxy-1,4-naphtochinon genau so verwandelt, wie früher beschrieben. Da der Monoazofarbstoff nach der angegebenen Methode leicht und glatt sich bildet, so hat man hier ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des 6-Oxy-1,4-naphtochinons. Es ist beachtenswert, daß, während salpetrige Säure hauptsächlich die 2-Stellung im 1,6-Dioxynaphtalin bevorzugt, und nur im untergeordneten Maße in die 4-Stellung eingreift, umgekehrt der Benzolazorest fast ausschließlich die 4-Stellung begünstigt, wenn man in saurer Lösung kuppelt.

Bisazobenzol-1,6-dioxynaphtalin. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in verdünntem Pyridin kalt gelöst und dazu 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid unter Rühren einlaufen gelassen. Die Lösung wird zunächst hellrot (Bildung des Monoazofarbstoffs), dann dunkelrot und scheidet von selber oder durch Zusatz von Eisstückchen dunkelrote, metallglänzende Flocken ab, die abgesaugt zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wurden. Der Rückstand läßt sich durch Umkrystallisieren aus Pyridin in schönen, grünmetallischglänzenden Nadelbüscheln oder Wärzchen erhalten.

0,182 g gaben 25,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,2	15,4 % .

Der Bisazofarbstoff ist charakterisiert durch schwerere Löslichkeit in Alkohol als der Monoazokörper; während die hellbräunlichrote Lösung des letzteren durch Salzsäure violett wird, färbt sich die tiefbraunrote Lösung des Bisazokörpers dabei schön grün. In kalten verdünnten Alkalien löst sich letzterer ziemlich schwer, besser beim Erwärmen, und zwar mit stumpfviolettroter Farbe. In Ammoniak und Sodalösung ist der Farbstoff — im Gegensatz zum Monoazofarbstoff — sowohl in der Kälte wie in der Hitze nur sehr wenig löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzigblau.

Derselbe Bisazokörper entsteht auch aus dem beschriebenen Monoazofarbstoff, wenn man diesen in Pyridinlösung mit 1 Mol. Diazoniumchlorid weiter kuppelt.

Trisazobenzol-1,6-dioxybenzol. Dieser Körper entsteht wie bemerkt, wenn man mit Diazoniumsalz in stark alkalischer Lösung kuppelt, selbst wenn man weniger als 3 Mol. Diazoniumsalz anwendet. Glatt bildet er sich nach folgendem Verfahren. 1,6-Dioxynaphtalin wurde in Pyridin gelöst, hierzu überschüssige verdünnte Natronlauge gesetzt, gut gekühlt und nun 3 Mol. Benzoldiazoniumsalz zugefügt. Die Lösung wird dunkelviolett und scheidet schon etwas Trisazofarbstoff ab; die Hauptmenge fällt aber erst durch Ansäuern. Die abgeschiedene fast schwarze Masse wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht wobei Beimengungen anderer Azofarbstoffe in Lösung gehen. Der Rückstand wurde mit Essigäther ausgekocht, der den Trisazofarbstoff mit tiefrotbrauner Farbe aufnahm und ihn in schönen, metallglänzenden Nadeln oder Prismen wieder abschied.

0,1061 g gaben 17,8 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_6O_2$:		Gefunden:
N	17,8	17,9 %.

Der Trisazofarbstoff löst sich nicht in Ammoniak und Soda, schwer in kalten verdünnten Alkalien mit dichroitischer Farbe — im durchfallenden Licht violett, im auffallenden grünlichblau —, ebenso ist die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dichroitisch (blau und rot). Dieser Dichroismus ist charakteristisch für den Trisazokörper. Übergießt man den Körper mit heißem Alkohol und setzt konzentrierte Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung schwach grünlichbraun.

II. Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins.

Unter Mitbearbeitung von Constanze Bauer.

Über das 1,5-Dioxynaphtalin ist bisher schon ziemlich viel gearbeitet worden, weil dieser Körper bequem zugänglich ist.[1] Dabei hatte sich ergeben, daß trotz der gleichartigen Bindung der Hydroxylgruppen bei vielen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure, bei der Kuppelung zu Azofarbstoffen, mit Vorliebe die Substituenten nur einmal in das Molekül eintreten. Um diese Verhältnisse näher zu klären, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Was zunächst die Reindarstellung des 1,5-Dioxynaphtalins anbetrifft, so haben wir dabei ein anderes Verfahren eingeschlagen, als bisher in der Literatur angegeben. Wir suspendierten 40 g des rohen, ziemlich stark verunreinigten technischen Produktes in $1^1/_2$ Liter Wasser, fügten 50 ccm Alkohol hinzu und leiteten einen kräftigen Wasserdampfstrom ein. Wenn die braune Flüssigkeit längere Zeit im Kochen war, setzten wir schweflige Säure zu und kochten noch ein paar Minuten weiter. Darauf wurde rasch durch ein Faltenfilter gegossen, worauf durch Abkühlen die Substanz in schönen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 258° in einer Ausbeute von 20—22 g rein erhalten wurde. Die Substanz ist gegen Alkali an der Luft sehr empfindlich und färbt sich auch durch kohlensaure Alkalien rasch intensiv rot. Zur Kontrolle der Reinheit stellten wir die Diacetylverbindung her, die wir aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 159° erhielten (wie in der Literatur).

1,5-Dichloracetyldioxynaphtalin. Löst man das 1,5-Dioxynaphtalin in eiskalter, verdünnter Natronlauge und gibt unter kräftigem Schütteln überschüssiges Chloracetylchlorid

[1] Cleve, Bull. soc. chim. 24, 513; 26, 540; Armstrong, Ber. 20, 938; Erdmann, Ann. Chem. 247, 356; D.R.P. 41934; DRP. A. 4029; Bucherer u. Uhlmann, Chem. Centr. 1909, II, S. 1748; Bernthsen u. Semper, Ber. 20, 938; Willstätter, Ber. 47, 2796; Bentley, Robinson u. Weizmann, Chem. Centr. 1907, I, 1120; H. Kauffmann u. Beisswanger, Ber. 36, 569 (1903); D.R.P. 68809.

zu, so scheidet sich eine bräunlichgefärbte Verbindung, die aus Ligroin (Tierkohle) lange weiße Nadeln ergab, die mit Petroläther gewaschen wurden.

0,1598 g gaben 0,1478 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$:		Gefunden:
Cl	22,66	22,60 %

Dibenzoyl-1,5-Dioxynaphtalin. Diese Substanz wurde in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid in üblicher Weise gewonnen. Man erhält mit Wasser dann ein rötlichgelbes, dickes Öl, das von der Brühe getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Setzte man Alkohol zu, so erstarrte die Masse zu gelblichen Nadeln. Aus Pyridin umkrystallisiert, gewann man die Nadeln farblos vom Schmp. 235°. Die Substanz ist unlöslich in kalter Natronlauge, schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leichter in Toluol, Eisessig und Pyridin.

0,1430 g gaben 0,4094 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	78,26	78,08 %
H	4,34	4,52 „ .

1,5-Dimethoxynaphtalin. Dieses ist schon in der Literatur[1]) beschrieben. Der Schmelzpunkt wird sehr verschieden angegeben von 174°—175° bis 183°—184°. Wir fanden ihn nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 181°—182°. Die Reinheit wurde durch Analyse kontrolliert. In konz. H_2SO_4 gelb löslich.

0,1814 g gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,5 %
H	6,4	6,49 „ .

1,5-Diäthoxynaphtalin. Man löst 1,5-Dioxynaphtalin in 2 Mol. verdünnter Kalilauge, rührt und läßt langsam Diäthylsulfat zutropfen, erhitzt später gelinde bis saure Reaktion eingetreten ist, gibt dann nochmals etwas Kalilauge und Diäthylsulfat unter Erwärmen zu. Der abgeschiedene rohe Diäthyläther wird zur Entfernung von etwas Monomethyläther mit verdünnter Natronlauge warm ausgezogen und aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von etwas Tierkohle um-

[1]) Ber. 36, 569 und Chem. Centr. 1907, I. S. 1120.

krystallisiert. Die dabei erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 130°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Toluol, Ligroin, Äther, Pyridin und starkem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

0,1206 g gaben 0,3480 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,57 %
H	7,40	7,68 „ .

Durch Einwirkung von Brom auf das 1,5-Dimethoxynaphtalin in Eisessiglösung werden verschiedene Bromsubstitutionsprodukte erhalten, deren Trennung nicht leicht ist. Ein einheitliches Monobromderivat gewannen wir in folgender Weise:

0,9 g Substanz wurden zunächst in heißem Benzol gelöst, dann, auf Zimmerwärme abgekühlt, mit 0,8 g Brom, das mit etwas Benzol verdünnt war, langsam versetzt. Die Benzollösung färbt sich bald rot unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Man ließ etwa $^1/_2$ Stunde lang stehen, destillierte dann das Benzol bis auf einen kleinen Rest ab und versetzte mit Petroläther, wobei die Bromverbindung als gelbliche krystalline Masse gefällt wurde. Man krystallisierte aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle um und erhielt glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 115°, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Ligroin und Pyridin lösen, schwer in kaltem Petroläther.

0,1304 g gaben 0,0915 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2Br$:		Gefunden:
Br	29,9	29,86 %.

5-Methoxy-1-naphtol (Monomethyläther des 1,5-Dioxynaphtalins). Dieser Äther entsteht bekanntlich[1]) neben dem Dimethyläther beim Behandeln des 1,5-Dioxynaphtalins in alkalischer Lösung mit Methylsulfat. Selbst wenn das 1,5-Dioxynaphtalin in 2 Mol. KOH gelöst der Einwirkung von Methylsulfat zuerst in der Kälte dann in Wärme bei 50°—60° ausgesetzt wird, erhält man etwa $^1/_3$ an Monomethyläther. Nimmt man nur 1 Mol. KOH, so bleibt viel Dioxynaphtalin

[1]) Chem. Centr. 1907, I, S. 1120.

unangegriffen, weil sich auch dann Dimethyläther in nicht unbeträchtlicher Menge bildet. Wir arbeiteten daher mit $1^1/_2$ Mol. KOH. Die warme Suspension von 1,5-Dioxynaphtalin wurde unter Schütteln rasch mit $1^1/_2$ Mol. KOH versetzt bis alles gelöst war, dann sofort abgekühlt und am Rührer mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und nach $^1/_4$stündigem Rühren auf 50°—60° erhitzt. Die ausgeschiedene graue Masse wurde noch warm mit stark verdünnter Natronlauge mehrere Male ausgezogen. Die alkalische bräunlich gefärbte Brühe ließ man in kalte verdünnte Salzsäure einlaufen und krystallisierte den abgeschiedenen grau gefärbten Niederschlag aus Ligroin oder verdünnter Essigsäure oder auch aus Wasser. Die abgeschiedenen langen, farblosen Nadeln zeigten den Schmp. 140°. Der Monomethyläther ist bedeutend weniger empfindlich als das Dioxynaphtalin, während sich dieses beim Erwärmen mit Sodalösung rasch intensiv rot färbt, nimmt der Monomethyläther dabei nur eine schwache Färbung an.

5-Methoxy-1-acetylnaphtol. Dieses wurde durch Erhitzen des Monomethyläthers mit überschüssigem Acetanhydrid, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 68° erhalten. Die Substanz ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, sehr schwer in Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge.

0,1197 g gaben 0,3165 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,2	72,1 %
H	5,5	5,5 „

5-Methoxy-1-chloracetylnaphtol. Man ließ zur eisgekühlten Lösung des Methoxynaphtols in Natronlauge vorsichtig Chloracetylchlorid einlaufen. Die abgeschiedenen bräunlichen Flocken wurden aus sehr verdünntem Alkohol (Tierkohle) in farblosen Nadeln vom Schmp. 85° erhalten, die sich leicht in Eisessig, Benzol, Toluol lösten, schwer in Ligroin und noch schwerer in Petroläther.

0,1188 g gaben 0,0652 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	14,15	14,17 %.

5-Methoxy-1-benzoylnaphtol. Dieses erhielt man durch Eintropfen von Benzoylchlorid in die Pyridinlösung des Monomethyläthers, wobei sich die Masse rötlich färbt. Mit Wasser fiel ein gelbes Öl, das beim Reiben auf Zusatz von etwas Alkohol fest erhalten wurde. Aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Pyridin gewann man lange, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 102°, die sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol und Toluol lösten, sehr schwer in Wasser.

0,1274 g gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	77,7	77,8 %
H	5,0	5,2 „ .

5-Methoxy-2-nitroso-1-naphtol (5-Methoxy-1,2-naphtochinonoxim). 1 Mol. Monomethyläther wurde in 80prozent. Essigsäure gelöst und gut gekühlt mit 1 Mol. Natriumnitrit in wenig Wasser langsam versetzt unter kräftigem Schütteln. Man gibt ab und zu kleine Stückchen Eis hinzu und läßt ½ Stunde lang stehen, wobei die braun gewordene Lösung den größten Teil des gebildeten Nitrosokörpers in braungelben Flocken abscheidet — der Rest fällt auf Zusatz von Wasser aus. Die mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde in verdünnter Sodalösung aufgenommen, von einer Verunreinigung abfiltriert und das braungelbe Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die hierbei abgeschiedenen dunkelgelben Flocken extrahierte man mit Äther, trocknete den Auszug mit Na_2SO_4 und destillierte den Äther bis auf einen kleinen Rest ab. Dann schied sich auf Zusatz von etwas Petroläther und Abkühlen durch Eis die Nitrosoverbindung in schönen dunkelgelben Nadeln ab, die beim Erhitzen bei ca. 165° unter Zersetzung schmolzen. Die alkalische Lösung der Substanz ist braungelb, die in Alkohol, Pyridin, Äther, Eisessig gelb. In Ligroin ist der Körper schwer löslich.

0,1029 g gaben 0,2456 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,1068 g gaben 6,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$:		Gefunden:
C	65,0	65,1 %
H	4,4	4,7 „
N	6,9	7,0 „ .

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol entstehen bekanntlich zwei Nitrosonaphtole, in unserem Falle war die Suche nach einem Isomeren vergeblich.

5-Methoxy-2-amino-1-naphtol. Man löste 1 g des Nitrosokörpers in 40 g. thiophenfreiem, scharf getrocknetem Benzol, erhitzte zum Sieden und fügte nun tropfenweise reines Phenylhydrazin zu. Es beginnt alsbald lebhafte Gasentwicklung; wenn diese nachläßt, wird noch einige Zeit weiter erhitzt, bis die braune Farbe der Lösung rötlich geworden ist. Nun kühlt man rasch im Schälchen auf Eis ab, worauf sich ca. 0,8 g fast farblose Blättchen abscheiden, die rasch abgesaugt und mit trockenem Petroläther gewaschen wurden. Aus reinem trockenen Benzol umkrystallisiert, gewann man farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 158° unter Zersetzung. Die Substanz ist im feuchten Zustande sehr empfindlich und färbt sich dann grün. Mit verdünntem Eisenchlorid färbt sich die Lösung in Salzsäure intensiv rot und scheidet bei Zugabe von mehr Eisenchlorid rotbraune Flocken ab. Beim Schütteln der Base in Ammoniak an der Luft tritt Grünfärbung ein.

0,1186 g gaben 7,6 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	7,40	7,32 %

5-Methoxy-1,2-naphtalindioxim. 4 g 5-Methoxy-2-nitroso-1-naphtol wurden mit 10 g Wasser übergossen, 4 g salzsaures Hydroxylamin zugesetzt und nun mit etwa 100 ccm Methylalkohol, dem man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt hatte, gemischt und etwa 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs braungelbe Lösung wird nach und nach dunkelrot. Beim Erkalten schieden sich ca. 4,1 g, zum Teil aus langen, braunroten Nadeln bestehend, eines Gemisches zweier Substanzen aus, die durch verdünnte Natronlauge getrennt wurden, wobei das Dioxim mit citronengelber Farbe in Lösung geht, während der alkaliunlösliche Körper dessen Anhydrid darstellt. Das aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällte Dioxim (2,2 g) wurde aus wenig heißer Essigsäure in schönen goldgelben, zu Sternchen oder Warzen vereinigten Nadeln erhalten, die sich bei 195° zersetzten. Die

Verbindung ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich dunkelviolett bis blauschwarz, beim Verdünnen mit Wasser zunächst rot werdend, bei stärkerem Verdünnen fällt die Substanz in gelben Flocken wieder aus.

0,1182 g gaben 0,2507 g CO_2 und 0,0475 g H_2O.
0,1088 g gaben 12,8 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	60,5	60,4 %
H	4,6	4,7 „
N	12,8	12,9 „ .

Beim spontanen Erhitzen, z. B. auf Platinblech, verpufft der Körper.

Wie oben bemerkt entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auch das in verdünnten Alkalien unlösliche Anhydrid, **5-Methoxy-1,2-naphtalindioximanhydrid** (5-Methoxy-1,2-naphtofurazan). Das Rohprodukt wurde in wenig heißem Eisessig gelöst, mit Tierkohle behandelt und dann der heißen filtrierten Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis eine Trübung entstand. Es krystallisierten dann beim Abkühlen lange feine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die bei 159° schmolzen. Die Nadeln lösen sich leicht in Eisessig, Alkohol, Toluol, schwer in Ligroin, Petroläther und kaltem Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie gelbrot aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser das Anhydrid wieder in weißen Nädelchen abscheidend.

0,1260 g gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.
0,1107 g gaben 14,0 ccm N bei 28° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	66,0	65,8 %
H	4,0	4,2 „
N	14,0	14,1 „ .

Durch die Bildung dieses Anhydrids ist bewiesen, daß im Dioxim die Oximreste die 1,2-Stellung einnehmen, so daß daher auch das 5-Methoxynitrosonaphtol die angenommene Konstitution haben muß, wofür auch die intensive Färbung der Nitrosoverbindung spricht.

1,5-Monomethyldioxynaphtalin als Azokomponente. Beim Kuppeln des Monomethyläthers in alkalischer Lösung werden sowohl Mono- wie auch Bisazofarbstoffe gebildet.

1,7 g wurde in 20 ccm 20 prozent. Natronlauge gelöst und 250 ccm Eiswasser zugesetzt, dann ließ man die Diazoniumchloridlösung aus 0,9 g Anilin langsam unter Rühren einlaufen. Dabei scheidet sich nur eine geringe Menge des in Alkali unlöslichen Bisazofarbstoffs vom Schmp. 204° ab, den man abfiltrierte. Das erste Filtrat wurde mit Essigsäure heiß gefällt und aus verdünntem Alkohol in roten Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer gewonnen. Der Farbstoff schmilzt bei 155° unter Zersetzung, löst sich in stark verdünnter Natronlauge lachsfarben, in konzentrierter Schwefelsäure stahlblau, in Alkohol gelbrot.

0,1115 g gaben 9,8 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
N	10,07	10,11 %.

Durch Kochen des Farbstoffs mit 5—6 Teilen Acetanhydrid gewinnt man die Acetylverbindung, die aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Warzen krystallisiert, die bei 123° schmelzen.

0,1187 g gaben 0,2979 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O_3$:		Gefunden:
C	71,25	71,45 %
H	5,0	5,2 „ .

Der Azofarbstoff ist demnach als 5-Methoxy-4-benzolazo-1-naphtol zu bezeichnen.

Bisazofarbstoff (5-Methoxy-2, 4-bisbenzolazo-1-naphtol). Durch den Eintritt eines zweiten Diazoniumradikals in das Molekül des Monoazofarbstoffs wird ein alkaliunlöslicher Bisazofarbstoff erzeugt, der demnach in der Hydrazonform vorliegt. Daraus folgt, daß die zweite Benzolazogruppe in die 2-Stellung des Moleküls eintritt. In die dauernd stark alkalische gehaltene Lösung von 1 Mol. 5-Methoxy-1-naphtol läßt man unter guter Kühlung und Rühren 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid einlaufen. Es scheiden sich dunkelrote Flocken ab, die man absaugt und einige Male mit lauwarmer verdünnter Natronlauge auszieht, um noch kleine Mengen des Monoazofarbstoffs zu entfernen; dann wird mit Wasser ausgewaschen und der Bisazofarbstoff aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert, wobei schöne bronzefarbene, lange Nadeln vom Schmp. 204° (unter

Zersetzung) erhalten wurden. Die Substanz ist in Alkohol mit tiefroter Farbe löslich; von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit hellgrüner Farbe aufgenommen.

0.1110 g gaben 14,3 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
N	14,6	14,7 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalin.

Nitrosodioxynaphtaline sind bereits in der Patentliteratur angegeben, aber nicht genauer beschrieben. Hier kam es darauf an festzustellen, ob das 1,5-Dioxynaphtalin nur ein Mononitrosoprodukt oder auch ein Bisnitrosoderivat gebe. Wir haben daher unter verschiedenen Bedingungen 1 und 2 Mol. salpetriger Säure einwirken lassen, dabei immer nur einen Mononitrosokörper erhalten. Dieser dürfte, da er stark gefärbt ist und weil bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-Dioxynaphtalinmonomethyläther die Nitrosogruppe in die 2-Stellung tritt, 2-Nitroso-1,5-dioxynaphtalin sein. Zur Darstellung verfahren wir so, daß wir das Dioxynaphtalin (1 Mol.) entweder in 70 prozent. Essigsäure gut gekühlt mit 1 oder 2 Mol. Natriumnitrit versetzen, oder in verdünnter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure arbeiteten. In allen Fällen schied sich von selbst oder durch Zusatz von Eisstücken ein bräunlichroter Niederschlag ab, der aus sehr verdünntem Alkohol schöne rotbraune Nadeln ergab, die sich bei ca. 190° zersetzten. In verdünnter Natronlauge oder auch in kohlensaurem Alkali löst sich die Substanz mit purpurroter Farbe, in Alkohol braunrot und in konzentrierter Schwefelsäure violett. Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig, Pyridin, etwas weniger leicht in Äther und heißem Wasser, schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1254 g gaben 0,2919 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
0,1204 g gaben 8,0 ccm N bei 24° und 733 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N$:		Gefunden:
C	63,50	63,49 %
H	3,70	3,79 „
N	7,40	7,87 „

1,5-Dioxynaphtalin als Azokomponente. Das 1,5-Dioxynaphtalin bildet, mit Diazoniumsalzen gekuppelt, mit Vorliebe Monoazofarbstoffe, wie dies auch die bisherigen Erfahrungen ergeben haben.[1]) Wir kuppelten in üblicher Weise sowohl in alkalischer Lösung mit oder ohne Zusatz von Pyridin, wie auch in verdünnter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumacetat. Immer wurde der Hauptsache nach ein und derselbe Monoazofarbstoff gebildet, während sich selbst bei Anwendung von 2 Mol. Diazoniumsalz nur wenig eines Polyazofarbstoffs bildete. So entstand mit Benzoldiazoniumchlorid 4-Benzolazo-1,5-dioxynaphtalin, das sich in Alkalien mit purpurroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure blaugrün, beim Verdünnen mit Wasser zunächst flaschengrün färbte, dann violett und rot werdend. Der Farbstoff wurde durch Lösen in verdünntem Alkali und Abfiltrieren einer kleinen Menge eines unlöslichen Körpers (Polyazofarbstoff) und Wiederausfällen mit Essigsäure in roten Flocken abgeschieden, die, in heißem Eisessig gelöst, auf Zusatz von etwas Wasser kleine rote Nadeln vom Schmp. 210° (unter Zersetzung) ergaben. Der Farbstoff löst sich leicht in Pyridin und in Eisessig, schwerer in Alkohol mit blutroter Farbe, die durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zunächst violett und dann bei weiterem Zusatz blaugrün wird.

0,1154 g gaben 10,9 ccm N bei 17° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N	10,6	10,65 %.

4-p-Nitrobenzolazo-1,5-dioxynaphtalin. 1,6 g Dioxynaphtalin wurden in 60 ccm 20prozent. Natronlauge gelöst und mit 40 ccm Pyridin und 200 ccm Wasser versetzt. Man ließ nun die aus 1,38 g p-Nitranilin bereitete Diazoniumlösung langsam unter Rühren einlaufen, indem durch Eis gut gekühlt wurde. Die Masse färbt sich alsbald blau; nach $^1/_2$ stündigem Rühren wurde die alkalische Flüssigkeit von einer geringen Menge eines unlöslichen, grünlich gefärbten Körpers abfiltriert und mit Essigsäure der dunkelrote Farbstoff gefällt. Dieser löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser braunrot wird. Der Azokörper wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Pyridin in

[1]) Vgl. Willstätter u. Wheeler, Ber. 47, 2799 (1914).

roten, grün glänzenden, derben Krystallen erhalten, die bei ca. 250° schmelzen und sich zersetzen.

0,1280 g gaben 15,6 ccm N bei 18° und 720 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_4$:		Gefunden:
N	13,6	13,6 % .

Nach den Erfahrungen beim Kuppeln des 5-Methoxy-1-naphtols war zu erwarten, daß auch das 1,5-Dioxynaphtalin unter gewissen Bedingungen Polyazofarbstoffe geben werde. Theoretisch wären hier zwei Bisazo-, ein Trisazo-, und sogar ein Tetrakisazokörper denkbar. Tatsächlich erhielten wir jedoch nur einen Bisazofarbstoff, obschon wir in stark alkalischer Lösung mit 3 und 4 Mol. Benzoldiazoniumchlorid kuppelten. 1,6 g Dioxynaphtalin wurde in 6 Mol. NaOH gelöst und durch Hineinwerfen von Eisstücken gut gekühlt. Wir ließen nun unter lebhaftem Rühren zunächst 2, dann nochmals 2 Mol. der Diazoniumlösung einlaufen. Es schied sich schon bei der ersten Operation ein *tiefroter, in wäßrigem Alkali unlöslicher* Körper ab, der abgesaugt und aus Pyridin schöne, cantharidenglänzende Nadeln von einem sehr hohen Schmelzpunkt (über 250°) abschied. Diese Substanz ist ein Bisazofarbstoff.

0,1272 g gaben 17,4 ccm N bei 21° und 736 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4O_2$:		Gefunden:
N	15,2	15,4 % .

Der Farbstoff löst sich schwer in Alkohol rotbraun, sowie auch in Benzol, Ligroin, Methylalkohol, in Pyridin mit tiefroter Farbe ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich malachitgrün, beim Verdünnen mit Wasser wieder rot werdend. Auffällig ist die Unlöslichkeit in wäßrigen Alkalien, jedoch zeigte sich, daß der Farbstoff von alkoholischem Kali leicht mit tiefvioletter Farbe aufgenommen wird. Es war daher möglich, daß diese Unlöslichkeit in wäßrigem Alkali den Eintritt weiterer Azogruppen bei der Kuppelung hinderte. Deshalb wurde der Bisazofarbstoff nochmals in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von viel Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid zusammengeführt. Die Farbe blieb jedoch unverändert tiefviolett und der mit Wasser abgeschiedene Körper war identisch mit dem Bisazofarbstoff. Unter den geschilderten Umständen bildet sich also kein höherer Polyazofarbstoff.

III. Über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins.

Mitbearbeitet von Fr. Hammerschmidt.

Die noch wenig studierte Substanz wurde zuerst von Hans Bünzli und Hermann Decker[1]) aus 2,7-Dioxynaphtalin mit Methylsulfat und Kalilauge neben dem schon früher bekannten Dimethyläther[2]) gewonnen. Wir stellten sie auf demselben Wege dar, krystallisierten aus siedendem Ligroin oder verdünntem Alkohol um und gewannen schöne flache Tafeln von silberglänzender Farbe und dem Schmp. 117° (B. und D. geben 113°—114° an). Da das 2,7-Dioxynaphtalin gegen Alkali sehr empfindlich ist, ist es zur Darstellung des Monomethyläthers zweckmäßig, das Dioxynaphtalin in Wasser suspendiert mit etwas mehr als einem Molekül Methylsulfat zu versetzen und unter lebhaftem Rühren die Kalilauge (1 Mol.) hineinlaufen zu lassen, nicht umgekehrt. Dadurch vermeidet man die sonst starke Färbung des Reaktionsproduktes. Der Prozeß ist dann, besonders wenn man zuletzt auf 30°—40° erwärmt, nach einer halben Stunde beendigt. Man setzt nun noch lauwarm verdünnte Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zu, saugt rasch ab und läßt das Filtrat direkt in verdünnte Salzsäure einlaufen, der man etwas schweflige Säure zugesetzt hat. Das in Natronlauge unlösliche Dimethoxynaphtalin muß noch einige Male mit verdünnter warmer Natronlauge ausgezogen werden, da es hartnäckig den Monomethyläther einschließt.

2-Acetoxy-7-methoxynaphtalin. Diese Acetylverbindung gewinnt man entweder durch Erwärmen des Monomethyläthers mit überschüssigem Acetanhydrid, oder durch Auflösen des Äthers in Pyridin und gelindem Erwärmen mit Acetylchlorid und Fällen mit Wasser. Aus verdünntem Alkohol (Tierkohle) gewinnt man weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 130°, ebenso aus mäßig verdünntem Eisessig.

---

[1]) Ber. 38, 3272 (1905).
[2]) Ber. 14, 2206 (1881); 23, 520.

0,1172 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,2	72,2 %
H	5,6	5,9 „ .

2-Benzoyloxy-7-methoxynaphtalin. Dieses wurde in kalter Pyridinlösung mit Benzoylchlorid gewonnen und mit Wasser gefällt, wobei weiße glänzende Blättchen vom Schmp. 140° erhalten wurden.

0,1260 g gaben 0,3577 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	77,7	77,4 %
H	5,0	5,4 „ .

2-Chloracetoxy-7-methoxynaphtalin. Diese Substanz wurde dargestellt durch Schütteln der kalten alkalischen Lösung des Monomethyläthers mit etwas mehr als 1 Mol. Chloracetylchlorid. Das abgeschiedene Produkt wurde aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmp. 106° rein erhalten.

0,0708 g gaben 0,0396 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{11}ClO_3$:		Gefunden:
Cl	14,1	13,9 % .

1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin (Methoxy-7-naphtochinonoxim-1,2). Man löst 17,4 g Monomethyläther in 100 g Eisessig, kühlt gut ab und setzt langsam eine Lösung von 6,9 g Natriumnitrit in Wasser unter Schütteln hinzu. Durch zugesetzte Eisstückchen hält man die Temperatur niedrig. Die braunrote Lösung beginnt nach einiger Zeit rote, flache Nadeln abzuscheiden, die man absaugt, mit Wasser wäscht und aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei schöne hellrote oder bronzeglänzende Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmp. 129° gewonnen werden. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht mit dunkelroter Farbe in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton mit hellroter Farbe, schwerer in Benzol und in Äther, sehr schwer in Ligroin. In Alkalien löst sie sich leicht mit gelbbrauner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün, beim Verdünnen mit Wasser wieder rot werdend. Die alkalische Lösung scheidet mit Bariumchlorid braungelbe Flocken ab.

0,1482 g gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
0,0746 g gaben 4,7 ccm N bei 19° und 728 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_3N$:		Gefunden:
C	65,0	64,9 %
H	4,4	4,7 „
N	7,0	6,9 „.

Das Nitrosoprodukt gleicht, wie zu erwarten, sehr dem α-Nitroso-β-naphtol, dessen Methoxyäther es ist. Kocht man in verdünnter methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin, bis die rote Lösung nach etwa 20 Stunden gelb geworden ist, so scheiden sich gelbe, krystalline Flocken des Dioxims ab, dessen Hauptmenge, vermischt mit dessen Anhydrid, aber erst nach Zusatz von verdünnter Natriumcarbonatlösung ausfällt. Die Trennung des Dioxims vom Anhydrid geschieht durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge, Abfiltrieren und Fällen mit Essigsäure. Rascher erhält man beide Körper durch Auflösen von 1 Teil Nitrosokörper in 40 Teilen Wasser und 3 Teilen KOH, Zusatz von 1,25 Teilen salzsaurem Hydroxylamin und etwa 3stündigem Stehen des Gemisches. Man filtriert dann vom Anhydrid ab und fällt das Filtrat durch Neutralisation mit verdünnter Essigsäure und Ausäthern. Das 7-Methoxy-1,2-naphtalindioxim krystallisiert aus heißem Wasser oder stark verdünntem Alkohol in feinen gelben Nadeln oder Sternchen vom Schmp. 150°.

0,1391 g gaben 15,9 ccm N bei 25° und 736 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,9	12,7 %.

Das 7-Methoxy-1,2-naphtalindioximanhydrid wird aus Petroläther (Tierkohle) in feinen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 129° gewonnen, es färbt sich am Licht leicht etwas rötlich.

0,1045 g gaben 13,3 ccm N bei 24° und 722 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,0	14,1 %.

Das Anhydrid wird übrigens auch leicht aus dem Dioxim erhalten, wenn man die verdünnte alkalische, rotgelbe Lösung desselben auf dem Wasserbade erhitzt bis sie gelb geworden, worauf sich beim Abkühlen das Anhydrid abscheidet.

1-Amino-2-oxy-7-methoxynaphtalin. Diese Substanz wird leicht durch Reduktion des 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-

naphtalins mit Phenylhydrazin erhalten. Zu diesem Ende löst man den Nitrosokörper in einem Gemisch von gut getrocknetem Ligroin und reinem Benzol unter Erwärmen und setzt nun tropfenweise die berechnete Menge von reinem Phenylhydrazin zu, wobei unter Erwärmen alsbald Stickstoff entweicht. Sobald die rote Farbe der Lösung hellrötlich geworden, kühlt man rasch mit Eis und wäscht die abgeschiedenen, etwas bräunlichen Krystalle unter Absaugen mit Petroläther. Die Krystalle werden durch Lösen in wenig Methylalkohol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther als nahezu weiße Blättchen vom Schmp. 170° abgeschieden. Die Base ist sehr empfindlich gegen Licht, besonders in Lösung von Alkohol, Äther usw. Die alkalische Lösung ist hellgelb, wird aber rasch dunkel, während die Lösung in verdünnter Salzsäure sich bald rot färbt und auf Zusatz von Eisenchlorid einen dunkelroten Niederschlag abscheidet.

0,1702 g gaben 0,4337 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.
0,1595 g gaben 11,8 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	69,8	69,5 %
H	5,8	6,0 „
N	7,4	7,9 „

Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Äthylamin auf 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin.

Bekanntlich hat M. Ilinski[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Nitroso-β-naphtol das α-Nitroso-β-naphtylamin erhalten. Diese Reaktion verläuft auch bei unserem Nitrosokörper in fast genau derselben Weise. Die Reaktion tritt schon beim Stehenlassen mit konzentriertem NH_3 langsam ein, wird aber zweckmäßig durch kurzes Erhitzen unter Druck auf 100° vervollständigt. Wir nahmen auf 1 g Nitrosokörper etwa 20 ccm NH_3. In der Röhre waren nun prachtvolle grüne, schmale Blättchen oder Nadeln abgeschieden. Zur Reinigung wurden diese in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit NH_3 wieder ausgefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei werden gelbbraune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194° erhalten. Die Substanz löst

[1]) Ber. 17, 391 und 19, 343.

sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Alkohol, Holzgeist und Chloroform, etwas schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin, in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit violettroter Farbe. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz unter Abspaltung von Ammoniak in Lösung, aus der Säuren wieder das 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin fällen. Das 1-Nitroso-2-amino-7-methoxynaphtalin gab folgende Zahlen:

0,1067 g gaben 0,2572 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
0,1346 g gaben 16,65 ccm N bei 24° und 737 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
C	65,3	65,7 %
H	4,9	5,0 „
N	13,8	13,9 „ .

Durch Auflösen der Base in wenig alkoholischer Salzsäure und Zusatz von Äther erhält man das in schönen roten Prismen vom Schmp. 234° krystallisierende salzsaure Salz. Dieses ist in Wasser und Alkohol mit roter Farbe leicht löslich.

0,1753 g gaben 0,0701 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O_2Cl$:		Gefunden:
N	14,7	14,2 % .

Pikrat. Dieses Salz entsteht, wenn man die konzentrierten alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure zusammenbringt. Die gelbgrüne Lösung schlägt alsbald in rot um und das Salz krystallisiert in roten derben Krystallen aus; es wurde aus Benzol–Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 207°.

0,1292 g gaben 18,15 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_9$:		Gefunden:
N	16,2	16,0 % .

Bringt man die kalte alkoholische Lösung des 1-Nitroso-2-amino-7-methoxynaphtalins mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so schlägt die grüne Farbe bald in Rötlichbraun um; Wasser fällt daraus gelbe krystalline Flocken, die aus verdünntem Alkohol oder Wasser krystallisiert bei 150° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem früher beschriebenen 7-Methoxy-1,2-naphtalindioxim.

1-Nitroso-2-methylamino-7-methoxynaphtalin. Man erwärmt 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin mit 3 Teilen 33prozent. Methylaminlösung bis Lösung eingetreten ist und läßt nun 10—12 Stunden lang stehen. Die abgeschiedenen schwarzgrünen Blättchen löste man in verdünnter Salzsäure,

filtrierte die rote Lösung und fällte mit verdünntem Ammoniak wieder aus. Es werden so gelbbraune (wahrscheinlich wasserhaltige) Blättchen erhalten, die beim Trocknen auf dem Wasserbad hellgrün werden. Aus verdünntem Alkohol erhielt man schöne grünliche Blättchen vom Schmp. 136°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit grünlichgelber Farbe, schwerer in Äther mit grüner Farbe, sehr schwer in Ligroin und Petroläther; Eisessig löst mit rotbrauner, konzentrierte Schwefelsäure mit schön roter Farbe.

0,1830 g gaben 0,4462 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,1455 g gaben 17,0 ccm N bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
C	66,6	66,5 %
H	5,5	5,6 „
N	12,9	13,3 „ .

Nitrosamin. Man löst die Base in verdünnter Schwefelsäure, kühlt gut mit Eis und setzt Natriumnitritlösung hinzu, läßt längere Zeit stehen, wobei nach und nach die anfangs rote Farbe in Hellgelb übergeht und sich schwach rosa gefärbte Nadeln abscheiden. Durch Auflösen in wenig Alkohol und vorsichtigen Zusatz erhält man nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 158°, die die Liebermannsche Reaktion geben.

0,1189 g gaben 18,4 ccm N bei 18° und 730 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O_3$:		Gefunden:
N	17,2	17,4 %.

Das salzsaure Salz des 1-Nitroso-2-methylamino-2,7-methoxynaphtalins scheidet sich beim Versetzen der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in rotbraunen Nadeln ab, die man mit Äther wusch und aus wenig Alkohol umkrystallisierte. Sie schmelzen bei 144°.

0,1786 g gaben 0,0986 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,9	13,6 %.

Pikrat. Aus heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten scheidet sich dieses Salz in hellroten voluminösen Nadeln ab, die beim längeren Stehen sich in dunkelrote Prismen verwandeln, die bei 164° schmelzen.

0,2051 g gaben 29,8 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_5O_9$:		Gefunden:
N	15,66	15,9 %.

1-Nitroso-2-äthylamino-7-methoxynaphtalin. Dieses wird ebenso gewonnen wie die Methylaminbase. Es bildet dunkelbraune, verfilzte Nadeln, die aus verdünntem Alkohol hellbraune schöne Prismen ergaben, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 60° und 72° lag. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab, daß in dieser braunen Substanz ein Hydrat vorliegt.

0,1195 g gaben 0,2760 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,1134 g gaben 11,6 ccm N bei 19° und 735 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:
C	62,9	63,3 %
H	6,4	6,2 „
N	11,2	11,4 „ .

Um die wasserfreie, grüne Base zu erhalten, wird das frisch gefällte Hydrat mit Äther ausgezogen und die hellgrüne Lösung mit Na_2SO_4 scharf getrocknet. Durch Einengen der ätherischen Lösung gewann man schöne dunkelgrüne, derbe Krystalle vom Schmp. 89°.

0,1569 g gaben 17,2 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,2	12,6 % .

Die Base löst sich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform mit bräunlichgrüner Farbe, in Äther, Benzol, Ligroin gelbgrün, in konzentrierter Schwefelsäure rot.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird gewonnen, indem man die konzentrierte Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und Äther zufügt. Die erhaltenen roten Krystallsternchen schmolzen bei 101°.

0,1548 g gaben 0,0813 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,2	13,0 % .

Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und bildet aus Benzol–Alkohol schöne dunkelrote Nadeln, die bei 270° schmelzen.

0,2015 g gaben 27,4 ccm N bei 19° und 729 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_5O_9$:		Gefunden:
N	15,2	15,3 % .

Sowohl die Methylamin- wie die Äthylaminbase werden durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung unter Abspaltung der Amine in das 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphtalin zurückverwandelt.

Überführung der Methyl- und Äthylaminbase durch Wasserabspaltung in Anhydrobasen.

O. Fischer und E. Hepp[1]) fanden vor längerer Zeit, daß 1-Nitroso-2-äthylaminonaphtalin mit alkoholischer Salzsäure Wasser abspaltet und in Äthenyl-α,β-naphtylendiamin übergeht. Es war zu erwarten, daß dieser Vorgang auch bei den oben beschriebenen Nitrosobasen vor sich gehen werde. Dies hat sich bestätigt. Dabei wurde gefunden, daß sich diese Wasserabspaltung besser als durch alkoholische Salzsäure mittels Eisessig und Chlorzink erreichen läßt.

7-Methoxy-1,2-methenylnaphtylendiamin (7-Methoxy-1,2-naphtimidazol). Man versetzt 1 Teil 1-Nitroso-2-Methylamino-7-methoxynaphtalin in 20 Teilen Eisessig mit 4 g wasserfreiem Chlorzink und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis die anfangs tiefrote Farbe nur schwach rötlichviolett geworden. (Die violette Färbung rührt von Spuren eines nebenbei gebildeten Farbstoffs her.) Man fügt nun konzentrierte Salzsäure zu, kühlt gut ab, worauf sich das Zinkdoppelsalz der Methenylbase noch ziemlich stark gefärbt abscheidet, während noch etwas in der Mutterlauge bleibt, das sich durch Konzentrieren derselben gewinnen läßt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aus dieser Lösung fällt Ammoniak die Base in gelblichen Flocken, die durch öfteres Ausschütteln mit Äther langsam in Lösung gingen. Der ätherische Auszug wurde nun mit Na_2SO_4 gut getrocknet und stark eingeengt, wobei die Base in schwach grau gefärbten Warzen sich abschied. Diese wurden entweder nochmals aus Äther oder auch aus siedendem Wasser umkrystallisiert und schmolzen bei 224°. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Methenylbase löst sich farblos in Säuren, auch in konzentrierter Schwefelsäure leicht auf, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser.

---

[1]) Ber. 20, 2417 (1887).

0,2144 g gaben 0,5699 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.
0,1310 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C	72,7	72,5 %
H	5,0	4,9 „
N	14,1	14,5 „ .

Das salzsaure Salz krystallisiert aus konzentrierter Salzsäure in langen Nadeln vom Schmp. 255°.

0,2195 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1290 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	14,6	15,0 % .

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Trägt man diese Lösung in warmes Goldchlorid ein, so erhält man das goldchlorwasserstoffsaure Salz als schwer löslichen, hellgelben, krystallinen Niederschlag vom Schmp. 211°. Das entsprechend hergestellte Platinsalz bildet ein rotgelbes, krystallines Pulver vom Schmp. 270° unter Zersetzung.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung gewonnen, bildet gelbe glänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 238°.

0,1150 g gaben 17,3 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_5O_8$:		Gefunden:
N	16,4	17,0 % .

7-Oxy-1,2-methenylnaphtylendiamin (7-Oxy-1,2-naphtimidazol). Diese Substanz wird durch Entmethylieren des 7-Methoxy-1,2-naphtimidazols in der Weise gewonnen, daß man letzteres mit etwa 8 Teilen konzentrierter Salzsäure einige Stunden lang unter Druck auf 170°—180° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet eine dunkle, dicke Flüssigkeit, die beim Öffnen Chlormethyl entweichen läßt. Setzt man zu der Masse vorsichtig Wasser, so scheidet sich ein Salz in bräunlichen Krystallbüscheln ab, die sich leicht in Ammoniak lösen, und durch Essigsäure läßt sich daraus die Base abscheiden. Zur Reinigung wurde das salzsaure Salz in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht, wodurch es in farblosen Nadelbüscheln erhalten wurde, die in reinem Wasser leicht löslich sind.

0,1972 g gaben 0,1260 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	15,8	15,9 % .

Die Base wird aus dem salzsauren Salz mit kohlensaurem Natron in Flocken abgeschieden, die mit Äther mehrfach ausgeschüttelt wurden. Die Ätherlösung wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 eingeengt und schied dann farblose Nadelsternchen vom Schmp. 274° ab. Sie löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure und in Eisessig, leicht in Alkalien sowie in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin. Sie gibt auch ein in verdünnter Salpetersäure schwer lösliches Nitrat.

0,0804 g gaben 0,2122 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.
0,0578 g gaben 7,7 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O$:		Gefunden:
C	71,7	71,9 %
H	4,4	4,7 „
N	15.2	15,8 „ .

Bei der Einwirkung von Zinkchlorid in Eisessig auf das 1-Nitroso-2-äthylamino-7-methoxynaphtalin wurde ebenfalls die Anhydrobase mit Leichtigkeit gewonnen.

Monomethyl-2-dioxynaphtalin als Azokomponente. Nach Clausius[1]) tritt bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf 2,7-Dioxynaphtalin der Azorest nur einmal ein unter Bildung von alkaliunlöslichen Hydrazonen. Wir untersuchten nun in dieser Beziehung auch den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins und fanden, daß auch hier der Azorest nur einmal in das Molekül des Äthers eintritt. Es wurde in üblicher Weise gekuppelt, indem wir die Diazoniumchloridlösung in molekularer oder mehrfach molekularer Menge in die schwach alkalische oder stark alkalische Lösung des Monomethyläthers einlaufen ließen. Es entstand immer derselbe Farbstoff, der sich auch bildete, wenn in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat gekuppelt wurde. Aus Benzoldiazoniumchlorid entstand ein hellroter Körper, nämlich 1-Benzolazo-2-oxy-7-methoxynaphtalin, das alkaliunlöslich ist und daher als Hydrazon zu betrachten ist. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schönen roten Nadeln vom Schmp. 121°. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff violettrot Wasser scheidet daraus den Körper in roten Flocken wieder ab.

[1]) Ber. 23, 517 (1890).

0,1888 g gaben 0,3688 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
0,1240 g gaben 11,12 ccm N bei 21° und 734 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
C	72,3	72,5 %
H	5,0	5,3 „
N	10,1	10,05 „

1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-7-methoxynaphtalin. Dieser Farbstoff wurde aus p-Nitrodiazoniumchlorid in derselben Weise gewonnen, wie der vorhergehende. Aus verdünntem Pyridin gewann man ihn in tiefroten Nadeln vom Schmp. 238°, die in Alkali unlöslich sind, während sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auflösen.

0,1250 g gaben 14,25 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_4$:		Gefunden:
N	12,9	13,0 %.

IV. Über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin).

Mitbearbeitet von **Wilh. Kern.**

2,7-Dioxynaphtalin wurde zuerst von Weber[1]) mittels Jodmethyl und Kalilauge in den Dimethyläther übergeführt, wobei der Schmp. 134° angegeben wurde. Später stellten ihn Bünzly und Decker[2]) durch Einwirkung von Methylsulfat auf die alkalische Lösung dar und fanden den Schmp. 139°. Wir stellten ihn ebenso aus gut gereinigtem technischen 2,7-Dioxynaphtalin vom Schmp. 190°[3]) dar, wie diesen auch A. Clausius angibt. Es zeigte sich dabei, daß, wenn man eine vollständige Umwandlung erzielen will, es nicht genügt, das Dioxyprodukt in 2 Mol. KOH zu lösen und dann bis zur sauren Reaktion mit Methylsulfat zu erhitzen; hierbei bildete sich stets auch der Monomethyläther in beträchtlichen Mengen. Wir verfuhren daher so: 32 g 2,7-Dioxynaphtalin wurden in 400 ccm Wasser suspendiert, dann 22 g KOH zugefügt, mit Rührwerk kräftig geführt und nun langsam Methylsulfat ein-

[1]) Ber. 14, 2209 (1881). [2]) Ber. 38, 3272 (1905).
[3]) Ber. 23, 520 (1890).

laufen gelassen, bis zur sauren Reaktion. Nach einiger Zeit Rührens scheidet sich ein grauer Niederschlag ab; wenn sich dieser nicht mehr vermehrte, wurden nochmals 10 g KOH zugesetzt und mit Methylsulfat weiter gerührt. Der graue Niederschlag ergab aus Alkohol (Tierkohle) etwa 30 g silberglänzende Tafeln des reinen 2,7-Dimethoxynaphtalins, dessen Schmelzpunkt wir bei 138° beobachteten. Die Substanz besitzt einen charakteristischen obstartigen Geruch, verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt, ebenso, allerdings schwer, mit Wasserdampf. Die Substanz ist spielend löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform sowie in heißem Alkohol, Eisessig, Pyridin, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper intensiv gelb mit grüner Fluoreszenz.

Bei der Nitrierung des 2,7-Dimethoxynaphtalins entstehen, je nachdem man verfährt, verschiedene Nitrokörper, von denen die Hauptprodukte 1-Nitro-2,7-Dimethoxynaphtalin und 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin am leichtesten rein zu erhalten sind.

1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin. 10 g Dimethyläther wurden mit 200 g Eisessig übergossen, kräftig mit Motor gerührt und langsam mit 16 g Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt. Die Masse färbt sich dunkelbraun unter Erwärmen, wodurch das Ausgangsmaterial sich löst, und scheidet nun nach einiger Zeit gelbe derbe Krystalle ab. Wenn alles abgeschieden, filtriert man ab und gewinnt so etwa 10 g fast reines Mononitroprodukt, das, nochmals aus Eisessig oder Alkohol abgeschieden, schöne gelbe Prismen oder auch Tafeln vom Schmp. 141° bildet. Wasser fällt aus der Mutterlauge gelbe Flocken, aus denen sich noch etwas Mononitrokörper durch Lösen in wenig Eisessig gewinnen läßt, jedoch sind auch andere Körper (Oxykörper) entstanden, da sich ein Teil der gelben Flocken in Alkalien löst. Hierdurch wird die Ausbeute (ca. 80 %) etwas beeinträchtigt. Die Substanz färbt sich am Licht etwas grün, in dunklen Gläsern hält sie sich gelb. In Aceton, Benzol, Chloroform und in Pyridin ist sie leicht, in Alkohol, Benzol, Essessig, Ligroin und Petroläther schwer, in Wasser nur sehr wenig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit anfangs bräunlicher Farbe, die beim Erhitzen

in Grün, dann in Violett übergeht. Beim spontanen Erhitzen verpufft der Körper.

0,160 g gaben 0,3622 g CO_2 und 0,0701 g H_2O.
0,1959 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4N$:		Gefunden:
C	61,8	61,7 %
H	4,8	4,9 „
N	6,2	6,3 „

Daß die Substanz als 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin angesprochen werden muß, ergibt sich aus den folgenden Umwandlungen.

1-Amino-2,7-dimethoxynaphtalin. Das Mononitroprodukt wurde mit 30 Teilen konzentrierter Salzsäure übergossen und mit gutem Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Alkohol. Die anfangs gelbe Lösung wird bald farblos und scheidet nach dem Erkalten schöne farblose Nadeln des salzsauren Salzes der neuen Base ab. Man filtriert über Glaswolle, wäscht mit konzentrierter Salzsäure nach und krystallisiert das Salz aus verdünnter Salzsäure um. Das Salz nimmt beim Trocknen eine rötliche Farbe an. Vollkommen rein wird es erhalten durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Äther, wobei sich flache Nadeln oder Blättchen abscheiden, die in Wasser leicht löslich sind und auf Zusatz von Eisenchlorid eine schönblaue Lösung geben.

0,2315 g gaben 0,1398 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	14,82	14,9 % .

Übergießt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so scheidet sich ein weißer breiförmiger Niederschlag der freien Base ab, die, auf Ton getrocknet, aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, weiße, seidenglänzende Nadeln ergab, die sich am Licht violett färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 82°—83° beobachtet. Die Base ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Pyridin, schwer in Ligroin, wenig in Petroläther und in Wasser.

0,1268 g gaben 0,3281 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,1739 g gaben 10,6 ccm N bei 18° und 742 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
C	70,9	70,6 %
H	6,5	6,5 „
N	6,9	6,98 „ .

Pikrat. 0,5 g der Base und 0,7 g Pikrinsäure wurden in konzentrierter alkoholischer Lösung einige Zeit lang erhitzt. Beim Erkalten erhielt man feine gelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

0,1711 g gaben 0,3206 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,1624 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 734 mm

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_9N_4$:		Gefunden:
C	51,18	51,1 %
H	3,79	3,9 „
N	13,28	13,4 „ .

Acetylverbindung (1-Acetamino-2,7-dimethoxynaphtalin). Man kocht die Base mit 10—15 Teilen Acetanhydrid, bis alles in Lösung gegangen ist. Dabei färbt sich die Lösung dunkel. Dann gießt man in Wasser, wäscht das sich abscheidende bräunliche Öl gut durch und bringt es durch Abkühlen und Reiben zum Erstarren. Die Substanz wurde aus Alkohol (Tierkohle) in weißen Blättchen vom Schmp. 179°—180° gewonnen, die sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb lösen; beim Erhitzen dieser Lösung tritt zunächst Grün-, dann Violettfärbung ein.

0,1866 g gaben 0,3481 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
0,1650 g gaben 8,5 ccm N bei 18° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	68,6	68,5 %
H	6,1	6,1 „
N	5,7	5,8 „ .

1-Benzoylamino-2,7-dimethoxynaphtalin. Diese Substanz wird leicht erhalten durch Versetzen der konzentrierten Lösung der Base in Pyridin mit Benzoylchlorid, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren des zuerst ausfallenden, aber durch Reiben erstarrenden Öls aus Benzol (Tierkohle). Die Verbindung bildet feine kurze Nadeln vom Schmp. 182°, sie löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Benzol und Ligroin; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt beim Erwärmen ähnliche Farbenerscheinungen, wie die Acetylverbindung.

0,1132 g gaben 4,7 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
N	4,6	4,7 %.

Im 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin ist die in 2-Stellung stehende Methoxylgruppe austauschbar gegen die NH_2-Gruppe (auch $NHCH_3$ usw.).

1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin. 1 Teil Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin wurde mit 20 Teilen alkoholischem Ammoniak 3—4 Stunden lang unter Druck auf 190°—200° erhitzt. Hierbei ist es zweckmäßig, die ersten Stunden nicht über 160° zu gehen und erst später höher zu erhitzen. Der rötlichgelb gefärbte Rohrinhalt wurde in einen geräumigen Kolben gefüllt, darauf zunächst der Alkohol verjagt und der dunkle Rückstand mehrere Male mit viel Wasser im Dampfstrom ausgelaugt, bis sich das Wasser nur noch schwach gelb färbte. Aus dem Wasser scheiden sich feine, rötlichgelbe Nadeln ab vom Schmp. 115°—116°, ebenso aus Ligroin. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Äther, schwer in heißem Wasser, sowie in Ligroin. Beim spontanen Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft die Substanz unter schwachem Knall. Aus 1 g des 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalins wurden so 0,7 g der Nitroaminoverbindung gewonnen.

0,1658 g gaben 0,3668 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.
0,1491 g gaben 17,8 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	60,5	60,3 %
H	4,6	4,7 „
N	12,8	13,1 „ .

Das 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Ein schön krystallisierendes, bromwasserstoffsaures Salz erhält man in Form von gelben Blättchen beim Zusammenbringen der Base mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung; es zeigte den Schmp. 159°—160°, wobei etwas Zersetzung eintritt.

Pikrat von 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin. Bringt man gleiche Moleküle der Base und Pikrinsäure in konzentrierter alkoholischer Lösung zusammen und kocht einige Zeit lang, so

gewinnt man schöne rote Nadeln des Pikrats durch langsames Erkalten. Der Körper wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 125°. Er löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin und ist in heißem Wasser auch etwas löslich.

0,1178 g gaben 16 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_{10}$:		Gefunden:
N	15,67	15,6 %

1-Nitro-2-acetamino-7-methoxynaphtalin. Zur Darstellung dieser Acetylverbindung kocht man 1 Teil Base mit 15 Teilen Acetanhydrid einige Zeit lang und gießt die etwas rot gewordene Lösung in Wasser, wobei ein Öl sich abscheidet, das nach gutem Waschen mit Wasser und Reiben erstarrt. Der Körper wurde aus Alkohol (Tierkohle) in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 149°—150° rein erhalten. Das gleiche Produkt wird auch erhalten, wenn man in Pyridinlösung mit Acetylchlorid arbeitet.

0,1928 g gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1201 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 730 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_4$:		Gefunden:
C	60,0	60,2 %
H	4,6	4,5 „
N	10,8	10,95 „

1-Nitro-2-benzoylamino-7-methoxynaphtalin. Dieses wurde nach Lösen von 1 g Base in 10 g Pyridin durch gelindes Erwärmen mit 1,2 g langsam zugetropftem Benzoylchlorid und Fällen mit Wasser gewonnen. Das abgeschiedene Öl wird gut gewaschen und mit etwas Methylalkohol erwärmt, wodurch die rötliche Masse nach und nach breiig wird. Dieser Brei verwandelt sich beim Stehen in ein gelbes Pulver, das man aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisierte. So wurden schöne gelbliche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 203°—204° erhalten.

0,1502 g gaben 0,3681 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
0,1436 g gaben 11,1 ccm N bei 18° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	67,0	66,8 %
H	4,4	4,5 „
N	8,7	8,8 „

1-Nitro-2-benzalamino-7-methoxynaphtalin. 0,5 g 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin wurden mit 0,7 g Benzaldehyd im Ölbade zunächst auf 100°, später noch langsam auf 140° erhitzt, bis nach etwa 2 Stunden die Wasserabspaltung beendet ist. Die erhaltene rote harzige Masse wurde mehrere Male mit Petroläther und Zusatz von etwas wasserfreiem Äther ausgekocht, woraus man rötliche Warzen erhielt, die sich in Alkohol, Benzol, Ligroin leicht lösten, schwerer in Petroläther und den Schmp. 126°—127° zeigten. Kocht man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt durch Spaltung Geruch nach Benzaldehyd auf. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Erwärmen zunächst braun, dann violett.

0,1278 g gaben 10,2 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_3$:		Gefunden:
N	9,15	9,26 %.

Die entsprechende Verbindung aus 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphtalin und Salicylaldehyd läßt sich ebenfalls leicht gewinnen, und zwar durch längeres Kochen gleicher Moleküle der Komponenten in konzentrierter alkoholischer Lösung. Die nach Abdestillieren des Alkohols gewonnene bräunliche Masse wurde aus Ligroin, dem man etwas Petroläther zusetzte, in hellbraunen Nadeln vom Schmp. 202° erhalten.

0,160 g gaben 0,3938 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C	67,1	67,1 %
H	4,3	4,32 „ .

1-Nitro-2-methylamino-7-methoxynaphtalin. Diese Nitrobase wird dargestellt, indem man 3 Teile 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalin mit 10 Teilen einer 33 prozent. alkoholischen Methylaminlösung etwa 4 Stunden lang unter Druck auf 160° bis 165° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in den Röhren in einer dunkelbraunen Lösung dunkelgelbe Krystalle abgeschieden, die man absaugte und mit verdünntem Alkohol kalt auswusch; sie zeigen dann bläulichen Metallglanz. Aus Ligroin umkrystallisiert, wurden kleine, meist warzenförmig vereinigte gelbrote Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 149°—150° beobachtet wurde. In Salzsäure löst sich der

Körper dunkelgelb, wird aber auf Zusatz von viel Wasser wieder abgeschieden, und zwar in feinen, rötlichgelben Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Methylalkohol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser.

0,2103 g gaben 22,2 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_2$:		Gefunden:
N	12,0	12,1 % .

Oxydation des 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphtalins mit verdünnter Salpetersäure.

Der Nitrokörper wird sehr leicht weiter nitriert und geht dabei zunächst in das später zu beschreibende 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin vom Schmp. 286° über. So wurde z. B. 1 g des Nitrokörpers mit 150 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. so lange gekocht, bis die anfangs tiefgelbe Verbindung hellgelb geworden war, dabei geht nur wenig in Lösung. Die abgeschiedene hellgelbe Substanz krystallisierte nun aus Eisessig in feinen gelben Nadeln, die bei 286° schmolzen, während der Mononitrokörper bei 141° bereits schmilzt. Es wurden nun 3 g des Mononitrokörpers mit 100 g Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und 20 g Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles mit gelbroter Farbe in Lösung war, was mehrere Stunden dauert. Beim Abkühlen scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, wovon noch etwas durch Wasser aus der Mutterlauge ausfällt (etwa 0,3—0,4 g). Das hellgelbe Produkt wurde auf dem Filter gut mit Wasser gewaschen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, wobei schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 216° erhalten wurden, die in Alkalien unlöslich sind. Der Analyse nach liegt ein Trinitro-2,7-dimethoxynaphtalin vor, wobei 2 Nitrogruppen die Stellen 1 und 8 wahrscheinlich einnehmen, während die Stellung der dritten Nitrogruppe unbekannt ist.

0,1364 g gaben 0,2229 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.
0,1426 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

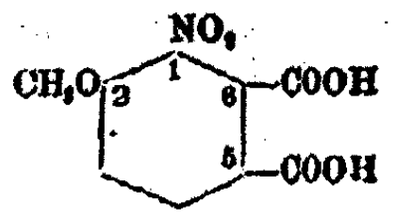
Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_8$:		Gefunden:
C	44,5	44,57 %
H	2,8	3,1 „
N	13,0	13,05 „ .

Die rotgelbe Mutterlauge wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, wobei eine gelbe zähe Masse gewonnen wurde, die man zunächst auf Ton strich und nachdem sie etwas fester geworden, mit kaltem Benzol auswusch. Den Rückstand löste man in siedendem Methylalkohol, setzte etwas Benzol und darauf Petroläther zu, wobei fast farblose Nädelchen vom Schmp. 212° auskrystallisierten. Diese Substanz ist eine starke Säure, löst sich daher in Alkalien leicht mit gelblicher Farbe und wird durch Zusatz von Säuren wieder in Freiheit gesetzt. Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

0,1707 g gaben 0,2784 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.
0,1562 „ „ aben 8,1 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_7NO_7$:		Gefunden:
C	44,8	44,5 %
H	2,9	3,2 „
N	5,8	5,9 „

Die Substanz, deren Ausbeute sehr gering ist (0,4 g), dürfte demnach 1-Nitro-2-methoxy-5,6-phtalsäure von folgender Formel



sein. Beim Erhitzen mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein in Alkalien stark fluorescierender Körper.

Reduktion von 1-Nitro-2-amino-7-methoxnaphtalin zu 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalin.

Der Nitroaminokörper (Schmp. 115°—116°) wurde mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol so lange unter gutem Schütteln erwärmt, bis die rotgelbe Lösung entfärbt war. Bald scheidet sich ein farbloses Salz aus, das man über Glaswolle filtrierte, in wenig warmem Wasser löste und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder zur Abscheidung brachte. Dieses Verfahren wurde wiederholt, falls die Substanz noch etwas Zinn enthielt. Das so gewonnene

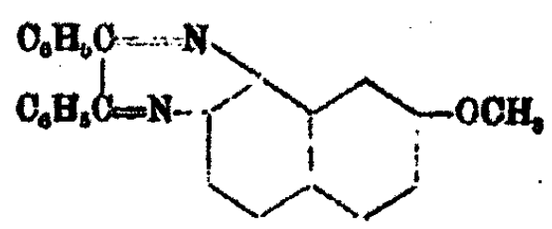
salzsaure Salz bildet feine weiße Nadeln oder Büschel, die nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 234°—235° zeigten — allerdings unter vorhergehendem Sintern der Substanz von etwa 200° an. Die Substanz gibt in wäßriger Lösung mit etwas Eisenchlorid versetzt eine grünblaue Färbung, bei mehr Zusatz des Eisensalzes einen braunen Niederschlag. In eisenfreier konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nahezu farblos in der Kälte, während beim Erwärmen zunächst Blau-, später Violettfärbung eintritt.

0,1420 g gaben 0,1564 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2OCl_2$:		Gefunden:
Cl	27,2	27,25 %.

Das Produkt ist also das 2 Mol. Salzsäure enthaltende Salz der Base, die im freien Zustande, mit Natriumbicarbonat abgeschieden, weiße Nadeln bildet, die sich aber sehr rasch unter Färbung ändern. Der Schmelzpunkt der aus wenig Wasser umkrystallisierten Base war 188°. Die Konstitution der Base als 1,2-Diaminokörper ergab sich leicht aus den Kondensationen mit Benzil bzw. Phenanthrenchinon.

7-Methoxy-1,2-diphenylnaphtochinoxalin. Dieses Produkt, dem die Formel



zukommt, entsteht leicht, wenn man die Lösung von Benzil in 80 prozent. Alkohol mit 1 Mol. derselben Lösung des salzsauren 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalins etwa eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Die Lösung wird dabei intensiv gelb. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der gelben, grünfluorescierenden Lösung gelbe Nadeln ab, die aus Methylalkohol (Tierkohle) umkrystallisiert, nur ganz schwach gelb gefärbt sind und bei 168° schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, leichter in Aceton, Chloroform, Benzol, Pyridin und Eisessig, sehr schwer in Petroläther und in Wasser. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure färben sich die Krystalle rot, ohne sich merklich zu lösen, von kon-

zentrierter Schwefelsäure werden sie stumpfrot aufgenommen. Die Lösungen der Mineralsalze in Alkohol sind gelb.

0,1758 g gaben 0,5840 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.
0,1474 g gaben 10,1 ccm N bei 18° und 734 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C	82,9	82,8 %
H	5,0	5,1 „
N	7,7	7,8 „ .

7-Methoxy-1,2-naphtophenanthrazin. Kocht man die alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle mit Phenanthrenchinon und salzsaurem 1,2-Diamino-7-methoxynaphtalin, so färbt sich die Lösung bald tiefbraun und es scheiden sich teilweise schon in der Hitze bräunliche Nadelsternchen ab. Diese wurden aus Benzol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und so in ganz schwach gefärbten Nädelchen vom Schmp. 271°—272° gewonnen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit rotvioletter Farbe aufgenommen, während sie mit konzentrierter Salzsäure übergossen blutrot wird, ohne sich zu lösen. Die alkoholische grünlichgelbe Lösung wird durch Salzsäure rotgelb.

0,1268 g gaben 0,3882 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,0823 g gaben 5,9 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
C	83,3	83,4 %
H	4,5	4,6 „
N	7,8	8,0 „ .

1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin. Wie früher erwähnt, wird Mononitro-2,7-dimethoxynaphtalin leicht weiter nitriert. Zur Darstellung des Dinitrokörpers verfährt man in folgender Weise:

5 g Dimethoxynaphtalin werden in 250 g Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur nach und nach mit 40 g Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) versetzt, wobei sich die Lösung unter starkem Erwärmen braunrot färbt. Man läßt nun einige Stunden lang stehen, wobei sich ein beträchtlicher Teil des gebildeten Dinitrokörpers krystallinisch abscheidet; diesen trennt man von der Mutterlauge und krystallisiert aus heißem Eisessig um, woraus schöne hellgelbe Prismen oder Nadeln vom

Schmp. 286° gewonnen werden. Aus der Eisessig-Salpetersäuremutterlauge scheidet Wasser rötlichgelbe Flocken ab, die abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen wurden. Dieses letztere Produkt ist ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem man zunächst mit verdünnter Natronlauge die gebildeten Oxykörper abscheidet, um dann durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig noch etwas vom Dinitroprodukt zu erhalten. Aus 5 g 2,7-Dimethoxynaphtalin werden etwa 3 g der reinen Dinitroverbindung gewonnen. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, leicht löslich in Pyridin, nur sehr wenig in Wasser. Am Licht färben sich die hellgelben Krystalle grünlich.

0,1118 g gaben 0,2120 g CO_2 und 0,037 g H_2O.
0,2090 g gaben 18,6 ccm N bei 17° und 726 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_6$:		Gefunden:
C	51,8	51,7 %
H	3,6	3,7 „
N	10,0	10,0 „

Die Substanz verpufft beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur unter Knall und Feuererscheinung. Die Stellung der zweiten Nitrogruppe in der 8-Stellung ist zwar nicht direkt bewiesen, dürfte aber sehr wahrscheinlich sein, da bei β-Naphtolen die α-Stellung bei der Substitution bevorzugt wird und weil außerdem im Dinitrokörper beim Erhitzen unter Druck mit Ammoniak beide Methoxylgruppen durch NH_2 ersetzt werden können.

Salzsaures Diamino-2,7-dimethoxynaphtalin. Die Dinitroverbindung wird wegen ihrer schweren Löslichkeit nur langsam reduziert; erwärmt man sie aber mit konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol längere Zeit mit gutem Zinnchlorür, so wird die grünlichgelbe Lösung hell und trübt sich milchig. Beim Erkalten erhält man ein zinnhaltiges, farbloses Salz in Form von kurzen Prismen, die sich leicht in reinem Wasser lösen und durch konzentrierte Salzsäure wieder abscheiden. Man wiederholt dieses Reinigungsverfahren noch 1—2 mal, bis das ausgeschiedene Salz zinnfrei ist. Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich leicht rötlich und wird durch Zusatz von $FeCl_3$-Lösung schwarzbraun. Auch ein ziemlich schwer lösliches Sulfat gibt die Substanz, sowie ein

in gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat, das entsteht, wenn man die heiße Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit verdünnter heißer Natriumpikratlösung versetzt. Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem ziemlich leicht, färbt sich dabei rot. Das salzsaure Salz enthält 2 Moleküle HCl.

0,1290 g gaben 10,6 ccm N bei 18° und 734 mm.
0,1779 g gaben 0,1760 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	24,99	24,5 %
N	9,06	9,30 „ .

Die freie Base ist sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Ammoniak oder Alkali, wobei sie sich rasch rot färbt. Farblos erhält man sie, wenn man das salzsaure Salz in wäßriger Lösung erwärmt, dann schweflige Säure zusetzt, bis vollkommene Entfärbung eingetreten und nun Pyridin zusetzt, wonach durch Wasser weiße farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 115° abgeschieden werden. In Äther ist sie sehr leicht, schwerer in Petroläther löslich, woraus ebenfalls nur wenig gefärbte Nadeln gewonnen werden können.

1,8-Dinitro-2,7-diaminonaphtalin. 2 g des Dinitrokörpers werden mit 40 ccm alkoholischem Ammoniak etwa 4 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Der dunkelbraune Röhreninhalt schied nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks durch Eindampfen dunkelrote Krystalle ab, die man mit Alkohol auswusch. Sie sind in konzentrierter Salzsäure sowie in Eisessig leicht löslich und können durch Zusatz von Wasser daraus wieder abgeschieden werden. Aus etwa 50prozent. Essigsäure wurden schöne rote, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 265°—266° gewonnen, die in Äther, Benzol, Ligroin fast unlöslich, sehr schwer in Alkohol und Holzgeist löslich sind. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2007 g gaben 0,3538 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1239 g gaben 25,0 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8N_4O_4$:		Gefunden:
C	48,4	48,3 %
H	3,2	3,4 „
N	22,6	22,7 „ .

Pikrat. Durch Erwärmen der konzentrierten Eisessiglösung von 1 Mol. des Dinitroaminokörpers mit 2 Mol. Pikrinsäure gewonnen, bildet dieses Salz farnkrautartige, gelbe Krystalle, die nochmals aus Alkohol krystallisiert bei 180° bis 181° schmolzen.

0,2442 g gaben 43,5 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_{10}O_{18}$:		Gefunden:
N	19,8	19,9 %.

1,8-Dinitro-2,7-diacetyldiaminonaphtalin. Man kocht 1,8-Dinitrodiaminonaphtalin mit überschüssigem Acetanhydrid, gießt die rot gewordene Lösung in Wasser, wobei ein zunächst öliges, unreines Produkt ausfällt, das bald erstarrt und aus Aceton, worin es sich leicht löst, durch Kochen mit Tierkohle und mäßiges Verdünnen mit Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmp. 278° rein gewonnen wurde. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin.

0,1123 g gaben 16,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

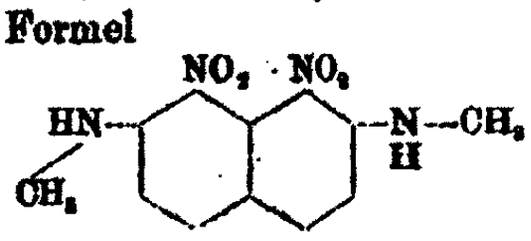
Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$:		Gefunden:
N	16,9	17,0 %.

1,8-Dinitro-2,7-dibenzoyldiaminonaphtalin. Dieses wird durch Benzoylchlorid aus der Pyridinlösung des Dinitrokörpers und Fällen mit Wasser zunächst harzig erhalten, geht aber durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol bald in den festen Zustand über. Aus verdünnter Acetonlösung (Tierkohle) umkrystallisiert, gewann man hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp. 205°.

0,0824 g gaben 9,1 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_4O_6$:		Gefunden:
N	12,4	12,5 %.

1,8-Dinitro-2,7-dimethylaminonaphtalin. Dieser Körper von der Formel



entsteht, wenn man 1 Teil 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphtalin mit 5 Teilen einer 33prozent. alkoholischen Methylaminlösung,

die man noch mit 10 Teilen Alkohol verdünnt, unter Druck einige Stunden lang auf 160°—165° erhitzt. Nach dem Erkalten fand man in der Röhre lange rote Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und gewaschen aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wurden und dann bei 274° schmolzen. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Substanz löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Chloroform schwer, in Petroläther fast unlöslich, durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie zunächst braunrot, später blutrot.

0,1984 g gaben 34,5 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O_4$:		Gefunden:
N	20,8	20,38 %.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren;

von

W. Dilthey und **E. Last.**

Unter dieser Überschrift haben wir[1]) vor 12 Jahren gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Malonester nicht das theoretische Endprodukt der Phenylierung, nämlich ein Diol entsteht, wie es normalerweise beim Oxalester und Bernsteinsäureester der Fall ist, sondern daß die Reaktion in einem Vorstadium anhält und ein Ketonalkohol

$$C_6H_5COCH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}(C_6H_5)_2$$

gebildet wird.

Die Konstitution dieser Verbindung konnten wir dadurch sicher stellen, daß wir sie ebenfalls aus Benzoylessigester mit Phenylmagnesiumbromid erhielten.

Infolge der leichten Ketonspaltung, welche die Verbindung in folgendem Sinne erleidet, einerseits

$$C_6H_5COCH_2\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}(C_6H_5)_2$$

und infolge leichter Wasserabspaltung in folgendem Sinne anderseits

$$C_6H_5COCH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}.(C_6H_5)_2 - H_2O = C_6H_5COCH{=}C(C_6H_5)_2$$

[1]) Ber. 37, 2641 u. 3775. — Die damals angekündigte Fortsetzung der Untersuchung haben wir durchgeführt und im wesentlichen im Sommer 1905 beendet. Die Resultate wurden niedergelegt in der Dissertation von E. Last, Zürich 1907. Die Veröffentlichung hat sich leider aus äußeren Gründen bisher verzögert.

konnte weder ein Acetylderivat, noch ein Oxim oder Phenylhydrazon erhalten werden. Bei diesen Versuchen resultierten vielmehr entweder die Derivate der Ketone Benzophenon und Acetophenon, oder die des wasserärmeren Körpers, welcher ein Phenylchalkon ist.

Phenyl-7-chalkon, $(C_6H_5)_2C{=}CH.COC_6H_5$.

Das oben genannte Carbinol wird in wenig schwach erwärmtem Eisessig gelöst und hierauf 2—3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich die erst farblose Lösung gelbrot färbt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren prächtige, prismatische Tafeln aus vom Schmp. 89° (korr.). Fraktioniertes Fällen mit heißem Wasser führt rascher zum Ziel und zu langen, dicken, hellgelben Nadeln.

Unlöslich in Wasser, sonst in allen Solventien ziemlich leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure rotgelb, mit Wasser entfärbt. Erleidet beim Schmelzen keine Veränderung, entfärbt Permanganat momentan, nimmt aber kein Brom auf. Chlor hingegen wird addiert; das Phenylchalkon erinnert daher an Tetraphenyläthan, welches bekanntlich kein Brom, wohl aber Chlor aufnimmt. Es resultiert aber augenscheinlich nicht das zu erwartende Dichlorid

$$(C_6H_5)_2\underset{Cl}{C}{-}\underset{Cl}{CH}.CO{-}C_6H_5,$$

sondern ein Produkt, welches vermutlich durch Addition dieses Chlorids an noch unverändertes Chalkon entsteht.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Phenylchalkons nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung ergab folgendes Resultat:

Substanz	Benzol	Depression	Mol.-Gewicht gefunden
0,1394 g	23,1682 g	0,105°	288,2
0,1145 g	21,1775 g	0,095°	284,6
Berechnet			284

Der Körper ist also monomolekular.

I. 0,1164 g gaben 0,3792 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
II. 0,1091 g gaben 0,3542 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O$:	Gefunden: I.	II.
C	88,8	88,85	88,54 %
H	5,67	5,69	5,73 „ .

Die Verbindung ist demnach anscheinend identisch mit der etwa gleichzeitig aber auf anderem Wege von E. P. Kohler und Ruth M. Johnstin[1]) erhaltenen Substanz, obwohl diese Forscher den Schmelzpunkt 92° angeben.

Das Oxim,

wird erhalten durch Kochen in Alkohol mit $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aus Alkohol prächtige, zentimeterlange durchsichtige, farblose Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Schmelzlinie 141° bis 147°, was auf isomere Formen hinweist.

I. 0,10485 g gaben 0,3229 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
II. 0,1001 g gaben 0,3098 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
III. 0,1249 g gaben 5,4 ccm N bei 21° und 750 mm.
IV. 0,1303 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$:	I.	II.	III.	IV.
C	84,2	84,0	8,44	—	— %
H	5,7	5,65	5,9	—	— „
N	4,7	—	—	4,95	4,9 „ .

Das Phenylhydrazon,

scheidet sich bei der Darstellung in alkoholischer Lösung als gelbes, krystallinisches Pulver aus, man muß aber länger kochen als bei der Darstellung des Oxims. Ausbeute 95%. Aus Ligroin schöne, prismatische Tafeln. Schmp. 225°—226° (korr.).

I. 0,1078 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.
II. 0,1116 g gaben 0,3543 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
III. 0,1865 g gaben 9,4 ccm N bei 17° und 750 mm.
IV. 0,1143 g gaben 7,6 ccm N bei 21° und 745 mm.

[1]) Am. Chem. Journ. 33, 35—45 (1905).

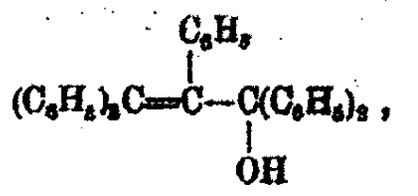
	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	86,6	86,8	86,6	—	— %
H	5,9	6,2	6,1	—	— „
N	7,5	—	—	7,7	7,6 „ .

Das Semicarbazon wurde ganz auf gleiche Weise dargestellt und aus Alkohol in diamantglänzenden, ungemein leichten Schüppchen erhalten, die bei 176° (korr.) schmelzen.

I. 0,1041 g gaben 0,2973 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
II. 0,1054 g gaben 0,3010 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
III. 0,1299 g gaben 14,2 ccm N bei 23° und 751 mm.
IV. 0,1305 g gaben 14,2 ccm N bei 22° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}ON_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	77,4	77,9	77,9	—	— %
H	5,6	6,1	5,98	—	— „
N	12,3	—	—	12,45	12,5 „ .

Wir haben noch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonsäureester studiert und sind dabei nicht zu dem erwarteten Ketocarbinol, sondern zu einem Carbinol wahrscheinlich folgender Zusammensetzung gekommen:



welches aus Methylalkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 153° (korr.) erhalten wurde. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

0,1142 g gaben 0,3794 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{40}O$:		Gefunden:
C	90,4	90,6 %
H	5,9	5,8 „ .

Hier hat also vermutlich die Wasserabspaltung bereits in der Lösung stattgefunden, worauf weitere Phenylierung eintrat.

Dies gab Veranlassung, auch das oben beschriebene Phenylchalkon der weiteren Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auszusetzen. In der Tat beobachtete man Reaktion, jedoch konnte das Produkt noch nicht analysiert werden.

Über Pyryliumverbindungen;

von

Walther Dilthey.[1])

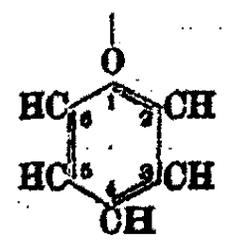
Anläßlich von Kondensationsversuchen, welche eine bequemere Darstellung des von mir und Last[2]) beschriebenen Diphenylphenacylcarbinols ermöglichen sollten, wurde die Beobachtung gemacht, daß die wäßrigen Auszüge salzartige Verbindungen enthielten, welche mit konzentrierter Salzsäure als gefärbte Salze fällbar waren und somit, da in ihnen kein Stickstoff zugegen war, lebhaft an Benzopyryliumsalze erinnerten, wie sie in zahlreichen Individuen von Decker und v. Fellenberg, Bülow, Perkin und anderen Forschern erhalten worden sind.

Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß Salze des Pyryliumringes selbst vorliegen, welche für die Charakteristik dieser Verbindungsklassen von besonderer Wichtigkeit sind.

Nomenklatur.

Was die Benennung der Salze betrifft, so folge ich der Bezeichnung von Decker und v. Fellenberg[3]) als Pyryliumverbindungen. Man kann dann die Salze abkürzend als Pyrylsalze bezeichnen.

Die Nummernbezeichnung des Ringsystems ist die folgende:



---

[1]) Vorliegende Arbeit wurde ermöglicht durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. Fischer. Ihm sowohl wie seinem Assistenten Herrn Dr. E. Diepolder sage ich herzlichen Dank. D.

[2]) Ber. 37, 2639 (1904). Vgl. auch die voranstehende Mitteilung.

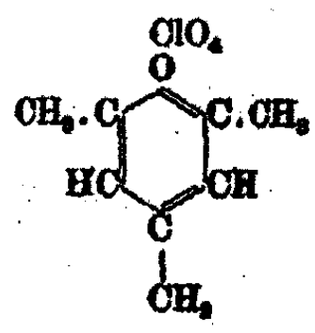
[3]) Ann. Chem. 356, 281 (1907); 364, 37 (1908).

Decker und v. Fellenberg[1]) haben für die dem Chinolin isologen Oxoniumverbindungen den Ausdruck „Phenopyrylium" vorgeschlagen, da dieser jedoch mit dem „Phenylpyrylium" zu leicht verwechselt wird, bezeichne ich jene in dieser Abhandlung mit „Benzopyrylium". Bei Naphto- bzw. α- oder β-Naphtylpyrylsalzen wird nicht so leicht Verwechslung eintreten, da man hier stets die griechischen Buchstaben voransetzt.

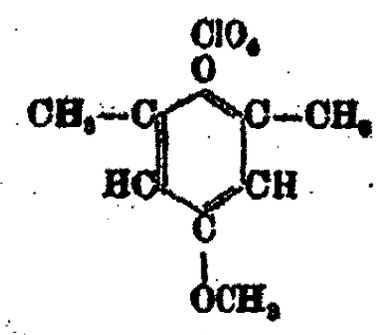
Die zugehörigen Carbinole nenne ich nach dem Vorschlag von Bülow[2]) Pyranole. Das Hydroxyl nehme ich jedoch in Stellung 2 an.

Aliphatische Pyryliumverbindungen.

Die Natur des durch aliphatische Radikale substituierten Pyryliumringes ist bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, unter denen die von A. v. Baeyer[3]) in erster Linie zu nennen sind. Durch diese Untersuchungen ist die basische Natur des Pyryliumringes überzeugend dargetan, alle Salze des Komplexes sind jedoch farblos oder so geartet, daß man sie nicht als Derivate einer gefärbten Base betrachten kann. Speziell genau untersucht hat v. Baeyer das aus Dimethylpyron mit Grignardschem Reagens erhaltene Trimethyl-2,4,6-pyrylperchlorat (I), welches ebenso wie das Dimethyl-2,6-p-methoxypyrylperchlorat (II) gänzlich farblos ist.



I



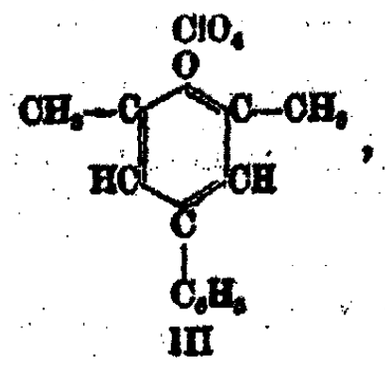
II

Die aus reduziertem Dimethylpyron erhaltenen violetten und blauen Salze kommen jedenfalls nicht als einfache Di-

[1]) A. a. O.
[2]) Bülow u. Wagner, Ber. 34, 1189 (1901).
[3]) A. v. Baeyer, Ber. 43, 2337 (1910).
[4]) A. v. Baeyer u. Piccard, Ann. Chem. 384, 208 (1911); 407, 382 (1915).

methylpyrylsalze in Betracht, da sie ein höheres Molekulargewicht besitzen.[1])

Überleitend zu den neu zu beschreibenden Salzen scheint jedoch das in Parastellung zum Sauerstoff eine Phenylgruppe enthaltende Dimethyl-2,6-phenyl-4-pyrylperchlorat (III) zu sein,



III

denn es ist schwefelgelb gefärbt, liefert ein Pikrat und scheint überhaupt beständiger zu sein, so daß vielleicht ein gefärbtes Chlorid zugrunde liegt.

Darstellung der Pyryliumverbindungen.

Während v. Baeyer zu Derivaten des Pyryliumringes, ausgehend vom Dimethylpyron[2]), gelangt, habe ich, wie man sehen wird, eine Methode angewandt, die bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinderivaten führen würde. Es erscheint mir daher wahrscheinlich, daß bei denjenigen Synthesen, welche zu Pyridinderivaten leiten, die Pyryliumringbildung zunächst erfolgt, und erst in zweiter Linie unter dem Einfluß des Ammoniaks der Pyridinring sich bildet. Man wird solche Pyryliumverbindungen, besonders wenn sie durch aliphatische Radikale substituiert sind, nur schwierig fassen können, der Pyryliumring wird jedoch durch Einführung aromatischer Radikale beständiger. Daher soll sich die weitere Untersuchung auf Arylpyrylsalze beschränken.

Das am leichtesten zugängliche Salz entsteht durch Zusammengeben von 2 Mol. Acetophenon, 1 Mol. Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Eisenchlorid als sehr beständiges Eisenchloriddoppelsalz, dessen Bildungsweise, da es ebenfalls aus 1 Mol. Benzalacetophenon und 1 Mol. Aceto-

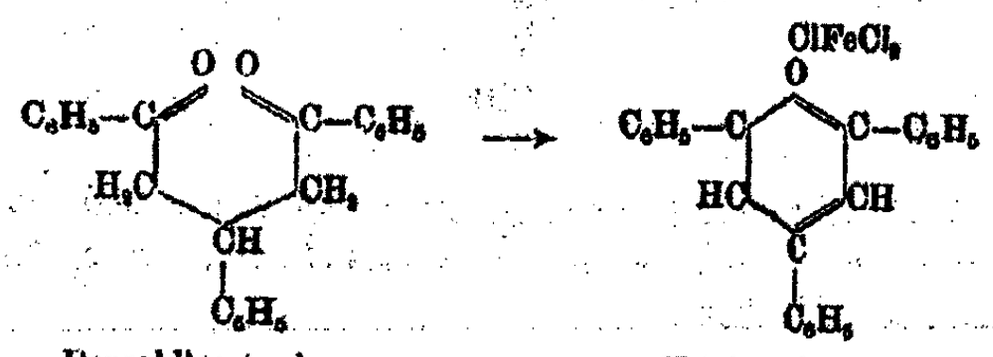
[1]) A. v. Baeyer u. Piccard, Ann. Chem. 407, 354 (1915).

[2]) A. a. O. Vgl. auch Kehrmann und Duttenhöfer, Ber. 39, 398 (1906).

phenon unter im übrigen gleichen Bedingungen erhalten wird, sich jedenfalls so abspielt, daß bei diesen Reaktionen sich zunächst Benzaldiacetophenon (IV) bildet, welches unter dem oxydierenden Einfluß des Eisenchlorids in das Eisenchloriddoppelsalz eines Triphenyl-2,4,6-pyryliumchlorids (V) übergeht nach folgendem Schema:

$$C_6H_5COCH_3 + C_6H_5CHO = C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + H_2O,$$

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + C_6H_5COCH_3 = C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2.$$



Benzaldiacetophenon IV — Triphenylpyrylsalz V

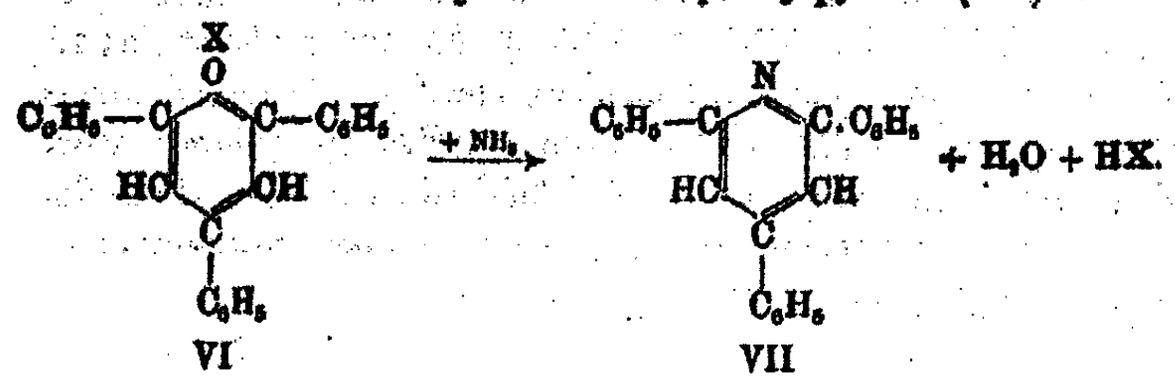
Es hat mir leider die Zeit gefehlt, reines Benzaldiacetophenon in die obige Pyrylverbindung überzuführen, ich zweifle aber nicht, daß dies leicht gelingen wird, nimmt doch das sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst farblos lösende Benzaldiacetophenon nach einigem Stehen bläuliche, nach zwei Tagen bei schwach gelblicher Lösung intensiv grüne Fluorescenz an.[1])

Diese intensiv grüne Fluorescenz ist ein besonderes Charakteristikum der Triphenylpyrylsalze, welche ihre Isolierung sehr erleichtert, ja ihre Entdeckung erst ermöglicht hat, denn die Ausbeuten an Pyrylsalz waren zunächst recht wenig befriedigend, was bei der großen Kondensationsfähigkeit des Acetophenons nach verschiedenen Richtungen nicht wundernimmt. Die vielfach sich ergebenden Schmieren konnten aber stets durch das Auftreten von Fluorescenz auf ihren Gehalt an Pyrylsalz beurteilt werden. Sie war es auch, welche mich

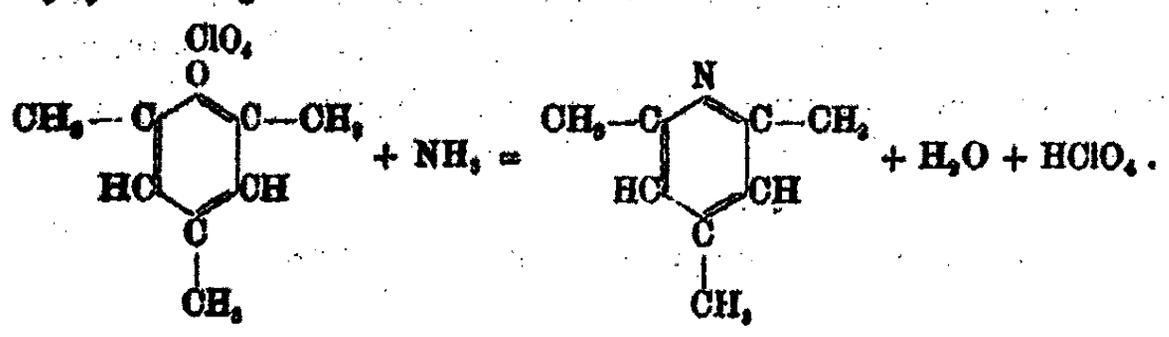
[1]) v. Kostanecki u. Rossbach, Ber. 29, 1493. Die zinnoberrote Fluorescenz, welche aus Dibenzaltriacetophenon in konzentrierter H_2SO_4 entsteht, wird ähnlicher Oxydation zugeschrieben werden müssen. Sie soll noch untersucht werden.

zuerst veranlaßte anzunehmen, daß Benzopyrylsalze vorlägen, von denen eine ganze Reihe auch lebhafte Fluorescenz zeigt.

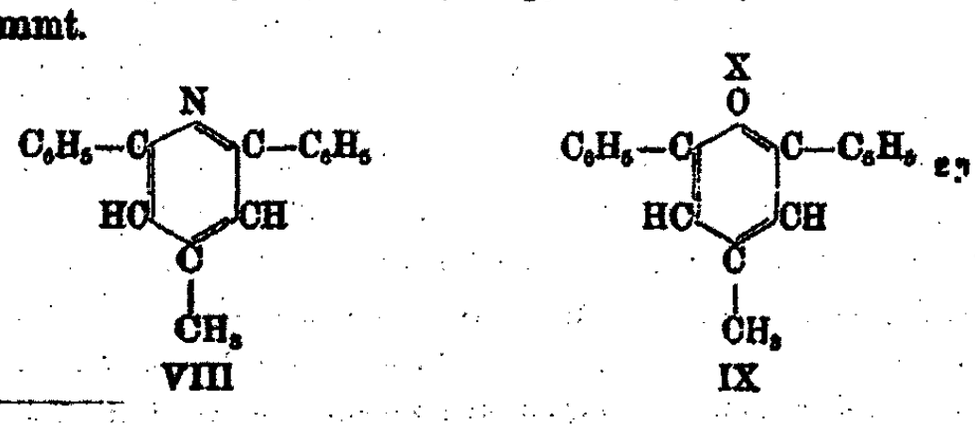
Bewiesen wird jedoch die Formulierung als Triphenylpyrylsalz (VI) durch die ungemein leichte Überführung mit Ammoniak in das entsprechende Triphenylpyridin (VII):



Denn einerseits ist das Triphenylpyridin eine leicht zu erkennende Verbindung, andererseits deckt sich dieses Verhalten gegenüber Ammoniak ganz mit demjenigen, welches v. Baeyer und Piccard[1]) beim aliphatisch substituierten Pyryliumring beobachtet haben:



Läßt man Acetophenon und Essigsäureanhydrid ohne Benzaldehyd in Gegenwart von Eisenchlorid aufeinander einwirken, so entsteht ebenfalls ein Pyrylsalz, welchem nach seinem leichten Übergang mit Ammoniak in das bisher noch unbekannte Diphenyl-2,6-methyl-4-pyridin (VII) die Formel IX zukommt.



[1]) Ann. Chem. 384, 211.

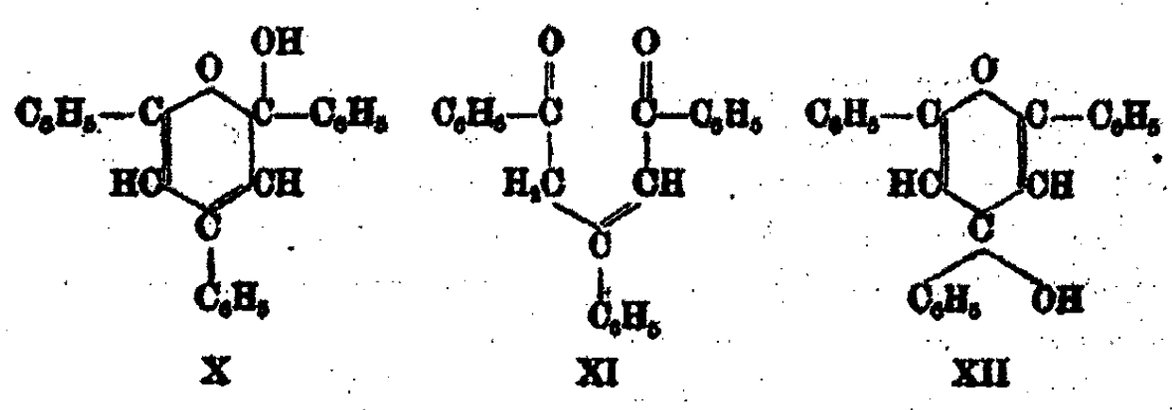
Diese Salze sind weniger beständig und zeigen schwächere Fluorescenz als die Triphenylpyrylsalze, sind aber im übrigen den letzteren ganz ähnlich in ihrem Verhalten.

Die Tragweite dieser Reaktionen mit Aldehyd und Säurechlorid bzw. Anhydrid einerseits und Ketonen andererseits bleibt noch festzustellen. Daß sie kaum auf o-Oxyaldehyde wird ausgedehnt werden können ist klar, da diese mit saure Methylengruppen enthaltenden Ketonen zu Benzopyryliumssalzen führt. Ich hoffe aber, aromatische Aldehyde mit Desoxybenzoin kombinieren zu können, um so vielleicht zu noch beständigeren Salzen zu gelangen.

Die Carbinolbase.

Aus den Salzen erhält man mit stickstoffreien Alkalien die zugrundeliegende Pseudobase, welche farblos ist. Sie ist in Wasser unlöslich, regeneriert mit Säuren leicht die Salze, ist gegen Alkali auch beim Kochen in wäßriger, sowie kalter alkoholischer Lösung recht beständig, entfärbt Permanganat sofort, geht mit Ammoniak leicht in das entsprechende Pyridinderivat über und liefert mit Semicarbazid in der Kälte sehr leicht ein Semicarbazon.

Folgende drei Formeln kommen in Betracht:



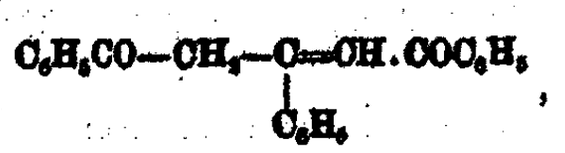
X XI XII

Formel XII scheidet ganz aus, sie würde z. B. den leichten Übergang in ein Disemicarbazon nicht verständlich machen. Dieser spricht vielmehr zugunsten von Formel XI, wie denn auch v. Baeyer und Piccard speziell diese Reaktion für die Formulierung als ungesättigte 1,5-Diketone anführen. v. Baeyer und Piccard haben es jedoch mit Produkten zu tun, die sich in wäßriger Kalilauge spielend lösen und leicht die Kalisalze

ihrer Enolate geben, während Triphenylpyranol selbst beim Kochen mit wäßriger Kalilauge nicht verändert wird bzw. nur oberflächliche Gelbfärbung aufweist. Alkoholisches Kali löst zwar sofort mit gelbroter Farbe, aus der Lösung fällt jedoch Wasser das unveränderte Pyranol.

Dieses ist ferner, wie schon erwähnt, als farbloser Körper erhalten worden. Zwar wird es zunächst stets gelb gefärbt beobachtet und kann auch durch Umkrystallisieren und Kochen mit Tierkohle nicht von einem leichten Stich ins Gelbe befreit werden. Daß dieses jedoch auf hartnäckig anhaftenden Säurespuren beruht, geht daraus hervor, daß er durch Fällen aus alkoholischem Kali oder aus Pyridin mit Wasser verschwindet. Dieses farblose Carbinol liefert mit konzentrierter Schwefelsäure sofort die charakteristische Fluorescenz und mit Salzsäure in nicht wäßriger Lösung sofort das gelbe Chlorid.

Nähme man also für das Pyranol die ungesättigte offene Diketoformel an, z. B.



so müßte man erstens auf die Ausnahme hinweisen, die es als farbloses, ungesättigtes, aromatisches Keton macht von den Benzalacetophenonen, Chalkonen usw., die alle deutlich gelb gefärbt sind, und zweitens müßte man die Oxoniumsalzbildung ohne Zuhilfenahme der Enolform, in welche das Diketon nicht übergeht, da es in wäßrigem Alkali unlöslich ist, zu begreifen versuchen, was seine Schwierigkeiten haben dürfte, da v. Baeyer und Piccard[1]) gezeigt haben, daß gerade die Kaliumenolate spielend leicht in die Oxoniumsalze übergeführt werden können, während dies bei den Diketonen selbst mühsam erscheint.

Bildungsweise und Verhalten der Pikrate sprechen ebenfalls gegen die Diketonformel. Denn während es allenfalls plausibel erscheinen könnte, daß das Diketon unter dem Einfluß starker Säuren den Ringschluß vollzieht, wäre dies in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte mit Pikrinsäure wenig wahrscheinlich.

---

[1]) A. a. O.

Wenn die kräftig gelbrote Lösung des Pyranols in alkoholischem Kali das Kaliumenolat enthält, müßte dieses als so unbeständig betrachtet werden, daß es mit Wasser sogleich wieder dissoziiert wird und in die Diketonform übergeht.

Was nun die Entstehung eines Disemicarbazons aus einem Pyranol von der Formel X betrifft, so stelle ich mir sie so vor, daß hierbei Aufspaltung in die Form XI der offenen Kette stattfindet. Gerade die Formel X bietet gegenüber der Formel XII den Vorteil, daß sich mit ihr diese Aufspaltung lediglich durch Wanderung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe aus der Stellung 2 nach 5 erklären läßt, während die Sauerstoffatome mit denjenigen Kohlenstoffatomen verbunden sind und bleiben, an welchen im Disemicarbazon die Stickstoffatome sitzen.

Überhaupt darf man sich den Pyryliumring nicht allzu starr vorstellen und seine Beständigkeit nicht mit derjenigen des Pyridins in Parallele bringen. In dieser Beziehung steht er vielmehr dem Benzopyrylring (der Benzopyrylverbindungen) näher. Dieser ergibt meines Wissens mit Ammoniak kein Chinolinderivat, sondern wird damit aufgespalten. Der Pyrylring hingegen öffnet sich schwerer, gibt mit Ammoniak Pyridinderivate, wird aber mit Semicarbazid aufgespalten.

Die ungemeine Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak oder Aminen hat der Pyrylring mit dem Pyronring gemein, und daß je nach der Wahl des Reagens jeweils das am meisten begünstigte Reaktionsprodukt entsteht, dürfte kaum wundernehmen.

Es wäre vielmehr auffällig, wenn mit Ammoniak, welches die zur Bildung eines Pyridinderivates erforderlichen Wasserstoffatome besitzt, nicht ein solches, sondern etwa ein Diimid der offenen Kette oder gar ein Derivat des 1,2-Dihydropyridins entstünde.

Ebensowenig darf es verwundern, wenn mit Semicarbazid in der Kälte das hochschmelzende, beständige Disemicarbazon und nicht ein Pyridinderivat erhalten wird, welches zu seiner Entstehung die Zerreißung des Semicarbazonrestes bedingen würde.

Der Einwirkung stickstoffhaltiger Substanzen auf das Pyranol wird jedoch noch ein besonderes Kapitel gewidmet

werden müssen, besonders in Hinblick auf die Resultate, welche v. Baeyer und Piccard[1]) beim aliphatisch substituierten Pyroxoniumring erhalten haben.

Aus dem Gesagten geht wohl zur Genüge hervor, daß die Carbinolformel X vor der Hand die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

Vergleich der Verbindungen des Triphenylpyryliums mit solchen des Triphenylmethyls, Dibenzalacetons, Triphenylpyridins und Benzopyryliums.

v. Baeyer und Piccard haben bekanntlich das Trimethylpyrylium als starke Base angesprochen; immerhin dürfte dies als relativ anzunehmen sein, denn die Tatsache, daß im wesentlichen nur Perchlorate gefaßt werden konnten, weist auf geringe Beständigkeit der einfachen Salze hin. In jedem Falle erscheint die Basizität des Pyryliumkomplexes durch Einführung von Phenylgruppen an Stelle von Methyl erhöht, und zwar wächst sie mit der Zahl der eingeführten Phenylreste.

Dieses Verhalten erinnert auffällig an das des Methankohlenstoffs beim sukzessiven Übergang von Trimethylcarbinol in Triphenylcarbinol. Wären aber, wie in diesem Falle, die Phenylreste allein maßgebend für das Auftreten basischen Kohlenstoffs und gefärbter Salze, so müßte, da in den vorliegenden Pyranolen nur ein Hydroxyl vorhanden ist, die Basizität irgend eines Kohlenstoffatoms im Triphenylpyryliumring geringer sein, als im Triphenylcarbinol; denn die Raumerfüllung der Phenylreste um den Carboniumkohlenstoff herum ist im Triphenylcarbinol jedenfalls größer als bei irgend einem Kohlenstoffatom des Triphenylpyranols, mag man die Hydroxylgruppe anstellen, wo man will.

Nun sind aber die Chloride des Triphenylmethyls farblos und gegen Wasser sofort zerfallend, die des Triphenylpyryls jedoch leuchtend gefärbt und gegen Wasser gewisse Zeit beständig. Dies kann nur auf die Gegenwart des Sauerstoffs zurückgeführt werden, wir kämen also auch ohne die Kenntnis der basischen Eigenschaften des aliphatisch substituierten Pyryliums zur Formulierung als Oxoniumsalze.

---

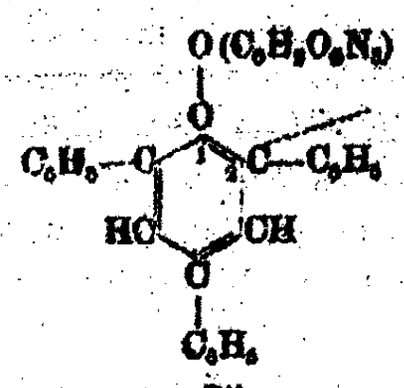
[1]) A. a. O.

Die Halochromie des Triphenylpyryliums erinnert ebenfalls an die des Benzalacetons, Dibenzalacetons und ähnlicher ungesättigter, aromatischer Ketone, deren eingehendes Studium zahlreiche Forscher zu der Ansicht geführt hat, daß Carbonyl, Lückenbindung und Phenylreste bei dem Zustandekommen gefärbter Salze beteiligt seien.

Der wesentlichste Faktor hierbei ist nach P. Pfeiffer[1]) die ungesättigte Natur des Carbonylkohlenstoffatoms, welche destomehr in die Erscheinung tritt, je kräftiger die Affinitäten des Sauerstoffs abgesättigt erscheinen.

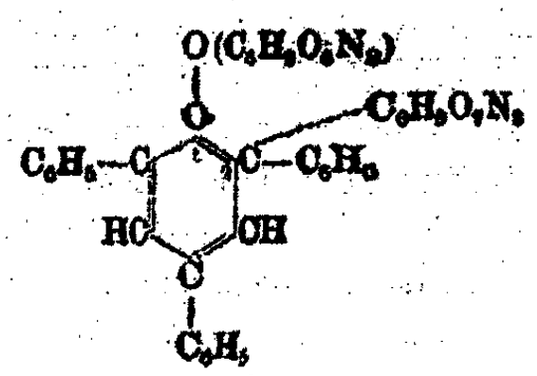
Eine hübsche Illustration für diese Ansicht bilden die in dieser Arbeit beschriebenenen beiden Triphenylpyrylpikrate.

In dem normalen Pikrat (XIII) erscheint Kohlenstoffatom 2 als stark ungesättigt, daher die lebhaft rote Farbe des Salzes.



rotes Pikrat

XIII



gelbes Pikrat

XIV

Wird die durch eine punktierte Linie bezeichnete Residualaffinität jedoch abgesättigt, wie es durch ein zweites Molekül Pikrinsäure geschieht, so geht die Verbindung in Form XIV über, der ungesättigte Charakter des Carbonylkohlenstoffatoms verschwindet, womit die Farbaufhellung verbunden ist. Natürlich haftet dieses angelagerte Pikrinsäuremolekül nicht fest, es kann durch Pikrinsäure lösende Mittel leicht weggewaschen werden, wodurch das Carbonylkohlenstoffatom wieder ungesättigter und die Substanz wieder rot wird. Die Konsequenzen dieser Erklärung sollten jedoch noch experimentell geprüft werden.

Welche Formel für das rote Kaliumsalz in der Lösung des Pyranols in alkoholischem Kali gestattet ist, muß ebenfalls

[1]) Ann. Chem. 376, 285; 383, 92.

die weitere Untersuchung zeigen. Ausgeschlossen erscheint es mir durchaus nicht, daß das Pyranol bzw. die ihm entsprechende Oxoniumbase nach Art schwacher Basen amphoteren Charakter zeigt und sowohl mit starken Säuren, als auch mit starken Alkalien gefärbte Salze zu liefern imstande ist.

Hier sei auf die Arbeiten von Kehrmann und Bohn[1]) verwiesen, welche bei besonders konstituierten Xanthoniumverbindungen so große Beständigkeit angetroffen haben, daß sie nicht allein Carbonate fassen und analysieren, sondern auch die mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Oniumbasen in wäßriger Lösung, wenn auch nur für kurze Zeit beständig, beobachten konnten.

Auf die Analogie der Pyryliumverbindungen mit den isologen Pyridinverbindungen haben Decker und v. Fellenberg in ausführlicher Weise hingewiesen. Wesentlich verschieden ist aber das Verhalten gegen Permanganat. Während ferner die Basizität des Pyryliums mit der Einführung von Phenylresten wächst, fällt dieselbe damit beim Pyridin — wie übrigens auch beim Anilin, Diphenylamin usw. —, und zwar dararti, daß der Triphenylpyrylring bedeutend basischer erscheint als Triphenylpyridin, von dem Salze bis heute nicht bekannt sind, und von dem sein Entdecker Wislicenus[2]) sagt, daß er sich in heißer Salzsäure zwar löst, jedoch daraus unverändert wieder ausfällt. Ganz analog jedoch ist das Verhalten beider Verbindungen gegen konzentrierte Schwefelsäure, da beide Fluorescenz zeigen, obwohl die des Triphenylpyridins erheblich schwächer ist.

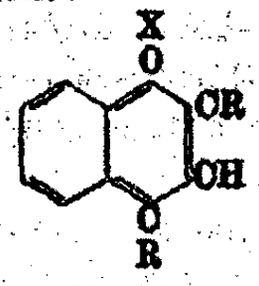
Wie schon eingangs erwähnt, sind die Phenylpyrylsalze ganz und gar ähnlich den von Decker und v. Fellenberg, Bülow, Perkin und anderen Forschern beschriebenen Benzopyrylsalzen. So sind die Chloride gelb gefärbt und in wäßriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure beständig, die Eisensalze sind am leichtesten zu isolieren und fallen aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure, die Carbinole werden am besten mit essigsaurem Natron isoliert. Sie sind farblos, geben aber mit Säuren sofort die gefärbten Salze

---

[1]) Ber. 47, 82 und 3052 (1914).
[2]) Ann. Chem. 302, 191.

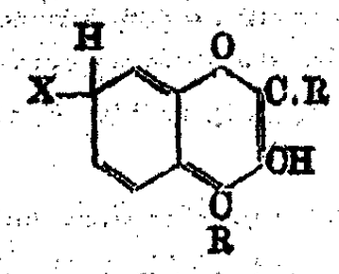
zurück usw. Da es mir nun nicht angängig erscheint, so ähnlich sich verhaltende Salze verschieden zu formulieren, und da ja Benzopyrylium nichts anderes ist als durch Phenylrest substituiertes Pyrylium, so habe ich versucht, von den bisher für Benzopyrylsalze vorgeschlagenen Formeln ausgehend, die neuen Triphenylpyrylsalze zu formulieren.

Folgende drei Formeln kommen im wesentlichen in Betracht:



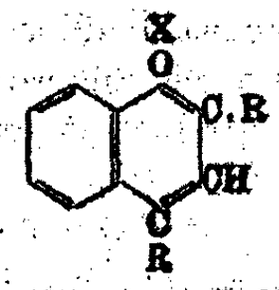
Perkin

XV



Gomberg

XVI

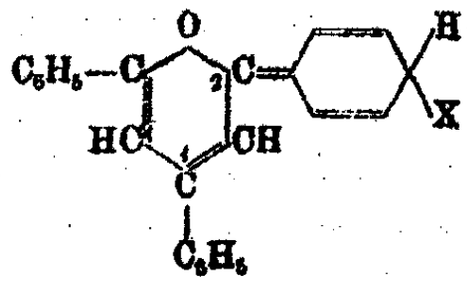


Decker u. v. Fellenberg

XVII

Vor den beiden anderen Formeln soll die Perkinsche den Vorteil voraus haben, daß sie als Chromophor der Verbindungen nicht allein den Pyrylring mit vierwertigem Sauerstoff, sondern auch einen orthochinoiden Benzolkern annimmt. Auch soll sie auf den Unterschied zwischen Benzopyrylium- und Chinoliniumverbindungen hinweisen. Versucht man aber nach derselben das Triphenylpyrylium zu formulieren, so erkennt man, daß die Anbringung eines orthochinoiden Benzolkernes unmöglich ist. Von dem Grundsatz ausgehend, daß für analoge Verbindungen nicht ohne Notwendigkeit verschiedene Formeln einzuführen seien, glaube ich daher die Perkinsche Formulierung ablehnen zu sollen.

Der Gombergschen Formulierung entsprechend wäre z. B. Triphenylpyrylsalz folgendermaßen zu formulieren:



(Die Berücksichtigung des in Stellung 4 befindlichen Phenylrestes für die parachinoide Formulierung fällt hier weg,

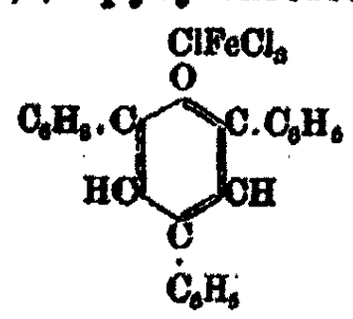
da der Ersatz des Phenylrestes durch Methyl an dieser Stelle keine wesentliche Änderung in den Eigenschaften hervorruft. Auch die Reaktion mit Semicarbazid würde hiergegen anzuführen sein.)

Für diese der 2-Stellung entsprechende Formel, welche das Carbinolhydroxyl nach der Wanderung ebenfalls an Kohlenstoff 2 erwarten ließe, gilt jedoch das schon genannte Bedenken, daß alsdann die Basizität des Triphenylpyryls kleiner sein müßte als die des Triphenylmethyls, während das Umgekehrte der Fall ist. Eine Erklärung für die beiden verschieden gefärbten Pikrate würde diese Formel auch nicht bieten.

Ausgehend von der Formel III von Decker und v. Fellenberg jedoch kommen wir ohne weiteres zur Formulierung des Triphenylpyryliums, wie ich angenommen habe. Dies erlaubt den Rückschluß, daß die Formel von Decker und v. Fellenberg vorderhand den besten Ausdruck der Tatsachen bedeutet.

Experimentelles.

Darstellung des Eisensalzes von Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid,



1. Aus Acetophenon, Benzaldehyd und sublimiertem Eisenchlorid.

7,2 g Acetophenon und 3 g Benzaldehyd werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid gemischt und nach und nach 5 g sublimiertes Eisenchlorid hinzugefügt. Unter lebhafter Erwärmung und Dunklerwerden der Flüssigkeit tritt die Reaktion ein, nach welcher sich alsbald ein braungelbes Salz abscheidet, welches abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und auf Ton getrocknet 4,5 g wiegt. Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugeben

von Eisenchlorid und Erwärmen auf dem Wasserbad nach und nach noch 2,5 g, so daß die Gesamtausbeute etwa der Menge des angewandten Ketons entspricht. Schmelzpunkt des Rohproduktes 277° (korr.).

2. Aus Acetophenon, Benzaldehyd und festem Eisenchloridhydrat.

Die Mengenverhältnisse sind dieselben wie bei 1. Die Reaktion tritt jedoch weniger heftig auf, und zu ihrer Vollendung muß noch 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Ausbeute ist geringer als nach 1, beträgt aber stets mehr als die Hälfte des angewandten Ketons. Das Salz ist sehr rein und eine nach 1 mögliche Verharzung wird leichter vermieden. Schmelzpunkt des Rohproduktes 277° (korr.).

3. Aus Benzalacetophenon und Acetophenon.

2 g Chalkon (1 Mol), welches nach der Methode von v. Kostanecki[1]) dargestellt wurde, und 1,2 g Acetophenon werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid mit sublimiertem Eisenchlorid, 3 g, versetzt. Nach spontaner Erwärmung unter Braunrotfärbung scheidet sich das Salz ab. Menge 0,8 g. Aus der Mutterlauge erhält man nach Zugabe von Eisessig noch 0,7 g, so daß die Gesamtausbeute 1,5 g beträgt. Schmp. 277° (korr.), gleichzeitig mit einer Mischprobe der nach 1 und 2 dargestellten Salze.

Das Eisensalz ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. Verdünnte Lösungen zeigen prächtige blaugrüne Fluorescenz. Obwohl fast unlöslich in trockenem Aceton, geht es leicht in feuchtes Aceton, aus welcher Lösung es mit Benzol gefällt in schönen gelbroten Nadeln erhalten wurde, die ebenso wie die Rohprodukte bei 277° (korr.) schmelzen.

So gereinigt wurde das Salz, gewichtskonstant getrocknet, analysiert. Zu diesem Zweck wurde es in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtriert und im Filtrat das Chlor titriert. Damit die Eisenbestimmungen nicht zu hoch ausfallen, muß

[1]) Ber. 29, 1492.

der Eisenniederschlag auf dem Filter durch Waschen mit heißem Alkohol von der organischen Substanz befreit werden.

Nach 1 erhaltenes Salz:

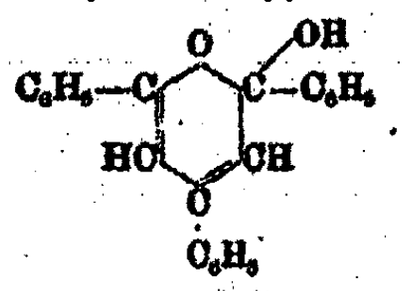
0,1176 g gaben 0,019 g Fe_2O_3 und verbrauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

Nach 3 erhaltenes Salz:

0,2046 g gaben 0,0336 g Fe_2O_3 und verbrauchten 16,1 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

	Berechnet für $C_{33}H_{17}OCl_4Fe$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	28,0	28,54	27,9 %
Fe	11,05	11,3	11,5 „

Triphenyl-2,4,6-pyranol-2,



Um größere Mengen des Pyranols herzustellen, ist es zu zeitraubend, das zugehörige Eisensalz in wäßrigem Aceton zu lösen und durch Verdünnen mit viel Wasser die Pseudobase zu fällen, da hierzu Wochen erforderlich sind. Es empfiehlt sich vielmehr, die Abscheidung mit Natriumacetat vorzunehmen.

35 g Triphenylpyrylchlorideisenchlorid werden in 1 Liter Wasser suspendiert, auf dem Wasserbad erhitzt und mit Natriumacetatlösung in geringem Überschuß versetzt. Hierbei scheidet sich das Pyranol als voluminöser, schwach gelblich gefärbter Niederschlag ab, während das Eisen in Lösung bleibt. Man läßt absitzen, filtriert und wäscht mit Wasser, dem man zur Entfernung etwa mitgerissenen Eisens etwas Salzsäure zusetzt. Sollte die Abscheidung des Pyranols in Klumpen erfolgen und mehr Eisen mitgerissen werden, so zerdrücke man jene in der heißen Flüssigkeit und wasche mit 20prozent. Salzsäure das Eisen weg. Auch in diesem Falle ist die Base für die weitere Bearbeitung rein genug. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Pyranol ist unlöslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Aceton, Pyridin, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

Die Lösungen sind zunächst etwas gelb und können auch mit Tierkohle nach 10 Stunden langem Kochen nicht entfärbt werden. Aus alkalischen Lösungsmitteln, z. B. aus Alkohol, dem man etwas Alkali zusetzt, sowie aus Pyridin erhält man mit Wasser farblose Nadeln des Pyranols. Aus Ligroin büschelförmige Nadeln. Schmp. 119° (korr.).

Alle neutralen oder alkalischen Lösungen fluorescieren nicht. Die Lösung in Eisessig fluoresciert schwach, die in konzentrierter Schwefelsäure kräftig blaugrün, besonders beim Verdünnen. Bei Gegenwart eines geringen Säureüberschusses ist die Fluorescenz wochenlang haltbar, andernfalls verschwindet sie langsam und das Pyranol scheidet sich ab. Beim Umkrystallisieren des Pyranols, besonders aus Pyridin, fällt ein schwer löslicher weißer Körper auf, der mit konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz mehr zeigt. Er kann aus Benzoesäureäthylester umkrysallisiert werden.

Es würde mich nicht wundern, wenn er sich als der Äther des Pyranols, entstanden durch Austritt von Wasser aus 2 Mol. des Carbinols, entpuppen sollte.

Zur Analyse wurde aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert und bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 8,968 mg gaben 27,926 mg CO_2 und 4,598 mg H_2O.
II. 6,024 mg gaben 18,69 mg CO_2 und 3,146 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	84,7	84,9	84,6 %
H	5,5	5,7	5,8 „

Leitet man in die Benzollösung des Pyranols trockenen Chlorwasserstoff, so färbt sie sich momentan gelb, und es fallen alsbald gelbe Nadeln, sowie vierkantige, gelbe Prismen aus, die vermutlich Chlorid und Chloridchlorhydrat vorstellen. Sie harren ebenso wie die folgenden Salze noch der Analyse.

Eine alkoholische Lösung des Pyranols liefert mit Bromwasserstoff gelbe Blättchen.

In Eisessig bewirkt Brom sofort schwer lösliche gelbe Prismen, die in konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Fluorescenz zeigen. Mit Jodlösung erhält man braungelbe, kurze Prismen und schwärzere Nadeln.

Gibt mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung keinen Niederschlag. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

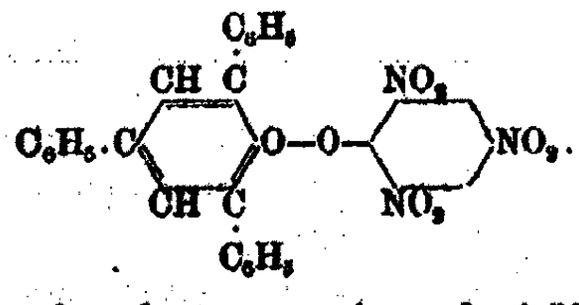
Das Platinsalz, $(C_{23}H_{17}OCl)_2PtCl_4$, wird als in den meisten Solventien unlöslicher gelber Niederschlag erhalten. Derselbe wurde zur Analyse mit Alkohol und Aceton ausgekocht, mit Äther gewaschen und bei 110° getrocknet. Schmp. 225° bis 226° (korr.).

0,1121 g gaben 0,0214 g Pt.

	Berechnet für $C_{46}H_{34}O_2Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	19,0	19,1 % .

Das Salz hat also normale Zusammensetzung.

Triphenylpyrylpikrate.

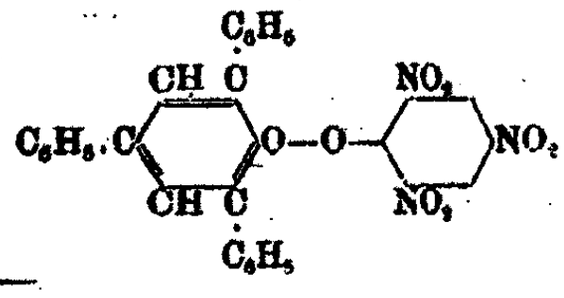
a) 

1 Mol. Pyranol und etwas weniger als 1 Mol. Pikrinsäure werden in Aceton oder Ätherlösung zusammengegeben. Die ausgefallenen gelbroten Nadeln werden, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, in Nadeln, aus Aceton in derben, tiefroten Prismen erhalten. Ihr Strich ist gelbrot. Schmp. 226°—227° (korr.).

Gewichtskonstant bei 110° getrocknet.

1. 7,866 [1]) mg gaben 0,577 ccm N bei 21° und 740 mm.
2. 0,1065 g gaben 7,4 ccm N bei 22° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{19}O_6N_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	7,8	8,1	7,8 % .

b)  + $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

[1]) Bei allen mikrochemischen Stickstoffbestimmungen dieser Arbeit sind zur Ermittelung des Resultates die vorgeschriebenen 2 % abgezogen.

Versetzt man das soeben beschriebene rote Pikrat in Äther oder Aceton mit überschüssiger Pikrinsäure, so geht es allmählich, schneller beim Erwärmen mit Eisessig, in gelbe, ebenfalls recht beständige Nadeln über, welche bei Gegenwart überschüssiger Pikrinsäure aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmp. 186°—187° (korr.).

Mit Pikrinsäure lösenden Mitteln, Eisessig, Aceton, Äther, kann das angelagerte Molekül Pikrinsäure weggewaschen werden, wobei die gelben Krystalle in die roten des oben beschriebenen Pikrats übergehen. Zur Analyse wurde daher zwecks Entfernung mitgerissener Pikrinsäure mit wenig Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

0,1134 g gaben 11,2 cm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{29}O_{15}N_6$:		Gefunden:
N	10,97	11,17 %.

Decker und v. Fellenberg[1]) haben ebenfalls zwei verschiedene Diphenyl-(2,3)-naphtopyryliumpikrate erhalten, von denen ebenso wie bei den vorliegenden das mit 1 Mol. Pikrinsäure etwa 40° höher schmilzt als das mit 2 Mol. Die erwähnten Forscher nehmen an, daß das zweite Molekül Pikrinsäure etwa wie ein Naphtalinpikrat gebunden sei. Leider ist aus den Angaben über die Färbung der Salze nicht zu entnehmen, ob Ähnlichkeit mit obigen Pikraten vorhanden ist.

Verhalten des Pyranols gegen alkoholisches Kali.

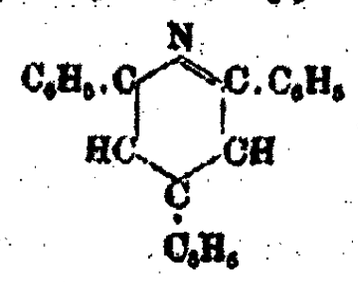
Übergießt man das Pyranol (1 g) mit wenig Alkohol und fügt alkoholisches Kali (1 : 4) hinzu, so geht sofort alles mit gelbroter Farbe in Lösung. Das klare Filtrat wurde nach 2 Stunden mit viel Wasser versetzt, wobei alsbald die nahezu quantitative Abscheidung des Carbinols in farblosen Nädelchen erfolgte. Die rote Farbe der Flüssigkeit geht dabei in schmutzig Gelb über. Die trübe Mutterlauge wurde mit Äther geklärt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei die Färbung vollends verschwand, aber abgesehen von Spuren Harz nichts ausfiel.

---

[1]) Ann. Chem. 364, 44.

Verhalten des Pyranols gegen Ammoniak.

Triphenyl-2,4,6-pyridin,



Schon bei der Analyse des Eisensalzes fiel, als das Eisen mit Ammoniak gefällt wurde, auf, daß eine Base entstand, die das Salz nicht regenerierte. Am schnellsten erhält man jedoch beliebige Mengen Triphenylpyridin nach folgender Vorschrift.

4,5 g Pyranol (Rohprodukt) werden, in 150 ccm Methylalkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und Ammoniak eingeleitet. Hierbei löst sich bald alles auf. Nachdem vollkommene Sättigung eingetreten ist, erhitzt man noch so lange am Rückflußkühler, bis eine herausgenommene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure nur noch schwach bläuliche Fluorescenz zeigt, was nach 2—3 Stunden der Fall ist. Man verdampft nun den Alkohol größtenteils, wobei sich das Triphenylpyridin abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach bläulicher Fluorescenz. Ist in jeder Beziehung identisch mit dem von Wislicenus und Newman[1]) aus Benzaldiacetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Triphenylpyridin. Der Schmelzpunkt liegt bei 138,5° (korr.) (Wislicenus und Newman finden 137,5°, unkorr.). Beim Abkühlen erstarrt die Base wieder bei 125° und schmilzt dann wieder bei derselben Temperatur wie oben angegeben.

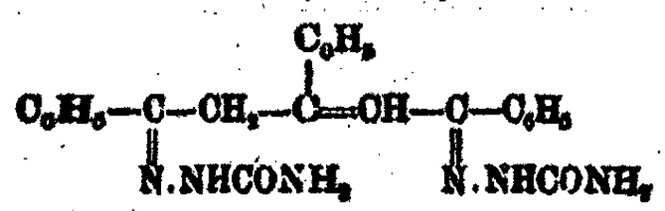
I. 8,8 mg gaben 28,92 mg CO_2 und 4,59 mg H_2O.
II. 11,534 mg gaben 0,488 ccm N bei 21,5° und 732 mm.
III. 0,1581 g gaben 6,6 ccm N bei 22° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{17}N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	89.9	89,6	—	— %
H	5,5	5,8	—	— „
N	4,6	—	4,6	4,7 „

[1]) Ann. Chem. 302, 191.

Triphenylpyranol und Semicarbazid.

Disemicarbazon des Δ^2-1,3,5-Triphenylpenten-di-1,5-ons,

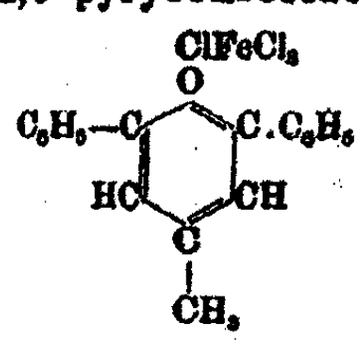


1 g Triphenylpyranol (1 Mol.) in Pyridin wird mit 0,9 g (2 Mol.) in wenig Wasser gelöstem Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Das Gemisch erwärmt sich spontan auf Handwärme. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser versetzt; die ausgeschiedene Krystallmasse wird nochmals aus Pyridin mit Wasser umgefällt. Rein weiße, kurze Nädelchen. Schmp. 225° (korr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelbrot und geht dann in gelbe Lösung ohne Fluorescenz. Ausbeute 0,9 g reiner Substanz.

6,954 mg gaben 1,188 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_6$:		Gefunden:
N	19,1	19,1 % .

Eisenchloriddoppelsalz des Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorids,



Kocht man einige Tropfen Acetophenon in Chloroformlösung mit wenig Essigsäureanhydrid und etwas sublimiertem Eisenchlorid kurze Zeit, fällt dann sogleich mit Äther, so erhält man das Eisensalz in prächtiger Reinheit in gelben Nadeln. Im größeren Maßstabe jedoch tritt stets unter Braunfärbung Verharzung ein und die Ausbeuten sind schlecht. Am besten gelingt die Darstellung nach folgender Methode.

5 g Acetophenon und 5 g Essigsäureanhydrid werden nach und nach mit 4 g sublimiertem Eisenchlorid unter Kühlung versetzt, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach Stehen über Nacht erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Vermehrung des Krystallbreies mehr zu beobachten ist. Wurde allzu starke Verharzung vermieden, so erstarrt die Masse nach dem Erkalten zu einem harten Kuchen. Dieser wird mit Äther gewaschen, wodurch $2^1/_2$ g feine Nädelchen erhalten werden. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, woraus sie mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt werden; unlöslich in Äther, Benzol, schwer in Eisessig. Am besten werden sie aufgenommen von kaltem Essigsäureanhydrid, woraus sie mit Eisessig oder Äther in zentimeterlangen, gelbbraunen Spießen erhalten werden. Schmp. 175° (korr.).

I. 0,148 g verbrauchten 13,2 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
II. 0,184 g gaben 0,2391 g AgCl (Kalkmethode).
III.[1]) 0,0985 g gaben 0,1294 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_{15}H_{15}OCl_4Fe$:	Gefunden: I.	II.	III.
Cl	31,9	31,7	31,5	32,4 %

Die Lösung des Salzes in Wasser und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt schwach bläuliche Fluorescenz. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen gibt das Salz Salzsäure ab.

Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorid.

Schlämmt man das soeben beschriebene Eisensalz mit Wasser, so geht es zwar momentan in Lösung, es scheidet sich jedoch das freie Chlorid alsbald ab, auch wenn in der Lösung ein ganz geringer Überschuß von Eisenchlorid vorhanden ist. Zur Darstellung löst man das Eisensalz in etwa 2 prozent. Salzsäure bei etwa 60° auf und filtriert. Aus der portweinartig gefärbten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten büschelförmig angeordnete Nadeln aus, die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie können aus Chloroform umkrystallisiert werden. Schmp. 125°—126° (korr.) unter Zersetzung. Die Lösung des Salzes in viel Wasser und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenfalls schwach bläuliche

[1]) Analyse Nr. 3 verdanke ich der Güte des Herrn Deuerlein.

Fluorescenz. Das Salz kann auch aus seiner wäßrigen Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Kochsalzlösung ausgesalzen werden und bildet dann oft zentimeterlange, strohgelbe Nadeln. Es ist jedoch leicht zersetzlich, denn die Chloroformlösungen färben Papier blauviolett.

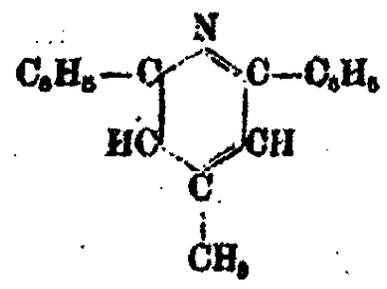
I. 0,1110 g verbrauchten 3,8 ccm $^{1}/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
II. 0,1487 g verbrauchten 5 ccm $^{1}/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.
III. 0,1836 g verbrauchten 4,5 ccm $^{1}/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}OCl + 1H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
Cl	11,8	12,13	11,9	11,9 %

Das Chlorid scheint daher wasserhaltig zu sein. Eine Wasserbestimmung konnte jedoch nicht ausgeführt werden, da die Krystalle sich beim Trocknen unter Schwärzung zersetzen.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylsalz.

Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin,



7 g des Eisensalzes werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mit heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle so lange ausgekocht, bis Wasser keine Trübung mehr hervorruft. Alsdann wird mit viel Wasser versetzt, worauf die Base sich nach einigen Tagen in langen Nadeln abscheidet, während auf dem Boden des Gefäßes harzige Verunreinigung haftet. Die Reinigung geschieht am besten durch Auflösen in Salpetersäure (1 Teil konzentrierte auf 1 Teil Wasser) in der Hitze, worauf sich das Nitrat in weißen Nädelchen abscheidet. Aus diesen wieder durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, gewinnt man die Base als bald erstarrendes Öl, welches aus Ligroin in farblosen, igelförmig angeordneten Spießen krystallisiert, die bei

72°—73° ohne Zersetzung schmelzen. Schwache Base, gibt aber gut krystallisierende Salze.

I. 9,326 mg gaben 30,014 mg CO_2 und 5,348 mg H_2O.
II. 7,904 mg gaben 25,558 mg CO_2 und 4,528 mg H_2O.
III. 10,262 mg gaben 0,558 ccm N bei 17° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	88,2	87,8	88,2	— %
H	6,1	6,4	6,4	— „
N	5,7	—	—	6,1 „ .

Es soll noch versucht werden, diese Base in Diphenyl-2,6-pyridincarbonsäure-4 überzuführen.

Das Nitrat ist für die Erkennung der Base von Wert, da es schwer löslich ist in Wasser, es empfiehlt sich jedoch, beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser etwas Salpetersäure zuzusetzen, da sonst der Schmelzpunkt infolge Säureverlustes heruntergeht. Weiße Nadeln. Schmp. 185° (korr.). Bei 100° getrocknet.

6,778 mg gaben 0,538 ccm N bei 16,5° und 746 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N.HNO_3$:	Gefunden:
N 9,1	9,0 % .

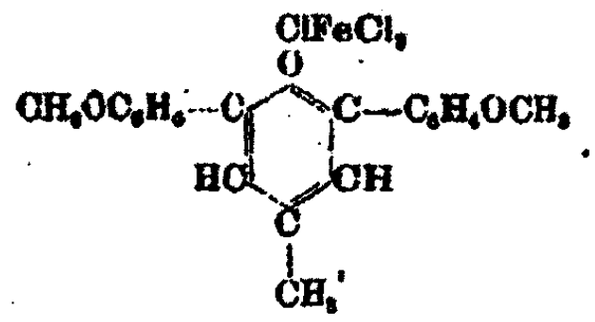
Pikrat. Aus der Lösung des Nitrats in Wasser mit wäßriger Pikrinsäure feine gelbe Nädelchen. Schmp. 212° bis 213° (korr.).

7,67 mg gaben 0,809 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N, C_6H_3O_7N_3$:	Gefunden:
N 11,6	11,9 % .

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid auf p-Methoxyacetophenon.

Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyrylchlorideisensalz,



3,5 g Paramethoxyacetophenon werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und allmählich 3 g sublimiertes

Eisenchlorid eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich unter gelindem Erwärmen sofort braunrot. Man erwärmt noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbad, gibt das doppelte Volumen Eisessig hinzu und erhält so 0,7 g braune Nädelchen mit bläulichem Oberflächenschimmer. Ihr Strich ist braungelb. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch 0,5 g, so daß im ganzen 1,4 g erhalten werden. Löslich in Wasser, Aceton, woraus mit Benzol gefällt feine braungelbe, vierkantige Prismen, die bei 179°—180° (korr.) schmelzen zu dunkelbrauner Flüssigkeit. Lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit starker, gelbgrüner Fluorescenz.

0,1155 g gaben 0,0187 g Fe_2O_3 und verbrauchten 9,2 ccm $^1/_{10}$-n $AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6Cl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	28,1	28,2 %
Fe	11,1	11,3 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins;

von

A. V. Blom.

(Vorläufige Mitteilung.)

Das as-Diphenylhydrazin spielt in der Erforschung der Zuckergruppe eine gewisse Rolle. C. Neuberg[1]) empfiehlt es besonders zum Nachweis von Pentosen im pathologischen Harn, denn mit keinem anderen Hydrazinderivat konnte er eine krystallinische Fällung im Pentoseharn erzeugen. Von Tollens und seinen Mitarbeitern[2]) ist es später zur Isolierung einer Reihe von Zuckerarten mit Vorteil angewandt worden. Maurenbrecher[3]) studierte die Kondensationsprodukte des as-Diphenylhydrazins mit einfachen Aldehyden, sowie Ketonen und fand, daß einige Hydrazone sich nicht krystallisieren ließen.

Ich habe die Beobachtung gemacht, daß das Biphenylenhydrazin im allgemeinen höher schmelzende Hydrazone gibt, als das Diphenylhydrazin. Die Kondensationsprodukte sind zum Teil sehr schwer löslich und zeigen ein großes Krystallisiervermögen. Das ψ-Biphenylenhydrazin bietet den weiteren Vorteil, daß es leicht völlig rein hergestellt werden kann, was beim Diphenylhydrazin nicht der Fall zu sein scheint. Man vergleiche darüber die Polemik zwischen Neuberg und Tollens.[4])

Wieland, Süsser und Fressel[5]) haben das Biphenylenhydrazin durch Nitrosieren und Reduzieren von Carbazol erhalten. Ich habe gefunden, daß auch Kernsubstitutionsprodukte

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. 35, 60 und 351.
[2]) Ber. 37, 311; 38, 501; 39, 3579.
[3]) Ber. 39, 3588.
[4]) Ber. 37, 312, 4618; 38, 500.
[5]) Ann. Chem. 392, 183.

des Carbazols sich in Hydrazine überführen lassen, die gut krystallisierende Hydrazone geben. Durch den Krieg geschaffene Umstände verhindern vorläufig den Abschluß dieser Untersuchungen. Ich möchte hier zunächst nur einige einfachere Hydrazone beschreiben.

N-Nitrosocarbazol.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Carbazol entsteht, wie bereits von Zeidler[1]), Wirth[2]), Wieland, Süsser und Fressel[3]) gefunden wurde, das N-Nitrosocarbazol. Ich habe es nach der letzten Vorschrift in quantitativer Ausbeute erhalten.

In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es schon in der Kälte leicht löslich. Von Alkohol und von Äther wird es beim Erwärmen ohne Schwierigkeit aufgenommen und krystallisiert beim Abkühlen in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 82° aus. In Ligroin ist es wenig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure geht es mit tief grüner Farbe in Lösung; beim Zusatz von etwas Salpetersäure schlägt die Farbe nach Blau um. Die gelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge blaßrosa. Mit Phenol-Schwefelsäure erhält man keine Liebermannsche Reaktion. Beim Behandeln mit Wasserdampf zersetzt sich das Nitrosamin unter Rückbildung von Carbazol. Bei Versuchen, durch Reduktion mit Hydrazinhydrat das Biphenylenhydrazin darzustellen, wurde stets Carbazol zurückerhalten.

Biphenylenhydrazin.

Nach der Vorschrift von Wieland, Süsser und Fressel[4]) erhält man leicht das Biphenylenhydrazin. Ich habe den Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisierten Produktes bei 151° gefunden, statt bei 147°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf; bei Zusatz von einer Spur Salpetersäure färbt sich die Lösung hellgrün.

---

[1]) Ann. Chem. 191, 305.
[2]) D.R.P. Nr. 122852.
[3]) Ann. Chem. 392, 182. [4]) Ebenda S. 189.

Das Biphenylenhydrazin reagiert erheblich schwerer als das Diphenylhydrazin. Während letzteres z. B. in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff[1]) oder Acetaldehyd[2]) sofort unter Wärmeentwicklung reagiert, wirkt das Biphenylenhydrazin unter diesen Bedingungen überhaupt nicht ein. Zur Darstellung der Hydrazone müssen die Komponenten meist in absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig, durch Erwärmen zur Reaktion gebracht werden. Auch unter diesen Bedingungen konnte von einigen Ketonen bisher das Hydrazon noch nicht erhalten werden. Die Hydrazone der o-substituierten Aldehyde sind sehr schwer, die übrigen leicht löslich. Auf Grund dieser Beobachtungen sollen Trennungsmethoden für Gemische von Aldehyden und Ketonen ausgearbeitet werden.

Acetylbiphenylenhydrazin,

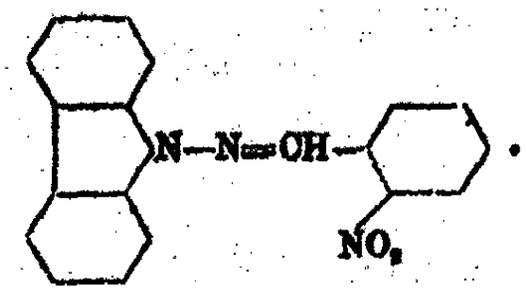
Löst man Biphenylenhydrazin in Eisessig auf und kocht die Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid, so erhält man das Hydrazid. Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln, die bei 247° schmelzen. Es gibt keine Bülowsche Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, die nach Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat in Grün umschlägt. Dieses Hydrazid verhält sich also analog den Hydraziden der p-Tolylreihe.

I. 0,2123 g gaben 0,5858 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.
II. 0,0965 g gaben 11,0 ccm N bei 15° und 705 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	75,0	75,25 %
H	5,4	5,68 „
N	12,5	12,53 „ .

[1]) Ann. Chem. 258, 249.
[2]) Ber. 25, 2063.

o-Nitrobenzalbiphenylenhydrazon,



Molekulare Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Biphenylenhydrazin werden in Alkohol gelöst, ein Tropfen Eisessig zugesetzt und die Lösung erwärmt. Beim Schütteln fällt das Kondensationsprodukt plötzlich in rotgelben Nadeln aus. Die Ausbeute ist quantitativ und das Hydrazon sofort rein. Zur Analyse wurde es aus Essigester umkrystallisiert. Es schmilzt bei 149°. In der Wärme ist es leicht löslich in Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigester. In Alkohol ist es selbst in der Hitze schwer löslich und fällt beim Erkalten vollständig aus. Der o-Nitrobenzaldehyd kann daher zum Nachweis von Biphenylenhydrazin dienen. Selbst aus sehr verdünnten alkoholischen Lösungen kann man nach dem Erwärmen die charakteristischen rotgelben Nadeln des Hydrazons erhalten.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon orangerot auf, und beim Erwärmen verschwindet die Färbung. Beim Überschichten der schwefelsauren Lösung mit Eisenchloridlösung erhält man eine grüne Zone. Setzt man zu der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure hinzu, so schlägt die orangerote Färbung zunächst nach Grün um und wird dann allmählich strohgelb.

Das Hydrazon ist ein sehr beständiger Körper. Es wird weder beim Kochen mit Formaldehydlösung, noch bei mehrstündigem Erhitzen mit entwässertem Chlorzink auf 190° verändert.

0,1082 g gaben 0,2892 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
0,1582 g gaben 19,8 ccm N bei 22° und 695 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
C	72,4	72,89 %
H	4,1	4,48 „
N	13,3	13,24 „ .

o-Oxybenzalbiphenylenhydrazon

In möglichst wenig absolutem Alkohol löst man äquimolekulare Mengen Salicylaldehyd und Biphenylenhydrazin auf und erhitzt die Lösung zum Sieden. Beim Umschütteln beginnt plötzlich die Krystallisation. Nach dem Abkühlen hat sich das Kondensationsprodukt quantitativ ausgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es lange, seidenartige, farblose Nadeln vom Schmp. 147°. In der Hitze ist das Hydrazon leicht löslich in Toluol, Aceton und Essigester, schwerer dagegen in Alkohol. Die Lösungen sind alle gelb gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe auf, die durch Zusatz von etwas Salpetersäure nicht verändert wird.

I. 0,1000 g gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2910 g CO_2 und 0,0471 g H_2O.
III. 0,1244 g gaben 11,8 ccm N bei 21° und 705 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}ON_2$	Gefunden: I.	II.	III.
C	79,7	79,63	79,36	— %
H	4,9	5,10	5,27	— „
N	9,8	—	—	9,78 „ .

o-Methoxybenzalbiphenylenhydrazon.

Man löst je 1 Mol. Biphenylenhydrazin und o-Methoxybenzaldehyd in wenig absolutem Alkohol, vermischt die Lösungen und kocht auf. Das sofort quantitativ ausgeschiedene Kondensationsprodukt wird abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält farblose, kleine Nädelchen vom Schmp. 147°—148°. In der Hitze ist das Hydrazon mit gelber Farbe leicht löslich in Essigester, Aceton und Eisessig; in Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol ist es sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit goldgelber Farbe auf, die nach Zusatz von etwas Salpetersäure heller wird. Beim Eintragen einiger Körnchen Bichromat in die schwefelsaure Lösung färbt sie sich grün.

I. 0,1000 g gaben 0,2936 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2930 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2$:	Gefunden: I.	II.
C	80,0	80,07	79,91 %
H	5,3	5,46	5,48 „ .

m-Oxybenzalbiphenylenhydrazon.

Das Biphenylenhydrazin kondensiert sich mit m-Oxybenzaldehyd, wenn man die absolut alkoholische Lösung der Komponenten mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und sie über Nacht bei gelinder Wärme stehen läßt. Man kocht dann kurz auf, setzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, filtriert von etwas ausgeschiedener Schmiere rasch ab und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen grauen Nadeln werden aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol schmilzt der Körper unter vorherigem Sintern bei 153°—154°.

Das Hydrazon bildet hellgraue, dünne Nadeln, die sich an der Luft bald dunkler färben. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe, die durch etwas Salpetersäure kaum verändert wird. In Alkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es leicht, in Ligroin schwer löslich.

0,1316 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 700 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
N	9,79	9,56 %

p-Oxybenzalbiphenylenhydrazon.

1,8 g Biphenylenhydrazin wurden in 30 ccm absolutem Alkohol durch Erwärmen gelöst, und eine konzentrierte absolut alkoholische Lösung von 1,2 g p-Oxybenzaldehyd zugefügt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisessig erfolgt unter Gelbfärbung Kondensation. Man läßt die Lösung einige Stunden lang in der Wärme stehen und versetzt sie dann mit Wasser bis zur Trübung. Beim Abkühlen scheiden sich lange Nadeln aus, die aus Alkohol und dann aus Chloroform umkrystallisiert werden. Die Ausbeute betrug 2,4 g. Das Hydrazon bildet schwach grau gefärbte Nadeln, die bei 189° schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Essigester und in Aceton, gut löslich in heißem Alkohol und fast unlöslich in Ligroin. Die goldgelbe Lösung der Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Bichromat oder Eisenchlorid grün, mit einer Spur Salpetersäure dagegen vorübergehend violett.

I. 0,1000 g gaben 0,2924 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2910 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.
III. 0,1994 g gaben 17,6 ccm N bei 21° und 720 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}ON_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	79,7	79,74	79,36	—	%
H	4,9	4,75	4,67	—	„
N	9,8	—	—	9,71	„ .

p-Oxy-m-methoxybenzalbiphenylenhydrazon.

0,75 g Vanillin und 0,9 g Biphenylenhydrazin werden in 25 ccm absolutem Alkohol heiß aufgelöst; man setzt 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, kocht die Lösung kurz auf und läßt sie 4 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen. Dann wird Wasser bis zur Trübung zugefügt und stark gekühlt. Es scheiden sich Nädelchen ab. Die Ausbeute betrug 1,25 g. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Kondensationsprodukt in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 129°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb und wird auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure dunkelgrün. In Essigester, Äther, Aceton, Chloroform und Toluol ist das Hydrazon sehr leicht, in Ligroin fast gar nicht löslich. In Alkohol löst es sich in der Hitze leicht auf.

I. 0,1000 g gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
II. 0,1000 g gaben 0,2778 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.
III. 0,1678 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	75,9	75,49	75,76	—	%
H	5,1	5,15	5,17	—	„
N	8,9	—	—	8,82	„ .

Cinnamalbiphenylenhydrazon.

Äquimolekulare Mengen von Zimtaldehyd und Biphenylenhydrazin werden in alkoholischer Lösung auf etwa 70° erwärmt. Unter Gelbfärbung beginnt sofort die Kondensation und ist nach wenigen Stunden beendigt. Das Hydrazon scheidet sich in derben, gelben Prismen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Eisessig erhält man das Hydrazon in gelben Nädelchen vom Schmp. 131°, aus einem Gemisch von Toluol

und Ligroin hingegen in gelbbraunen Prismen, die ebenfalls bei 130°—131° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt beider Formen liegt bei 130°. Aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Ligroin erhält man stets beide Krystallformen gleichzeitig. Die Prismen sind in Äther schwerer löslich als die Nadeln. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind beide Krystallformen gut löslich, ausgenommen in Alkohol und in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Hydrazon mit goldgelber Farbe auf, die durch etwas Salpetersäure fast gelbbraun wird.

I. (Prismen). 0,1288 g gaben 11,2 ccm N bei 21° und 701 mm.
II. (Nadeln). 0,1266 g gaben 11,3 ccm N bei 21° und 698 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	9,5	9,72	9,87 %

Biphenylenhydrazon des Acetophenons.

1 Mol Biphenylenhydrazin wird in möglichst wenig Eisessig bei 30° aufgelöst, 1 Mol Acetophenon zugesetzt und die Lösung an einem warmen Orte stehen gelassen. Nach ein bis zwei Tagen hat sich das Hydrazon in gelben Kryställchen ausgeschieden. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 132°. In der Mutterlauge sind stets geringe Mengen von Acetylbiphenylenhydrazin vorhanden.

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe auf, die durch Zusatz von einer Spur Salpetersäure zuerst verschwindet und dann allmählich in Rot übergeht. In den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist das Hydrazon gut löslich.

I. 0,1007 g gaben 0,3181 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
II. 0,1414 g gaben 13 ccm N bei 22° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	84,5	84,84 %
H	5,6	5,54 „
N	9,9	10,18 „

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

140. Gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- und Aminosäureresten;

von

Theodor Curtius.

Verbindungen, welche zugleich als Abkömmlinge des Harnstoffs und Methylendiamins zu betrachten sind, bin ich bei der Untersuchung von Säureaziden bereits wiederholt begegnet. So lieferte z. B. schon das zuerst dargestellte Säureazid, das Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CO.N_3$, beim Kochen mit Wasser Dihippenylharnstoff [1]),

$$C_6H_5CONHCH_2.\underline{NHCONH}.\underline{CH_2NHCOC_6H_5},$$

eine Substanz, die einmal den Harnstoffrest, $(NHCONH)''$, und zweimal den Methylendiaminrest, $(NHCH_2NH)''$, enthält; wie ich neuerdings fand [2]), entstehen dabei ferner auch freies Methylendiamin, $NH_2CH_2NH_2$, sowie Hippurylbenzoylmethylendiamin,

$$C_6H_5\underline{CONHCH_2CO}.\underline{NHCH_2NH}.COC_6H_5,$$

in welch letzterem ein Glycyl, $(NHCH_2CO)''$, also der Rest einer Aminosäure, mit einem Methylendiaminrest vereinigt ist.

Zu ähnlichen Verbindungen, aber von noch komplizierterer Zusammensetzung, bin ich dann im Laufe meiner Studien über „Verkettung von Amidosäuren“ [3]) gelangt. So erhielten Lenhard und ich durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Azid der Phenylcarbaminglycylamidoessigsäure, $C_6H_5NH.CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$, das Urethan [4]),

$$C_6H_5\underline{NH.CO.NHCH_2CO}.\underline{NHCH_2NH}.CO_2CH_3,$$

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 262 (1895).
[2]) Dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).
[3]) Dies. Journ. [2] 70, 57, 78, 137 (1904). [4]) Das. S. 258.

und analog aus dem Azid der Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure, $C_6H_5NH.CO.[NHCH_2CO]_2.NHCH_2CO.N_3$, mit Äthylalkohol den Körper[1],

$$C_6H_5\underline{NH.CO.NHCH_2CO}.\underline{NHCH_2CO}.\underline{NHCH_2NH}.CO_2C_2H_5.$$

Während in dem ersteren dieser beiden Urethane je ein Harnstoff-, Glycyl- und Methylendiaminrest miteinander kombiniert erscheinen, ist in letzterem noch ein Glycyl mehr enthalten.

Alle derartigen Ketten werden bei der Hydrolyse durch Säuren in gleichem Sinne gespalten. Der Aminosäurerest liefert dabei unter Wasseraufnahme einfach die zugehörige freie Aminosäure, der Harnstoff- und Methylendiaminrest dagegen erleiden völligen Zerfall, indem der Stickstoff beider Reste in Ammoniak bzw. Amin übergeht, während zugleich der Kohlenstoff des Harnstoffrestes in Form von Kohlendioxyd, der des Methylendiaminrestes aber als Formaldehyd erhalten wird. So zerfällt z. B. obiges Urethan aus dem Azid der Phenylcarbaminbisglycylamidoessigsäure bei der Hydrolyse im Sinne der Gleichung,

$$C_6H_5NH.CO.[NHCH_2CO]_2.NH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5 + 5H_2O$$
$$= C_6H_5NH_2 + 2CO_2 + 2NH_2CH_2CO_2H + 2NH_3 + CH_2O + C_2H_5OH.$$

in 1 Mol. Anilin, 2 Mol. Kohlendioxyd, 2 Mol. Glycin, 2 Mol. Ammoniak, 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Äthylalkohol.

Nun liefern bekanntlich alle Eiweißstoffe bei der Hydrolyse mit Säuren wechselnde Mengen von Ammonsalzen. Wenn ein Teil dieses Ammoniakstickstoffs — bisher ist eine solche Annahme nicht gemacht worden — in dem betreffenden Eiweißkörper in Form von Harnstoff- oder Methylendiaminresten enthalten ist, muß nach obigem bei der hydrolytischen Spaltung neben Ammoniak auch Kohlendioxyd bzw. Formaldehyd auftreten. In der Tat lieferte ein carbonatfreies Präparat von Zein aus Mais, das ich der Güte von Herrn Geheimrat Albrecht Kossel verdanke, beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von Kohlendioxyd. Auch von diesem Gesichtspunkte aus schien es mir von Interesse, die Versuche über den synthetischen Aufbau längerer derartiger gemischter Ketten fortzusetzen.

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 262 (1904).

Ein neuer Weg hierzu fand sich in der bequemen Darstellung der Isocyanate aus den Säureaziden durch Kochen in indifferenten Medien[1]) und deren Vereinigung mit Aminosäureestern. Kühn[2]) hat zuerst gezeigt, daß Isocyanate sich an freie Aminosäuren anzulagern vermögen, doch verläuft hierbei die Reaktion nur ausnahmsweise normal. So gab Phenylisocyanat mit α-Alanin neben Diphenylharnstoff zunächst Methylphenylhydantoin, aus dem erst durch Aufspaltung des Hydantoinringes mittels alkoholischem Kali die erwartete α-Phenylureidopropionsäure erhalten werden konnte; nur mit m-Aminobenzoesäure entstand direkt in normaler Weise m-Phenylureidobenzoesäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N{:}CO + NH_2C_6H_4CO_2H = C_6H_5.NHCONH.C_6H_4CO_2H.$$

Nach späteren Beobachtungen von Paal[3]) vollzieht sich die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminosäuren in allen Fällen leicht und mit quantitativer Ausbeute, wenn man an Stelle der freien Säuren deren Alkalisalze in wäßriger Lösung verwendet. Paal erhielt so aus Phenylisocyanat und Glykokollnatrium das Natriumsalz der Phenylureidoessigsäure,

$$C_6H_5.N{:}CO + NH_2CH_2CO_2Na = C_6H_5.NHCONH.CH_2CO_2Na,$$

das beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die schwer lösliche freie Phenylureidoessigsäure lieferte. Auch andere Aminosäuren wurden analog von Paal zum Teil in Gemeinschaft mit Ganser[4]) und Zitelmann[5]) in die entsprechenden Phenylureidosäuren übergeführt. Endlich hat Emil Fischer[6]) im Laufe seiner klassischen „Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine" solche Phenylisocyanatverbindungen aus einer größeren Anzahl von Aminosäuren dargestellt und auf ihre schönen Eigenschaften hingewiesen. Wie gleichfalls bereits Emil Fischer[7]) fand, treten Isocyanate auch mit den freien Estern von Aminosäuren in sehr glatter Reaktion schon in der Kälte zu Estern der entsprechenden Ureidosäuren zusammen.

---

[1]) Schroeter, Ber. 42, 2336 (1909); Stoermer, Ber. 42, 3143 (1909); Curtius, dies. Journ. [2] 87, 518 (1909).

[2]) Ber. 17, 2880 (1884).

[3]) Ber. 27, 974 (1894).

[4]) Ber. 28, 3227 (1895).

[5]) Ber. 36, 3337 (1903).

[6]) Ber. 39, 540 (1906).

[7]) Das. S. 543.

Durch Anlagerung von Hippenylisocyanat[1]), $C_6H_5CONHCH_2.N:CO$, an Glykokoll muß so unmittelbar eine Säure,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CH_2CO.OH,$$

entstehen, welche gleichzeitig einen Methylendiamin-, Harnstoff- und Glycylrest enthält. Wird diese Säure in ihr Azid übergeführt und aus diesem wiederum das Isocyanat dargestellt, so lassen sich an letzteres von neuem Aminosäuren anlagern. Andererseits aber kann man auch das Azid als solches nach dem früher von mir angegebenen Verfahren[2]) unter Austritt von Stickstoffwasserstoff mit Aminosäuren verknüpfen. Durch Kombination beider Methoden müssen sich endlich längere Ketten von sehr abwechslungsreicher Zusammensetzung gewinnen lassen.

Ich habe darum schon vor längerer Zeit in meinem Institut Herrn Adrien Laurent veranlaßt, die Einwirkung von Hippenylisocyanat auf Aminoessigsäure näher zu untersuchen. Wendet man letztere hierbei in Form ihres Esters an und bringt diesen in Benzollösung mit Hippenylisocyanat zusammen, so entsteht glatt der erwartete Hippenylureidoessigsäureester,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CH_2CO_2C_2H_5.$$

Dieser läßt sich in gewöhnlicher Weise in das zugehörige Hydrazid und Azid überführen.

In Gemeinschaft mit Herrn W. F. Zimmerli habe ich dann versucht, aus Acetursäureester, $CH_3CONHCH_2CO_2C_2H_5$, mittels der Azidreaktion das Isocyanat, $CH_3CONHCH_2.N:CO$, darzustellen und mit Aminosäureestern zu kombinieren. Aus den so gewonnenen Körpern ließ sich dann vielleicht das Acetyl ohne tiefer gehenden Zerfall der Kette entfernen. Die Durchführung dieser Versuche scheiterte aber daran, daß es nicht gelang, das zur Darstellung obigen Isocyanats erforderliche Acetursäureazid zu gewinnen. Die Beobachtungen von Radenhausen[3]), nach denen Acetursäureazid schon beim Trocknen im Exsiccator in „Aceturcarbanil", d. h. obiges Isocyanat übergeht, konnten wir nicht bestätigen, indem wir aus

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 518 (1913).
[2]) Dies. Journ. [2] 70, 57 (1904).
[3]) Dies. Journ. [2] 52, 444 (1895).

dem Hydrazid mit salpetriger Säure überhaupt kein Azid, sondern nur Diaceturhydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHNH.COCH_2NHCOCH_3$, erhielten.

Her Zimmerli hat darauf Hippenylisocyanat auf l-Asparaginsäureester einwirken lassen; dabei entstand leicht der erwartete Hippenylureidobernsteinsäureester,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{CH}CO_2C_2H_5$$

Die Anwendung von p-Bromhippenylisocyanat[1]) führte analog zum p-Bromhippenylureidobersteinsäureester,

$$BrC_6H_4CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{CH}CO_2C_2H_5$$

Aus Hippenylureidobernsteinsäureester wurde durch Verseifung auch die zugehörige freie Säure dargestellt. Das weiter aus dem Ester mittels Hydrazinhydrat gewonnene Dihydrazid verhielt sich beim Kochen mit Wasser wie Bernsteinsäuredihydrazid[2]): Unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin entstand ein ringförmiges asymmetrisches Monohydrazid, das Hippenylureido-N-aminosuccinimid:

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.NHNH_2}{|}}{CH}CO.NHNH_2$$

$$\xrightarrow{-N_2H_4} C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO}{|}}{CH}CO\rangle N.NH_2.$$

Letzteres wurde freilich nicht als solches analysiert, sondern nur in Form seiner gut charakterisierten Benzalverbindung,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO}{|}}{CH}CO\rangle N.N{:}CHC_6H_5.$$

Diese zeigt in frischem Zustande saure Eigenschaften, verliert dieselben aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Diese auffallende Erscheinung ist vielleicht so zu erklären, daß das Dihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung zunächst zu einer Hydrazidsäure,

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 527 (1913).
[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 81 (1915).

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2CO_2H}{\underset{|}{CH}}CO.NHNH_2$$

bzw.

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2CO.NHNH_2}{\underset{|}{CH}}CO_2H$$

verseift wird, obige rohe Benzalverbindung somit sich von dieser ableitet und erst beim Erhitzen mit Alkohol unter Austritt von 1 Mol. Wasser in die neutrale Benzalverbindung des cyklischen Hydrazids übergeht. Auch das einfache Succindihydrazid liefert beim Kochen mit Wasser neben N-Aminosuccinimid Succinhydrazidsäure.[1])

Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid würde weiter in das zugehörige Diazid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2CO.N_3}{\underset{|}{CH}}CO.N_3$$

übergeführt. Sehr bemerkenswert war das Verhalten dieses Azids gegen Anilin und p-Toluidin. Auch in der Kälte erfolgt hierbei keine normale Anilid- oder p-Toluididbildung unter Freiwerden von Stickstoffwasserstoff, sondern unter Stickstoffentwicklung doppelseitige Umlagerung; mit Anilin entsteht so die Verbindung,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2.NHCONHC_6H_5}{\underset{|}{CH}}.NHCONHC_6H_5$$

Ihre Konstitution ergibt sich einwandfrei aus den Produkten der Hydrolyse. Nach der Gleichung,

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.NH.CO.NH.\underset{\displaystyle CH_2NH.CO.NHC_6H_5}{\underset{|}{CH}}.NH.CO.NHC_6H_5 + 6H_2O$$

$$= C_6H_5CO_2H + 4NH_3 + CH_2O + 3CO_2 + NH_2CH_2CHO + 2NH_2C_6H_5,$$

mußten dabei Benzoesäure, Ammoniak, Formaldehyd, Kohlendioxyd, Aminoacetaldehyd und Anilin entstehen, die in der Tat mit Ausnahme des Aminoacetaldehyds leicht nachgewiesen und zum Teil auch quantitativ bestimmt werden konnten. Im Gegensatz zu obigem Azid liefert nach früheren Beobachtungen

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 81 (1915).

von Hans Curtius und mir[1]) Hippurylasparaginsäureazid mit Anilin das nur halbseitig umgelagerte Produkt,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2CO\,.\,NHCHCO\,.\,N_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2CO\,.\,N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2CO\,.\,NHCHCO\,.\,NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2NH\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5 \end{array},$$

dessen Konstitution aus der reichlichen Bildung von α,β-Diaminopropionsäure bei der Hydrolyse mit Sicherheit hervorgeht.

Aus Hippenylureidobernsteinsäurediazid wurde sodann durch Erwärmen in Chloroformlösung das Diisocyanat,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2\,.\,NHCONH\,.\,CH\,.\,N:CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2\,.\,N:CO \end{array},$$

dargestellt. Dieses gab mit Anilin das gleiche Anilid, wie das Azid selbst, ein weiterer Beweis, daß letzteres mit Anilin unter doppelseitiger Umlagerung reagiert. An das Diisocyanat wurde alsdann nochmals Asparaginsäureester angelagert; in dem so entstehenden Tetraester,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2\,.\,NHCONH\,.\,CH\,.\,NHCONH\,.\,CHCO\,.\,OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO\,.\,OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2\,.\,NHCONH\,.\,CHCO\,.\,OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO\,.\,OC_2H_5 \end{array},$$

finden sich zahlreiche Kombinationen von Harnstoff-, Methylendiamin- und Glycylresten, von denen diese noch einmal durch den Essigsäurerest $(CH_3CO)''$ substituiert sind. Obiger Tetraester wurde endlich noch in das zugehörige Tetrahydrazid und letzteres in das entsprechende Tetraazid übergeführt. Alle diese kompliziert zusammengesetzten Körper besitzen gelatinöse Eigenschaften.

Ich habe endlich Herrn G. Petridis veranlaßt, aus Hippurylaminoessigsäureazid[2]) das Isocyanat darzustellen,

$$C_6H_5CONHCH_2CO\,.\,NHCH_2CO\,.\,N_3 \xrightarrow{-N_2} C_6H_5CONHCH_2CO\,.\,NHCH_2\,.\,N:CO\,,$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 166 (1904).

[2]) Das. S. 79.

und letzteres besonders in bezug auf sein Verhalten gegen Säureamide und gegen Glycinester zu untersuchen. Der in diesem Isocyanat und den daraus gewonnenen Verbindungen enthaltene Rest $(C_6H_5CO.\underline{NHCH_2CO}.NHCH_2)'$ leitet sich von dem Hippenylradikal[1]) $(C_6H_5CO.\overline{NHCH_2})'$ durch Einfügung von einem Glycylrest ab und sei darum der Einfachheit halber Glycylhippenyl genannt. Glycylhippenylisocyanat wurde weiter durch Kochen mit Wasser in Diglycylhippenylharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \\ C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \end{matrix}\Big\rangle CO,$$

und durch Erhitzen mit Alkohol in Glycylhippenylcarbaminsäureäthylester,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5,$$

übergeführt; letzterer erwies sich als identisch mit dem von Wüstenfeld und mir[2]) aus Benzoylglycylamidoessigsäureazid und Alkohol unter Stickstoffentwicklung gewonnenen Urethan. In gleicher Weise, wie Hippenylisocyanat mit Benzamid zu Hippenylbenzoylharnstoff[3]) zusammentritt, lieferte Glycylhippenylisocyanat mit Benzamid durch einfache Anlagerung Glycylhippenylbenzoylharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \\ C_6H_5CO.NH \end{matrix}\Big\rangle CO,$$

sowie analog mit Acetamid Glycylhippenylacetylharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \\ CH_3CO.NH \end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Letzterer wurde beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr unter Bildung von Benzoesäure, Glykokoll, Ammoniak, Formaldehyd, Kohlendioxyd und Essigsäure völlig gespalten, dagegen enthielt die Lösung in verdünnter Schwefelsäure beim Einkochen zunächst noch unzersetztes Methylendiamin, $NH_2CH_2NH_2$, das sich daraus mittels Benzoylchlorid als Dibenzoylmethylendiamin[4]), $C_6H_5CO.NHCH_2NH.COC_6H_5$, iso-

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 513 Anm. 1 (1913).
[2]) Dies. Journ. [2] 70, 80 (1904).
[3]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 525 (1913).
[4]) Einhorn, Ann. Chem. 343, 306 (1905).

lieren ließ. Durch Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an Glycinester entstand in normaler Weise Glycylhippenylureidoessigester,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO_2C_2H_5.$$

Dieser wurde in die zugehörige freie Glycylhippenylureidoessigsäure übergeführt und endlich auch noch deren Amid, Hydrazid und Azid bereitet.

Im Anschluß daran hat dann Herr Petridis weiter p-Nitrohippurhydrazid,

$$NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHNH_2,$$

und p-Nitrohippurylaminoacethydrazid,

$$NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2,$$

sowie ferner die entsprechenden Azide dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente dabei p-Nitrobenzoylchlorid, das nach dem von Franzen[1]) zur Acylierung von Aminen angegebenen Verfahren durch Kochen der Benzollösung mit salzsaurem Glycinester den bereits bekannten p-Nitrohippursäureester[2]) und analog unter Anwendung von salzsaurem Glycylglycinester den bisher noch nicht beschriebenen p-Nitrohippurylglycinester lieferte.

Experimentelles.

I. Anlagerung von Hippenylisocyanat an Glycinester.

[Nach Versuchen von Adrien Laurent.]

Hippenyl-ureido-essigsäure-äthylester,
$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CH_2CO.OC_2H_5$.

Man kocht 10 g reines umkrystallisiertes Hippurazid mit 100 g trockenem Benzol, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Die so gewonnene Lösung von Hippenylisocyanat[3]) (8,6 g) wird mit 6 g frisch dargestelltem Glykokolläthylester (berechnet 5 g) versetzt. Unter Selbsterwärmung beginnen sich

---

[1]) Ber. 42, 2465 (1909).
[2]) Klages und Haack, Ber. 36, 1648 (1903).
[3]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 516 (1913).

weiße Nadeln abzuscheiden. Man erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler während 10—15 Minuten, um die Reaktion zu beendigen. Der aus der noch warmen Lösung abgesaugte Niederschlag wird zuerst mit warmem reinem Benzol, um etwas Isocyanat, wenn dasselbe noch anhaften sollte, zu entfernen und dann mit 96 prozent. Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wird dreimal aus möglichst wenig heißem 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ungefähr 80%. Der Schmelzpunkt wird auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht scharf; er liegt zwischen 149 und 155°.

0,2176 g gaben 0,4477 g CO_2 und 0,1285 g H_2O.
0,1636 g gaben 22 cm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (279):		Gefunden:
C	55,01	56,11 %
H	6,09	6,30 „
N	15,05	14,98 „ .

Hippenylureidoessigester ist löslich in heißem Wasser oder verdünntem Alkohol, ebenso in Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

Hippenyl-ureido-acet-hydrazid,

$$C_6H_5CONHCH_3.NHCONH.CH_2CO.NHNH_2.$$

6 g Hippenylureidoessigsäureäthylester werden, in 125 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst, mit 2 g Hydrazinhydrat am Rückflußkühler ungefähr eine Stunde lang gekocht. Die Lösung gibt während des Kochens zunächst eine weiße Opaleszenz, die in eine schwammige Masse übergeht. Man läßt über Nacht stehen, dann wird der Kolben zerbrochen, die stark abgepreßte Masse mit Alkohol in einer Reibschale gut verrieben, abgesaugt, nochmals abgepreßt und schließlich mit Äther sehr sorgfältig ausgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert und noch einmal wie angegeben mit Alkohol und Äther behandelt. Hippenylureidoacethydrazid bildet winzige, farblose Nädelchen, welche scharf bei 206—207° schmelzen, in warmem Wasser ziemlich gut, in absolutem Alkohol fast unlöslich sind; in Äther oder Benzol sind sie ebenfalls kaum löslich.

0,1820 g gaben 43 ccm N bei 20° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_5$ (265):	Gefunden:
N	26,41	26,44 %.

Hydrolyse. Hippenylureidoacethydrazid zerfällt dabei nach der Gleichung,

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.NH.CO.NHCH_2CO.NHNH_2 + 4H_2O$$
$$= C_6H_5CO_2H + 2NH_3 + CH_2O + CO_2 + NH_2CH_2CO_2H + NH_2NH_2,$$

in Benzoesäure, 2 Mol. Ammoniak, Formaldehyd, Kohlendioxyd, Glykokoll und Hydrazin.

1 g Hydrazid wird mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Das Rohr zeigt nach dem Erkalten beim Öffnen Druck infolge des entstandenen Kohlendioxyds. Die Flüssigkeit wird mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der vereinigten ätherischen Auszüge in einer gewogenen Schale hinterbleibt Benzoesäure. Die salzsaure Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das so erhaltene Benzaldazin wird abfiltriert und gewogen. Das Filtrat wird abermals völlig zur Trockne gebracht und das zurückbleibende Gemisch von salzsaurem Glykokoll und Salmiak gleichfalls gewogen. Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks wird der Rückstand in Wasser gelöst, nach Zusatz überschüssiger Natronlauge destilliert und das übergehende freie Ammoniak titriert. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der trockene Rückstand mit alkoholischer Salzsäure aufgekocht und das ungelöst bleibende Chlornatrium abfiltriert. Der alkoholische Auszug enthält salzsauren Glycinester. Zum Nachweis wird das Filtrat eingedampft, die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Tierkohle gekocht, dann filtriert und von neuem zur Trockne gebracht. Der Rückstand gibt, in wenig Wasser gelöst, mit Natriumnitrit Diazoessigester, der weiter durch die Stickstoffentwicklung auf Zusatz von Jod und von verdünnter Schwefelsäure identifiziert wird.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_5$ (265):	Gefunden:
1 Mol. Benzoesäure	0,4604 g	0,4511 g
1 Mol. Benzaldazin	0,7849 g	0,4419 g
1 Mol. salzsaures Glycin + 1 Mol. Salmiak	0,8245 g	0,8387 g
2 Mol. Ammoniak	0,1288 g	0,1251 g

Benzal-hippenyl-ureido-acet-hydrazid,
$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

2 g Hydrazid werden in 1 Liter warmem Wasser gelöst, abgekühlt, von etwas ausgeschiedener Substanz abfiltriert und die klare Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der farblose, flockige Niederschlag wird nach 8 Stunden abfiltriert, mit Äther gut gewaschen und aus viel siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne Kryställchen, die bei 236° scharf schmelzen, in heißem Alkohol sehr wenig, in kaltem kaum löslich und in Äther oder in Wasser ganz unlöslich sind.

0,0893 g gaben 16,2 cm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_3N_5$ (353):		Gefunden:
N	19,83	19,94 %.

Hippenyl-ureido-essigsäure-azid,
$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CH_2CO.N_3$.

3 g Hippenylureidoacethydrazid werden in $^1/_2$ Liter kaltem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Beim Abkühlen scheidet sich die Substanz schwammig wieder aus, löst sich aber auf Zusatz von wenig Salzsäure glatt auf. Man gibt alsdann zu der kalten Flüssigkeit eine wäßrige Lösung von 1 g Natriumnitrit (berechnet 0,78 g) hinzu. Der sofort entstehende gelatinöse Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, stark abgepreßt und auf Ton im Vakuumexsiccator 12 Stunden lang getrocknet. Die Substanz gab bei der Verseifung mit Natronlauge nur wenig Stickstoffwasserstoff. Auch beim Kochen der Lösung in kaltem Benzol wurde bedeutend weniger Stickstoff erhalten, als sich für den Austritt von 2 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid berechnet.

2 g gaben, in Benzollösung gekocht, nur 10 ccm N statt 162,3 ccm N.

Eine nach zweitägigem Trocknen im Vakuum ausgeführte Bestimmung des Gesamtstickstoffs lieferte folgende Zahlen:

0,0963 g gaben 23,2 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_6$ (276):		Gefunden:
N	30,43	27,00 %.

Das erhaltene Azid war somit offenbar sehr unrein. Die Lösung in kaltem Benzol gab beim Verdunsten eine Gallerte, in Äther sowie auch in Chloroform war die Substanz nur in Spuren löslich; auch mit heißem Alkohol erfolgte nur geringe Lösung unter Gasentwicklung. Beim Kochen mit Wasser entwickelte sich ziemlich reichlich Kohlendioxyd, die filtrierte Flüssigkeit zeigte neutrale Reaktion und schied beim Erkalten nur wenig, auf Zusatz von Schwefelsäure aber mehr Substanz aus.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippenylureidoacethydrazid bedarf noch der näheren Untersuchung.

II. Anlagerung von Hippenylisocyanat und p-Bromhippenylisocyanat an l-Asparaginsäureester.

[Bearbeitet von William F. Zimmerli.[1])]

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dimethylester,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2CO.OCH_3}{\underset{|}{CH}}CO.OCH_3$$

5 g aus Äther umkrystallisiertes Hippenylisocyanat[2]) werden zu 10 g frisch destilliertem l-Asparaginsäuredimethylester[3]) in einem kleinen Kölbchen allmählich hinzugegeben. Unter starker Erwärmung bilden sich zunächst Klümpchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Brei, der mit Äther in einer Reibschale gut zerrieben, abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und schließlich im Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt bis zu 90% der Theorie. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1064 g gaben 0,2079 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,1554 g gaben 16,4 ccm N bei 17° und 764 mm.

---

[1]) William F. Zimmerli, „Über die Anlagerung von Asparaginsäureester an Hippenylcarbanil und p-Bromhippenylcarbanil". Inaug.-Diss. Heidelberg 1912. Druck von Klohe und Silber.

[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 518 (1913).

[3]) E. Fischer u. Koenigs, Ber. 40, 2058 (1907).

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_6N_3$ (337):		Gefunden:
C	53,41	53,29 %
H	5,64	5,57 „
N	12,46	12,25 „

Der in heißem Alkohol leicht lösliche Hippenylureidobernsteinsäuredimethylester bildet in heißem Wasser harte Massen, die erst nach längerem Kochen in Lösung gehen; in Äther und Benzol ist er unlöslich, leicht löslich in heißem Chloroform. Aus absolutem Alkohol krystallisiert er in feinen, weißen, runden Kügelchen, die gegen polarisiertes Licht sich ähnlich verhalten wie Stärke, aber bald in radial ausgebreitete Nadeln übergehen. Schmp. 153°.

Hydrolyse. 1,8576 g Hippenylureidobernsteinsäuredimethylester wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure drei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich farblose Blätter ausgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Der Gesamtinhalt wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der getrocknete Rückstand (Schmp. 121°) als Benzoesäure gewogen. Die salzsaure Lösung hinterließ im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali ein Gemisch von Salmiak und salzsaurer Asparaginsäure. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht, das frei werdende Ammoniak in überschüssige n/2-HCl überdestilliert und durch Zurücktitrieren bestimmt.

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_6N_3$ (337):		Gefunden:
1 Mol. Benzoesäure . . .	0,6725 g	0,6 g
2 Mol. Ammoniak	0,1874 g	0,1811 g
1 Mol. Asparaginsäure . .	0,7331 g	0,7361 g

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diäthylester,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.OC_2H_5}{|}}{CH}CO.OC_2H_5$$

5 g aus Äther umkrystallisiertes Hippenylisocyanat werden mit 10 g frisch destilliertem l-Asparaginsäurediäthylester[1]) in einem kleinen Kölbchen bis zum Schmelzen erwärmt. Die

[1]) E. Fischer, Ber. 34. 452 (1901).

beim Erkalten entstehende feste Masse wird in einer Reibschale gut mit Äther verrieben, abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten bis zu 95 % der Theorie. Hippenylureidobernsteinsäurediäthylester ist in heißem Wasser, Alkohol oder Chloroform leicht löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Aus absolutem Alkohol bildet er kleine, weiße Nadeln, die bei 150° schmelzen.

0,1256 g gaben 0,2563 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
0,1312 g gaben 13,2 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_6N_3$ (365):		Gefunden:
C	55,89	55,65 %
H	6,30	6,48 „
N	11,51	11,82 „ .

Um den überschüssigen Asparaginsäureester bei den beschriebenen Darstellungen wieder zu gewinnen, destilliert man den Äther ab, mit dem das Rohprodukt extrahiert wurde.

Versuche, Hippenylisocyanat statt mit freien Aminosäureestern mit deren salzsauren Salzen durch Kochen in Benzollösung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu vereinigen analog dem von Franzen[1]) zur Acylierung mittels Säurechloriden angegebenen Verfahren, führten nicht zum Ziele.

5 g Hippenylisocyanat werden, in 50 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, mit 5 g trockenem salzsaurem l-Asparaginsäuredimethylester 15 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Aus dem Kühlrohr entweicht Salzsäure. Von dem unlöslich gebliebenen Teil wird die heiße Benzollösung abfiltriert. Letztere hinterläßt beim Verdunsten nur sehr wenig Rückstand. Der unlösliche Körper wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 215°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,1370 g gaben 16,0 ccm N bei 18° und 737 mm, entsprechend 13,10 % N.

Die Substanz ist also verschieden von obigem Hippenylureidobernsteinsäuredimethylester vom Schmp. 153°. Die gleiche Verbindung wurde auch aus Hippenylisocyanat und salzsaurem Glycinester folgendermaßen erhalten:

---

[1]) Ber. 42, 2465 (1909).

2 g Hippenylisocyanat wurden, in 30 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, mit 1,4 g trockenem salzsaurem Glykokollester 12 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Auch hier entwickelte sich Salzsäure. Die entstandene, in Benzol unlösliche Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dieselben Eigenschaften wie der mittels Asparaginsäureester erhaltene Körper: Schmp. 215°.

Diese hochschmelzende Substanz ist aber trotz zufälliger Übereinstimmung im Stickstoffgehalt auch nicht etwa identisch mit salzsaurem Hippenylisocyanat[1]), das schon gegen 174° sich zersetzt und in Wasser leicht löslich ist, dürfte indessen vermutlich aus diesem durch weitere Umwandlung hervorgehen. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\displaystyle CH_2CO_2H}{\underset{|}{CH}}CO_2H$$

3 g Hippenylureidobernsteinsäurediäthylester werden mit 150 ccm heißem Wasser gut zerrieben und das Gemisch mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Bariumhydroxyd 1 Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert. Der Ester wird hierbei verseift, ohne sich vorher zu lösen. Die weiße, flockige Masse wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Man suspendiert das so erhaltene Bariumsalz in etwas Wasser und gibt Salzsäure zu. Die Lösung erscheint kurze Zeit klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung eines weißen Niederschlages. Derselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1407 g gaben 0,2595 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1322 g gaben 15,8 ccm N bei 28° und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_6N_3$ (309):		Gefunden:
C	50,48	50,30 %
H	4,85	4,82 „
N	13,59	13,31 „ .

Hippenylureidobernsteinsäure löst sich in heißem Wasser und Alkohol, dagegen kaum in Äther und Benzol. Aus Wasser bildet sie kleine, weiße, rhomboedrische Krystalle vom Schmp.

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 521 (1913).

159°. Auf Lackmus reagiert sie stark sauer; in Soda löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Ammoniumsalz. 3 g Hippenylureidobernsteinsäure werden in einem Schälchen mit überschüssigem Ammoniak verrieben. Die Säure löst sich völlig unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Nach Eindampfen der Lösung im Exsiccator bleibt eine sehr harte Masse zurück, die am besten durch Behandlung mit etwas Alkohol in eine flockige Substanz verwandelt wird. Durch nochmaliges Trocknen im Exsiccator gewinnt man das Ammoniumsalz als feines, weißes Pulver.

0,1012 g gaben 17,6 ccm N bei 15° und 764 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{21}O_6N_5$ (343):		Gefunden:
N	20,41	20,88 %.

Das Salz schmilzt bei 186° unter Gasentwicklung. Im Exsiccator verliert es kein Ammoniak, sondern erst beim Behandeln mit Natronlauge oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Es ist in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich.

Kupfersalz. Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von hippenylureidobernsteinsaurem Ammonium Kupfersulfatlösung, so scheidet sich das Kupfersalz als feines, hellgrünes Pulver aus. Nach dem Absaugen wird es mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. In Wasser löst sich das Salz mit hellgrüner Farbe.

0,1454 g gaben geglüht 0,0811 g CuO.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_6N_5Cu$ (370,6):		Gefunden:
Cu	17,16	17,09 %.

Fügt man zu einer wäßrigen Lösung dieses Kupfersalzes Alkohol, so scheiden sich beim Stehen feine, blaue Rhomboeder aus, die beim Trocknen in ein grünes Pulver zerfallen.

Durch Zufügen der Metallsalzlösung zu einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes geben Mercurinitrat, Cadmiumsulfat, Aluminiumsulfat, Baryumnitrat, Bleinitrat und Ferrosulfat weiße Niederschläge, Ferrichlorid eine gelbe Fällung. Alle diese Salze sind in heißem Wasser löslich.

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.NHNH_2}{|}}{CH}CO.NHNH_2$$

Zu 5 g Hydrazinhydrat, das auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflußkühlung erwärmt wird, fügt man langsam 8 g Hippenylureidobernsteinsäurediäthylester, der in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst ist. Schon während des Zutropfens des gelösten Esters beginnt die Ausscheidung des Hydrazids in Form einer sehr voluminösen, gelatinösen Masse. Dieselbe wird mit einem Spatel zerstückelt und noch 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung weitergekocht. Die erkaltete Masse wird in einer Reibschale gut verrieben, abgesaugt, mehrmals mit Alkohol gewaschen und das weiße Produkt im Exsiccator getrocknet.

Beim Kochen mit Alkohol quillt das Hydrazid ohne sich zu lösen zu einer voluminösen, gelatinösen Masse auf. Das frisch bereitete Hydrazid läßt sich wegen dieser kolloidalen Eigenschaften nur sehr schwer filtrieren. Am besten bedient man sich dazu einer großen Nutsche mit einer Einlage von gehärtetem Filtrierpapier; während man die Masse absaugt, zerquetscht und drückt man sie mit einem Spatel. Erhalten bis zu 87 % der Theorie.

I. 0,1314 g gaben 0,2242 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,1242 g gaben 32,5 ccm N bei 23° und 747 mm.
II. 0,1270 g gaben 0,2161 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{19}O_4N_7$ (337):	Gefunden: I.	II.
C	46,29	46,58	46,41 %
H	5,64	6,06	5,74 „
N	29,08	28,83	— „.

Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid bildet feine, mikrokrystalline Kügelchen, welche bei 102° schmelzen und in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol unlöslich sind. Es löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem etwas besser auf. Mit kochendem Wasser zersetzt es sich unter Hydrazinabspaltung. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte.

Salzsaures Salz. Wird das Hydrazid mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte zerrieben, so quillt es stark auf, ohne

sich zu lösen. Ein geringer Zusatz von Wasser zu der gequollenen Substanz genügt, um sie in Lösung zu bringen. Man dunstet im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure ein und erhält so ein weißes, festes Produkt, das in Wasser leicht löslich ist, dagegen unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Eine Lösung dieses Körpers in Wasser gibt aber beim Schütteln mit Benzaldehyd gelbes Benzaldazin. Das Hydrochlorid war also durch Hydrazinchlorid verunreinigt und wurde darum nicht analysiert. Dagegen kann man eine Lösung des reinen salzsauren Salzes durch Zufügen von Salzsäure zu einer Suspension des Hydrazids in Wasser erhalten. Es löst sich hierbei ohne Hydrazinabspaltung.

Hydrolyse. 1,5926 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang im Rohre auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres entwich Kohlendioxyd beim Öffnen unter starkem Druck. Die salzsaure Lösung war von langen Nadeln erfüllt. Sie wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgezogen. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde nach dem Trocknen im Exsiccator als Benzoësäure (Schmp. 121°) gewogen. Die salzsaure Lösung wurde gekocht, um den gelösten Äther zu vertreiben, abgekühlt, verdünnt und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das Benzaldazin (Schmp. 93°) wurde auf gewogenem Filter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Filtrat wurde mit Äther ausgezogen, um etwas Benzaldehyd zu entfernen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, das frei werdende Ammoniak in überschüssige $^1/_{10}$ n-HCl übergetrieben und durch Zurücktitrieren bestimmt. Verbraucht wurden 94 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}O_4N_7$ (337):	Gefunden:
1 Mol. Benzoësäure . . .	0,5766 g	0,6 g
2 Mol. Benzaldazin . . .	1,966 g	1,7 g
2 Mol. Ammoniak	0,1607 g	0,1598 g

Dibenzal-hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CHCO.NHN{:}CHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5 \end{array}$$

Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid wird in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd in geringem Überschuß ge-

schüttelt. Die Benzalverbindung scheidet sich als weiße, schaumige Masse aus, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Exsiccator bildet sie ein weißes, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 212°. Die Verbindung ist in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich; beim Kochen mit Alkohol quillt sie stark auf, ohne daß Lösung eintritt.

0,1361 g gaben 22,6 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{27}O_4N_7$ (513):	Gefunden:
N	19,10	19,18 %.

Di-o-oxybenzal-hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CHCO.NHN{:}CHC_6H_4OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN{:}CHC_6H_4OH \end{array}$$

2 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid werden in einer Reibschale mit 40 ccm warmem Wasser gut verrieben und nach dem Erkalten mit 1,2 g 34prozent. Salzsäure versetzt; das Hydrazid geht hierbei in Lösung. Die von geringen Spuren unlöslicher Substanz durch Filtrieren getrennte Flüssigkeit schüttelt man mit der berechneten Menge Salicylaldehyd. Das sich ausscheidende schaumige Produkt wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator besitzt es eine schwach gelbe Farbe. Diese verschwindet durch längeres Auskochen mit viel Äther. Die so erhaltene rein weiße Verbindung wird bei 200° gelb und schmilzt bei 206°. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich.

I. 0,1223 g gaben 20,0 ccm N bei 25° und 750 mm.
II. 0,1161 g gaben 18,0 ccm N bei 16° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{27}O_6N_7$ (545):	Gefunden: I.	II.
N	17,98	17,91	17,95 %.

Diaceton-hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.CHCO.NHN{:}C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2 \end{array}$$

Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid wird mit einem Überschuß von Aceton auf dem Wasserbade erwärmt; darauf

fügt man heißes Wasser bis zur Lösung hinzu. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich eine voluminöse Masse aus, die nach dem Absaugen mit Äther gewaschen wird. In heißem Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther und Benzol. Die aus Alkohol umkrystallisierte Acetonverbindung bildet ein farbloses Pulver, das bei 194° schmilzt.

0,1322 g gaben 27,2 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{21}O_4N_7$ (417):		Gefunden:
N	28,50	23,88 %.

Dibenzoyl-hippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.NHNH.COC_6H_5}{|}}{CHCO}.NHNH.COC_6H_5$$

Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Das ausgeschiedene weiße, flockige Produkt wird mit Wasser und Äther gewaschen. Es ist in heißem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther und Benzol ganz unlöslich. Schmp. 207° unter Zersetzung.

0,1192 g gaben 18,9 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{27}O_6N_7$ (545):		Gefunden:
N	17,98	17,86 %.

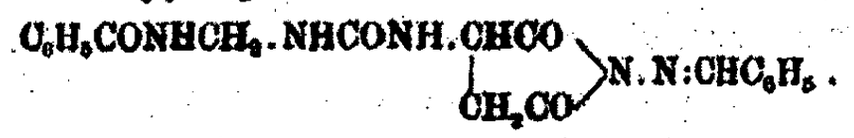
Hippenyl-ureido-N-amino-succin-imid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO}{|}}{CHCO}\!>\!N.NH_2.$$

Eine Lösung von 2 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid in 100 ccm Wasser wird 17 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Man konzentriert dann die Flüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbade und dunstet im Exsiccator völlig ein. Hierbei entsteht eine schmierige Masse, die erst nach längerem Stehen im Exsiccator fest wird. Die Substanz schmilzt bei 144° und ist in Alkohol und Äther unlöslich. Eine Analyse des Rohproduktes gab kein gutes Resultat. Versuche, den Körper aus Eiswasser umzukrystallisieren, schlugen fehl, da sich aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung auch

nach längerem Stehen die Substanz nicht mehr ausschied. Auch durch Zufügen von Alkohol erhält man keinen Niederschlag.

Benzal-hippenyl-ureido-N-amino-succin-imid,



2 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid werden, wie oben beschrieben, mit Wasser 17 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Benzaldehyd (3 Mol.) gut durchgeschüttelt. Die entstehende gelbliche, schaumige Masse wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Um die Benzalverbindung von dem zugleich gebildeten Benzaldazin zu trennen, wird das im Exsiccator getrocknete gelbliche Produkt in einer Reibschale mit Äther verrieben. Nach dem Absaugen wird die Substanz nochmals mit viel Äther ausgekocht, wieder abgesaugt und endlich aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 221°.

I. 0,1298 g gaben 0,2915 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1280 g gaben 19 ccm N bei 18° und 760 mm.
II. 0,1866 g gaben 21,2 ccm N bei 20° und 758 mm.
III. 0,1882 g gaben 20,5 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_4N_5$ (393):	Gefunden: I.	II.	III.	
C	61,07	61,25	—	—	%
H	4,83	4,86	—	—	„
N	17,81	17,75	17,63	17,56	„

Die Benzalverbindung dieses ringförmigen Hydrazids ist in heißem Wasser schwer löslich, unlöslich in Äther und Benzol, etwas löslich in heißem Alkohol. Die frisch bereitete Verbindung löst sich in Natronlauge und fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder aus. Sie reagiert auch auf Lackmus sauer. Nach dem Kochen mit Alkohol, worauf sie sich beim Abkühlen wieder ausscheidet, löst sie sich nicht mehr in verdünnter Natronlauge und rötet auch nicht mehr Lackmus. Vgl. dazu S. 89 u. 90.

Das aus dem Rohprodukt mit Äther ausgezogene Benzaldazin wurde nach dem Abdampfen des Äthers im Exsiccator getrocknet (Schmp. 91°).

	Berechnet:	Gefunden:
1 Mol. Benzaldazin	1,2844 g	1,3 g

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.N_3}{|}}{CHCO}.N_3$$

2 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid werden mit 40 ccm warmem Wasser gut zerrieben. Nach dem Erkalten wird etwas mehr als die berechnete Menge konzentrierte Salzsäure zugefügt. Man kühlt nun in einer Kältemischung stark ab und gibt sodann eine Lösung von 0,8 g Natriumnitrit in Wasser zu, wobei sich alsbald ein weißer, voluminöser Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abgesaugt (wegen seiner gelatinösen Eigenschaften am besten auf gehärtetem Filtrierpapier), stark abgepreßt und mit Eiswasser gut gewaschen. Das feuchte Azid wird zwischen zwei gehärteten Filtrierpapieren einigen Minuten unter die hydraulische Presse gebracht, gepulvert und nochmals ausgepreßt. Die harte Substanz wird in einer Reibschale zerrieben und über Nacht im Exsiccator stehen gelassen. Ausbeute: 87 % der Theorie.

Hippenylureidobernsteinsäurediazid verpufft ohne vorher zu schmelzen und ohne Detonation. Es löst sich leicht in Alkali, fluoresziert dabei aber nicht vorübergehend wie frisches Hippurazid.[1]) Beim Ansäuern entwickelt diese Lösung Stickstoffwasserstoff. In Wasser, auch in Äther oder Benzol ist das Azid unlöslich, in Alkohol und Chloroform aber leicht löslich. Wird zu einer Chloroformlösung etwas Petroläther gefügt, so scheidet es sich in weißen Flocken aus. Die Substanz zersetzt sich sowohl in rohem, wie in umkrystallisiertem Zustande sehr leicht beim Aufbewahren im Exsiccator und verpufft nach einigen Tagen dann nicht mehr. Das Azid geht dabei unter Abspaltung von Stickstoff in das Isocyanat über (vgl. S. 109). Die Stickstoffbestimmungen wurden darum mit möglichst frisch umkrystallisierter Substanz ausgeführt, gaben aber doch stets zu niedrige Werte.

I. 0,1306 g gaben 31,8 ccm N bei 18° und 763 mm.
II. 0,1300 g gaben 33,7 ccm N bei 27° und 759 mm.

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 252 (1895).

III. 0,1094 g gaben 29,2 ccm N bei 24° und 752 mm.
IV. 0,1340 g gaben 37,2 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_4N_6$ (359):		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
N	35,10	28,11	28,43	29,46	30,81 %.

Diisocyanat aus Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid,

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2.N:CO}{|}}{CH}.N:CO$$

1,6 g rohes Hippenylureidobernsteinsäurediazid werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 100 ccm Chloroform auf dem Wasserbad so lange gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Die heiße Chloroformlösung wird von etwas ungelöster Substanz abfiltriert und bis auf etwa 10 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich das Isocyanat als weißes Pulver aus, das nach dem Absaugen im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wird. Aus der Mutterlauge wird der Rest der Substanz durch Fällen mit Petroläther erhalten. Das Isocyanat ist in Äther oder Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Chloroform. Schmp. 192°. Aus Chloroform fällt es zuerst in winzigen Kügelchen aus, die nicht polarisieren, aber beim Trocknen deutlich anisotrop werden.

0,1134 g gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1098 g gaben 22,4 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4N_6$ (308):		Gefunden:
C	51,49	51,90 %
H	4,29	4,52 „
N	28,10	22,91 „ .

Zur quantitativen Bestimmung des beim Kochen des Azids in Chloroform entstehenden Stickstoffs wurde eine gewogene Menge rohen Azids mit Chloroform in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht und das Gas über Wasser im Verdrängungsapparat aufgefangen. Die dabei in Chloroform nicht gelöste Substanz wurde zurückgewogen und aus der Gewichtsdifferenz zwischen dem angewandten rohen Azid und der letzteren die Menge des zersetzten Azids berechnet.

I. 1,6 g gaben 200 ccm N bei 20° und 751 mm.
II. 1,6 g gaben 230 ccm N bei 20° und 751 mm.
III. 1,6 g gaben 220 ccm N bei 30° und 750 mm.

Berechnet für Austritt von $2N_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
N	15,6	14,1	16,2	15,5 %

Beim Stehen des trockenen Azids im Exsiccator bildet sich ebenfalls obiges Isocyanat. Umkrystallisiertes Hippenylureidobernsteinsäurediazid wurde, nachdem es drei Monate lang im Exsiccator gestanden hatte, in Chloroform gelöst und nunmehr durch Petroläther das Isocyanat vom Schmp. 192° ausgefällt.

0,1156 g gaben 23,2 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_4N_5$ (303):		Gefunden:
N	23,10	23,06 %

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid und Äthylalkohol:

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2.NH.CO.OC_2H_5}{|}}{CH}.NH.CO.OC_2H_5$$

Das Azid aus 2 g Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid wird mit trockenem Chloroform geschüttelt und die ungelöst bleibende Substanz abfiltriert. Zu der Lösung werden 10 ccm absoluter Alkohol gegeben und nun am Rückflußkühler gekocht. Der entweichende Stickstoff wird über Wasser aufgefangen.

1,1 g gaben 150 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für Austritt von $2N_2$:		Gefunden:
N	15,6	15,4 %

Aus der klaren Chloroformlösung scheidet sich das gebildete Urethan nach dem Abdestillieren als gelatinöse Masse aus, die, im Exsiccator völlig getrocknet, ein weißes Pulver bildet. Die Substanz ist in Äther unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Wasser. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 172°. Dem polarisierten Licht gegenüber verhält sich das Urethan ganz so wie das Isocyanat.

0,1183 g gaben 0,2281 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
0,1490 g gaben 23,2 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_6N_6$ (395):		Gefunden:
C	51,65	51,43 %
H	6,33	6,33 „
N	17,72	18,03 „ .

Das gleiche Urethan vom Schmp. 172° wird auch durch Auflösen des Isocyanats in heißem absoluten Alkohol erhalten.

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid und Anilin:

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2.NH.CO.NHC_6H_5}{|}}{CH}\ NH.CO.NHC_6H_5$$

Wird Hippenylureidobernsteinsäurediazid in trockenem Chloroform gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) frisch destilliertem Anilin versetzt, so entweicht bei längerem Stehen nur wenig Gas unter Bildung von etwas unlöslicher Substanz, die in der Chloroformlösung ein wolkiges Aussehen zeigt. Nach 18 Stunden wurden aus 1,3 g Azid nur 20 ccm Gas entwickelt. In dem Gase wie in der Chloroformlösung konnte keine Stickstoffwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Durch Kochen der filtrierten Chloroformlösung tritt aber schnell Stickstoffentwicklung ein, während sich zugleich eine unlösliche, schwer filtrierbare, voluminöse Masse ausscheidet. Nach dem Abpressen und sorgfältigen Auswaschen mit Chloroform wird das pulverige, weiße Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Kohlenstoffbestimmungen ergaben stets, auch bei der Verbrennung mit Bleichromat, etwas zu niedrige Werte.

I. 0,1360 g gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
0,1443 g gaben 25,4 ccm N bei 19° und 756 mm.
II. 0,1180 g gaben 0,2605 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.
0,1015 g gaben 17,6 ccm N bei 14° und 755 mm.
III. 0,1017 g gaben 0,2288 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{27}O_4N_7$ (489):		Gefunden: I.	II.	III.
C	61,95	59,96	60,21	60,02 %
H	5,52	5,64	5,98	5,08 „
N	20,04	20,03	20,16	— „ .

Das Anilid schmilzt bei 192° wie das Isocyanat. Es ist in Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich, in

Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiv roter Farbe, die auch beim Verdünnen bestehen bleibt.

Bestimmungen des bei der Reaktion des Azids mit Anilin entstehenden Stickstoffs gaben stets kleinere Werte, als sich für den Austritt von 2 Mol. Stickstoff aus 1 Mol. Azid infolge doppelseitiger Umlagerung (vgl. S. 90) berechnen. Die gekochte Chloroformlösung gab aber beim Abdestillieren keinen Stickstoffwasserstoff.

Hydrolyse. 0,4856 g Anilid wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohre 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Substanz löste sich schon in der Kälte unter Braunfärbung. Das Rohr zeigte nach dem Abkühlen starken Druck, und in den entweichenden Gasen konnte leicht Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Der Inhalt der Röhre war etwas von Humussubstanz durchsetzt. Durch dreimaliges Ausziehen mit Äther wurde die Flüssigkeit von Benzoësäure befreit. Letztere wurde nach Abdestillieren des Äthers im Exsiccator getrocknet. Sie war braun gefärbt und schmolz erst nach dem Umkrystallisieren bei 121°. Nachdem die verdünnte salzsaure Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedampft und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali völlig zur Trockne gebracht. Der gewogene Rückstand bestand aus Salmiak und salzsaurem Anilin und war schwach braun gefärbt.

Berechnet für $C_{26}H_{27}O_4N_5$ (469):			Gefunden:
1 Mol. Benzoësäure		0,1212 g	0,154 g
2 Mol. salzsaures Anilin . .	0,2572 g	0,4697 g	0,472 g
4 Mol. Salmiak	0,2125 g		

Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der wäßrigen Lösung des Gemisches von Salmiak und Anilinchlorhydrat fielen gelbe Flocken von Diazoaminobenzol aus.

Eine weitere Probe des Anilids wurde mit verdünnter Schwefelsäure allmählich eingekocht. Erst bei stärkerer Konzentration begann Kohlendioxyd zu entweichen. Wurde nun das Kochen unterbrochen, mit Natriumacetatlösung versetzt und essigsaures Phenylhydrazin zugefügt, so entstand bei längerem Erwärmen auf 50—60° zwar eine Trübung, aber ein Niederschlag des erwarteten Glyoxalphenylosazons aus dem bei

der Hydrolyse des Anilids entstandenen Aminoacetaldehyd[1]) konnte nicht erhalten werden.

Das gleiche Anilid entsteht auch aus dem fertigen Isocyanat durch Anlagerung von Anilin. Gibt man nämlich zu einer Lösung des Isocyanats in trockenem Chloroform die berechnete Menge (2 Mol.) frisch destilliertes Anilin, so scheidet sich nach geringem Erwärmen eine weiße, voluminöse Masse aus von denselben Eigenschaften, wie sie das oben beschriebene Anilid besitzt. Die Substanz fiel aus verdünntem Alkohol pulverig wieder aus. Schmp. 192°. Auch die auf diesem Wege dargestellte Verbindung gab bei der Verbrennung einen zu niedrigen Wert für Kohlenstoff.

0,1423 g gaben 0,3134 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{27}O_4N_7$ (489):		Gefunden:
C	61,35	60,07 %
H	5,52	5,38 „

Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid und p-Toluidin:

$$C_6H_5CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2.NH.CO.NHC_6H_4CH_3}{|}}{CH}.NH.CO.NHC_6H_4CH_3$$

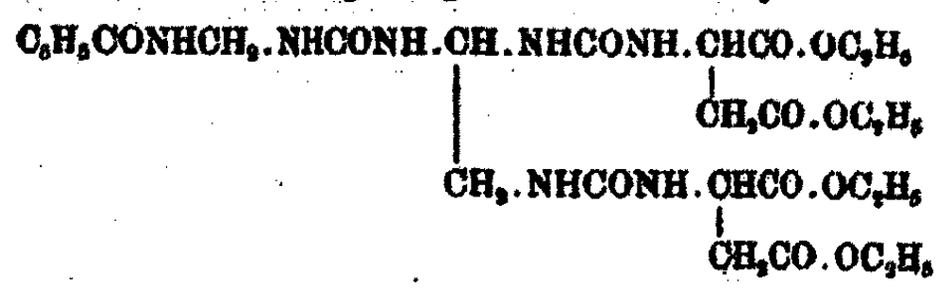
Eine Lösung von Hippenylureidobernsteinsäurediazid in trockenem Chloroform wird mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) p-Toluidin, das ebenfalls in Chloroform gelöst ist, versetzt. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Das ausgeschiedene voluminöse Produkt wird nach dem Absaugen mit Chloroform gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich. Aus Alkohol bildet es beim Umkrystallisieren eine gelatinöse Masse, die in getrocknetem Zustande ein weißes Pulver vom Schmp. 195° darstellt. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch bei dieser Verbindung zu niedrig gefunden.

I. 0,1198 g gaben 0,2690 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1501 g gaben 24,2 ccm N bei 18° und 756 mm.
II. 0,1161 g gaben 0,2544 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.
0,1270 g gaben 21,1 ccm N bei 16° und 743 mm.

[1]) E. Fischer, Ber. 26, 95 (1893).

	Berechnet für $C_{27}H_{31}O_4N_7$ (517):	Gefunden: I.	II.
C	62,67	61,24	59,76 %
H	6,00	5,62	5,79 „
N	18.96	18,86	18,82 „ .

Diisocyanat aus Hippenyl-ureido-bernsteinsäure-diazid und l-Asparaginsäure-diäthylester:



Zu einer Lösung des Diisocyanats in Chloroform gibt man etwas mehr als die berechnete Menge frisch destillierten l-Asparaginsäurediäthylester. Auf Zusatz von trockenem Äther fällt eine weiße, klebrige Masse aus, die erst nach längerem Stehen unter Äther fest wird. Die zusammengeballte abgepreßte Masse wird mit Äther in einer Reibschale verrieben, nach dem Absaugen mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Der Körper ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in Chloroform und Alkohol aber leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zersetzt sich leider der Ester unter Bildung einer auf Lackmus sauer reagierenden Substanz. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 124°. Die Analysen gaben keine guten Resultate.

Zur Überführung in das zugehörige Tetrahydrazid wird die alkoholische Lösung obigen Kondensationsproduktes zu Hydrazinhydrat zutropfen gelassen und das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Es bildet sich bald ein voluminöser Körper, der nur schwer abfiltriert werden kann. Er wird so gut wie möglich abgepreßt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Produkt ist in Äther und Benzol unlöslich, kaum löslich in Alkohol, etwas leichter in kaltem Wasser; von heißem Wasser wird die Substanz leicht aufgenommen unter Bildung einer auf Lackmus alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Eine Probe des Hydrazids gab, in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt, eine farblose Benzalverbindung.

Natriumnitrit erzeugte in der angesäuerten wäßrigen Lösung des Tetrahydrazids sofort einen Niederschlag des Tetrazids, der nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen verpuffte.

p-Bromhippursäure-äthylester,
$BrC_6H_4CONHCH_2CO.OC_2H_5$.

(Aus p-Brombenzoylchlorid und salzsaurem Glykokollester.)

Die Darstellung geschah nach dem von Franzen[1]) zur Acylierung von Aminen angegebenen Verfahren.

20,5 g p-Brombenzoylchlorid werden in 100 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 12 g trockenem salzsaurem Glykokolläthylester in einem Kolben mit Rückflußkühler etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Die Lösung wird noch heiß von etwa gebildeten unlöslichen Substanzen abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich p-Bromhippursäureäthylester in Form weißer Blättchen aus, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 123° schmelzen. Ausbeute 88 % der Theorie.

Die Substanz ist identisch mit dem zuerst von Klages und Haack[2]) aus p-Bromhippursäurenitril durch Verseifung mit alkoholischer Salzsäure dargestellten Ester.

p-Bromhippenyl-ureido-bernsteinsäure-diäthylester,

$$BrC_6H_4CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.OC_2H_5}{|}}{CH}CO.OC_2H_5$$

p-Bromhippursäureäthylester wurde zunächst in das Hydrazid und dieses weiter in das Azid[3]) übergeführt. Letzteres lieferte durch Kochen in Chloroformlösung das gleichfalls bereits beschriebene p-Bromhippenylisocyanat[4]) vom Schmp. 114°.

5 g umkrystallisiertes p-Bromhippenylisocyanat werden mit 8 g frisch destilliertem l-Asparaginsäurediäthylester in einem kleinen Kölbchen bis zum Schmelzen erwärmt. Die beim Erkalten entstehende feste Masse wird mit Äther in einer Reib-

[1]) Ber. 42, 2465 (1909). [2]) Ber. 36, 1647 (1903).
[3]) Curtius, dies. Journ. [2] 89, 502 (1914).
[4]) Curtius, dies. Journ. [2] 87, 527 (1913).

schale verrieben, abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten 90% der Theorie. Der Ester zeigt analoge Eigenschaften wie die S. 97 u. 98 beschriebenen Hippenylureidobernsteinsäureester. In heißem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert er in feinen Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0,1812 g gaben 0,2205 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.
0,1364 g gaben 11,4 ccm N bei 17° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6N_3Br$ (444):		Gefunden:
C	45,95	45,84 %
H	4,96	4,64 „
N	9,46	9,58 „

p-Bromhippenyl-ureido-bernsteinsäure-dihydrazid,

$$BrC_6H_4CONHCH_2.NHCONH.\underset{\underset{CH_2CO.NHNH_2}{|}}{CH}CO.NHNH_2$$

4 g in 100 ccm Alkohol gelösten p-Bromhippenylureidobernsteinsäurediäthylester läßt man zu 8 g Hydrazinhydrat in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade zutropfen. Die entstandene Masse von kolloidaler Beschaffenheit wird mit einem Spatel zerstückelt und noch weitere 2 Stunden lang gekocht. Dann läßt man erkalten, zerreibt das Ganze in einer Reibschale, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmilzt bei 197°.

0,1383 g gaben 28,5 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}O_4N_7Br$ (416):		Gefunden:
N	23,56	23,75 %.

p-Bromhippenylureidobernsteinsäuredihydrazid verhält sich ganz so wie Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid. In kochendem Wasser löst sich das Hydrazid unter Abspaltung von Hydrazin. Die salzsaure Lösung des Hydrazids gibt, mit Benzaldehyd geschüttelt, eine schaumige Abscheidung der Benzalverbindung.

Das Azid fällt analog dem Hippenylureidobernsteinsäureazid auf Zusatz einer Lösung von Natriumnitrit zu der kalten Lösung des salzsauren Hydrazids als fester Körper aus. Es verpufft ohne vorher zu schmelzen.

Anhang.

Acetursäure-äthylester, $CH_3CONHCH_2CO.OC_2H_5$.

I. Aus Essigsäureanhydrid und salzsaurem Glycinester.[1])

40 g trockener salzsaurer Glykokollester (2 Mol.) werden mit 20 g entwässerter Soda ($1^1/_2$ Mol.) gut verrieben. Unter Umrühren läßt man 15 g Essigsäureanhydrid (1 Mol.) zutropfen. Läßt die Kohlensäureentwicklung nach, so erhitzt man das Gemisch vorsichtig auf einer Asbestplatte bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach dem Abkühlen wird das breiige Gemisch mehrmals mit Äther ausgezogen und der Ester, wie angegeben, durch Destillation gewonnen. Ausbeute: 34 % der Theorie, während Radenhausen[2]) nur 25 % erhielt.

Die Ausbeute steigt bis zu 76 %, wenn man auf 1 Mol. salzsauren Glycinester 2 Mol. Essigsäureanhydrid und anstelle der Soda essigsaures Natrium anwendet, sowie außerdem etwas Kupfervitriol als Katalysator zugibt, wie folgender Versuch zeigt:

60 g salzsaurer Glykokollester (1 Mol.) werden mit 40 g entwässertem essigsauren Natrium (etwas mehr als 1 Mol.) und 0,6 g entwässertem Kupfersulfat gut zerrieben; man gibt dann langsam 87 g Essigsäureanhydrid (2 Mol.) unter Umrühren dazu. Das Gemisch, das sich beim Eintritt der Reaktion intensiv erwärmt, läßt man 1 Stunde lang auf dem Wasserbade stehen. Nach dem Abkühlen wird es wiederholt mit Äther ausgezogen, der Extrakt mit Glaubersalz getrocknet und der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Acetursäureäthylester geht dabei unter 14 mm Druck bei 145° über. Ausbeute 76 %.

II. Aus Acetylchlorid und salzsaurem Glycinester.

15 g Acetylchlorid (1 Mol. = 11,3 g), die in 100 ccm trockenem Benzol gelöst sind, werden mit 20 g trockenem salzsaurem Glykokollester (1 Mol.) am Rückflußkühler auf dem Wasserbad etwa $6^1/_2$ Stunden lang gekocht, bis die Salzsäure-

---

[1]) Radenhausen, dies. Journ. [2] 52, 437 (1895).
[2]) Ebenda.

entwicklung aufhört. Die heiße Lösung wird von etwa ungelöster Substanz abfiltriert und unter vermindertem Druck fraktioniert. Ausbeute: 95 % der Theorie.

Salzsaures Acetur-hydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHNH_2, HCl$.

Aceturhydrazid entsteht aus obigem Acetursäureäthylester glatt und ohne die von Radenhausen[1]) früher beobachteten Nebenreaktionen, wenn man den Ester in der Kälte in Hydrazinhydrat einträgt und das Produkt einfach im Exsiccator eintrocknen läßt.

Zu einer Lösung von 10 g Aceturhydrazid in wenig Alkohol wird ätherische Salzsäure gefügt. Das salzsaure Hydrazid scheidet sich als weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet wird. Das Salz ist in Äther und Benzol unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Schmp. 177°. Erhalten 12 g.

0,1260 g gaben 27,8 ccm N bei 19° und 751 mm.
0,1548 g gaben 0,1318 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_3Cl$ (167,5):		Gefunden:
N	25,07	24,95 %
Cl	21,19	21,04 „ .

Aceton-acetur-hydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2$.

Fügt man Aceton zu frisch bereitetem Aceturhydrazid, so löst sich letzteres unter starker Selbsterwärmung. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, die zerrieben, abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Beim Eindampfen des Filtrates scheiden sich noch weitere Mengen Substanz aus. Die Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 144°. Acetonacetursäurehydrazid ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich.

0,1990 g gaben 0,3591 g CO_2 und 0,1366 g H_2O.
0,1266 g gaben 28,6 ccm N bei 26° und 750 mm.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 442 (1895).

	Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_3$ (171):	Gefunden:
C	49,12	49,22 %
H	7,60	7,68 „
N	24,56	24,60 „ .

Versuche zur Darstellung von Acetur-azid. (Bildung von Diacetur-hydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHNH.COCH_2NHCOCH_3$.)

Wird zu 10 g Aceturhydrazid und 5,3 g Natriumnitrit in wäßriger Lösung unter Kühlung tropfenweise konzentrierte Salzsäure gesetzt, so entwickelt sich Stickstoffwasserstoff, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Erst nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung eines in schönen Blättern krystallisierenden Produktes. Viele Versuche, bei denen die Mengenverhältnisse sowie die Konzentration der angewandten Substanzen variiert wurden, hatten stets dasselbe Resultat, nur daß einmal die Ausfällung bald, das anderemal erst nach längerem Stehen erfolgte. Reines salzsaures Aceturhydrazid in wäßriger Lösung verhält sich beim Versetzen mit Natriumnitrit ebenso. Auch die Acetonverbindung des Aceturhydrazids zeigt auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure dasselbe Verhalten. Ebenso wirkt Essigsäure statt Salzsäure. In allen Fällen ließ sich nur ein einheitliches Produkt isolieren, das Diaceturhydrazid. Die Substanz schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 259—260°.

I. 0,1214 g gaben 0,1868 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.
0,1454 g gaben 32,1 ccm N bei 24° und 751 mm.
II. 0,1464 g gaben 0,2251 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.
0,1615 g gaben 35,4 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_4$ (230):	Gefunden: I.	II.
C	41,74	41,96	41,96 %
H	6,09	6,11	6,27 „
N	24,35	24,33	24,62 „ .

Diaceturhydrazid ist auch in heißem Alkohol schwer löslich und krystallisiert ausgezeichnet in großen, farblosen Blättern. Nach Radenhausen[1]), der die gleiche Verbindung als Neben-

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 444 (1895).

produkt bei der Darstellung des Monohydrazids erhielt, schmilzt das Dihydrazid bei 250° und ist in heißem Alkohol leicht löslich.

Hydrolyse. Während aus Diaceturhydrazid beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter völligem Zerfall beide Acetylreste abgespalten werden, tritt bei gelinderer Einwirkung in der Kälte nur ein Acetyl aus unter Bildung von Monoaceturhydrazid.

I. 0,2010 g Diaceturhydrazid wurden im zugeschmolzenen Rohre mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Röhre zeigte nach dem Erkalten beim Öffnen keinen Druck. Ihr Inhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das entstehende Benzaldazin (Schmp. 93°) wurde auf gewogenem Filter gesammelt.

Berechnet für $C_6H_{14}O_4N_4$ (230):		Gefunden:
1 Mol. Benzaldazin . . .	0,1818 g	0,178 g

II. 1 g Diaceturhydrazid wurde mit einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure in der Kälte verrieben und das Gemisch im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure eingedunstet. Das zurückbleibende weiße Pulver wurde in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd in geringem Überschuß geschüttelt. Der so erhaltene gelbliche Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, dann mit Äther gut gewaschen und endlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0,2 g. Schmp. 198°. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem bereits früher auf anderem Wege dargestellten Benzalaceturhydrazid.[1])

0,1358 g gaben 22,9 ccm N bei 14° und 746 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_3$ (219):		Gefunden:
N	19,18	19,37 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 444 (1895).

III. Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an Säureamide und Glycinester.

[Bearbeitet von Georg Petridis.[1]]

Glycyl-hippenyl-isocyanat, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.N:CO$.

Das zur Darstellung erforderliche Benzoylglycylaminoessigsäureazid wurde nach den Angaben von Wüstenfeld und mir[2]) bereitet. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, sowohl Hippurazid wie Hippurylaminoessigsäureazid aus den betreffenden Hydraziden statt in essigsaurer in salzsaurer Lösung darzustellen und weiter zur Kondensation von Hippurazid mit Glykokoll das reine aus Äther umkrystallisierte Azid anzuwenden.

Ein Teil des Hippurylaminoessigsäureäthylesters wurde auf einem neuen Wege, nämlich durch Kochen von Benzoylchlorid in Benzollösung mit salzsaurem Glycylglycinester, folgendermaßen dargestellt:

5 g trockener salzsaurer Glycylglycinester werden mit einer Lösung von 4 g Benzoylchlorid (berechnet 3,6 g) in 50 ccm trockenem Benzol 19 Stunden lang auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht. Die Lösung wird von unverändertem salzsaurem Glycylglycinester heiß filtriert und aus dem Filtrat die Hauptmenge des Benzols abdestilliert, worauf sich beim Erkalten der neugebildete Ester abscheidet. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Die Substanz zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser alle Eigenschaften des früher auf anderem Wege dargestellten Benzoylglycylaminoessigsäureäthylesters.[3]) Die Ausbeute betrug 3,45 g oder 51% der Theorie.

[1]) Georg Petridis, „Über das Isocyanat der Hippurylamidoessigsäure und das Hydrazid und Azid der p-nitro-Hippursäure und p-nitro-Hippurylamidoessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg. Infolge Ausbruch des Krieges war Herr Petridis gezwungen, Weihnachten 1914 Heidelberg zu verlassen und in seine griechische Heimat zurückzukehren, so daß die im Manuskript fertig vorliegende Dissertation noch nicht im Druck erschienen ist.

[2]) Dies. Journ. [2] 70, 79 (1904). [3]) Ebenda S. 77.

I. 0,1788 g gaben 16,3 ccm N bei 17° und 756 mm.
II. 0,1542 g gaben 13,9 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (264):	Gefunden: I.	II.
N	10,61	10,48	10,35 %.

5 g reines Hippurylaminoessigsäureazid werden mit 80 ccm alkoholfreiem, trockenem Chloroform auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz löst sich allmählich unter Stickstoffentwicklung auf; die entweichenden Gase geben weder mit Silbernitrat, noch mit Barytwasser Niederschläge. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird die noch heiße Flüssigkeit von etwas ungelöster Substanz (Diglycylhippenylharnstoff) abfiltriert und die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert. Bei weiterem Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin krystallisiert das gebildete Glycylhippenylisocyanat aus. Die Substanz wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Sie bildet kleine, weiße Blätter, welche bei 122° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 3,8 g oder 85 % der Theorie.

0,1166 g gaben 0,2427 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1197 g gaben 19,5 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233):		Gefunden:
C	56,65	56,76 %
H	4,72	4,80 „
N	18,03	18,16 „ .

Das Isocyanat ist in warmem Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich. Auch größere Mengen Azid (18 g) lassen sich auf einmal auf das Isocyanat verarbeiten; an Stelle von Chloroform kann man dabei auch Tetrachlorkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel anwenden.

Diglycyl-hippenyl-harnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \\ C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH \end{matrix}\Big\rangle CO.$$

3 g Glycylhippenylisocyanat werden mit 100 ccm Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Dabei entweicht neben Stickstoff auch Kohlendioxyd, das durch Barytwasser nachgewiesen wird. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff als dichter, weißer Niederschlag

fast in berechneter Menge aus. Die Substanz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene weiße Pulver schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Der Harnstoff ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol ganz unlöslich, in Eisessig äußerst schwer löslich. Das Rohprodukt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1706 g gaben 28,4 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_5N_6$ (440):		Gefunden:
N	19,09	18,96 %.

Glycyl-hippenyl-carbaminsäure-äthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCO.OC_2H_5$.

Glycylhippenylisocyanat wird mit überschüssigem, absolutem Äthylalkohol so lange gekocht, bis Lösung eintritt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols scheidet sich das gebildete Urethan beim Erkalten krystallinisch aus. Das abgesaugte und getrocknete Produkt bildet Blättchen vom Schmp. 202° und erwies sich auch durch seine übrigen Eigenschaften als identisch mit der von Wüstenfeld und mir[1]) aus Hippurylaminoessigsäureazid und Alkohol dargestellten Substanz vom Schmp. 200°.

0,1928 g gaben 25,8 ccm N bei 18° und 747 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N_3$ (279):		Gefunden:
N	15,05	15,15 %.

Glycyl-hippenyl-benzoyl-harnstoff,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH\atop C_6H_5CO.NH\rangle CO.$$

1,54 g Glycylhippenylisocyanat (1 Mol.) werden mit 0,8 g Benzamid (1 Mol.) verrieben und das Gemisch vorsichtig unter fortwährendem Umrühren bis zum Schmelzen erwärmt. Bei längerem Erhitzen erfolgt leicht Zersetzung unter Gasentwicklung und Auftreten des Geruches nach Benzonitril. Nach dem Erkalten wird die erstarrte gelbbraune Masse mit heißem Benzol ausgezogen, abgesaugt, getrocknet und das Rohprodukt aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystalli-

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 80 (1904).

siert. Man erhält so kleine, weiße Nadeln, welche bei 224° schmelzen.

0,1446 g gaben 20,3 ccm N bei 21° und 749 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_4$ (354):		Gefunden:
N	15,82	15,67 %.

Glycyl-hippenyl-acetyl-harnstoff,

$$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NH\diagdown\!\!\diagup CO.$$
$$CH_3CO.NH$$

Ein innig verriebenes Gemisch äquimolekularer Mengen von Glycylhippenylisocyanat (4,4 g) und von durch Destillation gereinigtem bei 83° schmelzenden Acetamid (1,1 g) wird mit 25 ccm trockenem Xylol langsam erwärmt und schließlich 2—3 Minuten lang gekocht. Beim Abkühlen der klaren Flüssigkeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Der Harnstoff bildet ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 179—180°.

0,1198 g gaben 0,2360 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.
0,1811 g gaben 22,1 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_4$ (292):		Gefunden:
C	53,42	53,72 %
H	5,48	5,81 „
N	19,18	18,99 „ .

Hydrolyse. Glycylhippenylacetylharnstoff wurde mit konzentrierter Salzsäure im Rohr einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit hatte sich Benzoësäure ausgeschieden, die als solche charakterisiert wurde. Das Filtrat von der Benzoësäure wurde zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende Gemisch von Salmiak und salzsaurem Glykokoll mit alkoholischer Salzsäure aufgekocht. Dabei blieb reiner Salmiak ungelöst, während das alkoholische Filtrat beim Eindunsten einen krystallinischen Rückstand von salzsaurem Glykokollester lieferte. Letzterer gab, im Vakuum getrocknet, mit Natriumnitrit die charakteristische Diazoessigesterreaktion.

Bei einem zweiten Versuch wurde Glycylhippenylacetylharnstoff mit verdünnter Schwefelsäure langsam eingekocht.

Es trat bald Entwicklung von Kohlensäure ein. Zugleich war auch deutlich Geruch nach Formaldehyd und Essigsäure bemerkbar. Die schwefelsaure Lösung wurde alsdann mit Wasser verdünnt und abdestilliert. Das sauer reagierende Destillat rötete fuchsinschweflige Säure (Aldehydreaktion) und gab nach dem Neutralisieren mit Alkali auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag von Silberacetat; letzteres zeigte nach dem Absaugen auf Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure den charakteristischen Geruch nach Essigäther. Die beim Abdestillieren zurückbleibende schwefelsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und mit etwas Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Hierbei schied sich eine geringe Menge eines schwerlöslichen, weißen Niederschlages aus, der nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 212—213° bildete. Die Substanz gab beim Kochen mit verdünter Schwefelsäure Formaldehyd und war wahrscheinlich identisch mit Dibenzoylmethylendiamin[1]), das in reinem Zustande bei 218° schmilzt.

Glycyl-hippenyl-ureido-essigsäure-äthylester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO.OC_2H_5$.

Eine Lösung von 2,5 g Glycylhippenylisocyanat (1 Mol.) in 10 ccm trockenem, alkoholfreiem Chloroform wird mit 1,1 g frisch destilliertem Glykokolläthylester (1 Mol.) tropfenweise unter Umrühren versetzt. Die klare Flüssigkeit erwärmt sich spontan. Sie wird 3—4 Minuten lang gekocht, wobei ein gelblicher Niederschlag an den Wandungen des Kolbens sich ausscheidet. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung abgegossen, die abgeschiedene Masse auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute: 3 g, entsprechend 83% der Theorie. Das Rohprodukt wird aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so kleine, weiße Nadeln, die bei 179—180° schmelzen. Die Substanz ist in heißem Alkohol leicht löslich, in kaltem Äther und Benzol unlöslich.

---

[1]) Einhorn, Ann. Chem. **343**, 306 (1905).

I. 0,1275 g gaben 0,2510 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1448 g gaben 21,7 ccm N bei 21° und 754 mm.
II. 0,1557 g gaben 23,4 ccm N bei 20° und 752 mm

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3N_4$ (336):	Gefunden: I.	II.
C	53,57	53,69	— %
H	5,95	6,09	— „
N	16,66	16,84	16,92 „

Glycyl-hippenyl-ureido-essigsäure,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2.CO_2H$.

5 g Glycylhippenylureidoessigsäureäthylester werden mit einer Lösung von 0,9 g reinem Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol in einer Schale bis zur klaren Lösung angerührt und die Flüssigkeit sodann im Vakuumexsiccator eingedunstet. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Die Lösung trübt sich zunächst, und beim Umrühren fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen, weißen Nadeln schmelzen bei 204,5°.

0,1266 g gaben 0,2368 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1342 g gaben 21,6 ccm N bei 16° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5N_4$ (308):	Gefunden:
C	50,65	50,90 %
H	5,20	5,32 „
N	18,18	18,31 „ .

Die Substanz ist in heißem Wasser und Alkohol löslich; die wäßrige Lösung reagiert sauer. Von Äther und Benzol wird die Verbindung nur sehr wenig aufgenommen.

Ammoniumsalz. Glycylhippenylureidoessigsäure wird in überschüssigem 5prozent. Ammoniak gelöst und die Lösung im Exsiccator verdunstet. Die erhaltene weiße, harte Masse ist bis auf einen geringen Rückstand von freier Säure in wenig kaltem Wasser löslich. Die filtrierte konzentrierte Lösung hinterläßt bei erneutem Eindunsten das reine Ammoniumsalz in Form weißer Nadeln, die bei 216° schmelzen und in kaltem Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind.

I. 0,1486 g gaben 26,9 ccm N bei 18° und 748 mm.
II. 0,1212 g gaben 22,4 ccm N bei 17° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_5N_5$ (325):	Gefunden: I.	II.
N	21,53	21,19	21,38 % .

Die kalte konzentrierte wäßrige Lösung des Ammonsalzes reagiert schwach sauer, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich daraus freie Säure ab; der so entstehende Niederschlag löst sich auf Zusatz von etwas Ammoniak wieder klar auf.

Silbersalz. Eine wäßrige Lösung der Säure wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Erst auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak scheidet sich das Silbersalz als weißer, flockiger Niederschlag ab. Es wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Schmp. 191°. Das Salz ist lichtempfindlich.

0,2964 g gaben geglüht 0,077 g Ag.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N_4Ag$ (415):		Gefunden:
Ag	26,02	25,98 % .

Hydrolyse der Glycylhippenylureidoessigsäure.

I. 1,65 g Glycylhippenylureidoessigsäure wurde mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Das erkaltete Rohr zeigte beim Öffnen starken Druck infolge der gebildeten Kohlensäure. Die salzsaure Flüssigkeit war von blätterigen Krystallen von Benzoësäure erfüllt. Der Rohrinhalt wurde nach starkem Verdünnen mit Wasser zweimal mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb Benzoësäure vom Schmp. 121°. Die wäßrig salzsaure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand zweimal mit gesättigter alkoholischer Salzsäure aufgekocht und vom ungelöst bleibenden Salmiak abfiltriert. Das Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im Exsiccator völlig eingedunstet, wobei salzsaurer Glykokolläthylester zurückblieb. Derselbe schmolz bei 139°, während die reine Verbindung bei 144° schmilzt, und enthielt noch Spuren von Salmiak.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5N_4$ (308):	Gefunden:
1 Mol. Benzoësäure	0,6535 g	0,58 g
2 Mol. Salmiak	0,5732 g	0,538 g
2 Mol. salzsaurer Glycinester	1,4946 g	1,462 g

Der erhaltene salzsaure Glykokollester wurde zur weiteren Identifizierung in Diazoessigester übergeführt und letzterer mittels Jod in Dijodessigester verwandelt; dieser endlich gab mit Ammoniak das charakteristische Dijodacetamid.

II. Eine kleine Menge Glycylhippenylureidoessigsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise, wie bei der Hydrolyse des Glycylhippenylacetylharnstoffs S. 123 u. 124 angegeben, erhitzt; dabei wurde die Bildung von Formaldehyd und Kohlensäure nachgewiesen.

Glycyl-hippenyl-ureido-acet-amid,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO.NH_2$.

Gepulverter Glycylhippenylureidoessigester wird mit dem fünffachen Volumen konzentriertem, wäßrigem Ammoniak 5 bis 6 Tage lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der Ester wandelt sich dabei, ohne daß Lösung eintritt, in eine gelbliche Masse des Amids um. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig Ammoniakwasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Schmp. 196°. Die Substanz bildet, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, ein gelbliches Pulver.

0,1192 g gaben 23,5 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N_5$ (307):	Gefunden:
N	22,80	22,61 %

Glycyl-hippenyl-ureido-essigsäure-hydrazid,
$C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO.NHNH_2$.

Eine Lösung von 10 g Glycylhippenylureidoessigester in 40 ccm warmem, absolutem Alkohol wird in 2,3 g Hydrazinhydrat, das in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt wird, allmählich eingetragen und alsdann das Gemisch noch 15 Minuten lang erhitzt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem farblosen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mehrmals mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Durch Umkrystalli-

sieren aus heißem Wasser erhält man silberglänzende Blättchen vom Schmp. 239°.

0,1008 g gaben 22,8 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4N_6$ (322):		Gefunden:
N	26,09	26,21 %.

Glycylhippenylureidoessigsäurehydrazid ist in Äther, Chloroform und Benzol unlöslich, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter beim Erwärmen. Die heiße wäßrige Lösung scheidet bei längerem Kochen an der Oberfläche eine gelbliche ölige Schicht ab. Die so entstehende Substanz wurde noch nicht näher untersucht. Das Filtrat gab mit Benzaldehyd nach dem Ansäuern einen gelben Niederschlag, der fast völlig in Äther löslich war; die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten Benzaldazin. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen.

Benzal-glycyl-hippenyl-ureido-essigsäure-hydrazid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit etwas überschüssigem Benzaldehyd geschüttelt. Die Benzalverbindung fällt als weißer, schaumiger Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator ein weißes Pulver bildet vom Schmp. 254°. Die Substanz ist in heißem Alkohol schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich.

0,1256 g gaben 22,3 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_6$ (410):		Gefunden:
N	20,49	20,61 %.

Glycyl-hippenyl-ureido-essigsäure-azid, $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2.NHCONH.CH_2CO.N_3$.

Eine Lösung von 3 g Hydrazid in 40 ccm Wasser wird mit etwas mehr konzentrierter Salzsäure versetzt, als sich für 1 Mol. HCl berechnet, und unter Eiskühlung eine Lösung von 0,64 g Natriumnitrit zufließen gelassen. Der sofort entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute: 2,48 g, entsprechend 80 % der Theorie.

Das Azid bildet, frisch dargestellt, ein weißes Pulver, das aus viel siedendem trockenem Äther unzersetzt in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 113—114° krystallisiert. Beim Erhitzen verpufft es ohne Detonation unter Rauchentwicklung; dabei hinterbleibt ein braunes, beim Erkalten erstarrendes Öl. Die Substanz ist in Alkohol und in heißem Äther schwer löslich. Natronlauge löst das Azid leicht auf, aber ohne daß wie bei Hippurazid Fluorescenz eintritt.

0,0845 g gaben 20,9 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N_7$ (393):		Gefunden:
N	29,43	28,61 %.

Anhang.

Hydrazid und Azid der p-Nitrohippursäure[1]) und der p-Nitrohippurylaminoessigsäure.

p-Nitrohippursäure-äthylester, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.OC_2H_5$.

15 g salzsaurer Glycinäthylester werden mit einer Lösung von 24 g p-Nitrobenzoylchlorid (berechnet 20 g) in 150 ccm trockenem Benzol 12 Stunden lang bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Hauptmenge des Benzols abdestilliert. Der beim Erkalten entstehende Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man den Ester in Form schöner, großer, fast weißer Nadeln, die bei 142° schmelzen. Ausbeute: 23,6 g oder 87 % der Theorie.

0,1364 g gaben 13,6 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6N_2$ (252):		Gefunden:
N	11,11	11,02 %.

Die Verbindung wurde auf anderem Wege, durch Verseifung von p-Nitrohippursäurenitril mit alkoholischer Salzsäure, bereits von Klages und Haack[2]) dargestellt.

---

[1]) Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure, Curtius, dies. Journ. [2] 89, 482 (1914).

[2]) Ber. 36, 1648 (1903).

o-Nitrohippursäure-äthylester, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.OC_2H_5$.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung läßt sich analog obigem p-Ester folgendermaßen gewinnen:

7 g salzsaurer Glycinäthylester und 10 g o-Nitrobenzoylchlorid werden mit 70—75 ccm trocknem Benzol während 15—16 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann das Benzol abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum entfernt. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wird mit Äther verrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Ester bildet weiße Nadeln vom Schmp. 81°. Erhalten wurden 9,98 g, entsprechend 79 %.

0,1254 g gaben 12,5 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5N_2$ (252):		Gefunden:
N	11,11	11,38 %.

p-Nitrohippur-hydrazid, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHNH_2$.

Man läßt unter Erwärmen auf dem Wasserbade zu 9 g Hydrazinhydrat eine Lösung von 24 g p-Nitrohippursäureäthylester in 70 ccm heißem absolutem Alkohol nach und nach zufließen. Schon während des Eintragens scheidet sich das Hydrazid als feste Masse aus. Das Gemisch wird noch ½ Stunde lang auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Krystallmasse in einer Reibschale zerrieben, abgepreßt, mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und hierauf mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus den Filtraten erhält man durch Einengen unter Zusatz von Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid. Ausbeute: 22,4 g, entsprechend 99 %.

Das Rohprodukt wird zwei- bis dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei jedesmal kleine Mengen von Dihydrazid ungelöst bleiben. Reines p-Nitrohippurhydrazid bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 203,5° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Äther und Benzol. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte nur langsam, dagegen sofort beim Erwärmen.

I. 0,1255 g gaben 25,8 ccm N bei 19° und 756 mm.
II. 0,1402 g gaben 28,8 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_4$ (238):		Gefunden: I.	II.
N	23,53	23,4	23,28 %.

Benzal-p-nitrohippur-hydrazid, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$.

Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als leicht gelbe, flockige Masse aus und bildet, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, ein gelbes Pulver vom Schmp. 216°. Die Substanz ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich.

0,1444 g gaben 21,8 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_4$ (326):		Gefunden:
N	17,18	17,29 %.

Aceton-p-nitrohippur-hydrazid, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHN{:}C(CH_3)_2$.

Fein zerriebenes Hydrazid wird in warmem überschüssigem Aceton gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten fällt die Acetonverbindung als weiße Krystallmasse aus. Durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Aceton werden weiße, kleine Blättchen erhalten, welche bei 211° schmelzen.

0,1276 g gaben 22,5 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278):		Gefunden:
N	20,14	20,20 %.

p-Nitrohippur-azid, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.N_3$.

7 g p-Nitrohippurhydrazid werden in 70 ccm heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit etwas abkühlen gelassen und von einem etwaigen geringen Niederschlag von Dihydrazid abfiltriert. Beim raschen Abkühlen fällt ein großer Teil des Hydrazids als feiner Niederschlag wieder aus. Dieser löst sich aber auf Zusatz von 4,4 ccm konzentrierter Salzsäure (entsprechend 1,5 Mol. HCl) beim Umschütteln leicht wieder auf. Man trägt

sodann in die klare Lösung unter guter Kühlung 3 g Natriumnitrit (1,5 Mol.) unter Umrühren ein. Die Mischung trübt sich sofort, und kurz darauf fällt das Azid als gelber, flockiger, voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird rasch abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6 g, entsprechend 82 %. Das Rohprodukt schmolz bei 70—72° unter Zersetzung und zeigte annähernd den erwarteten Stickstoffgehalt.

0,0996 g gaben 28,9 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_4N_5$ (249):		Gefunden:
N	28,11	27,07 %.

p-Nitrohippurazid bildet ein feines, gelbes Pulver, das beim Erhitzen auf dem Spatel unter Rauchentwicklung und Hinterlassens eines braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Öltropfens ohne Detonation verpufft. Der Staub des Azids reizt ähnlich wie Hippurazid zum Nießen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, in Äther etwas leichter löslich. Von Natronlauge wird das Azid mit burgunderrotor Farbe aufgenommen, die allmählich wieder verschwindet. Die frisch dargestellte Substanz ist in Äther fast völlig, nach ein paar Stunden aber nur mehr teilweise löslich. Bewahrt man das Azid einige Tage lang im Exsiccator auf, so tritt gänzliche Zersetzung ein, das Produkt verpufft dann, mit einer Flamme berührt, nicht mehr.

p-Nitrohippuryl-aminoessigsäure-äthylester, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHCH_2CO.OC_2H_5$.

8 g salzsaurer Glycylglycinester und 9 g p-Nitrobenzoylchlorid (berechnet 7,5 g) werden mit 60 ccm Xylol 8 Stunden lang im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, von unverändertem salzsaurem Glycylglycinester heiß abfiltriert und aus dem Filtrat die Hauptmenge des Xylols unter gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, wobei der neu gebildete Ester unter 17 mm Druck bei 152° übergeht und in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Ausbeute: 6,4 g, entsprechend 51 % der Theorie. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 172—173° schmelzen.

I. 0,1440 g gaben 0,2650 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1376 g gaben 16,4 ccm N bei 15° und 756 mm.
II. 0,1276 g gaben 15 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_5N_5$ (309):		Gefunden: I.	II.
C	50,48	50,19	— %
H	4,85	4,68	— „
N	18,59	18,79	18,57 „ .

p-Nitrohippuryl-aminoessigsäure-hydrazid, $NO_2C_6H_4NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

10 g p-Nitrohippurylaminoessigsäureäthylester, die in 80 ccm Alkohol gelöst sind, werden in 2,5 g Hydrazinhydrat unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen und das Gemisch noch 1 Stunde lang weiter erhitzt. Das Hydrazid scheidet sich zum Teil schon in der Wärme als voluminöse Masse aus und erfüllt nach dem Erkalten die Flüssigkeit vollständig. Die Masse wird zerdrückt, abgepreßt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 8,5 g, entsprechend 89 %. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden gelb gefärbte Blättchen erhalten, die bei 249° schmelzen. Die Substanz ist in Äther und Benzol unlöslich, in warmem Alkohol schwer, in heißem Wasser dagegen leicht löslich.

0,1080 g gaben 22,6 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N_5$ (295):		Gefunden:
N	23,73	23,81 %.

Benzal-p-nitrohippuryl-aminoessigsäure-hydrazid, $NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN{:}CHC_6H_5$.

Wird durch Schütteln der Lösung des Hydrazids in warmem Wasser mit Benzaldehyd als gelber, schaumiger Niederschlag erhalten und bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 263°.

0,1883 g gaben 21,6 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_5N_5$ (383):		Gefunden:
N	18,27	18,19 %.

p-Nitrohippuryl-aminoessigsäure-azid,
$NO_2C_6H_4CONHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

Eine Lösung von 5 g Hydrazid in 60 ccm heißem Wasser wird rasch abgekühlt und das hierbei als feiner Niederschlag abgeschiedene Hydrazid durch Zusatz von 2,5 ccm konzentrierter Salzsäure (1,6 Mol. HCl) wieder in Lösung gebracht. Die klare, eiskalte Flüssigkeit wird allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 1,75 g Natriumnitrit versetzt. Das Azid scheidet sich als gelber, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Die Substanz bildet ein lockeres, gelbes Pulver, das bei 91—92° unter Zersetzung schmilzt.

0,0887 g gaben 20,5 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5N_6$ (306):		Gefunden:
N	27,45	26,02 %.

Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft das Azid unter Rauchentwicklung und Hinterlassung eines dunklen, bald erstarrenden Öles. In Äther ist es sehr schwer löslich. Von Natronlauge wird es mit tiefroter, aber bald wieder verschwindender Farbe aufgenommen.

Über die Umwandlung von Thebain in Oxycodeinon und dessen Derivate;

von

Martin Freund und **Edmund Speyer.**

Sechste Mitteilung über Thebain.[1])

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.]

Die nahen Beziehungen des Thebains zum Codein sind durch verschiedene Übergänge bewiesen worden. So hatte Knorr[2]) gefunden, daß das von ihm und Ach[3]) aus Codein durch Oxydation erhaltene Codeinon — welches in Codein zurückverwandelt werden konnte — dieselben Umsetzungsprodukte liefert wie das Thebain, nämlich Thebenin und Morphothebain.

Freund[4]) beobachtete etwas später einen Übergang vom Thebain zum Codein, indem es ihm gelang, das Thebain in ein Bromcodeinon zu verwandeln, und dieses durch Entbromung in Codeinon überzuführen.

Eine direkte Verseifung des Thebains zu Codeinon mittels Schwefelsäure konstatierte Knorr.[5])

Die Beziehungen des Codeins zum Thebain haben alsdann Knorr und Hörlein[6]) durch folgende Formeln[7]) zum Ausdruck gebracht:

---

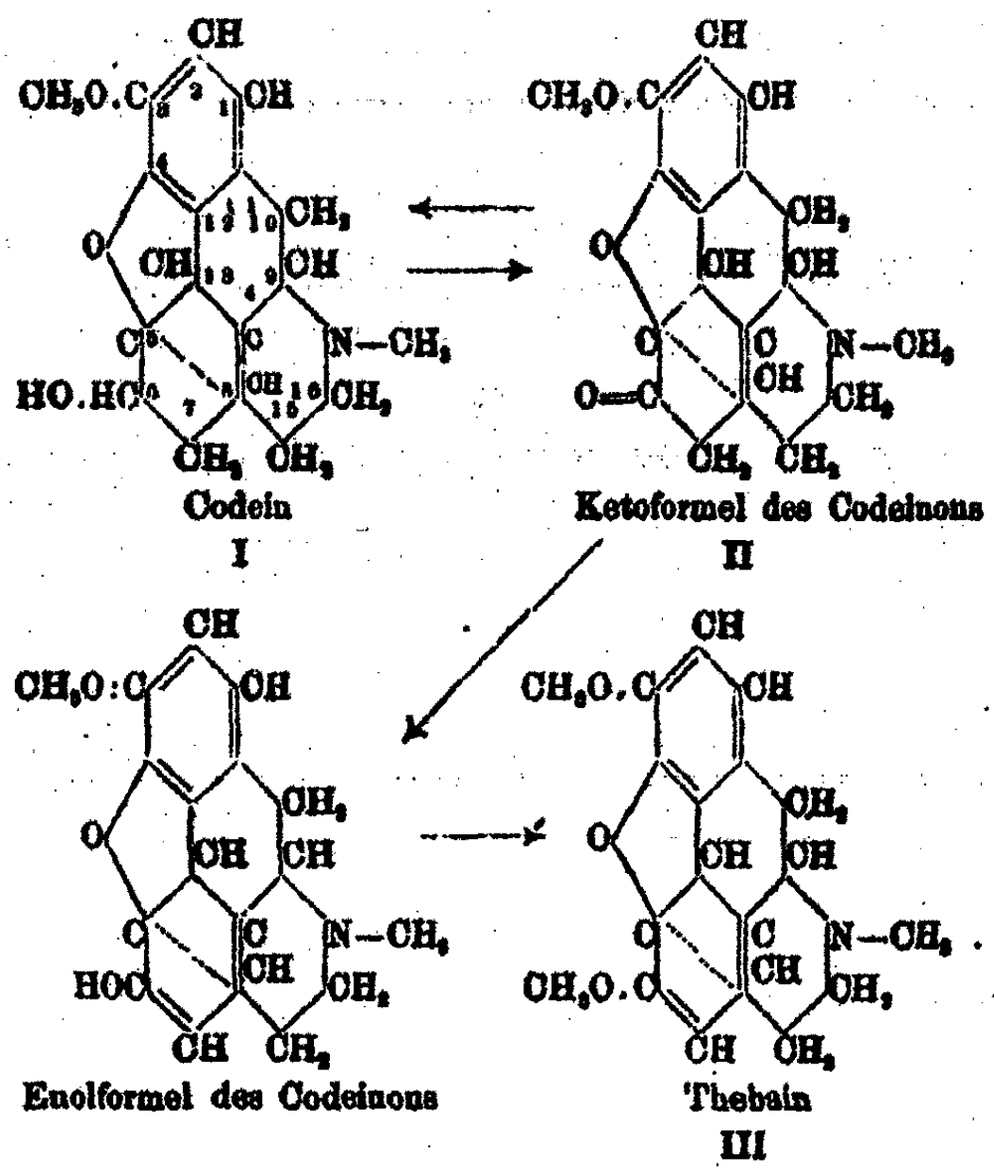
[1]) Über die vorangehenden Mitteilungen vgl. Ber. 49, 1287 (1916).

[2]) Ber. 36, 3074 (1903). [3]) Ebenda S. 3070.

[4]) Ber. 39, 844 (1906). [5]) Ebenda S. 1409.

[6]) Ber. 40, 3347 (1907).

[7]) In der letzten Abhandlung über das Thebain von M. Freund und E. Speyer ist in den Ber. 49, S. 1288 und S. 1292 die Zählung der Kohlenstoffatome des Phenanthrengerüstes versehentlich etwas anders vorgenommen worden als von Knorr und Hörlein, Ber. 40, 3341. In der vorliegenden Abhandlung schließen wir uns den Vorschlägen dieser Autoren an.



Ein anderer Übergang vom Thebain in ein Derivat des Codeins ist neuerdings von uns beobachtet worden. Bei Behandlung von Thebain mit 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd oder durch Einwirkung von Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung geht das Alkaloid in ein Produkt über, das die Zusammensetzung

$$C_{18}H_{19}NO_4$$

und den Zersetzungsp. 275° besitzt.

Dasselbe unterscheidet sich vom Thebain durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom und den Mindergehalt von CH_2. Die Methoxylbestimmung ergab, daß von den beiden im Thebain enthaltenen Methoxylgruppen die eine abgespalten worden ist. Mit Hydroxylamin entstand ein gut krystallisierendes Oxim von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{20}N_2O_4$$

und dem Zersetzungsp. 279—280°, wodurch die Anwesenheit einer Ketogruppe nachgewiesen ist. Das in der Verbindung vorhandene Stickstoffatom ist tertiär gebunden. Alle diese Eigenschaften ließen darauf schließen, daß der erhaltene Körper eine dem Codeinon nahestehende Verbindung sei. Die erhaltene Substanz unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Codeinon nur durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom. Es lag daher die Vermutung nahe, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd außer der Verseifung des Thebains zum Codeinon sich ein Sauerstoffatom an den tertiär gebundenen Stickstoff anaddiert habe und dabei eine Verbindung vom Typus der Aminoxyde entstanden sei, wie solche von uns[1]) aus Thebain, Codein und Morphin hergestellt worden sind.

Während aber Aminoxyde durch Behandlung mit schwefliger Säure in die ihnen zugrunde liegenden Amine zurückverwandelt werden, blieb die vorliegende Verbindung dabei unverändert. Die weitere Untersuchung ergab, daß das neu hinzugekommene Sauerstoffatom in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden ist, denn es gelang, die Verbindung in ein Acetylderivat von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{18}(O.COCH_3)NO_3 = C_{20}H_{21}NO_5 \text{ (Schmp. 185—186°)}$$

überzuführen, welches ein Oxim von der Formel $C_{20}H_{22}N_2O_5 + H_2O$ (Schmp. 148°) lieferte. Ferner wurde festgestellt, daß die Base eine Monobenzoylverbindung (Schmp. 245—247°)

$$C_{18}H_{18}(O—CO.C_6H_5)NO_3 = C_{25}H_{23}NO_5$$

liefert.

Wir schlagen daher vor, das neue Oxydationsprodukt Hydroxycodeinon oder abgekürzt Oxycodeinon zu benennen.

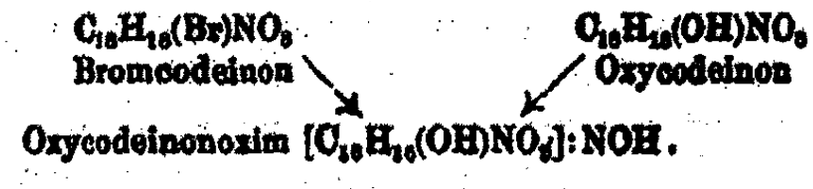
Daß diese Verbindung tatsächlich als Derivat des Codeinons aufzufassen ist, ergibt sich aus ihren nahen Beziehungen zu dem vorhin erwähnten Bromcodeinon. Letzteres geht, wie M. Freund gefunden hat, beim Kochen mit Hydroxylamin in das Oxim eines halogenfreien Ketons von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{20}N_2O_4 \text{ (Schmp. 279—280°)}$$

über, welches durch Ersatz des Ketonsauerstoffs gegen =NOH und gleichzeitigen Austausch des Broms gegen Hydroxyl zu-

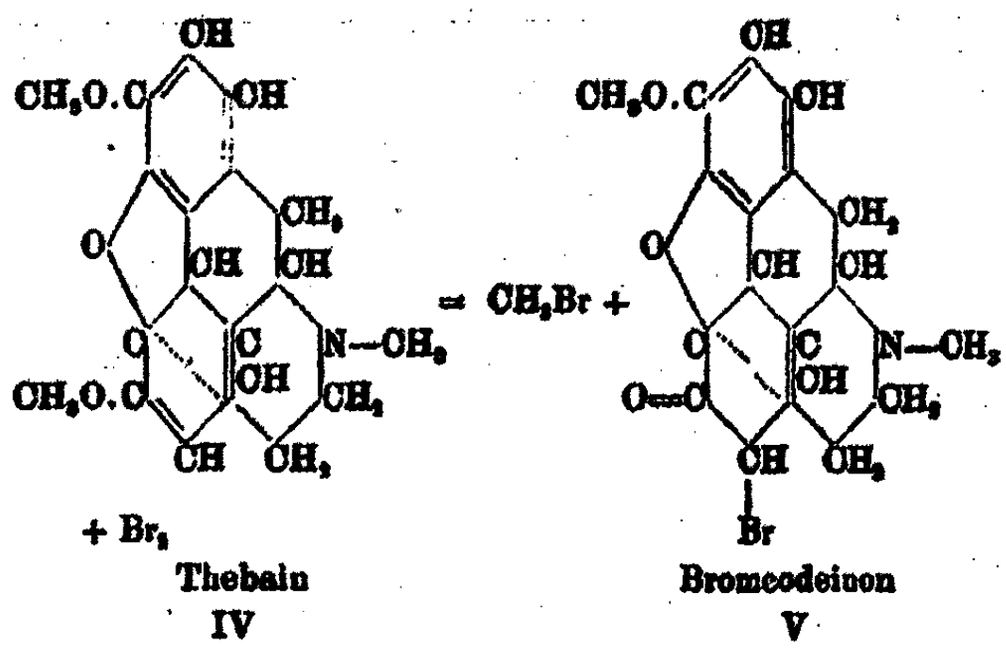
[1]) Ber. 43, 3810 (1910).

stande kommt.[1]) Das von uns aus dem Oxycodeinon dargestellte Oxycodeinonoxim erwies sich als identisch mit dem oben erwähnten, aus dem Bromcodeinon erhaltenen Oxim.



Zur genauen Feststellung der Identität beider Präparate wurden sie der Acetylierung unterworfen und dabei das gleiche Acetylierungsprodukt erhalten. Damit ist bewiesen, daß die Hydroxylgruppe des Oxycodeinons dieselbe Stelle einnimmt, wie das Bromatom im Bromcodeinon.

Legt man für Thebain die Formel IV zugrunde, so könnte der Übergang dieses Alkaloids in Bromcodeinon V vielleicht folgendermaßen verlaufen:

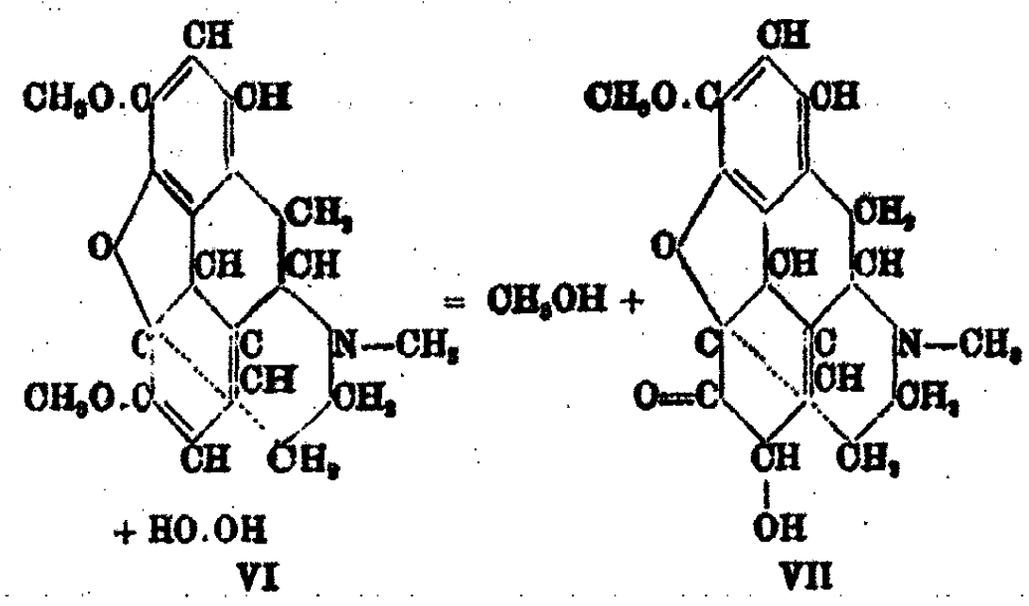


Alsdann wäre die Bildung des Oxycodeinons in der Weise zu interpretieren, daß 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd an das Thebain unter Lösung der einen Doppelbindung addiert und 1 Mol. Methylalkohol abgespalten wird.

Zugunsten der Auffassung, daß im Bromcodeinon (V) und Oxycodeinon (VII) die Substituenten Brom bzw. Hydroxyl sich in Nachbarstellung zur Ketogruppe befinden, spricht folgender Umstand: während Codeinon, mit der Gruppe —O:C—CH_2— mit aromatischen Aldehyden, Amylnitrit und Diazoniumsalzen

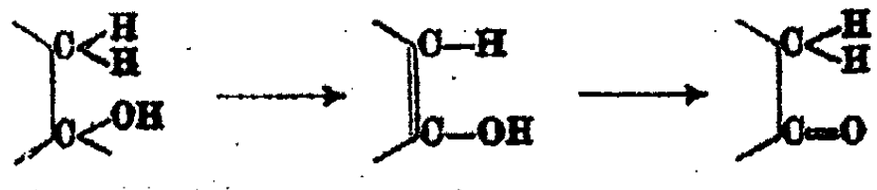
[1]) M. Freund, Ber. 39, 849 (1906).

leicht reagiert[1]), ist es uns nicht gelungen, aus Bromcodeinon und Oxycodeinon mit denselben Reagentien definierte Kondensationsprodukte darzustellen.



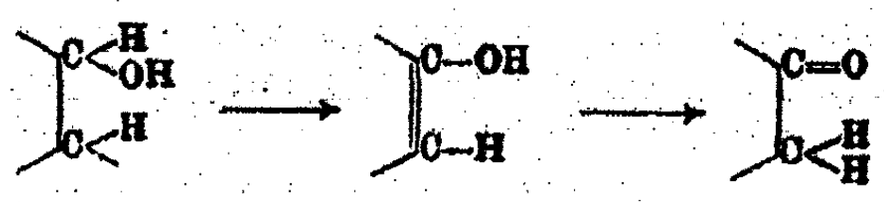
Gegen Annahme von Formel VII, derzufolge ein 1,2-Ketol vorliegen würde, spricht aber der Umstand, daß die Verbindung ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduziert und auch kein Osazon erhalten werden konnte.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen soll daher für das Oxycodeinon die Formel VII nur mit Vorbehalt gebraucht werden, da die Reaktion, welche zur Bildung des Oxycodeinons führt, auch anders, wie oben angenommen, verlaufen und die Hydroxylgruppe an anderer Stelle des Moleküls sich befinden könnte. Daß sie nicht in den Benzolkern eingetreten ist, geht aus der Unlöslichkeit des Oxycodeinons in Alkali mit Sicherheit hervor. Auch an einem der beiden Brückenkohlenstoffatome C_9 und C_{10} kann die Hydroxylgruppe nicht haften. Das Oxycodeinon sollte in diesem Falle sich verhalten wie das von Ach und Knorr entdeckte Oxycodein[2]), welches beim Hofmannschen Abbau — unter Umwandlung der Gruppierung



[1]) Knorr u. Hörlein, Ber. 40, 3354 (1907).

[2]) Vgl. Ber. 36, 3067 (1903) und Knorr u. Hörlein, Ber. 39, 3252 (1906).

bzw. 

eine Desbase von Ketoncharakter liefert.[1])

Das Oxycodeinon hat sich allerdings zum Abbau durch erschöpfende Alkylierung als ungeeignet erwiesen. Es liefert ein Jodmethylat,

$$C_{18}H_{18}NO_4.CH_3J \text{ (Zersetzungsp. 247°)},$$

welches, mit Natriumäthylatlösung erhitzt, in des-N-Methyloxycodeinon,

$$C_{17}H_{15}O_4.N(CH_3)_3,$$

übergeht. Diese zähflüssige Base liefert ein gut krystallisiertes Jodmethylat,

$$C_{17}H_{15}O_4.N(CH_3)_3J \text{ (Zersetzungsp. 267°)},$$

welches beim Erhitzen mit Alkali Trimethylamin abspaltete. Es gelang jedoch nicht, den gemäß der Gleichung

$$C_{17}H_{15}O_4.N(CH_3)_3J + NaOH = NaJ + H_2O + C_{17}H_{14}O_4$$

zu erwartenden, stickstofffreien Körper zu isolieren. Es glückte aber, das weiter unten beschriebene Dihydrooxycodeinon, welches die Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält, wie im Oxycodeinon, zu einem stickstofffreien Körper abzubauen, in dem diese ursprünglich vorhandene Hydroxylgruppe unverändert enthalten ist. Hieraus geht gleichzeitig hervor, daß dieses Hydroxyl auch nicht an C_{15} oder C_{16} hängen kann, weil auch in diesem Fall beim Abbau zum stickstofffreien Körper die Umlagerung des Hydroxyls zu einer Keto- bzw. Aldehydgruppe zu erwarten wäre.

Auffällig ist die große Beständigkeit des Oxycodeinons gegen Säuren, verglichen mit derjenigen des Codeinons. Letzteres liefert, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, Thebenin, mit konzentrierter Salzsäure Morphothebain; man hätte daher erwarten können, daß das Oxycodeinon dabei analog sich verhalten und in Oxythebenin bzw. Oxymorphothebain übergehen würde. Das Oxycodeinon bleibt aber, selbst beim Erhitzen

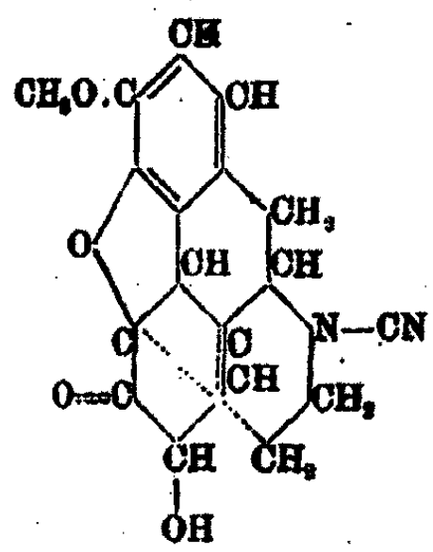
[1]) Vgl. Pschorr u. Einbeck, Ber. 40, 1980 (1907).

mit 20 prozent. Salzsäure auf 120° im Druckrohr, unverändert. Auch das Bromcodeinon ist gegen Säuren relativ beständig.

Bei der Einwirkung von Bromcyan auf die Acetylverbindung des Oxycodeinons gelangten wir zu einer wohldefinierten Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{18}N_2O_4 \text{ (Schmp. 255°)},$$

welche schwach basischen Charakter besaß. Die Anwesenheit der Ketogruppe wurde durch die Bildung eines Oxims erkannt. Bei der Einwirkung von Bromcyan auf das Acetyloxycodeinon spielt sich demnach derselbe Vorgang ab, den v. Braun[1]) bei der Einwirkung von Bromcyan auf die Acetylverbindungen des Morphins und des Codeins wahrgenommen hat, nämlich Ersatz der N-Methylgruppe durch Cyan unter Entwicklung von Brommethyl. Gleichzeitig tritt aber im vorliegenden Falle eine Abspaltung der Acetylgruppe ein, was aus den Analysenwerten hervorgeht. Der neuen Verbindung, der wir, der von v. Braun eingeführten Nomenklatur folgend, die Bezeichnung Cyan-noroxycodeinon beilegen, könnte demnach Konstitution (VIII) zuerteilt werden.



VIII

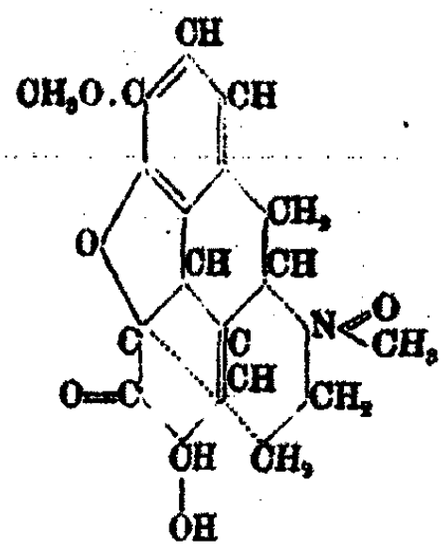
Bei Anwesenheit einer Doppelbindung zwischen C_8 und C_{14} sollte, nach den von v. Braun gemachten Erfahrungen, Anlagerung von Bromcyan unter Aufspaltung des Stickstoffringsystems am Stickstoff stattfinden. Die obige für das Oxycodeinon aufgestellte Formel erklärt also das Verhalten dieser Verbindung gegen Bromcyan nicht; es weist vielmehr

[1]) Ber. 47, 2312 (1914).

auf eine Formel hin, die in β,γ-Stellung keine Doppelbindung enthält.

Versuche, durch Oxydation des Oxycodeinons mit Permanganat oder Chromsäure zu Abbauderivaten zu gelangen, hatten bisher keinen Erfolg.

Auch bei der Behandlung mit 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd tritt kein Abbau ein; man gelangt dabei zu einer um ein Sauerstoffatom reicheren Base, welche durch ein gut krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 187° charakterisiert ist. Da die Base beim Kochen mit schwefliger Säure Rückbildung zum Ausgangsmaterial erfährt, so liegt ein Körper vom Typus der Aminoxyde vor, dem Formel IX zugeschrieben werden könnte:



IX

Die Darstellung des Oxycodeinons aus dem Thebain erfolgte stets in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Es war von Interesse zu erfahren, ob sich diese Oxydation nicht auch bei Abwesenheit von Säure durch längeres Kochen des Thebains mit 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd vollziehen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es bildete sich vielmehr dabei eine sehr kleine Menge einer intensiv gelb gefärbten Base, deren Analysen auf die Formel

$C_{19}H_{19}NO_3$ (Schmp. 178—180°)

hinweisen. Sie bildet tiefrot gefärbte Salze; in überschüssigem Alkali ist sie unlöslich und enthält zwei Methoxylgruppen. Der Stickstoff ist tertiär gebunden, denn das Jodmethylat besitzt die Zusammensetzung

$C_{19}H_{19}NO_3 . CH_3J$ (Zersetzungsp. 177°).

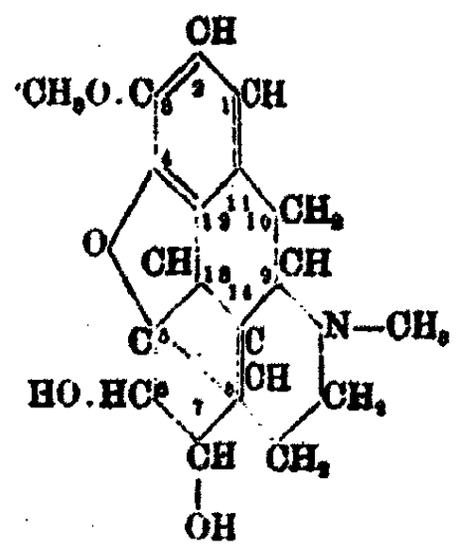
Die neue Verbindung, welche um 2 H-Atome ärmer ist wie Thebain, soll Dehydrothebain genannt werden. Sie konnte, der geringen Ausbeute wegen, noch nicht näher untersucht werden.

Bessere Resultate als bei den Versuchen zur Oxydation erzielten wir bei der Reduktion des Oxycodeinons, wobei, je nach der Wahl des Reduktionsmittels, verschiedene isomere Wasserstoffanlagerungsprodukte erhalten wurden.

So gelang es, durch Erhitzen von Oxycodeinon in Eisessiglösung mit Zinkstaub eine Verbindung zu isolieren, deren Analysenwerte auf einen Körper von der Zusammensetzung

$C_{18}H_{21}NO_4$ (Schmp. 298°)

stimmten. Die Verbindung ist also um 2 Wasserstoffatome reicher als das Oxycodeinon. In Alkali ist sie unlöslich. Mit Hydroxylamin behandelt, liefert sie kein Oxim. Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß die Ketogruppe reduziert worden ist und daß in der neuen Verbindung ein Oxycodein vorliegt. In dem Formelbild X ist die Stellung der Hydroxylgruppe an C_7 willkürlich angenommen.



X

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstand eine bei 283° schmelzende Verbindung, deren Analyse auf die Formel

$C_{20}H_{23}NO_5$

hinwies. Es war also ein Monoacetylderivat entstanden, während die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in 7-Oxycodein die Bildung eines Diacetylderivates hätte erwarten lassen.

Durch Erhitzen des Oxycodeinons mit Stannochlorid und konzentrierter Salzsäure gewannen wir ein anderes Reduktionsprodukt, das in Form des Chlorhydrats von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{21}NO_4 . HCl \text{ (Schmp. 280° unscharf)}$$

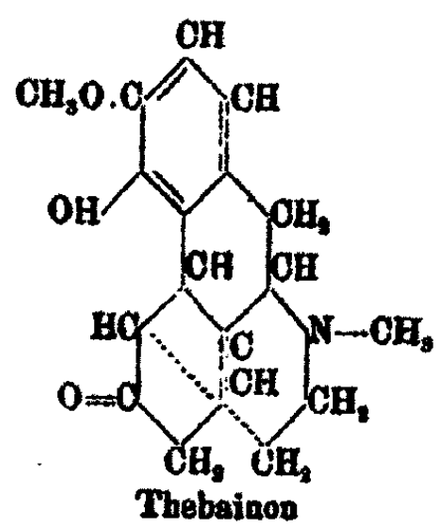
isoliert wurde. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich die freie Base in Flocken ab, die keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die Verbindung ist mit dem Oxycodein isomer, besitzt aber im Gegensatz dazu saure Eigenschaften, wie aus der glatten Löslichkeit in fixen Alkalien hervorgeht. Diese Eigenschaft läßt den Schluß zu, daß die im Oxycodeinon angenommene Sauerstoffbrücke unter Bildung eines phenolischen Hydroxyls gesprengt worden ist. Da die Methoxylbestimmung die Anwesenheit einer Methoxylgruppe ergab und das Vorhandensein der Ketogruppe im Molekül durch die Bildung eines Oxims von der Formel

$$C_{18}H_{22}N_2O_4$$

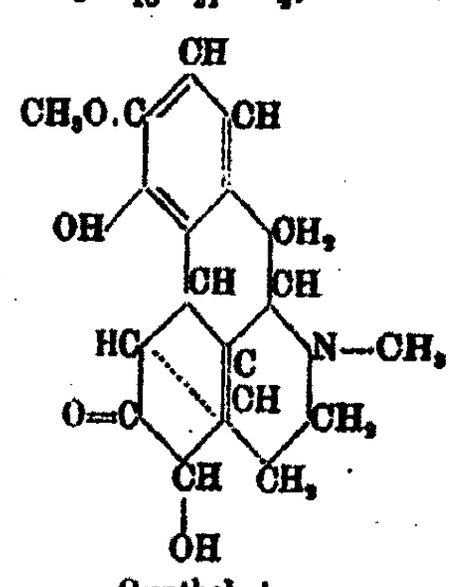
nachgewiesen wurde, so ist anzunehmen, daß diese Verbindung mit dem von Pschorr[1]) durch Reduktion des Thebains mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen Thebainon in Beziehung steht und sich vom Thebainon nur durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe unterscheidet.

Da dem Thebainon die Konstitutionsformel XI zugeschrieben worden ist, so dürfte der Verbindung $C_{18}H_{21}NO_4$, für die wir



Thebainon

XI



Oxythebainon

XII

[1]) Ber. 38, 3163 (1905).

die Bezeichnung „Oxythebainon" vorschlagen, die Formel XII zuerteilt werden können.

Schüttelt man das Oxycodeinon bei Gegenwart von Platinmohr oder Palladiumchlorürlösung mit Wasserstoff, so werden quantitativ 2 Atome Wasserstoff absorbiert. Die neue Verbindung, der die Zusammensetzung

$C_{18}H_{21}NO_4$ (Schmp. 220—222°)

zukommt, ist also mit dem Oxycodein und dem Oxythebainon isomer.

Sie erwies sich alkaliunlöslich und als tertiäre Base; es hat also weder eine Sprengung der Sauerstoffbrücke noch eine Aufspaltung des Ringsystems am Stickstoff[1]) stattgefunden. Die Verbindung gibt gut krystallisierte Salze. Das Chlorhydrat schmilzt bei 268—270°, das Jodhydrat, $C_{18}H_{21}NO_4HJ$, schmilzt bei 189—190°.

Der Beweis für das Vorhandensein einer Ketogruppe wurde einmal durch die Darstellung eines Oximchlorhydrats von der Zusammensetzung

$C_{18}H_{22}N_2O_4 . HCl$ (Zersetzungsp. 275—276°),

außerdem durch die Bildung eines Phenylhydrazons von der Formel

$C_{24}H_{27}N_3O_3$ (Schmp. 204°)

erbracht. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ergibt sich aus der Bildung eines Monobenzoylderivates von der Formel

$C_{25}H_{25}NO_5$ (Schmp. 276°)

und einer Monoacetylverbindung von der Zusammensetzung

$C_{20}H_{23}NO_5$ (Schmp. 215—216°),

in welcher das Vorhandensein einer Ketogruppe durch Darstellung des Oximchlorhydrats

$C_{20}H_{24}N_2O_5 . HCl$ (Schmp. 179—180°)

erwiesen wurde.

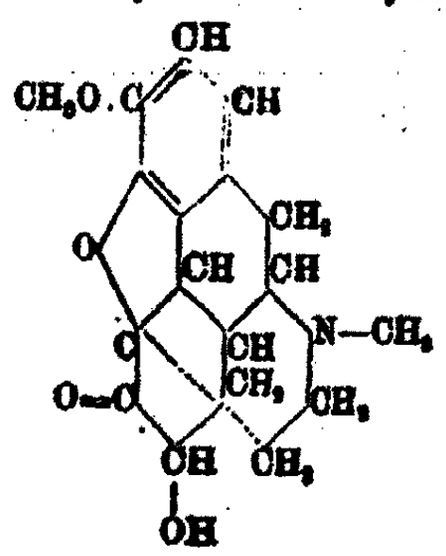
Wenn man alle diese Tatsachen in Betracht zieht, kann man der durch Reduktion mit Platinmohr oder Palladiumchlorürlösung und Wasserstoff entstandenen Verbindung $C_{18}H_{21}NO_4$

---

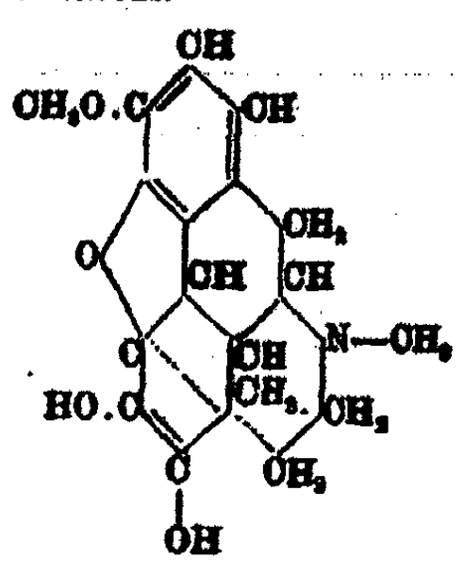
[1]) Wie beim Übergang von Phenyldihydrothebain in Phenyltetrahydrothebaimin, vgl. Freund u. Speyer, Ber. 49, 1287 (1916).

die nachstehende Konstitution XIII zuerteilen. Die Base wurde Dihydrooxycodeinon genannt; sie bildet sich auch beim Kochen des Oxycodeinons mit einer Natriumhydrosulfitlösung, wobei ein gut krystallisiertes, schwefelhaltiges Nebenprodukt auftritt.

Beim kurzen Erwärmen des Dihydrooxycodeinons mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht eine Verbindung, die bei 219—220° schmilzt und sich in der Löslichkeit und in der Krystallform wesentlich vom Dihydrooxycodeinon unterscheidet. Dagegen besitzt sie dieselbe Zusammensetzung wie das Dihydrooxycodeinon; die davon hergestellten Salze und Derivate, wie z. B. das Chlorhydrat und das Oximchlorhydrat, erwiesen sich identisch mit dem Chlorhydrat bzw. Oximchlorhydrat des Dihydrooxycodeinons.



XIII



XIV

Es ist daher anzunehmen, daß durch die hier geschilderte Einwirkung vielleicht nur eine Umwandlung des Dihydrooxycodeinons in seine tautomere Form (XIV) stattgefunden hat.

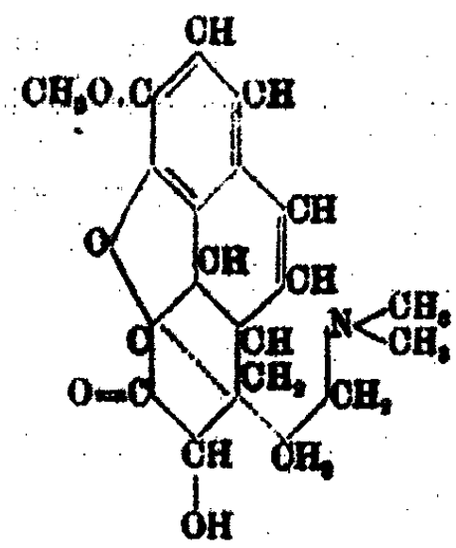
Das Dihydrooxycodeinon wurde dem Abbau nach Hofmann unterworfen. Bei der Digestion mit Jodmethyl unter Druck erfolgte die Bildung eines Jodmethylats von der Formel

$$C_{18}H_{21}NO_4CH_3J \text{ (Zersetzungsp. 251°)},$$

welches beim Erhitzen mit Kalilauge in des-N-Methyldihydrooxycodeinon von der Zusammensetzung

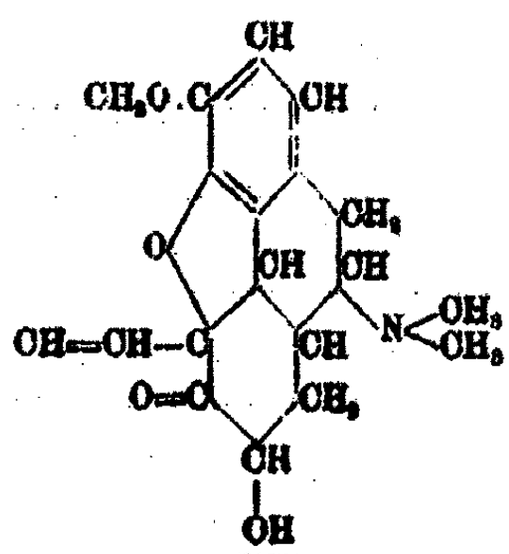
$$C_{19}H_{23}NO_4 \text{ (Schmp. 115°)}$$

überging. Für die Konstitution desselben käme eine der beiden folgenden Formeln in Betracht (XV bzw. XVI):



XV

oder



XVI

des-N-Methyldihydrooxycodeinon addiert bereits in der Kälte ein weiteres Molekül Jodmethyl und geht in eine Verbindung von der Zusammensetzung

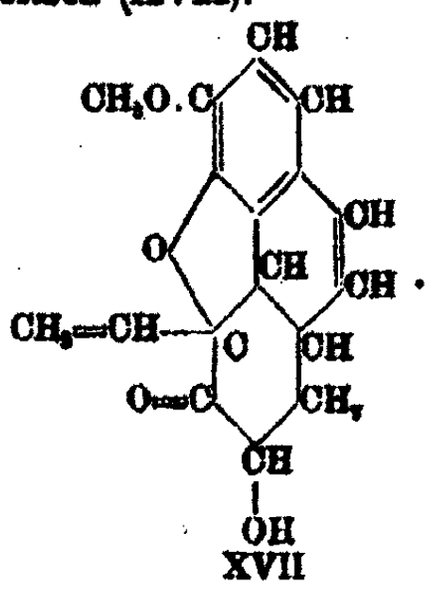
$C_{20}H_{28}NO_6J$ (Schmp. 255—256°)

über, welche beim Erhitzen mit Kalilauge unter Abspaltung von Trimethylamin und Jodwasserstoff eine stickstofffreie Verbindung von der Zusammensetzung

$C_{11}H_{16}O_4$ (Schmp. 214—215°)

lieferte. Eine Methoxylbestimmung ergab das Vorhandensein einer Methoxylgruppe. Mit Hydroxylamin wurde die Anwesenheit von nur einer Ketogruppe in dem Abbauprodukt nachgewiesen.[1])

Wenn man ferner berücksichtigt, daß die stickstofffreie Substanz in Alkali unlöslich ist, so dürfte sie vielleicht folgende Konfiguration besitzen (XVII):



XVII

[1]) Vergleiche die daraus gezogenen Schlüsse auf die Stellung der Hydroxylgruppe im Oxycodeinon auf S. 140.

Wir möchten für diese Verbindung die Bezeichnung „Dihydrooxycodeinon" in Vorschlag bringen. Die Stellung der Hydroxylgruppe an C_7 ist willkürlich angenommen; daß dieselbe nicht an C_9, C_{10}, C_{15} oder C_{16} haften kann, ist vorher schon ausgeführt worden, weil in diesen Fällen Umlagerung unter Bildung einer Ketogruppe zu erwarten wäre.

Durch weitere Reduktion des Dihydrooxycodeinons gelangten wir zu einer um zwei H-Atome reicheren Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{18}H_{23}NO_4 \text{ (Schmp. 145°)}.$$

Sie wird am besten durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhalten, bildet sich aber auch durch elektrolytische Reduktion an präparierten Bleielektroden und durch Einwirkung von amalgamiertem Zink in salzsaurer Lösung. Die Verbindung, welche um zwei Wasserstoffatome reicher als ihre Ausgangssubstanz ist, zeichnet sich durch Bildung gut krystallisierter Salze aus. Analysiert wurden das Chlorhydrat

$$C_{18}H_{23}NO_4.HCl \text{ (Schmp. 310°)}$$

und das Perchlorat

$$C_{18}H_{23}NO_4 . HClO_4 \text{ (Schmp. 270°)}.$$

Sie löst sich leicht in fixen Alkalien auf und enthält demnach eine Phenolhydroxylgruppe, die bei der Reduktion durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Sauerstoffbrücke unter Sprengung derselben sich gebildet haben kann. Um die Anwesenheit dieser phenolischen Hydroxylgruppe zu beweisen, haben wir sie methyliert. Die neue Verbindung wurde in Form ihres Perchlorats isoliert, das in Alkali unlöslich ist und die Zusammensetzung

$$C_{19}H_{25}NO_4 . HClO_4 + H_2O \text{ (Schmp. 184°)}$$

besitzt. Die Anwesenheit der Ketogruppe in der Base $C_{18}H_{23}NO_4$ wurde durch die Bildung eines Oxims von der Zusammensetzung

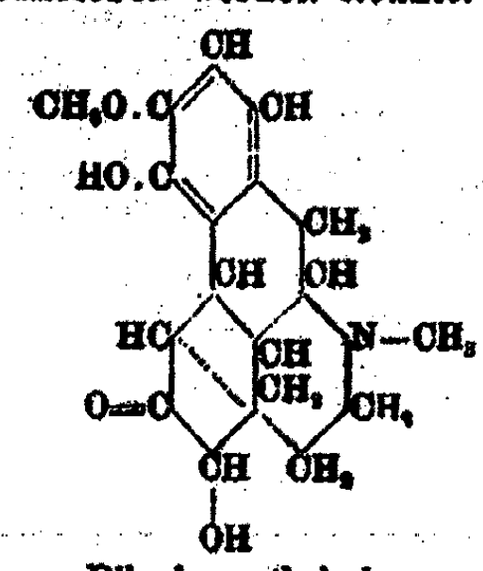
$$C_{18}H_{24}N_2O_4 \text{ (Schmp. 222°)},$$

das Vorhandensein einer phenolischen Hydroxylgruppe durch Darstellung einer in Alkali unlöslichen Monoacetylverbindung vom Schmp. 214° und der Zusammensetzung

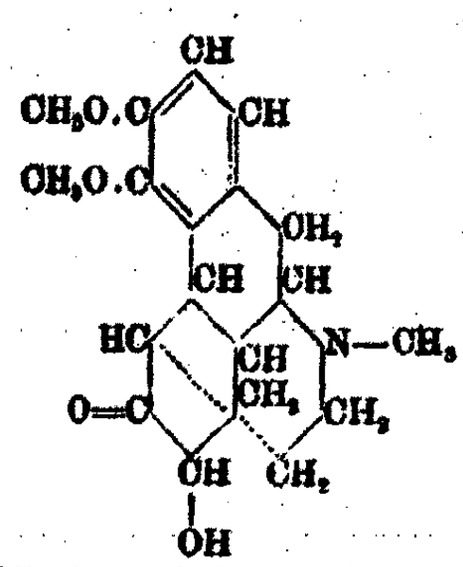
$$C_{20}H_{25}NO_5$$

nachgewiesen.

Wenn man diese Tatsachen in Betracht zieht, so kommt man zu dem Ergebnis, daß der Körper $C_{18}H_{23}NO_4$ eine Verbindung vom Typus des Thebainons (XI) sein muß, so daß ihm Formel XVIII, seinem Methylester Formel XIX zugeschrieben werden könnte.



Dihydrooxythebainon
XVIII



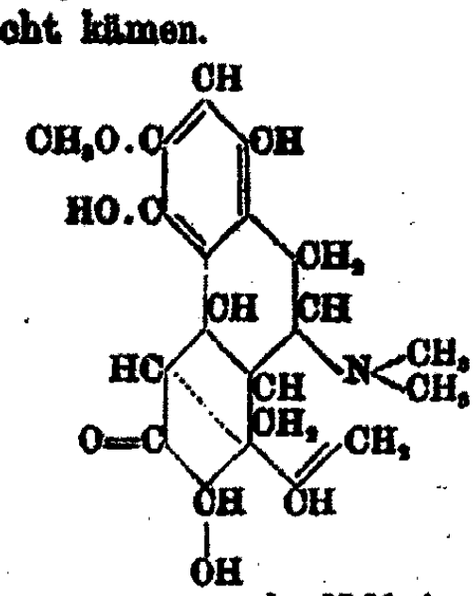
Dihydrooxythebainonmethyläther
XIX

Für die Verbindung $C_{18}H_{23}NO_4$ (XVIII) schlagen wir die Bezeichnung Dihydrooxythebainon vor.

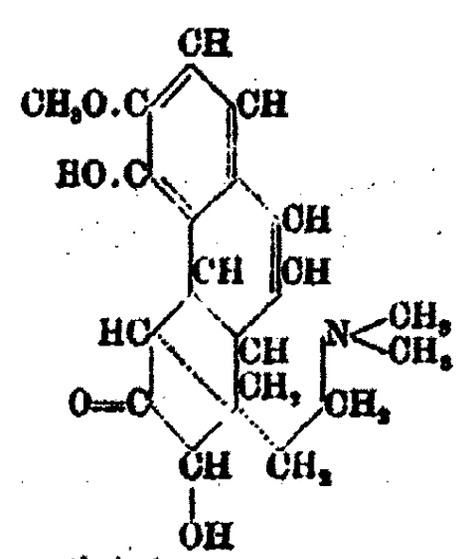
Das Dihydrooxythebainon wurde dem Abbau nach Hofmann unterworfen, welcher über das Dihydrooxythebainonjodmethylat von der Zusammensetzung

$C_{18}H_{23}NO_4CH_3J$ (Zersetzungsp. 210°)

zum des-N-Methyldihydrooxythebainon, $C_{19}H_{25}NO_4$ (Schmp. 248°), führte, für welches die beiden Formeln XX bzw. XXI in Betracht kämen.



des-N-Methyldihydrooxythebainon
XX



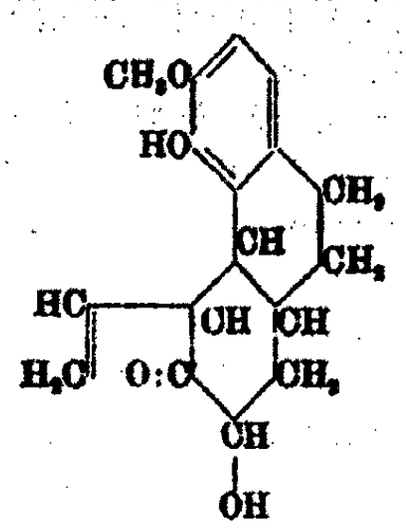
XXI

des-N-Methyldihydrooxythebainon vereinigt sich nochmals mit Jodmethyl zu einem harzigen Jodmethylat, das beim Verkochen mit Kali Trimethylamin abspaltete. Es glückte jedoch nicht, das stickstofffreie Spaltungsprodukt zu fassen.

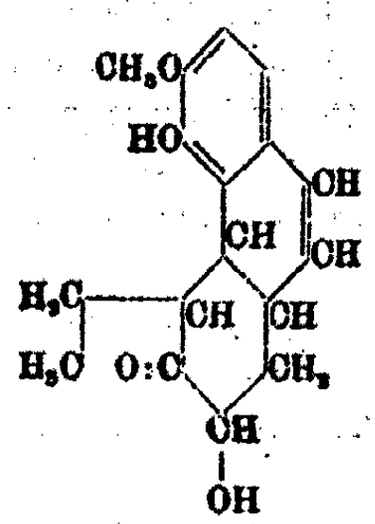
Dagegen gelang es, auf einem Umwege zu einem stickstofffreien Abbauprodukt zu kommen. des-N-Methyldihydrooxythebainon nimmt bei der Reduktion mit Palladium-Wasserstoff quantitativ 1 Mol. Wasserstoff auf. Die erhaltene Verbindung, welche die Formel $C_{19}H_{21}NO_4$ und den Schmp. 239 bis 240° besitzt, und für die wir die Bezeichnung Dihydro-des-N-methyldihydrooxythebainon wählen, addiert leicht 1 Mol. Jodmethyl und geht in das Dihydro-des-N-methyldihydrooxythebainonjodmethylat von der Zusammensetzung

$$C_{20}H_{24}NO_4J$$

über. Beim Verkochen desselben mit Kalilauge entwich Trimethylamin, und es bildete sich ein stickstofffreies Produkt von der Formel $C_{17}H_{20}O_4$ (Schmp. 143—144°), für welches die beiden Formeln XXII bzw. XXIII in Betracht kämen:



XXII



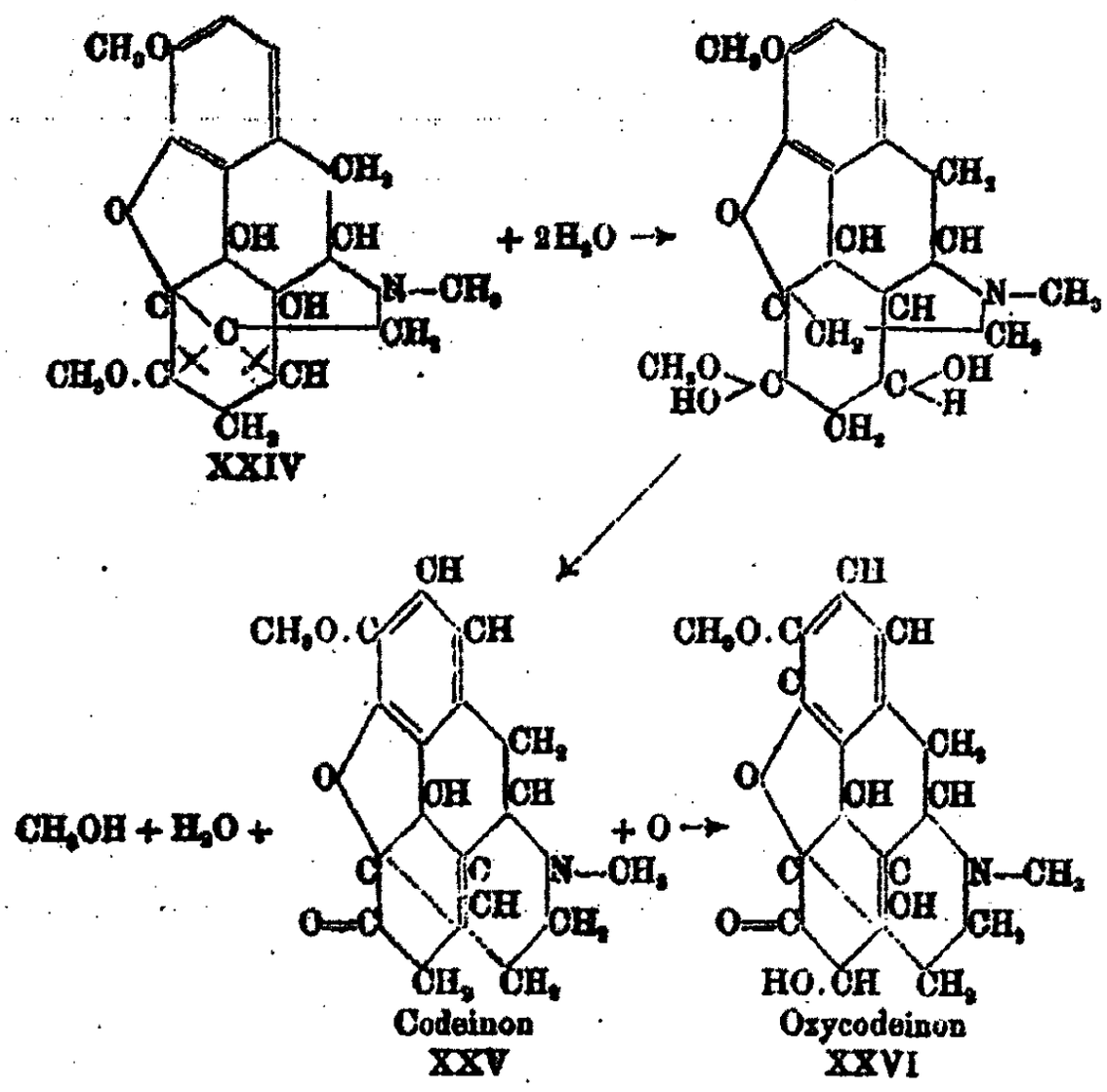
XXIII

Was die Benennung anbetrifft, so möchten wir vorschlagen, den stickstofffreien Körper, welcher durch Abbau des Thebainons (Formel XI) entstehen sollte, als Thebaon zu bezeichnen. Es bekäme alsdann die neue Verbindung den Namen Tetrahydrooxythebaon.

Vorstehend sind Oxycodeinon und seine Derivate zu den von Knorr und Hörlein aufgestellten Formeln für Codein (Formel I) und Thebain (Formel III) in Beziehung gebracht worden. Für diese Alkaloide haben wir in der fünften Ab-

handlung[1]) abgeänderte Formeln diskutiert, in denen keine aliphatischen Doppelbindungen vorhanden sind. Es entsteht somit die Frage, ob die Bildung des Oxycodeinons und seiner Abkömmlinge nicht auch mit den von uns vorgeschlagenen Formeln erklärlich ist. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß, obwohl die Entstehung des Oxycodeinons aus Thebain ein mit guter Ausbeute verlaufender Prozeß ist, man doch die Annahme einer bei der Reaktion sich vollziehenden Umlagerung mit zu berücksichtigen haben wird. Zwei Möglichkeiten sind besonders ins Auge zu fassen.

A. Von der neuen Thebainformel läßt sich die alte, von Knorr für das Codeinon aufgestellte Formel (XXV) durch Anlagerung von Wasser in folgender Weise herleiten:



Es könnte somit beim Übergang von Thebain in Oxycodeinon sich zunächst eine Verbindung bilden, welche die von Knorr

[1]) Ber. 49, 1292 (1916).

dem Codeinon zugeschriebene Formel (XXV) besitzt. Gleichzeitig könnte ein Wasserstoffatom zu Hydroxyl, unter Bildung von Oxycodeinon (XXVI), oxydiert werden. Man gelangt so zu derselben Formel für Oxycodeinon, wie sie (Formel VII) von der Knorrschen Thebainformel abgeleitet worden ist.

Das Wasserstoffsuperoxyd würde sich alsdann nicht, wie beim Übergang von Formel VI zu VII angenommen wurde, in Form von zwei Hydroxylgruppen an eine Doppelbindung ΔC_5C_6 anlagern, sondern lediglich als Oxydationsmittel wirken. Auf einen solchen auf Hydrolyse und Oxydation beruhenden Reaktionsverlauf weist der Umstand hin, daß das Oxycodeinon aus Thebain auch durch Einwirkung von Bichromat und Schwefelsäure entsteht.

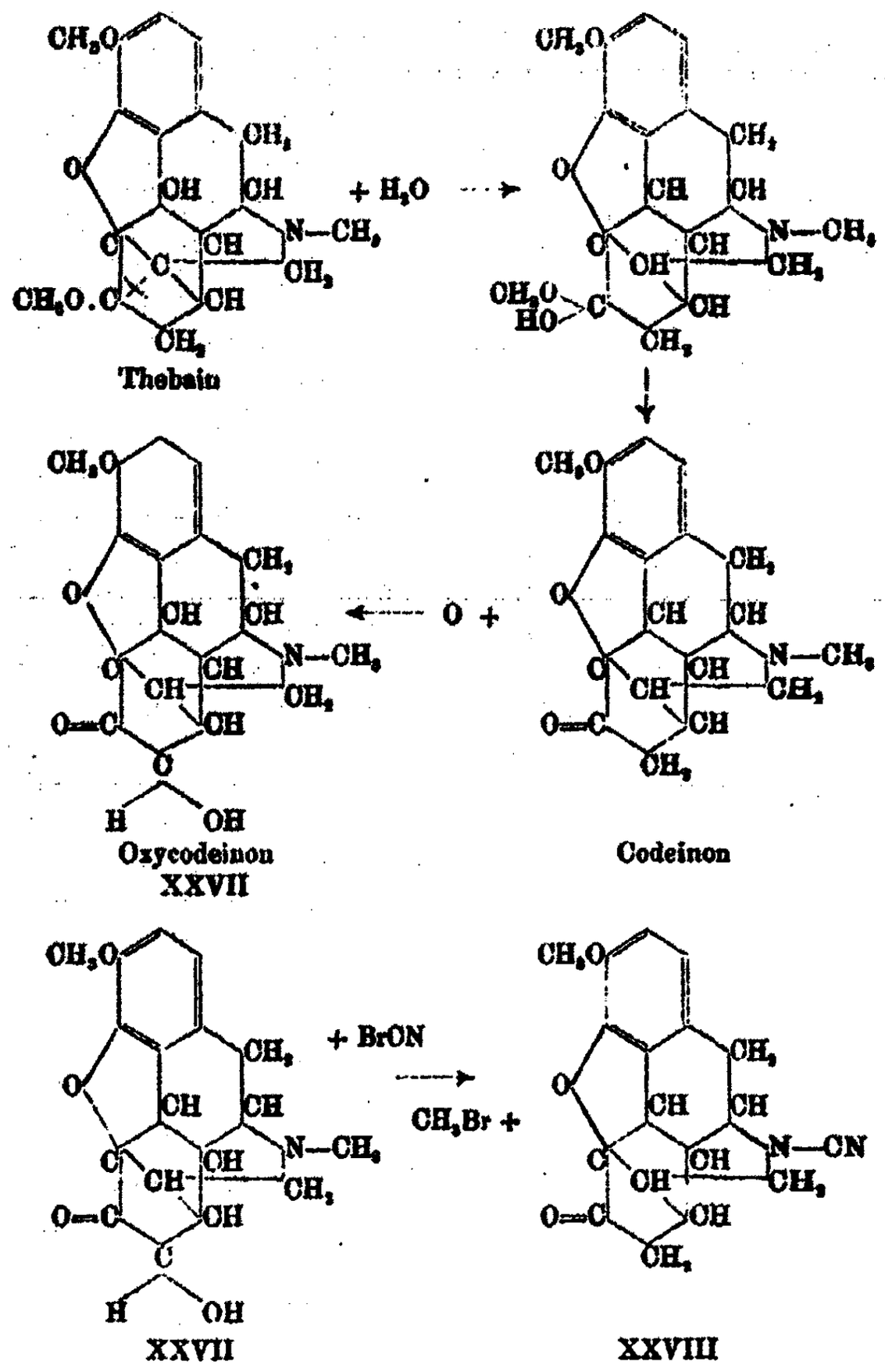
Dabei könnte möglicherweise eines der H-Atome an C_7 — durch die benachbarte Ketogruppe reaktionsfähig gemacht — hydroxyliert werden. Da aber die Stellung der Hydroxylgruppe noch nicht bewiesen ist, so wird man auch andere Möglichkeiten ins Auge fassen müssen. Von den an C_9, C_{10}, C_{15} und C_{16} haftenden H-Atomen kommt — wie oben erwähnt — für die Substitution durch Hydroxyl wahrscheinlich keines in betracht, es bleibt daher, als Haftstelle für das Hydroxyl, nur eines der Kohlenstoffatome C_7, C_8, C_{13} oder C_{14} übrig.

B. Die zweite Möglichkeit zieht für Oxycodeinon eine Formel ohne Doppelbindung (XXVII) in betracht, wie wir in der letzten Abhandlung auch für Codeinon und Codein Formeln ohne Doppelbindung erörtert haben.

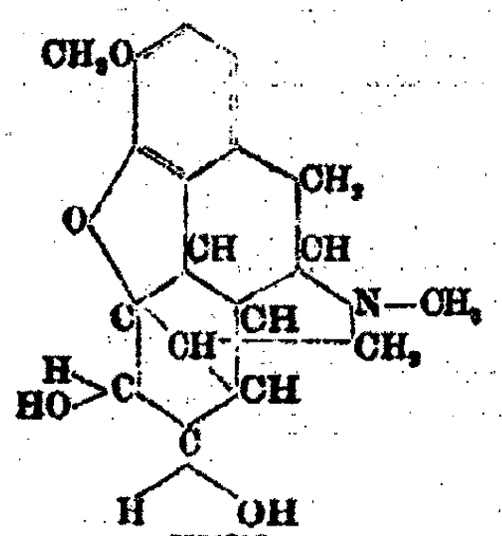
In diesem Falle würde nur die Bindung zwischen C_{15} und C_8 aufgespalten, und unter Austritt von Methylalkohol gleichzeitig Oxydation erfolgen.

Für diese Auffassung des Oxycodeinons als eine Verbindung ohne aliphatische Doppelbindung spricht der Umstand, daß — wie oben erwähnt — dessen Acetylverbindung durch Bromcyan in eine bromfreie Verbindung, das Norcyanoxycodeinon, übergeht. Letzterem wäre alsdann die Formel XXVIII zuzuschreiben.

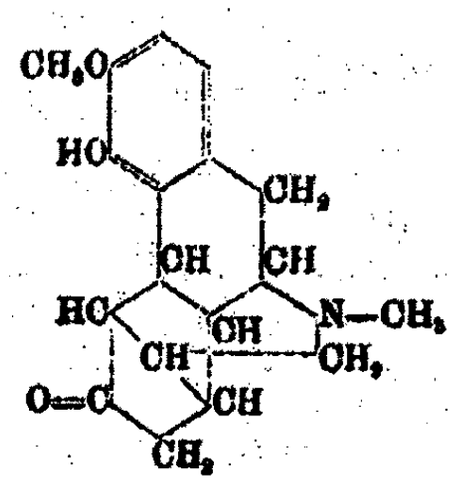
Bei Annahme der Formel XXVII für das Oxycodeinon erscheint dagegen das Auftreten von drei isomeren Dihydroderivaten auffällig; man sollte nur die Bildung von zweien er-



warten, von denen eines — das Oxycodein (Formel XXIX) — durch Reduktion der Ketogruppe, das andere — als Oxythebainon bezeichnete (Formel XXX) — durch Lösung der Sauerstoffbrücke zustande kommen sollte.

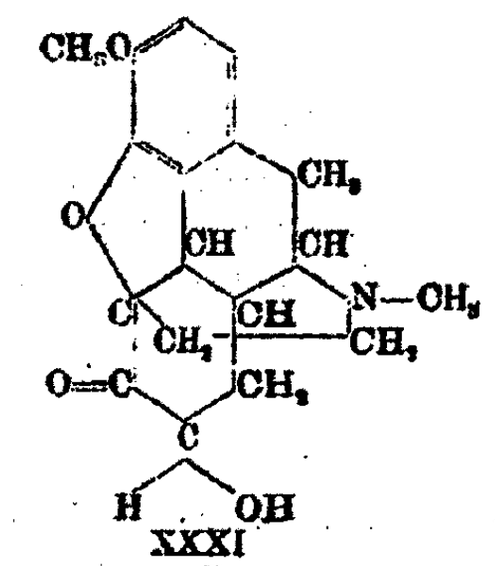


XXIX

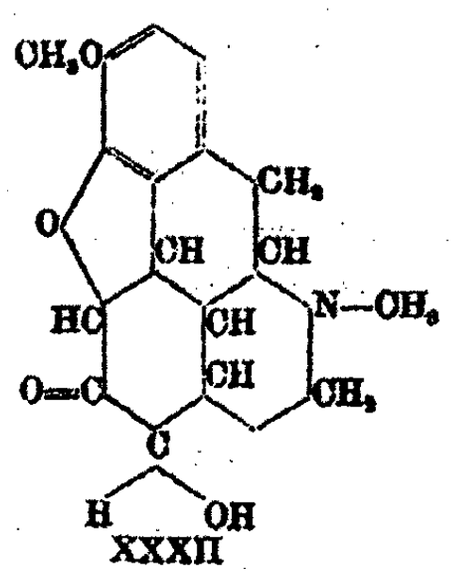


XXX

Das Auftreten des dritten isomeren Dihydroderivates, welches wir bei der Behandlung des Oxycodeinons mit Wasserstoff bei Gegenwart von Metallen der Platingruppe beobachtet und als Dihydro-oxycodeinon bezeichnet haben, würde unerklärt bleiben, wenn man die Addition von Wasserstoff unter diesen Bedingungen als einen absoluten Beweis für das Vorhandensein einer aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindung betrachtet. Wir halten es aber nicht für ausgeschlossen, daß auch labile, einfache Kohlenstoffbindungen bei dieser Reaktion gelöst werden können.[1]) In diesem Falle könnte die Wasserstoffaddition entweder an C_{15} und C_8 oder an C_{16} und C_5 erfolgen, so daß für Dihydrooxycodeinon außer Formel XXXI, welche identisch ist mit der früher entwickelten Formel XIII, auch Formel XXXII in betracht käme.



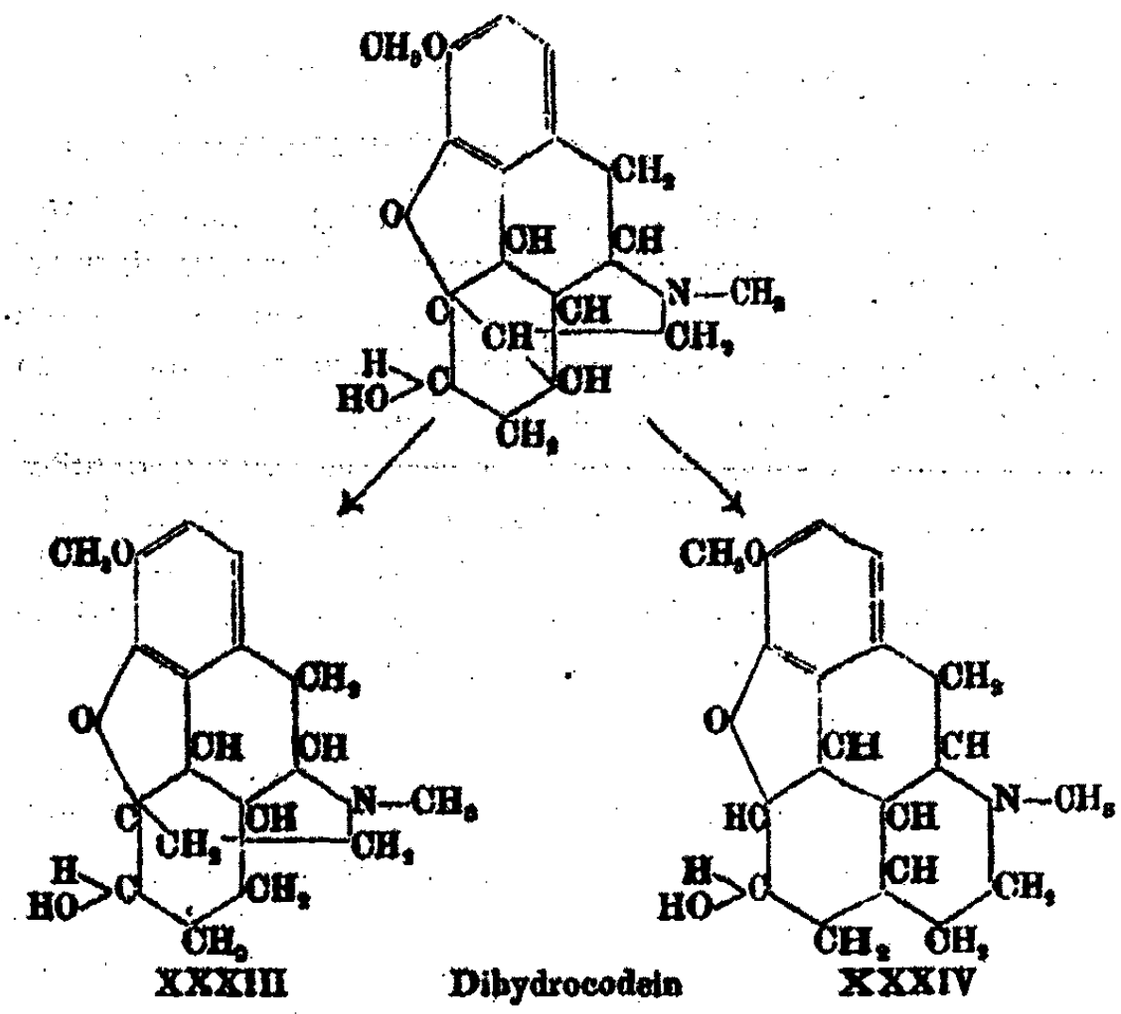
XXXI



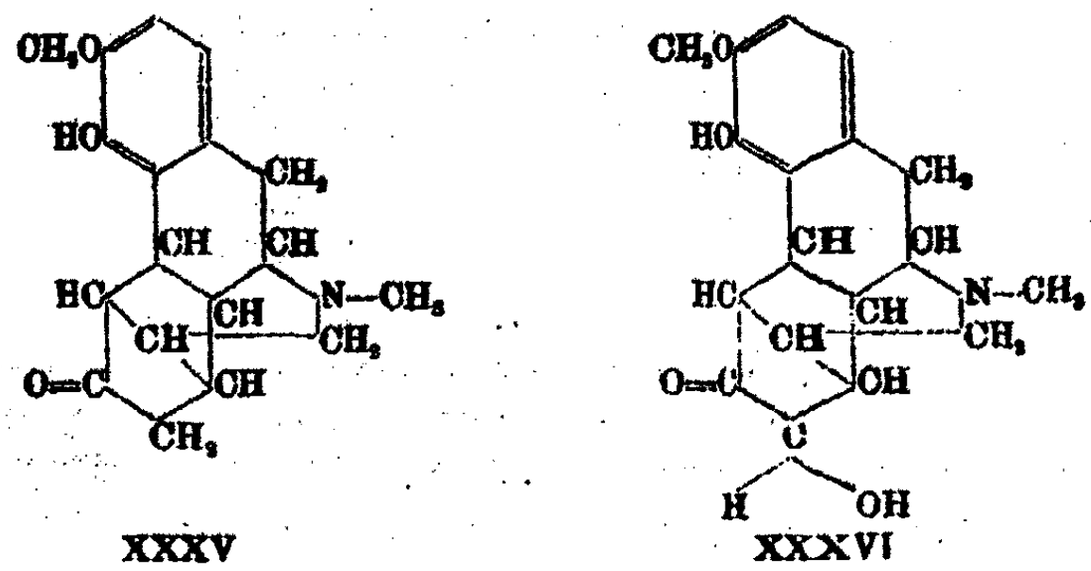
XXXII

[1]) Beim Phenyldihydrothebain haben wir die Lösung einer einfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bei der Behandlung mit Wasserstoff und colloidalem Palladium beobachtet, vgl. Ber. 49, 1299 (1916).

In analoger Weise wäre, falls Morphin bzw. Codein, wie wir angenommen haben, keine aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, die Bildung des Dihydromorphins bzw. Dihydrocodeins zu erklären, so daß für jede dieser Verbindungen zwei Konstitutionen (XXXIII bzw. XXXIV) möglich wären.



Wenn die für das Thebain von uns in Vorschlag gebrachte Formel XXIV die Konstitution dieses Alkaloids wiedergibt, so



wäre auch für das Thebainon, außer der Formel XI, noch die Formel XXXV und für Oxythebainon, außer Formel XII, die Formel XXXVI in Betracht zu ziehen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Oxycodeinon (Formel VII).

a) Aus Thebain und Wasserstoffsuperoxyd.

50 g Thebain wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und der siedend heißen Flüssigkeit 25 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd zugefügt. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaktion ein, während die Lösung eine tiefbraune Farbe annahm. Nach 15 Minuten war die Reaktion meist beendet. Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und unter beständigem Umrühren mit starkem Ammoniak alkalisch gemacht. Das sich hierbei abscheidende Oxycodeinon wurde abgesaugt, auf der Nutsche mit heißem Wasser, dann mit kaltem 96 prozent. Alkohol ausgewaschen, bis das abfließende Filtrat nahezu farblos war und dann aus 96 prozent. Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Chloroform umkrystallisiert. Tafeln vom Zersetzungsp. 275°. Ausbeute 25—28 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge ließ sich etwas Thebain isolieren.

Das Oxycodeinon löst sich leicht in Chloroform, Ligroin und Essigester auf. In Alkohol ist es schwer, in Äther und in Wasser unlöslich.

0,1654 g (bei 110° getr.) gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.
0,1754 g (bei 110° getr.) gaben 7,0 ccm N bei 23° und 757 mm.
0,3046 g (bei 110° getr.) gaben 0,2354 g AgJ (nach Zeisel).

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_4$:		Gefunden:
C	69,00	68,61 %
H	6,07	6,22 „
N	4,47	3,99 „
OCH_3	9,90	10,19 „ .

Das Oxycodeinon ist gegen starkes Alkali und gegen starke Säuren in der Hitze relativ beständig. Auch beim Kochen mit schwefliger Säure trat keine Veränderung ein. Die Substanz besitzt schwach saure Eigenschaften. In wäßrigem Alkali löst sie sich nicht auf. Schlemmt man aber das Oxy-

codeinon in Alkohol auf und versetzt die alkoholische Suspension mit starker Kalilauge (1 : 1), so tritt bei gelindem Erwärmen Lösung ein. Die alkoholische Lösung schied beim Eindampfen das Kaliumsalz als Öl ab, das bei Zugabe von Wasser das Ausgangsmaterial zurücklieferte.

0,315 g Oxycodeinon wurden in 99 prozent. Alkohol aufgeschlemmt und eine Auflösung von 2,3 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol tropfenweise so lange zugegeben, bis beim gelinden Erwärmen völlige Lösung eingetreten war. Verbraucht wurde 1 ccm der Natriumäthylatlösung, entsprechend dem Ersatz von einem Wasserstoffatom durch Natrium.

b) Aus Thebain und Chromsäure.

10 g Thebain wurden mit einer Mischung, bestehend aus 20 ccm kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,215 versetzt. Unter Selbsterwärmung trat nach kurzer Zeit Lösung ein. Die grün gefärbte Flüssigkeit wurde 10 Minuten lang im Sieden erhalten, wobei der Geruch nach Formaldehyd auftrat. Die erkaltete Lösung wurde mit Natronlauge bis zur Auflösung des Chromhydroxyds versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Oxycodeinon ab und wurde nach dem Filtrieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Zersetzungspunkt der mehrfach umkrystallisierten Substanz 275°.

I. 0,2384 g (bei 110° getr.) gaben 0,5994 g CO_2 und 0,1289 g H_2O.
II. 0,1852 g (bei 110° getr.) gaben 0,4651 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	69,00	68,57	68,48 %
H	6,07	6,00	6,47 „ .

Auch beim Erhitzen von Thebainchlorhydrat mit 20 prozent. Wasserstoffsuperoxyd trat Bildung von Oxycodeinon ein.

Oxycodeinonchlorhydrat

bildet sich beim Verreiben des Oxycodeinons mit wenig konzentrierter Salzsäure. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Säulen vom Zersetzungsp. 285—286°.

0,2027 g (lufttrocken) gaben 0,4381 g CO_2 und 0,1183 g H_2O
0,1631 g (lufttrocken) gaben 0,0728 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{19}NO_4.HCl + H_2O$:		Gefunden:
C	58,77	58,95 %
H	5,98	6,4 „
Cl	9,66	11,0 „

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in wäßriger Lösung beträgt: $\alpha_D = -149,7°$.

$c = 2,502$, $l = 2,2$ dm, $t = 20°$, $\alpha = -80,60°$.

Oxycodeinonoxim.

Das Oxim entstand beim Erwärmen des Oxycodeinons mit Hydroxylaminchloridlösung. Nach 12stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt, das abgeschiedene Oxim abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Sechsseitige Säulen vom Zersetzungsp. 279—280°. Das Oxim war in Wasser schwer, in Natronlauge leicht löslich. Aus der alkalischen Lösung schied es sich auf Zusatz von Chlorammonium unverändert ab.

I. 0,1892 g gaben 0,3356 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
0,1456 g gaben 11,0 ccm N bei 27° und 760 mm.
II. 0,1488 g gaben 0,3477 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,0920 g gaben 7,0 ccm N bei 28° und 758 mm.
III. 0,1826 g gaben 0,4375 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	65,85	65,75	65,93	65,34 %
H	6,09	5,86	6,20	5,65 „
N	8,53	8,34	8,51	— „

Das Oxycodeinonoxim erwies sich im Schmelzpunkt, in der Krystallform und in der Analyse als völlig identisch mit dem Oxim, das M. Freund[1]) durch Kochen von Bromcodeinon mit Hydroxylaminchlorhydrat erhielt. Zur weiteren Identifizierung wurden beide Oxime mit wenig Essigsäureanhydridlösung gekocht, die Lösung mit Alkohol zersetzt und mit Sodalösung alkalisch gemacht. Die sich abscheidenden Acetylverbindungen wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten in beiden Fällen unter dem Mikroskop kleine Stäbchen, die bei 214° unter Zersetzung schmolzen. Beide Acetylverbindungen waren in Natronlauge unlöslich.

[1]) Ber. 39, 344 (1906).

Oxycodeinonjodmethylat.

Zur Herstellung des Jodmethylats wurde das Oxycodeinon in Chloroform gelöst, dieser Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl zugefügt und im Einschlußrohr 4 Stunden lang unter Druck bei 100° erhitzt. Das nahezu quantitativ entstandene Jodmethylat löste sich in Eisessig und in Alkohol auf. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisierte es in Form kleiner Prismen vom Zersetzungsp. 247°.

0,1542 g (bei 110° getr.) gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{22}NO_4J$:		Gefunden:
C	50,11	50,38 %
H	4,88	4,97 „ .

des-N-Methyloxycodeinon.

Wird Oxycodeinonjodmethylat mit starker Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es in Lösung. Die klare Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und nach Zugabe von Ammoniumchloridlösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine braune, zähflüssige Masse zurück, welche weder Neigung zur Krystallisation zeigte, noch krystallisierte Salze lieferte.

des-N-Methyloxycodeinonjodmethylat.

Die zähflüssige des Base, in wenig Alkohol gelöst, addiert Jodmethyl bereits in der Kälte quantitativ. Das Jodmethylat löst sich in Wasser und in Alkohol in der Hitze auf und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln. Die Krystallisation aus Alkohol ergab kleine Blättchen, die sich bei 267° zersetzten.

7,285 mg gaben 13,400 mg CO_2 und 3,625 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}NO_4J$:		Gefunden:
C	51,06	50,52 %
H	5,31	5,56 „ .

Das Jodmethylat löste sich in Natronlauge auf und schied sich auf Zusatz von Salzsäure unverändert ab. Kochte man das Jodmethylat mit starker Natronlauge oder mit Natriumäthylatlösung, so trat eine reichliche Abspaltung von Trimethyl-

amin ein. Alle Versuche, den stickstofffreien Körper zu fassen, scheiterten an seiner leichten Zersetzbarkeit.

Acetyloxycodeinon.

10 g Oxycodeinon wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die klare Lösung wurde mit Wasser zersetzt und dann mit Ammoniak gefällt. Hierbei schied sich die Acetylbase in Form einer zähflüssigen, braunen Masse ab, die nach kurzer Zeit fest und krystallinisch wurde. Aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert, wurden langgestreckte Tafeln vom Schmp. 185 bis 186° erhalten. Ausbeute 9 g.

0,1230 g (bei 125° getr.) gaben 0,3027 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5$:		Gefunden:
C	67,60	67,12 %
H	5,91	6,31 „ .

Erhitzte man das Oxycodeinon mit Essigsäureanhydridlösung unter Druck auf 180°, so war nach 5 Stunden der größte Teil der Substanz verharzt. Die Lösung wurde abdestilliert, der übergegangene Anteil mit Wasser zersetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Beim Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit trat keine Aminentwicklung ein.

Das Acetyloxycodeinonchlorhydrat bildet sich beim Verreiben der Acetylbase mit wenig verdünnter Salzsäure. Es krystallisiert aus Wasser in kleinen Stäbchen vom Zersetzungspunkt 258°.

0,1425 g (bei 125° getr.) gaben 0,3189 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5 . HCl$:		Gefunden:
C	61,46	61,05 %
H	5,63	5,78 „ .

Acetyloxycodeinonoxim.

Die Acetylbase wurde mit salzsaurer Hydroxylaminlösung mäßig erwärmt, bis Lösung eintrat; nach halbstündigem Stehen fiel auf Zusatz von Sodalösung das Oxim aus, das abfiltriert und aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert wurde. Kleine Prismen vom Schmp. 148° (vorher sinternd). In Alkali unlöslich. Da das Oxim sich beim Trocknen auf 90° bereits zersetzte, wurde es lufttrocken zur Analyse gebracht.

0,1628 g (lufttrocken) gaben 0,3672 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_5 + H_2O$:	Gefunden:
C	61,85	61,51 %
H	6,18	6,18 „ .

Cyan-noroxycodeinon (Formel VIII).

8 g Acetyloxycodeinon wurden mit 5 g frisch bereitetem Bromcyan im Reagenseglase 2—3 Minuten lang auf 100° erwärmt. Die Masse verflüssigte sich nach kurzer Zeit und geriet ins Sieden. Nach halbstündigem Stehen trat Krystallisation der dickflüssigen Masse ein. Das überschüssige Bromcyan wurde durch Verreiben des Krystallbreies mit kaltem Alkohol entfernt, die Krystalle wurden abfiltriert, auf Ton gepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Tafeln vom Schmp. 255°. Auch aus Eisessig krystallisiert das Cyan-noroxycodeinon in gut ausgebildeten Tafeln. Ausbeute 2,5 g.

I. 0,1220 g (bei 110° getr.) gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
II. 0,1208 g (bei 110° getr.) gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	66,66	66,83	66,74 %
H	4,93	5,15	5,08 „ .

Die neue Verbindung, deren Analysenwerte auf eine Abspaltung der Acetylgruppe hinweisen, besitzt schwach basischen Charakter. Sie löste sich nur in ganz konzentrierter Salzsäure auf und wurde durch Wasser wieder ausgefällt. In wäßriger Natronlauge war sie unlöslich, in alkoholischer dagegen löslich.

Mit Hydroxylaminchlorhydratlösung entstand ein Oximchlorhydrat, das mit Sodalösung das freie Oxim abschied. Das Oxim war in verdünnter Natronlauge löslich und fiel auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder aus.

Benzoyloxycodeinon.

2 g reines Oxycodeinon wurden mit 5 g Benzoesäureanhydrid 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 150° zusammengeschmolzen. Die flüssige Schmelze wurde nach dem Erkalten in Äther gegossen, wobei sich die Benzoylbase krystallinisch abschied. Sie wurde abfiltriert und aus Alkohol

umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Säulen vom Schmp. 245—247°.

I. 20,205 mg gaben 53,505 mg CO_2 und 10,870 mg H_2O.
0,2538 g gaben 7,5 ccm N bei 22° und 754 mm.
II. 20,210 mg gaben 53,400 mg CO_2 und 10,595 mg H_2O.
0,2380 g gaben 7 ccm N bei 20° und 758 mm.
III. 0,1598 g gaben 0,4229 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	71,94	72,23	72,07	72,18 %
H	5,51	5,97	5,81	5,82 „
N	3,35	3,39	3,4	— „

Mit verdünnter Salzsäure entstand ein aus Wasser und aus Alkohol krystallisierendes Chlorhydrat.

Oxycodeinonoxydpikrat (Formel IX).

3 g reines Oxycodeinon wurden mit 10 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, bis unter Schäumen vollständige Lösung eintrat. Die Lösung wurde dann mit wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, das entstandene Pikrat abfiltriert, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen, und aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine rhombische Krystalle vom Zersetzungsp. 187—188°.

0,0987 g (bei 110° getr.) gaben 8,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_5 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
N	9,82	9,90 %.

Das Reaktionsprodukt von Oxycodeinon mit Wasserstoffsuperoxyd wurde mit wäßriger schwefliger Säure gekocht und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene Base erwies sich als Oxycodeinon.

Oxycodein (Formel X).

Zur Darstellung des Oxycodeins wurden 15 g Oxycodeinon in 100 ccm 85 prozent. Ameisensäure gelöst, in diese Lösung 20 g Zinkstaub eingetragen und die Reaktion bis zur Beendigung sich selbst überlassen. Alsdann wurde vom Zinkstaub abfiltriert und das klare Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wurde hierauf so lange mit starkem Ammoniak versetzt, bis das zunächst ent-

standene Zinkhydroxyd sich gelöst hatte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Chloroform extrahiert und der getrocknete Chloroformauszug verdunstet. Es hinterblieb ein braun gefärbtes Öl, das beim Anreiben mit Alkohol Krystalle abschied. Die Ausbeute betrug 7 g. Die neue Substanz erwies sich in Alkohol als nahezu unlöslich. Sie wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in Form prismatischer Stäbchen rein erhalten, die bei 298° schmolzen.

0,1214 g (bei 130° getr.) gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4$:	Gefunden:
C	68,57	68,57 %
H	6,66	6,54 „ .

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in verdünnt essigsaurer Lösung beträgt: $\alpha_D = -119{,}5°$.

$c = 2{,}065$, $l = 2{,}2$ dm, $t = 20°$, $\alpha = -5{,}43°$.

Das Oxycodein war in Natronlauge unlöslich, mit verdünnter Salzsäure entstand ein krystallisiertes Chlorhydrat. Mit Bromwasserstoffsäure entstand ein aus Wasser in Warzen krystallisierendes Bromhydrat, das sich gegen 290° zersetzte.

I. 0,2291 g gaben 0,1096 g AgBr.
II. 0,1871 g gaben 0,0875 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4HBr$:	Gefunden: I.	II.
Br	20,18	20,36	19,90 % .

Mit Hydroxylamin konnte kein Oxim erhalten werden.

Monoacetyloxycodein.

Oxycodein vom Schmp. 293° wurde mit Essigsäureanhydrid einige Zeit lang gekocht und dann das überschüssige Anhydrid mit Wasser zersetzt. Es schied sich nach Zusatz von Ammoniak die Acetylbase fest ab. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Weiße Blättchen, vom Zersetzungsp. 283°.

I. 0,1180 g gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.
II. 20,685 mg gaben 51,420 mg CO_2 und 12,185 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}NO_5$:	Gefunden: I.	II.
C	67,22	67,48	67,79 %
H	6,44	6,49	6,54 „ .

Dehydrothebain.

Freund und Speyer[2]) fanden, daß das Thebain beim Erwärmen mit 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd in einen Körper vom Typus der Aminoxyde von der Formel $C_{19}H_{21}NO_4$ übergeht. Bei längerem Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd wurde nun eine kleine Menge eines gelben Produktes isoliert, dessen Analyse auf die Formel $C_{19}H_{19}NO_3$ stimmte. Diese Verbindung wurde folgendermaßen hergestellt.

5 g Thebain wurden mit 10 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der unter Schäumen vor sich gehenden Reaktion erhitzt. Die so erhaltene rotbraune Flüssigkeit wurde noch 3 Minuten im leichten Sieden erhalten und dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Nach Zusatz von 40 prozent. Natronlauge schied sich ein Öl ab, das in Chloroform geschüttelt wurde. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterblieb ein dickes Öl, das beim Anreiben mit Alkohol eine kleine Menge eines gelben, krystallisierten Körpers abschied. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wurden gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 178—180° erhalten.

I. 0,2160 g (bei 110° getr.) gaben 0,5871 g CO_2 und 0,1061 g H_2O
II. 0.1903 g (bei 110° getr.) gaben 0,5162 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3$:	Gefunden: I.	II.
C	73,76	74,12	73,96 %
H	6,14	5,45	6,48 „ .

Das Dehydrothebain löste sich mit tiefroter Farbe in verdünnten Säuren auf und schied sich auf Zusatz von Soda, Ammoniak und fixen Alkalien unverändert wieder ab. Im Dehydrothebain sind noch beide Methoxylgruppen vorhanden, wie aus nachfolgender Methoxylbestimmung hervorgeht.

0,1362 g (bei 110° getr.) gaben 0,1978 g AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3$:		Gefunden:
OCH_3	20,06	19,16 %.

[2]) Ber. 43, 3310 (1910).

Dehydrothebainjodmethylat.

Das Jodmethylat bildete sich quantitativ durch Vereinigung der Base mit Jodmethyl unter Druck. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden Tafeln vom Zersetzungsp. 177° erhalten.

I. 6,510 mg gaben 12,75 mg CO_2 und 3,00 mg H_2O.
II. 7,680 mg gaben 14,93 mg CO_2 und 3,50 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3 . CH_3J$:	Gefunden: I.	II.
C	53,21	53,41	53,36 %
H	4,87	5,12	5,09 „ .

Oxythebainonchlorhydrat (Formel XII).

Als Ausgangsmaterial diente das Oxycodeinon. 10 g davon wurden mit 30 g Stannochlorid und 70 g starker Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) 3 Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser in Lösung gebracht und so viel starke Natronlauge hinzugegeben, bis das ausgeschiedene Stannohydroxyd sich wieder im Überschuß der Natronlauge löste. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde alsdann mit Chloroform erschöpfend extrahiert und die Chloroformlösung verdunstet. Sie hinterließ ein dickes, gelbes Öl, das beim Anreiben mit Salzsäure ein Chlorhydrat lieferte. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Derbe Säulen, deren Zersetzungspunkt oberhalb 280° lag. Die Ausbeuten an Oxythebainonchlorhydrat waren so gering, daß von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen werden mußte.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein einer Methoxylgruppe.

0,1312 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.
0,2098 g gaben 0,1384 g AgJ (nach Zeisel).

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4 . HCl$:	Gefunden:
C	61,45	61,62 %
H	6,81	6,51 „
OCH_3	8,82	8,70 „ .

Aus dem reinen Chlorhydrat schied sich die freie Base nach Zusatz von Ammoniak in Flocken ab, die sich mit gelber Farbe in Natronlauge lösten.

Oxythebainonoxim.

Versetzte man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Hydroxylaminchloridlösung, so schied sich nach Zusatz von Sodalösung das Oxim in Flocken ab. Es wurde in Chloroform geschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten ein rotgelbes Öl, das beim Anreiben mit wenig Alkohol krystallisierte. Die Krystalle wurden auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Säulen vom Zersetzungspunkt 255°.

0,1116 g gaben 0,2688 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_4$:		Gefunden:
C	65,41	65,80 %
H	6,71	7,22 „ .

Das Oxim war in Natronlauge leicht löslich.

Dihydrooxycodeinon (Formel XIII).

Zur Herstellung des Dihydrooxycodeinons wurden 25 g Oxycodeinon in 100 ccm 10 prozent. Essigsäure gelöst und diese Lösung mit 0,2 g Palladiumchlorürlösung in einer Wasserstoffatmosphäre bis zur Sättigung geschüttelt. Im ganzen wurden 1780 ccm Wasserstoff verbraucht, was auf eine Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff schließen läßt. Diese Lösung wurde zwecks Ausflockung des Palladiums mit etwas Chlorammoniumlösung versetzt, hierauf gekocht und nach dem Abfiltrieren des Palladiums mit Ammoniak gefällt. Das Dihydrooxycodeinon fiel sofort krystallinisch aus; es wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Langgestreckte ausgezackte Säulen vom Schmp. 218—220°. Ausbeute 22 g.

0,1400 g gaben 0,3498 g CO_2 und 0,0870 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4$:		Gefunden:
C	68,57	68,12 %
H	6,66	6,95 „ .

Die gleiche Reduktionsbase entstand auch durch Kochen des Oxycodeinons mit Natriumhydrosulfitlösung. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Oxycodeinon mit einer Hydrosulfitlösung (10 g Natriumhydrosulfit in 30 ccm Wasser) so lange gekocht,

bis Lösung eintrat. Die klare Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei das Dihydrooxycodeinon sofort krystallinisch ausfiel. Ausbeute 3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden langgestreckte Säulen vom Schmp. 218 bis 220° erhalten.

0,1458 g gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4$:		Gefunden:
C	68,57	68,09 %
H	6,66	7,02 „

Das spezifische Drehungsvermögen des Dihydrooxycodeinonchlorhydrats in wäßriger Lösung beträgt: $\alpha_D = -125{,}2$.

$$c = 2{,}527, \quad l = 2{,}2\ \text{dm}, \quad t = 20^\circ, \quad \alpha = -6{,}96^\circ.$$

Das Dihydrooxycodeinon ist in Natronlauge, Ammoniak und in Sodalösung unlöslich. Mit wenig alkoholischer Salzsäure verrieben, bildet sich ein Chlorhydrat, das aus Wasser in langgestreckten Säulen krystallisierte und den Schmp. 268 bis 270° aufwies.

Dihydrooxycodeinonjodhydrat.

Das Jodhydrat bildete sich beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumlösung. Es wurde, aus Wasser umkrystallisiert, in langgestreckten Säulen erhalten. Schmp. 189—190°.

I. 0,1516 g gaben 0,2674 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.
0,2306 g gaben 0,1172 g AgJ (nach Zeisel).

II. 0,1514 g gaben 0,2662 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HJ$:	Gefunden: I.	II.
C	48,76	48,10	47,95 %
H	4,96	5,4	5,3 „
OCH_3	6,99	6,70	— „

Dihydrooxycodeinonoximchlorhydrat.

Kocht man das Dihydrooxycodeinon nur kurze Zeit mit einer wäßrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung, so krystallisiert das Oximchlorhydrat nach dem Erkalten der Lösung aus. Aus Wasser gereinigt, zeigt es unter dem Mikroskop Stäbchen vom Zersetzungsp. 275—278°.

0,1422 g (bei 110° getr.) gaben 0,3046 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O_4 \cdot HCl$:		Gefunden:
C	58,93	58,42 %
H	6,27	7,00 „ .

Eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats schied auf Zusatz von Ammoniak die Base in Flocken ab. Das Oxim war in Natronlauge leicht löslich. Aus der natronalkalischen Lösung wurde mit Ammoniumchloridlösung das freie Oxim wieder ausgefällt. In Alkohol und in Äther löste es sich spielend leicht. Auf seine Reindarstellung wurde verzichtet.

Tautomeres Dihydrooxycodeinon.

Erhitzt man Dihydrooxycodeinon nur kurze Zeit in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so bildet sich ein tautomeres Dihydrooxycodeinon. Zwecks Herstellung dieser Verbindung wurden 5 g Dihydrooxycodeinon in 60 ccm 96prozent. Alkohol aufgeschlemmt und dann 7 g 4prozent. Natriumamalgam in diese alkoholische Suspension eingetragen. Beim Erwarmen auf dem Wasserbade löst sich das Dihydrooxycodeinon langsam in dem Alkohol auf. War vollkommene Lösung eingetreten, so wurde die erkaltete Lösung mit 20 ccm Wasser versetzt und vom Natriumamalgam abgegossen. Nach kurzer Zeit krystallisiert das tautomere Dihydrooxycodeinon in kleinen Blättchen aus, die abfiltriert und aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Stark lichtbrechende, schuppenartige Blättchen vom Schmp. 219—220°.

I. 0,1276 g gaben 0,3202 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
II. 0,1092 g gaben 0,2750 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	68,57	68,42	68,68 %
H	6,66	6,54	6,64 „ .

Das tautomere Dihydrooxycodeinon ist in der Krystallform und in der leichteren Löslichkeit in Alkohol verschieden vom Dihydrooxycodeinon. Seine Salze und das Oximchlorhydrat dagegen waren mit den Verbindungen des Dihydrooxycodeinons identisch.

Dihydrooxycodeinonphenylhydrazon.

3 g Dihydrooxycodeinon wurden mit 2 g Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Auf Zusatz von Natronlauge zur erkalteten Lösung schied sich ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden gut ausgebildete Tafeln erhalten, die den Schmp. 204° aufwiesen. Ausbeute quantitativ.

Das gleiche Phenylhydrazon bildete sich auch beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Dihydrooxycodeinon in Chloroformlösung.

0,1400 g gaben 18,0 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{27}N_3O_3$:		Gefunden:
N	10,37	10,31 %.

Dihydrooxycodeinonjodmethylat.

3 g reines Dihydrooxycodeinon wurden mit 5 ccm Jodmethyl im Druckrohr 1 Stunde lang erhitzt, das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade verdunstet und das Jodmethylat aus Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser umkrystallisiert. Derbe Prismen vom Zersetzungsp. 251°. Ausbeute theoretisch. Das Jodmethylat löst sich in Wasser leicht auf.

I. 0,1452 g gaben 0,2625 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
II. 13,940 mg gaben 25,155 mg CO_2 und 6,845 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_4.CH_3J$:	Gefunden: I.	II.
C	49,89	49,31	49,36 %
H	5,25	5,35	5,05 „ .

des-N-Methyldihydrooxycodeinon (Formel XV bzw. XVI).

Löst man das oben beschriebene Jodmethylat in wenig Wasser auf und fügt starke Kalilauge hinzu, so scheidet sich beim Kochen die des-Base ölig aus. Zur Reinigung wurde sie in Chloroform geschüttelt und die Lösung nach dem Trocknen über Kali verdunstet. Es hinterblieb eine hellbraune, firnisartige Masse, die beim Anreiben krystallisierte. des-N-Methyldihydrooxycodeinon ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Sowohl aus Ligroin als auch aus

Benzol umkrystallisiert, wurden sternartig gruppierte Säulen vom Schmp. 115° erhalten. Ausbeute quantitativ.

I. 0,1062 g gaben 0,2706 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.
II. 0,1188 g gaben 0,2998 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{23}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	69,30	69,33	68,58 %
H	6,99	7,16	6,91 „ .

des-N-Methyldihydrooxycodeinonoxim.

Das Oxim entsteht beim Aufkochen der des-Base mit Hydroxylaminchlorhydratlösung und scheidet sich nach Zugabe von überschüssiger Sodalösung krystallinisch ab; aus wenig Alkohol krystallisiert es in lanzettartigen Blättchen vom Schmp. 185—186°.

I. 0,1991 g gaben 14,4 ccm N bei 24° und 745 mm.
II. 0,1079 g gaben 7,8 ccm N bei 26° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
N	8,14	8,15	8,20 % .

des-N-Methyldihydrooxycodeinonjodmethylat.

Die Addition von Jodmethyl an des-N-Methyldihydrooxycodeinon erfolgt bereits in der Kälte quantitativ. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet das Jodmethylat kleine Blättchen vom Schmp. 255—256°.

0,1490 g gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{36}NO_4J$:	Gefunden:
C	50,95	51,25 %
H	5,52	6,05 „ .

Dihydrooxycodeon (Formel XVII).

Löst man obiges Jodmethylat in wenig Wasser, fügt dann etwas starke Kalilauge hinzu und kocht einige Zeit lang, so entweichen Ströme von Trimethylamin, während sich bald ein krystallinisches Produkt abscheidet, das durch Absaugen isoliert wurde. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol, dem einige Tropfen Chloroform beigemischt waren, umkrystallisiert,

erhält man eine stickstofffreie, in Stäbchen krystallisierende Substanz, die bei 210° sinterte und zwischen 214—215° schmolz.

I. 0,1112 g gaben 0,2920 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,2466 g gaben 0,2154 g AgJ (nach Zeisel).
II. 0,1012 g gaben 0,2648 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
III. 0,1156 g gaben 0,3034 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	71,87	71,61	71,37	71,57 %
H	5,69	6,11	5,90	6,04 „
OCH_3	10,92	11,52	—	— „ .

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in Chloroformlösung beträgt: $\alpha_D = -140{,}8°$.

$c = 1{,}768$, $l = 2{,}2$ dm, $t = 20°$, $\alpha = -5{,}46°$.

Dihydrooxycodeonoxim.

Kocht man das Dihydrooxycodeon bis zur vollständigen Lösung mit einer alkoholischen Hydroxylaminchloridlösung, so krystallisieren beim Erkalten große, spießige Säulen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 211° schmelzen. Das Oxim ist verhältnismäßig schwer in Alkali löslich. In alkoholischem Alkali löst sich das Oxim leicht auf und scheidet sich auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder ab.

27,76 mg gaben 1,1 ccm N bei 16° und 710 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_4$:	Gefunden:
N	4,68	4,28 %.

Acetyldihydrooxycodeinon.

3 g umkrystallisiertes Dihydrooxycodeinon wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydridlösung eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser zersetzt und mit Ammoniumhydroxydlösung alkalisch gemacht. Die sich abscheidende Acetylbase wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 215—216°.

I. 0,1416 g gaben 0,3486 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
II. 0,1398 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5$:	Gefunden: I.	II.
C	67,22	67,18	66,97 %
H	6,44	6,56	6,63 „ .

Mit Salzsäure verrieben, bildete die Acetylbase ein aus Wasser in langgestreckten Säulen krystallisierendes Chlorhydrat vom Zersetzungsp. 275°.

Acetyldihydrooxycodeinonoximchlorhydrat.

Beim Erwärmen des oben beschriebenen Acetyldihydrooxycodeinons mit einer wäßrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung krystallisierte nach kurzer Zeit das Chlorhydrat des Oxims aus. Aus wenig Wasser schied es sich in Nadeln vom Schmp. 230—231° ab.

0,1414 g gaben 0,3028 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_5$.HCl:		Gefunden:
C	58,75	58,39 %
H	6,12	6,90 „ .

Das Oximchlorhydrat war in Natronlauge löslich. Die natronalkalische Lösung schied auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung das freie Oxim in Flocken ab, welche sich beim Erwärmen zusammenballten und eine harte, krystallinische Masse bildeten. Aus wenig Aceton umkrystallisiert, kam das Oxim in Tafeln vom Schmp. 179—180° rein heraus.

Benzoyldihydrooxycodeinon.

3 g reines Dihydrooxycodeinon wurden mit der dreifachen Menge Benzoesäureanhydrid 10 Minuten lang auf 150° erhitzt und nach Erkalten der Schmelze mit Äther versetzt, wobei sich die Benzoylbase krystallinisch abschied. Aus Alkohol unter Zusatz von wenig Chloroform umkrystallisiert, wurden stäbchenförmige Aggregate vom Schmp. 275—276° erhalten. Die Ausbeute war quantitativ.

I. 0,1100 g gaben 0,2898 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1672 g gaben 5,0 ccm N bei 20° und 759 mm.
II. 0,1190 g gaben 0,2900 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,3162 g gaben 9,2 ccm N bei 19° und 759 mm.
III. 0,1617 g gaben 0,4234 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}NO_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	71,60	71,85	71,90	71,41 %
H	5,98	6,00	5,84	6,25 „
N	3,34	3,48	3,33	— „ .

Mit verdünnter Salzsäure verrieben, bildete die Benzoylbase ein in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat.

Dihydrooxythebainon (Formel XVIII).

Während alle Versuche mißlangen, aus dem Dihydrooxycodeinon durch Reduktion mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung zum Dihydrooxythebainon zu gelangen, erreichten wir die Herstellung dieser Verbindung durch Reduktion des Dihydrooxycodeinons mit Natriumamalgam.

Wenn 5 g Dihydrooxycodeinon, in 50 ccm absolutem Alkohol aufgeschlemmt, nach Eintragen von 25 g 4 prozent. Natriumamalgam $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden, so findet nach dem Erkalten keine Krystallausscheidung von der Ausgangssubstanz mehr statt. Nach Entfernung des unverbrauchten Amalgams wurde die alkoholische Lösung mit absolut alkoholischer Salzsäure angesäuert, von dem sich abscheidenden Kochsalz filtriert und das Filtrat eingeengt, worauf die Krystallisation des Dihydrooxythebainonchlorhydrats erfolgte. Seine Reinigung geschah durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther. Ausbeute 4 g. Zersetzungsp. 310°.

I. 0,2915 g verbrauchten 8,4 ccm $AgNO_3$.
II. 0,1166 g verbrauchten 3,3 ccm $AgNO_3$.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_4.HCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl	10,03	9,97	9,98 %.

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in wäßriger Lösung beträgt: $\alpha_D = -52{,}47°$.

$$c = 2{,}443, \quad l = 2{,}2\ \text{dm}, \quad t = 20°, \quad \alpha = -2{,}82°.$$

Die freie Base wurde aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Soda abgeschieden und nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Warzenförmig gruppierte Krystalle, die bei 140° sinterten und bei 145° geschmolzen waren.

I. 0,1134 g gaben 0,2834 g CO_2 und 0,0776 g H_2O.
II. 0,1160 g gaben 0,2914 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	68,14	68,16	68,50 %
H	7,25	7,66	7,71 „ .

Das Dihydrooxythebainon entstand auch bei der elektrolytischen Reduktion des Dihydrooxycodeinons in schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleikathoden. Zu diesem Zweck wurden 3 g umkrystallisiertes Dihydrooxycodeinon in 25 ccm 20 prozent. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und an einer präparierten Bleikathode von etwa 100 Quadratzentimeter Oberfläche beiderseitig bei einer Stromstärke von 10 Amp. nach Tafel[1]) elektrolysiert. Die Dauer der Reduktion betrug im obigen Falle 2 Stunden. Die filtrierte schwefelsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und die sich abscheidende Base durch Überführung in das Perchlorat vom Zersetzungspunkt 270° (aus Alkohol krystallisiert) identifiziert.

Auch durch Reduktion des Dihydrooxycodeinons mit amalgamiertem Zink in salzsaurer Lösung ließ sich das Dihydrooxythebainon darstellen.

Das Dihydrooxythebainonperchlorat entsteht beim Erwärmen der Base mit Perchlorsäure; aus Wasser umkrystallisiert, bildet es krystallwasserhaltige Prismen vom Schmp. 170 bis 180°; aus Alkohol krystallisiert, zeigte das Perchlorat den Zersetzungsp. 270°.

0,1214 g (bei 130° getr.) gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO_4 . HClO_4$:	Gefunden:
C	51,73	52,12 %
H	5,72	6,27 „ .

Dihydrooxythebainonoxim.

Wurde das Dihydrooxythebainon mit Hydroxylaminchlorhydratlösung erwärmt und nach halbstündigem Stehen mit Sodalösung alkalisch gemacht, so fiel das freie Oxim aus, das nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Alkohol in derben Prismen krystallisierte. Schmp. 222° (bei 220° sinternd).

[1]) Ber. 33, 2216 (1900).

I. 0,1148 g gaben 0,2756 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
II. 0,1256 g gaben 0,3002 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_3O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	65,06	65,46	65,18 %
H	7,22	7,68	7,48 „ .

Acetyldihydrooxythebainon.

Die Acetylverbindung bildete sich bei kurzem Kochen des Dihydrooxythebainons mit Essigsäureanhydrid. Längeres Erhitzen auf 160° unter Druck hatte vollständige Zersetzung der Substanz zur Folge. Nach dem Zusatz von Soda wurde die abgeschiedene Acetylbase auf Ton getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Kleine Stäbchen vom Schmp. 214°. Unlöslich in NaOH.

19,545 mg gaben 47,670 mg CO_2 und 11,655 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}NO_6$:	Gefunden:
C	66,85	66,51 %
H	6,96	6,62 „ .

Dihydrooxythebainonjodmethylat.

Das Jodmethylat entstand durch Erhitzen des Dihydrooxythebainons in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl unter Druck. Es wurde aus Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Wasser umkrystallisiert. Nadeln vom Zersetzungsp. 210°.

0,1306 g gaben 0,2282 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}NO_4 . CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
C	47,79	47,66 %
H	5,82	6,15 „ .

des-N-Methyldihydrooxythebainon (Formel XX bzw. XXI).

5 g des oben beschriebenen Jodmethylats wurden mit 10 ccm Kalilauge (1 : 1) so lange gekocht, bis die braun gefärbte Lösung sich trübte und ein dickes, braunes Öl abschied, das in der starken Kalilauge bald erstarrte. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugegeben, die abgeschiedene Krystallmasse in Lösung gebracht und Kohlensäure eingeleitet, wobei sich die des-Base krystallinisch abschied. Sie wurde

aus Alkohol umkrystallisiert. Stäbchen vom Schmp. 242—243°, bei 240° sinternd.

I. 36,99 mg gaben 93,7 mg CO_2 und 25,2 mg H_2O.
II. 30,14 mg gaben 76,6 mg CO_2 und 20,8 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{25}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	68,88	69,08	69,32 %
H	7,55	7,57	7,49 „

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in verdünnter essigsaurer Lösung beträgt: $\alpha_D = -81{,}88°$.

$$c = 2{,}498, \quad l = 2{,}2\ \text{dm}, \quad t = 20°, \quad \alpha = -4{,}5°.$$

In verdünnter Essigsäure gelöst und dann mit Natronlauge versetzt, entsteht eine Fällung, die in überschüssiger Natronlauge sich wieder löst. Kohlensäure schied aus dieser Lösung die unveränderte des-Base ab. Die in verdünnter Essigsäure gelöste des-Base wurde mit Jodkaliumlösung in ihr Jodhydrat verwandelt, das aus Wasser in vierseitigen Tafeln vom Schmp. 158° (unscharf) krystallisierte. In Salzsäure löst sich die Base mit roter Farbe; beim Stehen wird die Lösung farblos.

Beim Erhitzen von des-N-Methyldihydrooxythebainon mit Jodmethyl unter Druck entstand ein harziges Jodmethylat, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Verkochen dieses Jodmethylats mit Kalilauge entwich Trimethylamin. Es gelang nicht, den sehr zersetzlichen stickstoffreien Körper zu fassen.

Dihydro-des-N-Methyldihydrooxythebainon.

0,7 g des-N-Methyldihydrooxythebainon wurden in 25 ccm 10 prozent. Essigsäure gelöst, alsdann mit 10 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm = 0,005 g Pd) versetzt und unter Schütteln mit Wasserstoff gesättigt. Die Wasserstoffaufnahme betrug 77,5 ccm, was einer Addition von 2 Atomen Wasserstoff entspricht. Nach dem Ausflocken des Palladiums wurde das essigsaure Filtrat mit Soda übersättigt, die abgeschiedene Verbindung abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 239—240°. Ausbeute quantitativ.

0,1478 g gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_4$:		Gefunden:
C	68,47	68,33 %
H	8,10	8,45 „ .

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in verdünnter essigsaurer Lösung beträgt: $\alpha_D = -45{,}25^0$,

$c = 1{,}316$, $l = 2{,}2$ dm, $t = 20^0$, $\alpha = -1{,}31^0$.

Die reduzierte des-Base war im Vergleich zur oben beschriebenen des-Base in verdünnter Salzsäure ohne Rotfärbung löslich. Die salzsaure Lösung gab, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, eine farblose Lösung, aus der Chlorammonium die Base wieder abschied.

Dihydro-des-N-Methyldihydrooxythebainon-jodmethylat.

2 g der reduzierten des-Base wurden in Chloroform gelöst und mit Jodmethyl $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluß digeriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe Masse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in derben Prismen erhalten wurde. Ausbeute quantitativ. Das Jodmethylat ist in Wasser sehr leicht löslich.

I. 0,1300 g gaben 0,2898 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.
II. 0,1416 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}NO_4J$:	Gefunden: I.	II.
C	50,53	50,81	50,27 %
H	6,31	6,73	6,8 „ .

Tetrahydro-7-oxythebaon
(Formel XXII bzw. XXIII).

2 g des oben beschriebenen Jodmethylats wurden in wenig Wasser gelöst und dieser Lösung starke Kalilauge (1:3) zugesetzt. Unter Grünfärbung der alkalischen Lösung bildete sich beim Erhitzen ein hellgelbes, zähflüssiges Öl, während Trimethylamin entwich. Nach 5 Minuten war die Aminabspaltung beendet und das Öl zu einem harzigen Kuchen erstarrt. Nach dem Erkalten wurde die harzige Masse isoliert und mit Salzsäure versetzt, wodurch sich eine weiße, schleimige Masse bildete, die sehr schnell hart und krystallinisch wurde.

In Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform war der stickstoffreie Körper sehr leicht löslich. Er wurde aus Ligroin gereinigt und krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in federartig gruppierten Nadeln. Durch Ausspritzen der Eisessiglösung mit Wasser wurden tafelförmige Krystalle vom Schmp. 143—144° (unter vorherigem Sintern) erhalten.

I. 0,1216 g gaben 0,3146 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
II. 0,1810 g gaben 0,3428 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	70,83	70,55	71,36 %
H	6,94	7,03	6,93 „ .

Dihydrooxythebainonmethylätherperchlorat (Formel XIX).

3,53 g Dihydrooxythebainonchlorhydrat, in 20 ccm absolutem Alkohol aufgeschlemmt, wurden mit 30 ccm einer absolut alkoholischen Natriumäthylatlösung (enthaltend 2,3 g Natrium in 100 ccm) versetzt, wobei Kochsalzausscheidung eintrat. Nach Zugabe von 3,72 g entsprechend 2 Mol. p-Toluolsulfosäuremethylester wurde das Reaktionsprodukt $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Dann wurde etwas Wasser zugegeben und der größte Teil des Alkohols verjagt. Das am Boden des Gefäßes ausgeschiedene Öl ist in Natronlauge unlöslich. Es wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und, da es keine Neigung zur Krystallisation zeigte, mit Perchlorsäure in ein gut krystallisierendes Perchlorat verwandelt. Ausbeute 2,5 g. Das Perchlorat krystallisierte aus Wasser und aus Alkohol in langen Säulen, welche bei 130° sinterten und bei 134° schmolzen.

I. 0,1218 g (lufttrocken) gaben 0,2276 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.
II. 0,1230 g (lufttrocken) gaben 0,2314 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}NO_4.HClO_4 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	50,72	50,97	51,29 %
H	6,28	6,9	7,1 „ .

Über Valenzzentren;

von

O. Hinsberg.

In einer unlängst in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Abhandlung habe ich versucht, die beim Schwefel experimentell festgestellten Isomerieverhältnisse durch Raumformeln zu erklären. Meine diesbezüglichen Betrachtungen haben zu der Annahme von zwei Valenzzentren im Schwefelatom geführt. Wie mir scheint, läßt sich das Prinzip der mehrfachen Valenzzentren mit Erfolg, außer beim Schwefel, noch bei einer Reihe anderer Elemente verwerten, um die Isomerieverhältnisse und die Eigenart, namentlich der organischen Verbindungen dieser Elemente zu erklären. Ich denke dabei vor allem an einige Elemente der 5—7-Gruppe des periodischen Systems.

Es möge nun zunächst nochmals erörtert werden, was unter einem Valenzzentrum zu verstehen ist. Nach der van't Hoffschen Hypothese gehen die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms vom Mittelpunkt des Atoms, gleiche Winkel untereinander bildend, aus. Man kann dies auch wie folgt ausdrücken:

Das Kohlenstoffatom hat ein Valenzzentrum, von dem aus die vier Affinitäten oder Valenzen symmetrisch ausstrahlen.

Ebenso wie nun das Kohlenstoffatom ein vierwertiges Valenzzentrum hat, besitzen die Atome anderer Elemente zwei und mehr Valenzzentren, deren Wertigkeit verschieden sein kann. An den Schnittpunkten der Valenzlinien, die im allgemeinen symmetrisch verteilt sind, mit der Oberfläche des Atoms liegen die Haftpunkte für die mit dem Atom in Verbindung tretenden anderen Atome oder Atomgruppen.

Weitere Hypothesen über die Natur der Valenzzentren sollen vorläufig nicht gemacht werden; es handelt sich demnach um rein räumliche Vorstellungen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 302 (1916).

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, dasjenige zusammenzustellen, was sich auf Grund des heute vorliegenden Tatsachenmaterials etwa über die Zahl, Lage und Wertigkeit der Valenzzentren der erwähnten Elemente der 5—7-Gruppe aussagen läßt.

Welche Tatsachengruppen dabei benutzt werden können, habe ich bereits in meiner Abhandlung über das Schwefelatom erwähnt; es sind etwa die folgenden:

1. Die „Oniumverbindungen" einiger Elemente der 5—7-Gruppe, welche optische Isomerie zeigen; die Ammoniumverbindungen, die Sulfoniumbasen und deren Salze und die entsprechenden Selenverbindungen.

2. Isomere Verbindungen des Stickstoffs (Aldoxime und Ketoxime) und des Schwefels, welche aus der räumlichen Gruppierung der Atome erklärt werden müssen, bei welchen aber keine optischen Erscheinungen (Drehung der Polarisationsebene des Lichtes) auftreten.

3. Die Erscheinung der Ringäquivalenz. Wie ich bei Gelegenheit der Besprechung des Schwefelatoms gezeigt habe, existiert eine gewisse Analogie zwischen dem Bau einiger Atome und der Struktur der einfachen Kohlenwasserstoffreste, für welche diese Atome in tertiären Ringen eintreten können, und zwar ringäquivalent eintreten können, d. h. ohne wesentliche Änderung in den Eigenschaften der zugehörigen Verbindungen.[1])

Die ringäquivalenten Gebilde zeigen eine annähernde Übereinstimmung in Zahl und Anordnung der Valenzzentren, sowie bezüglich ihrer räumlichen Ausdehnung. Auch die Ähnlichkeit zwischen den H-Verbindungen einiger Elemente und einigen einfachen H-haltigen organischen Verbindungen läßt anscheinend auf analogen Bau der betreffenden Gebilde schließen. Beispiel: H_2S und C_2H_3; die Ähnlichkeit zeigt sich im Ver-

---

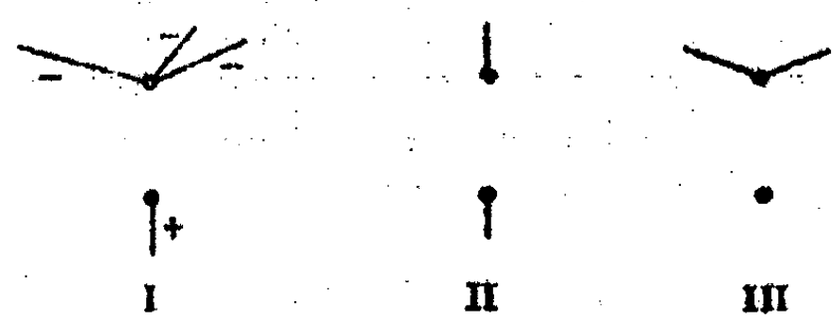
[1]) Der Begriff der „wesentlichen Änderung" ist unscharf. Als beste Definition für den Begriff der Ringäquivalenz mag vorläufig die folgende gegeben werden. Ringäquivalente Atome und Atomgruppen können sich gegenseitig in tertiären Ringen vertreten. Die dabei entstehenden Verbindungen müssen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften nahezu übereinstimmen oder sich wenigstens wie Homologe verhalten.

halten gegen die Salze der Schwermetalle, welche durch beide Wasserstoffverbindungen gefällt werden. Die Analogie im Bau ergibt sich aus dem Vorhandensein von zwei Valenzzentren in S und C_2.

Ich beginne mit der Besprechung der einzelnen hier in Frage kommenden Elemente; dem früher über das Schwefelatom mitgeteilten braucht hier nichts zugefügt zu werden.

Sauerstoff.

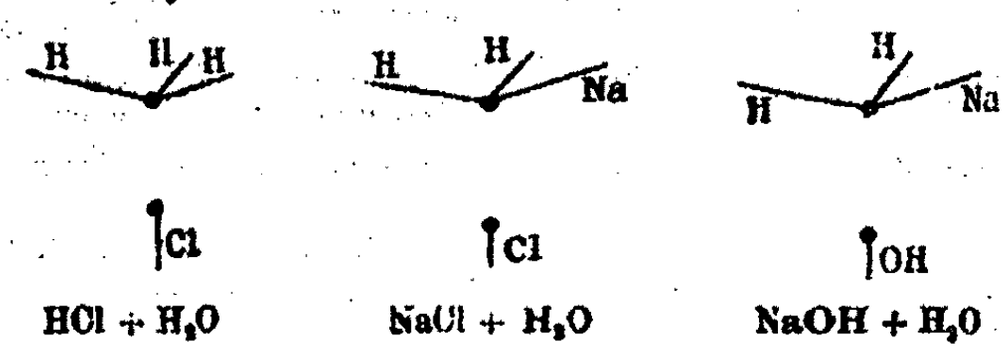
Das Sauerstoffatom tritt außer zweiwertig auch vierwertig in den Oxoniumverbindungen auf. Es ist zu vermuten, daß die Oxoniumverbindungen analog den Sulfoniumverbindungen gebaut sind, also durch die Formel I dargestellt werden;



I II III

demnach hätte das O-Atom, wie dasjenige des Schwefels, zwei Valenzzentren, die polar fungieren. Für den zweiwertigen Sauerstoff ergeben sich dann ähnlich wie beim Schwefel zwei Bindungsmöglichkeiten (II und III). Von welchen der beiden Formen sich das Wasser ableitet, ist vorläufig nicht anzugeben.

Es kann angenommen werden, daß in wäßrigen Lösungen von Elektrolyten Moleküle in der Oxoniumform



$HCl + H_2O$ $NaCl + H_2O$ $NaOH + H_2O$

vorkommen, mit deren Auftreten möglicherweise die elektrolytische Dissoziation verknüpft ist.

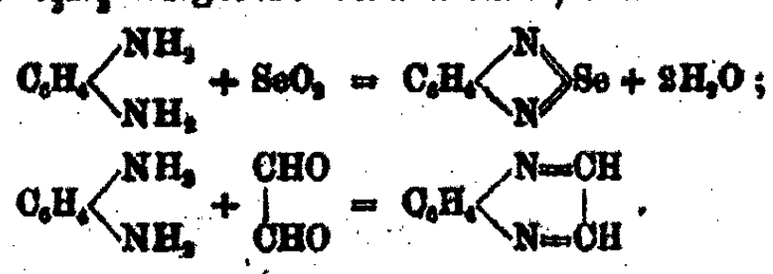
Das Sauerstoffatom ersetzt in Verbindungen, deren Atome zu tertiären Ringen angeordnet sind, wie Benzol, mit Vorliebe

zwei CH-Gruppen (Furan). Die Ähnlichkeit der beiden chemischen Individuen Furan und Benzol ist aber nicht so hervortretend, daß man von Ringäquivalenz von O und C_2H_2 sprechen könnte.[1])

Man darf aber aus der Existenz des Furans denselben Schluß ziehen, der bereits oben gezogen wurde, nämlich, daß das Sauerstoffatom zwei Valenzzentren enthält.

Selen.

Vom Selenatom wissen wir durch die Untersuchungen von Pope und Neville[2]), daß Seleniumverbindungen mit drei verschiedenen organischen Radikalen $SeR_1R_2R_3X$ (X = Säurerest) in zwei optisch aktiven Formen existieren können. Ferner ist bekannt, daß das Selenatom ringäquivalent für die Gruppe —CH=CH— oder =CH—CH= eintreten kann. So reagiert, wie ich früher gezeigt habe[3]), Selendioxyd ebenso leicht mit aromatischen Orthodiaminen, wie Glyoxal, welches als Dioxyd der Gruppe C_2H_2 aufgefaßt werden kann, z. B.:



Der Ähnlichkeit in der Reaktionsweise entspricht die Ähnlichkeit der bei den beiden Reaktionen entstehenden Verbindungen, Piaselenol und Chinoxalin, wie folgende kleine Zusammenstellung zeigt:

	Schmp.	Siedep.	Eigenschaften	Verh. bei kräftiger Reduktion
Chinoxalin	27°	229°	Geruch chinolinähnlich	Bildg. v. o-Phenylendiamin
Piaselenol	76°	246° [4])	ebenso	ebenso

[1]) Es sei hierzu bemerkt, daß das Molekularvolumen von O (ätherartig gebunden) 7,8 beträgt, demnach bedeutend kleiner wie das von C_2 (22) ist.

[2]) Trans. 81, 1552 (1902).

[3]) Ber. 22, 862 und 2895 (1889); 23, 1893 (1890).

[4]) Bisher nicht veröffentlichte Beobachtung. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Piaselenols werden wahrscheinlich schärfer mit denen des (bisher nicht bekannten) 2-Methylchinoxalins übereinstimmen.

Auch in der Benzolreihe zeigt sich die Ringäquivalenz von Se und C_2H_2, denn o-Xylol und $\alpha\alpha_1$-Dimethylselenophen[1]) zeigen genügend nahe Übereinstimmung im Siedepunkt (142° bzw. 158°) und Eigenschaften.

Man kann aus dem Angeführten dènselben Schluß ziehen, der für das Schwefelatom gezogen wurde, nämlich, daß im Selenatom zwei Valenzzentren vorhanden sind, von welchen je drei Valenzen, gleiche Winkel von 109° 28′ unter sich und mit der Achse bildend, ausgehen. Auch für das vier- und zweiwertige Selen kann auf das beim Schwefelatom Angeführte verwiesen werden; die Atome beider Elemente sind offenbar ganz ähnlich gebaut. Freilich sind der Schwefelisomerie entsprechende isomere organische Selenverbindungen bisher nicht bekannt. Die Auffindung solcher muß einem eingehenderen Studium der organischen Selenabkömmlinge vorbehalten bleiben.[2])

Tellur.

Tellurdioxyd reagiert nicht — in dieser Beziehung unähnlich dem Schwefel und Selendioxyd — mit Orthophenylendiamin unter Wasseraustritt und Ringschließung.[3])

Auch eine dem Thiophen entsprechende tellurhaltige Verbindung, C_4H_4Te, ist bisher nicht nachgewiesen worden. Über das ringäquivalente Verhalten des Tellurs kann also heute nur Negatives ausgesagt werden.

Dagegen sind die Oniumverbindungen in der Tellurreihe genauer studiert; sie entsprechen den Sulfoniumverbindungen und haben daher die Zusammensetzung R_3TeX (X = Säurerest). Über die Möglichkeit der optischen Isomerie bei diesen Verbindungen sind bisher keine Versuche angestellt worden.

Das einzige, was man hiernach über das Telluratom aussagen kann, ist, daß es wahrscheinlich zwei sich polar verhaltende Valenzzentren besitzt.

---

[1]) Paal, Ber. 18, 2255 (1885).

[2]) Über das Atomvolumen des Selens in organischen Verbindungen ist bisher nichts bekannt, wahrscheinlich wird es dem von C_2 = 22 nahekommen.

[3]) Bisher nicht veröffentlichte Beobachtung.

Stickstoff.

Das fünfwertige Stickstoffatom. Über die organischen Ammoniumverbindungen des Stickstoffs liegen zahlreiche Untersuchungen vor, begonnen von Le Bel, in ausgedehntem Maße fortgeführt von Wedekind[1]), aus denen hervorgeht, daß Ammoniumsalze von der Form $NR_1R_2R_3R_4X$ (wo X ein Säureradikal bezeichnet) sich verhalten wie Kohlenstoffverbindungen $CR_1R_2R_3R_4$, sie lassen sich in zwei optische Antipoden spalten. Die optische Isomerie ist durch das Vorhandensein der vier unter sich verschiedenen positiven Gruppen R_1 bis R_4 bedingt; der an fünfter Stelle gebundene Säurerest ist anscheinend ohne Einfluß auf die optische Isomerie.

Dies Verhalten hat zu Schlußfolgerungen geführt, welche van't Hoff in seinem bekannten Werk wie folgt formuliert hat[2]):

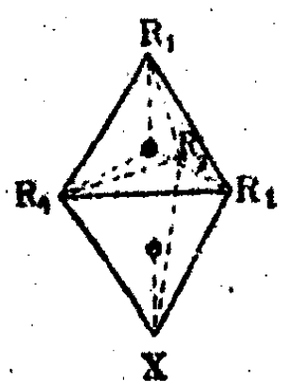
„Es wäre zu schließen, daß die Gruppen R_1 bis R_4 tetraedrisch um den Stickstoff gruppiert sind; Verschiedenheit der Gruppen führt dann zu den zwei (optischen) Isomeren. Die fünfte Gruppe paßt sich dann an und erhält in beiden Fällen eine entsprechende Stellung."

Die hier durchzuführende Theorie schließt sich in wesentlichen Punkten dieser Anschauung an. Nach ihr liegen die vier positiven Atome oder Gruppen einer Ammoniumverbindung in den Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt sich das erste Valenzzentrum des Stickstoffs befindet. In der Nähe des zweiten Valenzzentrums befindet sich die negative, ionisierbare Gruppe. Man gewinnt ein anschauliches Bild hiervon, wenn man sich die beiden Valenzzentren in den Mittelpunkten zweier sich mit einer Fläche berührenden Tetraeder denkt (I). Die drei positiven Gruppen befinden sich dann in den Ecken des einen oberen Tetraeders, die negative Gruppe an der Spitze des zweiten. Die Valenzlinien verlaufen, wie in der Figur eingezeichnet ist.

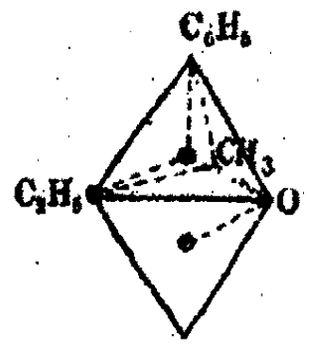
---

[1]) Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs Leipzig).

[2]) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume. III. Aufl. S. 124.



I



II

Die Lage der vier Gruppen R_1 bis R_4 zu X wird stets durch Art und Größe der Restaffinitäten eindeutig bestimmt so daß in dieser Richtung keine Isomeriefälle zu erwarten sind; es macht sich nur die durch die Verschiedenheit der tetraedrisch gruppierten positiven Radikale bedingte optische Isomerie geltend.

Die Raumformel des Äthylmethylanilinoxyds, $NCH_3.C_2H_5.C_6H_5{=}O$, das bekanntlich[1]) ebenfalls in einer rechts und einer links drehenden Modifikation existiert, würde sich dem entsprechend (II) gestalten. Das O-Atom ist an das erste (obere) Valenzzentrum nur mit einer Valenz gebunden; die Bedingungen für die optische Isomerie sind in der Formel demnach vollkommen erfüllt. Die zweite Sauerstoffvalenz ist mit dem zweiten Valenzzentrum — unter Umbiegung der Valenzen aus der normalen Richtung — verbunden.

Raumisomere Formen, welche dadurch zustande kommen könnten, daß entweder CH_3 oder C_2H_5 oder C_6H_5 an die Spitze des oberen Tetraeders treten, existieren offenbar deshalb nicht, weil nur eine dieser Formen, die durch Richtung und Größe der Restaffinitäten begünstigte, stabil ist.

Bei den eben entwickelten Vorstellungen besteht das Neue in der Annahme von zwei Punkten im Innern des Stickstoffatoms, von welchen ausgehend die Valenzkräfte gedacht werden.

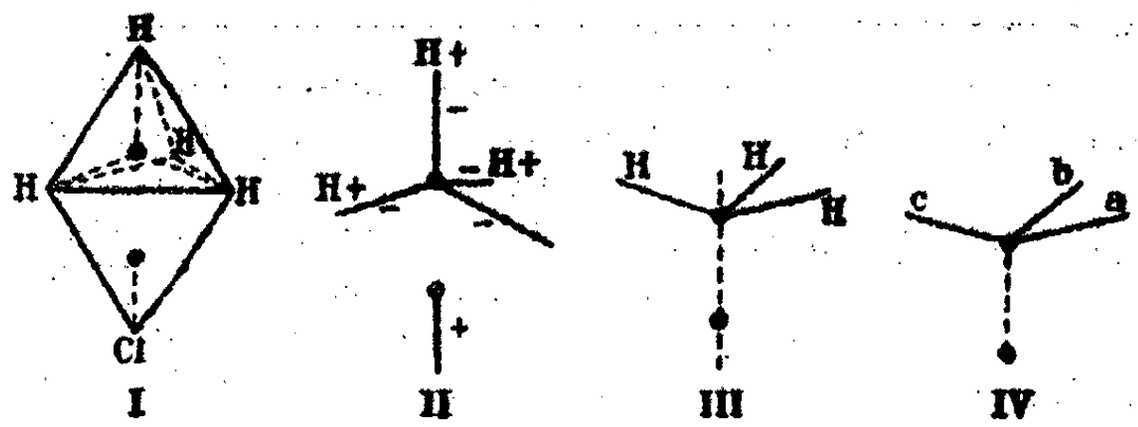
Die beiden Valenzzentren, das vierwertige und das einwertige, verhalten sich polar. Die von dem zweiten Zentrum ausgehende Valenz ist demnach nicht an und für sich befähigt, stark negative Gruppen (Halogen, Säureradikale) anzuziehen;

[1]) Meisenheimer, Ber. **41**, 3966 (1908).

sie wird es erst durch das Auftreten von vier positiven Gruppen am ersten Valenzzentrum.

Ob umgekehrt sich das erste Valenzzentrum mit vier negativen Atomen oder Atomgruppen, das zweite mit einer positiven Gruppe (oder Atom) verbinden kann, ist fraglich. Bei den Nitroverbindungen ist vielleicht eine solche Konfiguration gegeben.

Der dreiwertige Stickstoff. Zerlegt man Chlorammonium, dem nach dem eben Vorgebrachten das Formelbild I zukommt, etwa durch Erhitzen in NH_3 und HCl, so gestaltet sich die Raumformel des ersteren zunächst nach II. Nimmt man eine Umgruppierung der Valenzlinien an, ähnlich wie sie für das zweiwertige Schwefelatom angenommen wurde[1]), so wird die Raumformel des NH_3 durch III wiedergegeben.



I II III IV

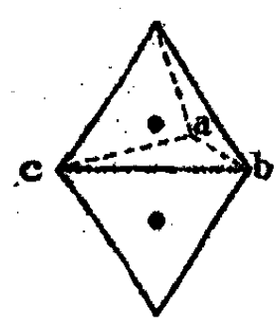
Die vom ersten Valenzzentrum ausgehenden Valenzlinien des dreiwertigen Stickstoffs bilden unter sich gleiche Winkel, ebenso mit der Achse, die Größe dieser Winkel ist noch nicht näher anzugeben; die Winkel zwischen Valenzlinie und Achse sind aber wahrscheinlich größer als 90°. Die mit dem Stickstoffatom verbundenen Atome oder Radikale (IV, *a*, *b*, *c*) befinden sich in der Nähe des ersten Valenzzentrums; das zweite Valenzzentrum liegt stark exzentrisch zu *a*, *b* und *c*.

Hier muß nun daran erinnert werden, daß Derivate des Stickstoffs von der eben angegebenen Form N *a*, *b*, *c*, wo *a*, *b*, *c* unter sich verschiedene Gruppen oder Atome bedeuten, nicht in (optisch) isomeren Formen vorkommen.

Aus dieser Grundtatsache ist die Forderung abgeleitet worden, daß beim dreiwertigen Stickstoff die drei mit dem

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 307 (1916).

N-Atom verbundenen Atome oder Atomgruppen mit ihm in einer Ebene liegen. Dieser Forderung genügt aber das Symbol IV nicht. Will man sie anerkennen — wie mir scheint, ist dies nicht unbedingt nötig[1]) —, so wären, um auch dem hier vertretenen Standpunkte gerecht zu werden, die Derivate des dreiwertigen Stickstoffs N*a*, *b*, *c* durch die folgende symmetrische Raumformel auszudrücken:



V

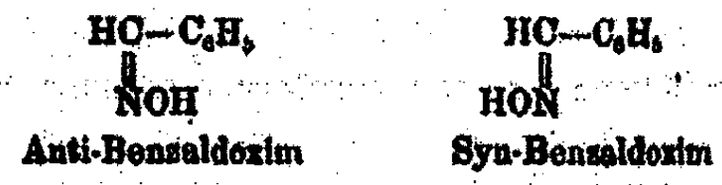
Die Gruppen *a*, *b* und *c* liegen in den Ecken der gemeinsamen Tetraederfläche eines Doppeltetraeders und werden von den beiden Valenzzentren, die in den Mittelpunkten der beiden Tetraeder liegen, gleichmäßig angezogen.

Die Isomerie der Ketoxime und Aldoxime. Bekanntlich lassen sich viele Keto- und Aldoxime (XYC=NOH bzw. XHC=NOH) in zwei raumisomeren Formen erhalten, deren Isomerie durch das Stickstoffatom und speziell die Gruppe C=N bedingt ist.

Hantzsch und Werner haben zur Erklärung auf die Analogie mit der durch das Vorhandensein des doppelt gebundenen C-Atompaares bedingten cis-trans-Isomerie hingewiesen und z. B. die raumisomeren Formen des Benzaldoxims durch die Formelbilder wiedergegeben:

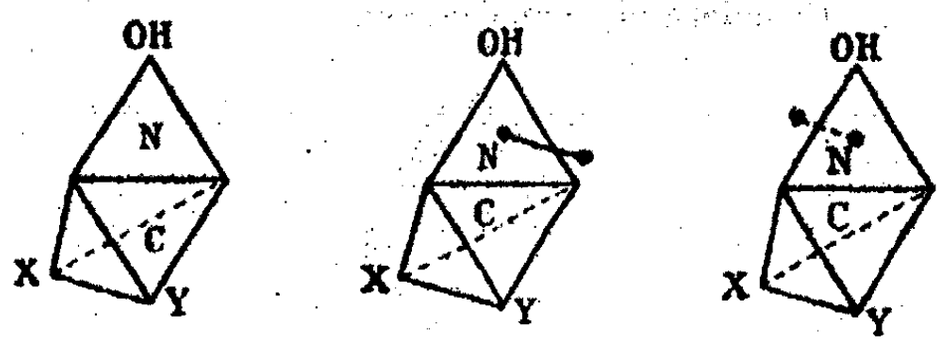
---

[1]) Die Frage, ob Verbindungen von der Form X *a*, *b*, *c* in (optisch) isomeren Formen existieren, falls *a*, *b* und *c* unsymmetrisch zum Zentralatom X gelagert sind, darf wohl noch nicht als gelöst betrachtet werden. Vielleicht könnte das Studium von Triarylmethylen mit drei verschiedenen Arylen, bezüglich der Fähigkeit zur Isomerenbildung, Aufschluß über diese Frage geben. Es darf angenommen werden, daß die vierte Valenzstelle des zentralen C-Atoms in dem Triarylmethylen frei ist (Bildung von Hexaaryläthanen durch Addition von 2 Mol. Triarylmethyl) und auch kein Valenzelektron trägt; dann wäre aber eine unsymmetrische Lagerung der drei Aryle zum zentralen C-Atom wahrscheinlich.



Anti-Benzaldoxim Syn-Benzaldoxim

van't Hoff[1]) gibt für die isomeren Formen der Keto- und Aldoxime die folgende räumliche Darstellung (I):



I IIa IIb

X und Y sind die beiden mit dem Kohlenstoffatom der C=N-Gruppe verbundenen Radikale, von denen eines gleich H sein kann. Für die OH-Gruppe existieren zwei Gleichgewichtslagen, die eine in der Nähe von X, die andere in der Nähe von Y. Ihnen entsprechen die beiden isomeren Formen eines Keto- oder Aldoxims XYC=NOH bzw. XHC=NOH. Es sei hierzu nur kurz bemerkt, daß sich bei Annahme einer unsymmetrischen Lagerung der mit dem dreiwertigen Stickstoff verbundenen Gruppen zum N-Atom — eine Annahme, die nach dem Vorgebrachten nicht ganz auszuschließen ist — die van't Hoffsche Raumformel nach IIa und b gestaltet.

Die Isomerie kommt dadurch zustande, daß das zweite, exzentrisch gelegene Valenzzentrum sich entweder über X oder über Y befindet.

Ringäquivalenz des Stickstoffs. Das Stickstoffatom kann in Verbindungen, welche tertiäre Ringe oder Ringsysteme enthalten, die Gruppe CH ringäquivalent vertreten.

Daraus wäre zu schließen, daß eine Ähnlichkeit im Bau des Stickstoffatoms und der Struktur der CH-Gruppe besteht.

Die letztere enthält ein vierwertiges und ein einwertiges Valenzzentrum, und etwas ähnliches wäre also beim Stickstoffatom anzunehmen.

---

[1]) Lagerung der Atome im Raume. III. Aufl. S. 131.

Die auf Grund der bisherigen Betrachtungen gemachte Annahme von zwei Valenzzentren im Stickstoffatom wird also auch von dieser Seite her bestätigt.

Phosphor, Arsen, Antimon.

Über das Verhalten der drei Elemente als Bestandteil tertiärer Ringe ist nichts bekannt. Dagegen wissen wir, daß ihre Oniumverbindungen in der Kohlenstoffreihe sich im allgemeinen wie die organischen Ammoniumverbindungen verhalten. Daraus darf auf das Vorhandensein eines vier- und eines einwertigen Valenzzentrums im Atom dieser Elemente ähnlich wie beim Stickstoff, geschlossen werden.

Chlor, Brom und Jod und die Elemente der siebenten Gruppe.

Die Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems besitzen nach dem hier Ausgeführten wahrscheinlich ein Mehr eines einwertigen Valenzzentrums gegenüber den Elementen der vierten Gruppe. Es steht vielleicht hiermit in Zusammenhang, wenn sich ein Element der fünften Gruppe von dem benachbarten Element der vierten Gruppe durch niedrigeren Siede- und Schmelzpunkt unterscheidet[1]), und wenn die Elemente der fünften Gruppe ein Atom Wasserstoff weniger zu binden vermögen, als die Elemente der vierten Gruppe. Die Dämpfe der Elemente der beiden Gruppen scheinen sämtlich ungefärbt zu sein.

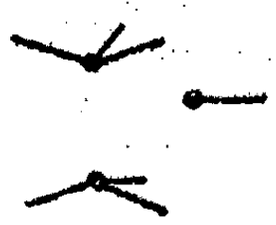
Ähnliche Bemerkungen kann man bezüglich der Elemente der sechsten und siebenten Gruppe machen. Ein Element der siebenten Gruppe unterscheidet sich von dem benachbarten der sechsten Gruppe durch niedrigeren Schmelz- und Siedepunkt (Cl und S, Br und Se usw.); die Färbung zwei benachbarter Elemente ist hier fast die gleiche. Die H-Verbindungen der Elemente der siebenten Gruppe haben ein Wasserstoffatom weniger, als die der sechsten Gruppe.[2])

---

[1]) Ausnahme Zinn (Schmp. 230°) und Antimon (Schmp. 640°).

[2]) Zwischen Schmelzpunkt, Siedepunkt und Farbe der Elemente der fünften und sechsten Gruppe bestehen keine derartig einfachen Beziehungen.

Diese und andere nachher anzuführenden Betrachtungen geben eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Annahme eines Mehr von einem einwertigen Valenzzentrum in den Atomen der Elemente der siebenten Gruppe im Vergleich mit den Elementen der sechsten Gruppe. Da letztere zwei dreiwertige Valenzzentren im Atom besitzen, wären den Elementen der siebenten Gruppe drei Valenzzentren, zwei dreiwertige und ein einwertiges, zuzuschreiben, etwa wie folgt:



Es existieren, wie erwähnt, noch einige andere Fakta, welche in dieselbe Richtung deuten; näher besprochen sei das Folgende:

Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure zeigen bekanntlich in vielen ihrer Salze [AgCl und AgCN, $PbCl_2$ und $Pb(CN)_2$ usw.] eine weitgehende — bisher nicht gedeutete — Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften. Eine Deutung wird nun möglich, wenn man die besagte Übereinstimmung auf eine Ähnlichkeit der negativen Ionen Cl und CN in Zahl und Lage ihrer Valenzzentren bezieht.

Die Gruppe C≡N besitzt nun, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, zwei vierwertige und ein einwertiges, also in Summa drei Valenzzentren. Etwas ähnliches müßte für das Chloratom angenommen werden; die Betrachtung führte also ebenfalls zur Postulierung von drei Valenzzentren im Chlor und ebenso im Br und J, deren H-Verbindungen sich ganz ähnlich wie HCl verhalten.

Auch bei der Stickstoffwasserstoffsäure, deren Salze bekanntlich den entsprechenden der Salzsäure vielfach sehr ähnlich sind, spielt die Dreizahl eine Rolle. Der negative Bestandteil der Stickstoffwasserstoffsäure, die Gruppe N_3, enthält drei Atome mit je zwei, also im ganzen zweimal drei Valenzzentren.

Schlußbemerkung.

Die van't Hoffsche Hypothese über die räumliche Anordnung der Atome in Kohlenstoffverbindungen, die in ihrer

erweiterten Form auch auf einige Verbindungen des Schwefels (Sulfoniumverbindungen), des Stickstoffs usw. ausgedehnt worden ist, setzt voraus, daß die Atome oder Atomgruppen, die mit einem C-Atom (S-Atom usw.) verbunden sind, räumlich genau fixierte Stellungen am C-Atom (S-Atom usw.) einnehmen bzw. um diese Stellen periodische Bewegungen ausführen.

Das ist von van't Hoff in der ersten Auflage seiner Abhandlung deutlich hervorgehoben worden.[1]) Es gilt auch für elektrolytisch dissoziierbare Verbindungen, also für Ionen. van't Hoff spielt hierauf an bei Gelegenheit der Besprechung der optisch aktiven Salze einer Sulfoniumbase, des Methyläthylthetins.[2]) Er sagt wörtlich: „Wichtig ist auch, daß die Aktivität sich im Ion zeigt, sicher also eines der vier an Schwefel gebundener Dinge abgetrennt und etwa durch eine elektrische Ladung ersetzt ist." Also auch die Valenzelektronen der Ionen nehmen bestimmte Stellen im Raume ein.

Es möge nun betont werden, daß auch für die hier vorgebrachten theoretischen Betrachtungen eine der Grundlagen die räumlich fixierte Lage, sowohl der Valenzzentren, wie der durch sie festgehaltenen Atomgruppen, Atomen oder Elektronen ist.

Zum Schluß sei noch auf eine Gesetzmäßigkeit hingewiesen, die sich aus dem bisher Vorgebrachten ergibt. Die gesättigten Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs sind bekanntlich neutrale Körper ohne saure oder basische Eigenschaften. Dasselbe gilt im wesentlichen für die H-Verbindungen der übrigen Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems, soweit sie bekannt sind. Ausgesprochen saure und basische Eigenschaften zeigen sich erst bei den Wasserstoffverbindungen der Elemente der fünften und sechsten Gruppe, welche zwei Valenzzentren im Atom enthalten; NH_3 und H_2S sind schwache Säuren und dabei imstande, in stark basische Oniumverbindungen, wie Ammoniumhydroxyd und Trimethylsulfoniumhydroxyd, überzugehen. Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der siebenten Gruppe mit drei Valenzzentren zeigen eine Steigerung der sauren Eigenschaften: HCl ist eine starke Säure.

---

[1]) Über die Lagerung der Atome im Raume. I. Aufl. S. 2

[2]) III. Aufl. S. 112.

Die Oniumverbindungen der Reihe — es sind bisher nur wenige Vertreter derselben, die Diaryljodoniumhydroxyde, bekannt — sind sehr starke Basen.

Die Gesetzmäßigkeit läßt sich demnach etwa wie folgt formulieren. Elemente mit einem Valenzzentrum haben im allgemeinen neutrale H-Verbindungen. Der saure Charakter der H-Verbindungen und der basische der Oniumverbindungen nimmt mit der Zahl der Valenzzentren zu. Anscheinend spielt das polare Verhalten der Valenzzentren dabei eine Rolle.

Freiburg i/B.

Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins und dessen Überführung in Kynurensäure;

von

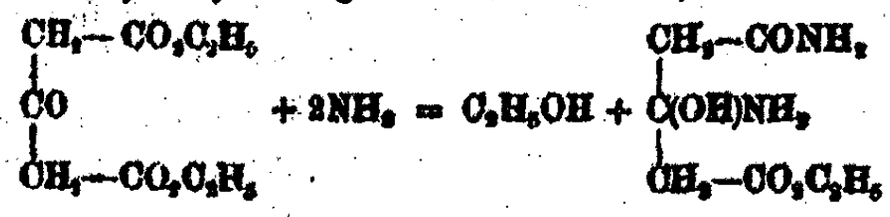
St. von Niementowski und Ed. Sucharda.

[Mitgeteilt der Akad. der Wissenschaften in Kraków.]

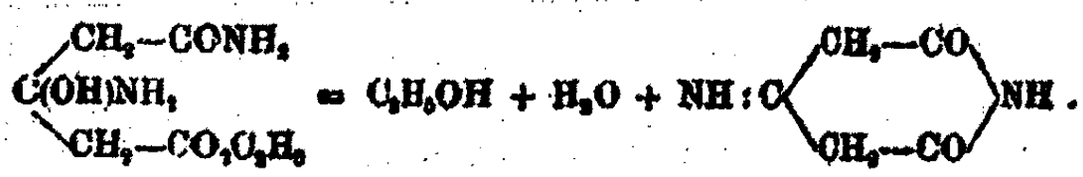
(Eingegangen am 12. Dezember 1916.)

Einleitung.

In der Reihe der Pyridinbasen ist eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_5O_3N$ und der Struktur des symmetrischen Trioxypyridins bekannt. Durch längere Einwirkung von sehr konzentriertem wäßrigen Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther erhielten H. v. Pechmann und H. Stokes[1]) β-Oxyamidoglutaminsäureäther,



welcher durch kochendes Alkalicarbonat in Glutazin übergeführt wird:



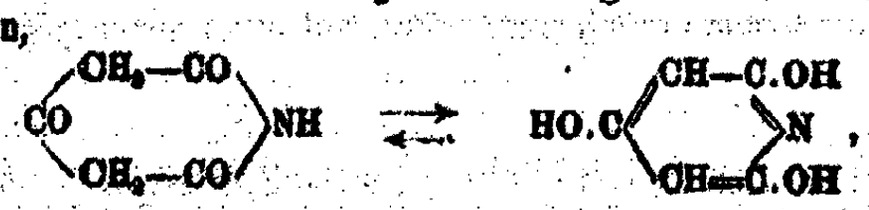
Durch kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt sich Glutazin nach der Gleichung,

$$C_5H_5O_3N_3 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl,$$

zu Salmiak und Trioxypyridin. Die symmetrische Stellung der Hyroxylgruppen im Pyridinring macht diese Substanz zum Analogon des Phloroglucins, mit welchem sie die Fähigkeit

[1]) H. v. Pechmann u. H. Stokes, Ber. 18, 2290 (1885); 19, 2694 (1886); H. v. Pechmann, Ber. 20, 2655 (1887).

teilt, als tautomerer Körper zu reagieren im Sinne der Formeln,

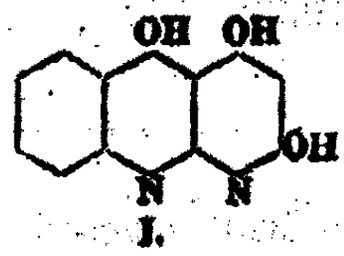


des 2,4,6-Triketopiperidins und 2,4,6-Trioxypyridins. Daraufhin konnte man erwarten, daß der Körper mit Anthranilsäure bzw. mit o-Aminobenzaldehyd reagieren wird, ähnlich den Kondensationen dieser letzteren mit Phloroglucin, wobei bekanntlich komplizierte Verbindungen entstehen, wie Phlorchinyl, Derivate des Acridins und Chinacridins.[1]) Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt und zwar mit der für die Ökonomie der Arbeit und für die Ergiebigkeit der Kondensation wichtigen Abänderung, daß das nur schwer in reinem Zustande zugängliche Trioxypyridin durch das Glutazin ersetzt werden konnte.

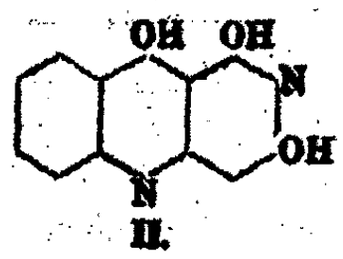
In der vorliegenden Arbeit behandeln wir die Kondensation des Trioxypyridins bzw. des Glutazins mit Anthranilsäure. Erhitzt man sukzessive von 180 auf 150° eine Mischung äquimolekularer Mengen oder besser von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Trioxypyridin bzw. Glutazin, so entsteht ein einheitlicher, in gewöhnlichen Solventien äußerst schwer löslicher Körper, der aus größeren Mengen Eisessig in gelben Nadeln krystallisiert und bei 370° unter Zersetzung schmilzt. Die Kondensation verläuft in derselben Richtung auch in eisessigsaurer oder in neutraler wäßriger Lösung in der Siedehitze; sie versagt aber in alkalischen, gleichwie in stark mineralsauren Lösungen, z. B. in konzentrierter Salzsäure. Die Einheitlichkeit des Kondensationsproduktes war recht unerwartet. Phloroglucin und Anthranilsäure liefern unter gewissen Reaktionsbedingungen mindestens drei Körper: Oxychinacridon, $C_{20}H_{12}O_3N_2$, Dioxyacridon, $C_{13}H_9O_3N$, und dessen Anilid, $C_{19}H_{14}O_2N_2$; beim Phloroglucin der Pyridinreihe sind ebenfalls mehrere Produkte denkbar. Ohne auf Zwischenglieder in der

[1]) St. v. Niementowski, Ber. 29, 76 (1896); 39, 385 (1906); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 31, 101 (1896); 46 A, 88 (1906); Wt. Baczyński u. St. v. Niementowski, Ber. 38, 3009 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 286 (1905).

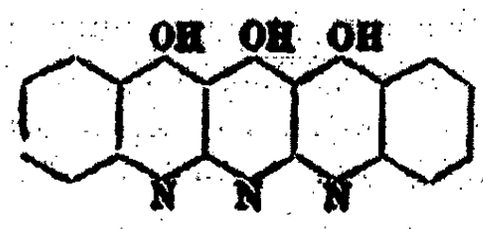
Art der Anilidosäuren, gleichwie auf etliche tautomere bzw. desmotrope Formen einzugehen, wären vier Endprodukte zu nennen, entsprechend den Formeln:



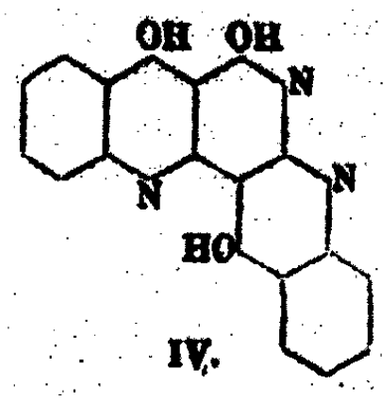
I.



II.

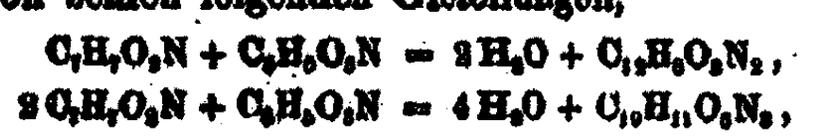


III.

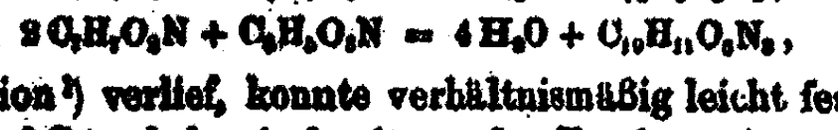


IV.

Das Stickstoffatom des Pyridinringes des Trioxypyridins bzw. Glutazins äußert während des Vorganges der Kondensation seinen Einfluß in bestimmter, ganz ausschließlicher Richtung. In welchem Sinne diese Orientierung erfolgt, nach welcher von beiden folgenden Gleichungen,



$$C_7H_7O_2N + C_3H_5O_3N = 2H_2O + C_{12}H_8O_3N_2,$$



$$2C_7H_7O_2N + C_3H_5O_3N = 4H_2O + C_{10}H_{11}O_3N_2,$$

die Reaktion[1]) verlief, konnte verhältnismäßig leicht festgestellt werden auf Grund der Aufspaltung des Kondensationsproduktes mittels Salzsäure bei 245°. Als Spaltungsstücke wurden dabei Kohlensäure, Salmiak und 4-Oxychinaldin, dieses letztere in einer der Gleichung,

$$C_{12}H_8O_3N_2 + 2H_2O + HCl = 2CO_2 + NH_4Cl + C_{10}H_9ON,$$

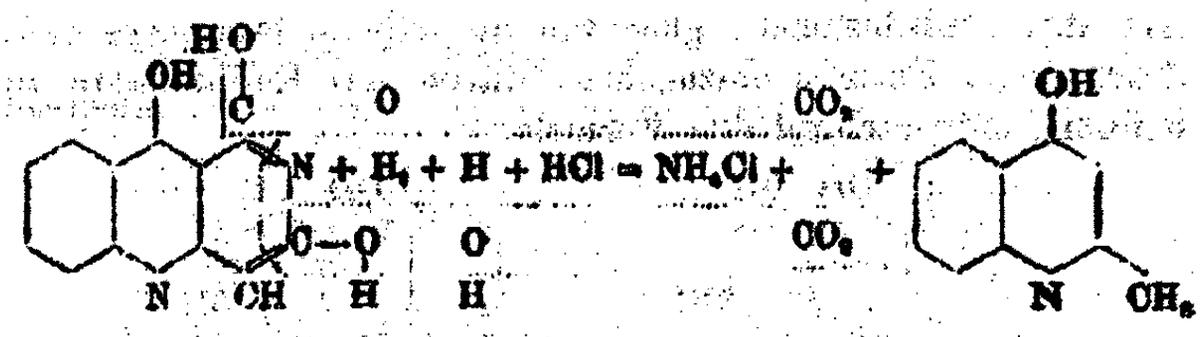
entsprechenden Quantität, aufgefunden. Dieses Ergebnis kann nur mit der Formel II des Kondensationsproduktes in Einklang gebracht werden:

---

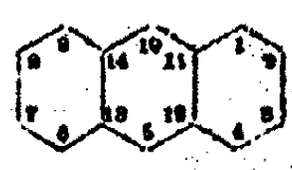
[1]) Die elementare Analyse kann eine definitive Entscheidung zwischen beiden Formeln $C_{12}H_8O_3N_2$ und $C_{10}H_{11}O_3N_2$ nicht geben, da die Zahlen der prozentualen Zusammensetzung einander ziemlich nahe liegen. Es berechnet sich für

$C_{12}H_8O_3N_2$: C 63,16; H 3,53; N 12,28.

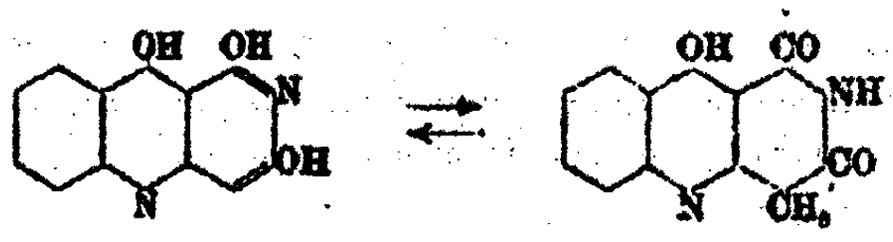
$C_{10}H_{11}O_3N_2$: C 62,45; H 4,14; N 11,50.



Demgemäß erscheint unser bei 370° schmelzendes Kondensationsprodukt als sauerstoffhaltiges Derivat einer durch lineare Annelierung von drei Ringen gebildeten Base, die in Anlehnung an die Nomenklaturvorschläge von A. Reissert[1]) als Benzonaphtyridin zu bezeichnen wäre. Nach C. Willgerodt[2]) könnte die Base Chino-8-ψ-pyridin bzw. Chino-β,α-iψ-pyridin benannt werden. M. M. Richter[3]) erteilt solchen Komplexen den Gruppennamen Naphtdiazin, der uns minder zweckmäßig erscheint wegen der Kollision mit der Benennung, die den Azinen der zweifachen o-Chinone in der Naphtalinreihe zukommen würde. Nachdem Reisserts Vorschläge die ältesten sind, geben wir dem erst angeführten Namen den Vorzug. Falls die Bezifferung des neuen Komplexes nach dem Schema



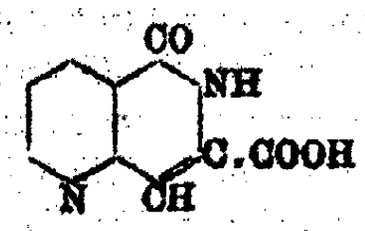
erfolgt, wäre das Kondensationsprodukt als 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin oder in einer von mehreren hier möglichen tautomeren Formen als 10-Oxy-1,3-diketotetrahydrobenzo-2,5-naphtyridin zu bezeichnen:



Es ist der erste Repräsentant dieser Körperklasse. In der Literatur begegnen wir nur einer Verbindung vom Typus

[1]) Ber. 26, 2137 (1893).
[2]) Chem. Ztg. 24, 437 (1900).
[3]) Lexikon der Kohlenstoff-Verbind., III. Aufl., S. 28 (1910).

des 2,5-Naphtyridins, der von O. Rosenheim und J. Tafel[1]) aus dem Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak dargestellten Säure:



Entgegen der Absicht haben sich diese Forscher, soweit wir in der uns zugänglichen Literatur feststellen konnten, mit dem Körper nicht näher beschäftigt. Allgemein läßt sich bemerken, daß, während die Chemie der Cinnoline, Phtalazine, Chinazoline und Chinoxaline sehr ausgiebig, manchmal über das mittlere Maß, bearbeitet ist, Derivate der isomeren Körper, deren zwei Stickstoffatome auf beide Ringe verteilt sind, nur äußerst dürftig vertreten sind. Desto wünschenswerter schien eine nähere Charakterisierung unserer Verbindung.

Das Trioxybenzonaphtyridin hat ausgesprochen saure Eigenschaften: es löst sich leicht in Laugen, Ammoniak und Alkalicarbonaten, wird jedoch aus diesen Lösungen bereits durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Es bildet monometallische Salze, scheint also einbasisch zu sein. Die basischen Eigenschaften des Stickstoffatoms des Chinolinkomplexes sind durch die Anwesenheit der sauren Gruppen derart abgeschwächt, daß Salze der Mineralsäuren unbeständig sind, nur mit starken Säuren entstehen und leicht hydrolysiert werden, bzw. wie z. B. das Chlorhydrat, bereits beim Erhitzen auf 180° die Säure völlig verlieren. Der Phenolcharakter des Körpers ergibt sich aus der Fähigkeit der Bildung eines Azofarbstoffes und der Existenz der Monoacetyl- und der Dibenzoylderivate. Daß diese letzteren Derivate unter den Reaktionsbedingungen gebildet wurden, welche die Substitution aller drei Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen begünstigen mußten, erscheint als Folge sterischer Hinderungen bzw des tautomeren Charakters unserer Verbindung. Als Äußerungen der Tautomerie könnten auch gedeutet werden: die in kalter benzolischer Lösung in 2—3 Minuten sich vollziehende Umwandlung des

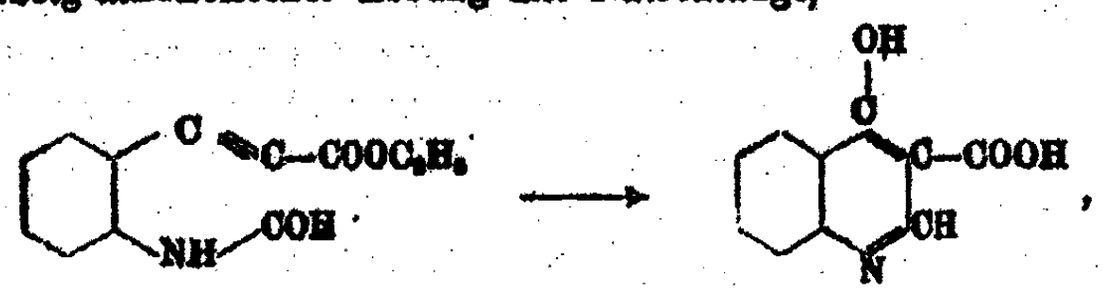
[1]) Ber. 26, 1501 (1893).

bei 205° schmelzenden, 1 Mol. Krystallpyridin enthaltenden Dibenzoylderivates in eine höher, bei 240°, schmelzende pyridinfreie Form; gleichwie die Farbenänderung aus Weiß in Violett beim Trocknen bei 110° des $3^1/_2$ Mol. enthaltenden Kaliumsalzes des Trioxybenzonaphtyridins. Diese übrigens nur flüchtig angestellten Beobachtungen lassen erkennen, daß das Trioxybenzonaphtyridin ebenso wie seine Muttersubstanzen, das Glutazin bzw. Trioxypyridin, tautomer reagieren kann. In welchem Sinne dieses erfolgt, läßt sich bei der Mannigfaltigkeit der theoretisch vorauszusehenden Umsetzungen gegenwärtig nicht angeben.

Ein vorläufiger Versuch der Darstellung der Muttersubstanz unseres Kondensationsproduktes, des Benzonaphtyridins, im Wege der Zinkstaubdestillation belehrte uns, daß angesichts der mangelhaften Ausbeute an die Gewinnung des sauerstoffreien Körpers derart nicht zu denken sei. Wir konnten desto leichteren Herzens davon Abstand nehmen, als es sich herausstellte, daß das übrige Verhalten der neuen Substanz, im besonderen der systematische oxydative Abbau, überaus interessante Resultate zutage fördert.

Das Trioxybenzonaphtyridin wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte je nach den angewandten Mengen des Oxydationsmittels zu verschiedenen Produkten oxydiert. Nimmt man auf eine Molekel des Trioxybenzonaphtyridins 3 Atome aktiven Sauerstoffs, so entsteht das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure (4-Oxyacridinsäure), welches bereits bei trockenem Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig, unter Abspaltung von Kohlensäure, das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure ergibt. Dieses wird durch 5-stündiges Kochen mit 20 prozent. Salzsäure unter Rückfluß, oder in der Kälte durch Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, in die bei 263—264° schmelzende 4-Oxychinolin-3-carbonsäure übergeführt, welche ihrerseits wenig über dem Schmelzpunkt, oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 210° erhitzt, das 4-Oxychinolin, sogenanntes Kynurin, ergibt. Der bei 263 bis 264° schmelzende Körper ist aber nichts anderes als die längst bekannte, im Hundeharn bei Fleischfütterung auftretende Kynurensäure. Wir gedenken nicht an dieser Stelle auf die Ge-

schichte der Kynurensäure einzugehen, deren Erforschung, seit ihrer Entdeckung durch Liebig[1]), manche interessante Momente, besonders auf physiologischem Gebiete, im Zusammenhang mit dem Schicksal der tryptophanartigen Komplexe der Eiweißkörper im Organismus, zutage gefördert hat[2]), und wollen nur hervorheben, daß nach der Synthese von R. Camps aus dem Formyl-o-amidophenylpropiolsäureester durch Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge,



die von uns aufgefundene Methode der Überführung des Trioxybenzonaphtyridins in Kynurensäure ihre nächste zweite künstliche Bildungsweise außerhalb des lebenden Organismus darstellt.

Im Laufe dieser Umsetzungen fesselt die Aufmerksamkeit der Vorgang der Kohlensäureabspaltung aus der intermediär sich bildenden 4-Oxyacridinsäure; es müssen hier nämlich zwei verschiedene Einflüsse in Konkurrenz geraten. Die 4-Oxyacridinsäure ist gleichzeitig eine ortho- und eine meta-Oxycarbonsäure. In der Benzolreihe sind bekanntlich die o-Oxycarbonsäuren recht unbeständig, im Gegensatz zu den äußerst beständigen m-Oxycarbonsäuren. Unlängst hatten wir die Gelegenheit gehabt nachzuweisen, daß diese Regel ihre Gültigkeit behält auch in der Chinolinreihe, falls beide substituierende Gruppen, das Hydroxyl und Carboxyl, in der gegenseitigen ortho- bzw. meta-Stellung im Benzolkern enthalten sind.[3]) Auf Grund dessen wäre die Erwartung berechtigt, daß die 4-Oxyacridinsäure unter Abspaltung des Carboxyls der 3-Stellung in

---

[1]) J. v. Liebig, Ann. Chem. 86, 125 (1853); 106, 354 (1858); O. Schmiedeberg u. O. Schultzen, Ann. Chem. 164, 155 (1872); M. Kretschy, Mon. 2, 57 (1881); 4, 156 (1883); 5, 16 (1884); Ber. 12, 1673 (1879); R. Camps, Ber. 34, 2703 (1901); Z. physiol. Chem. 33, 390 (1901).

[2]) A. Ellinger, Z. physiol. Chem. 43, 325 (1904/5).

[3]) St. v. Niementowski u. Ed. Sucharda, Ber. 49, 12 (1916); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 55A, 31 (1915).

4-Oxychinaldinsäure übergehen werde. Andererseits wissen wir, daß die Acridinsäure bereits beim Erhitzen auf 180° unter Verlust von Kohlensäure Chinolin-3-carbonsäure liefert[1]), daß also das Stickstoffatom des Pyridinringes die Haftfähigkeit des Carboxyls in der benachbarten Stellung ungünstig beeinflußt. Dieses wird auch durch den Zerfall der Chinolinsäure (Pyridin-2,3-dicarbonsäure) bestätigt, welche bei ihrem Schmelzpunkt, bei 190°, Nicotinsäure (Pyridin-3-carbonsäure) ergibt.[2]) An unserem Beispiel erweist sich der Einfluß der Funktionen des Stickstoffatoms derart überwältigend, daß unter gewissen Bedingungen der Verseifung des Amids der 4-Oxyacridinsäure ausschließlich die Kynurensäure entsteht. Dieses Resultat ist um so auffallender, als nach Camps[3]) die mit der Kynurensäure isomere 4-Oxychinolin-2-carbonsäure erst bei 290° Kohlensäure verliert. Hier tritt also offenbar noch zum Vorschein die auflockernde Einwirkung der zweiten Carboxylgruppe.

In einem anderen Oxydationsversuch wurde so viel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Verbrennung beider äußerer Ringe des Trioxybenzonaphtyridins notwendig ist. Wie auf Grund der Untersuchungen M. Kretschys[4]) vorauszusehen war, blieb der Benzolring unversehrt, dagegen fiel der ganze Naphtyridinkomplex der Vernichtung anheim; als Reaktionsprodukt wurde die Oxalylanthranilsäure, die sogen. Kynursäure, isoliert. Die Kynursäure wurde seinerzeit von Kretschy durch Oxydation des Kynurins oder der Kynurensäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten; es unterliegt keinem Zweifel, daß dieselben Körper auch in unserem Fall den Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zur Oxalylanthranilsäure vermitteln. Daß unser Präparat, trotz der Unterschiede in den Schmelzpunktangaben, tatsächlich Oxalylanthranilsäure und mit demjenigen Kretschys identisch war, wurde durch seine Aufspaltung in Anthranilsäure und durch den Vergleich mit synthetisch aus Anthranilsäure und Oxalsäure dargestelltem Produkt nachgewiesen.

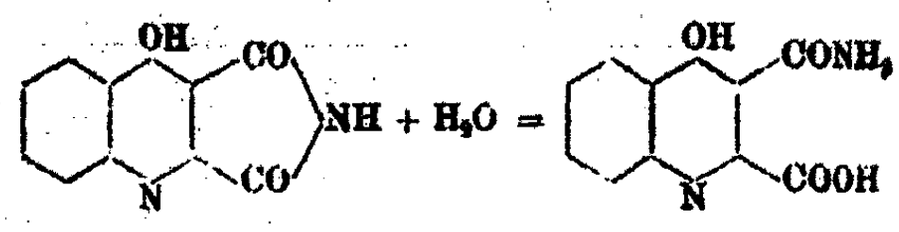
---

[1]) C. Graebe u. H. Caro, Ber. 13, 39 (1880).

[2]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Rec. trav. chim. 1, 113 (1882).

[3]) Ber. 34, 2712 (1901). [4]) Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

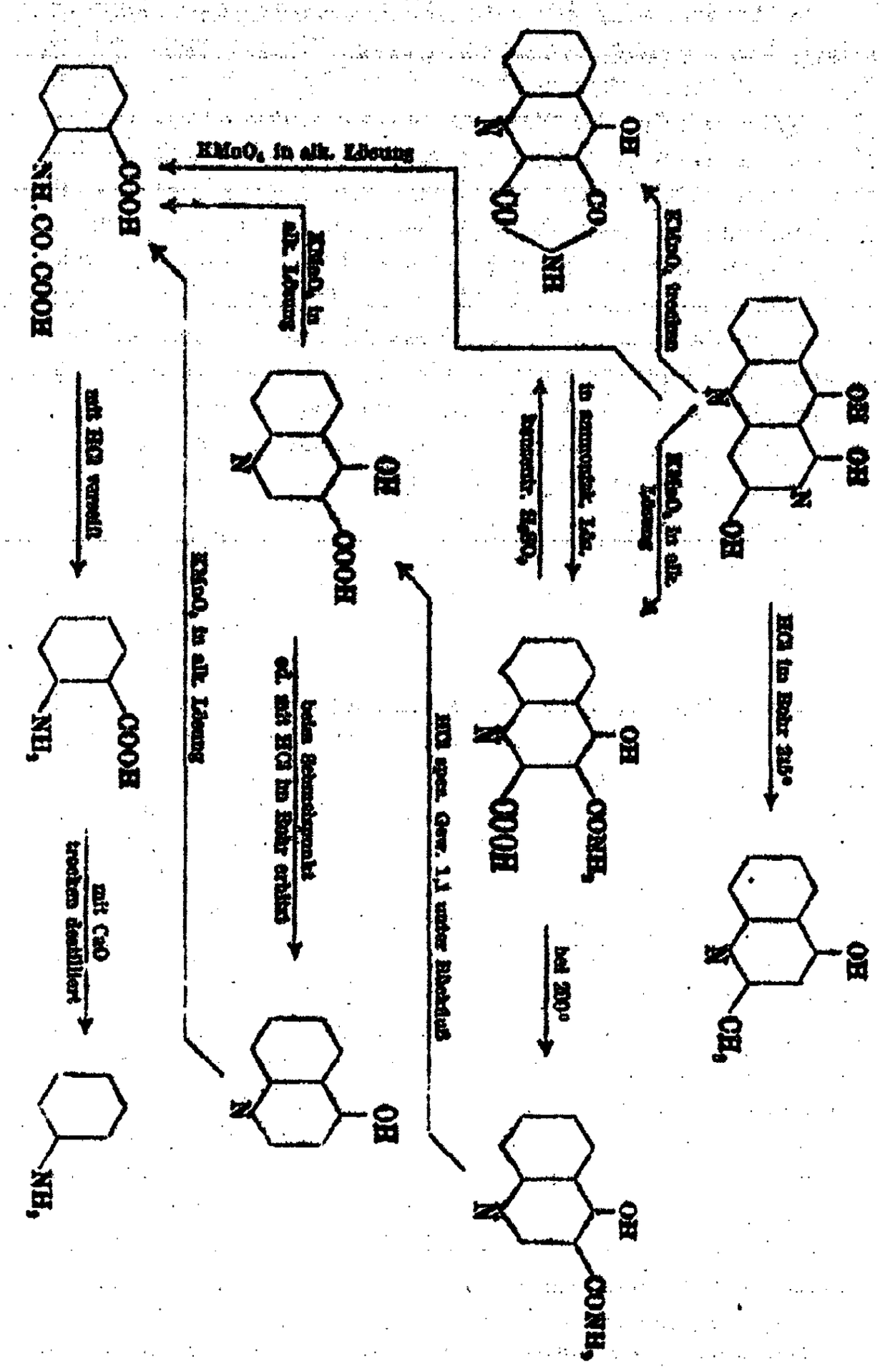
In beiden beschriebenen Oxydationsvorgängen konnten, neben den angeführten Säuren, geringe Mengen eines gelben, in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, durch intensive bläulich-grüne Fluorescenz in ammoniakalischer oder in alkalischen Lösungen ausgezeichneten Körpers gefaßt werden. Zum Hauptprodukt der Reaktion wurde diese Substanz, als Trioxybenzonaphtyridin und Kaliumpermanganat trocken in feiner Verteilung auf einander einwirkten, oder als anstelle von Kaliumpermanganat das Wasserstoffsuperoxyd trat. Der Körper wurde als das Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure erkannt; er bildet ein Mittelglied beim Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zum Amid der Oxyacridinsäure und erleidet auch tatsächlich in diesem Sinne Aufspaltung beim längeren Stehen in ammoniakalischer Lösung:



Die Verbindung konnte umgekehrt aus dem Amid der Oxyacridinsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wiedergewonnen werden.

Unter diesen Körpern sind das Imid und Amid der Oxyacridinsäure der näheren Untersuchung besonders wert. In der Chinolinreihe sind sie den entsprechenden Phthalsäurederivaten analog. Dieses berechtigt zu der Hoffnung, daß unter anderem der Übergang zur Oxyanthranilsäure der Chinolinreihe, d. i. zur Oxyamidochinolincarbonsäure, erreichbar wird. Als zu dem Ende Kaliumhypobromit auf das Amid der Oxyacridinsäure einwirken gelassen wurde, entstand in anormalem Verlauf der Reaktion 3-Brom-4-oxychinolin-2-carbonsäure, welche bei etwa 200° unter Kohlensäureabspaltung 3-Bromkynurin ergab. Dieselbe Verbindung resultierte aus der Einwirkung des Kaliumhypobromites auf das Amid der Kynurensäure. Es wurde also in diesen beiden Fällen die Carbamidogruppe $CONH_2$ glatt durch Brom ersetzt. Weitere Versuche unter Anwendung von Kaliumhypochlorit sind im Gange.

Die wichtigsten Phasen des Abbaues des Trioxybenzonaphtyridins werden durch die Tabelle auf S. 202 erläutert.


KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
KMnO4 in alk. Lösung
mit HCl verseift
mit CaO trockene Destillation
unter Schwefelsäure
bei 200°
HCl über 200°
HCl über Cu, 1,1 unter Bildung
HCl über 200°
Bromwasser, Br2
in wässriger Lösung, Br2
Bromwasser, Br2
in wässriger Lösung, Br2
NH2.CO.COOH
HOOC
NH2
COOH
HO
HOOC
HO
HO
HO
HO
HO
HO
HO
HO
CO
CO
NH
N
N
N
N
N
N
N
N
CH3
HOOC
HOOCNH2
COONH2

In dem folgenden experimentellen Teile geben wir, in umgekehrter Folge, als dies in der Einleitung geschah, in dem Abschnitt, welcher sich mit dem oxydativen Abbau des Trioxybenzonaphtyridins befaßt, an erster Stelle die Beschreibung des Imids der Oxyacridinsäure, als desjenigen Körpers, welcher am nächsten dem Ausgangskörper steht; wir folgen also dem genetischen Zusammenhang der Körper, wie das aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Glutazin und Trioxypyridin.

Die ergiebige Gewinnung des Glutazins und besonders des Trioxypyridins ist derart von der genauen Einhaltung der Reaktionsbedingungen abhängig, daß wir trotz der recht ausführlichen und genauen Vorschriften von v. Pechmann und Stokes auch unsere diesbezügliche Beobachtungen an dieser Stelle mitteilen wollen. Beim Verarbeiten großer Mengen β-Oxyamidoglutaminsäureester hatten wir Gelegenheit, die Arbeitsweise unseren Zwecken anzupassen und die Ausbeute an Glutazin bzw. Trioxypyridin von 40 % nach v. Pechmann und Stokes auf 55 % des berechneten Betrages hinaufzubringen, was angesichts des ziemlich hohen Preises des Ausgangsmaterials nicht ohne Bedeutung war.

10 g β-Oxyamidoglutaminsäureester wurden mit 8,8 g wasserfreien kohlensauren Natriums und 33 g Wasser versetzt und unter stetem Einleiten von Kohlensäure 13 Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde sodann mit 20 g Wasser verdünnt, nach dem Erkalten mit Eisessig in geringem Überschuß versetzt und das dadurch abgeschiedene Glutazin nach 10 Minuten abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; es wog 2,5 g. Das restliche Material des β-Oxyamidoglutaminsäureesters soll nach Angaben von v. Pechmann und Stokes einer tiefgehenden Zersetzung anheimfallen. Dampft man aber schnell diese Mutterlaugen im Kohlensäurestrom bis auf das Gewicht von 24 g ein und läßt sodann einige Stunden lang in der Kälte ruhig stehen, so scheidet sich ein orange gefärbter

Niederschlag ab, der, vorsichtig (wegen der Gefahr des Festwerdens der übersättigten Natriumacetatlösung) abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen, sich bei der Analyse als das

Natriumsalz des Trioxypyridins, $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$, entpuppte.

0,3480 g verloren bei 130° 0,0716 g H_2O und gaben 0,1368 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	19,46	20,87 %
Na	12,43	12,91 „

Das Salz ist krystallinisch, sandig, ursprünglich orange gefärbt, wird jedoch schnell, auch in völlig trockenem Zustand, bereits nach einigen Stunden grau. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich, praktisch unlöslich in Alkohol, kocht man aber die Suspension auf, so nimmt das Lösungsmittel starke bläuliche Fluorescenz an, ohne übrigens nennenswerte Mengen des Salzes aufzulösen. In Eisessig ist es sehr leicht löslich. Das freie Trioxypyridin kann aus diesem Salze in ganz analoger Weise gewonnen werden, wie v. Pechmann und Stokes[1]) für den Übergang vom Glutazin zum Trioxypyridin angeben.

Zur genaueren Charakteristik des Trioxypyridins und dessen Natriumsalzes haben wir aus beiden dasselbe

Diacetyl-trioxypyridin, $C_5H_3O_3N(COCH_3)_2$, dargestellt. 1 g Trioxypyridin bzw. dessen Natriumsalz wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit 200 ccm Äther versetzt, aufgekocht und filtriert. Nach einigem Stehen wurde von geringen Mengen eines orangen Niederschlages abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Die jetzt entstehende Abscheidung wurde durch Umkrystallisieren aus 60 prozent. Essigsäure oder Aceton, eventuell auch durch Sublimation, gereinigt.

I. 0,1706 g gaben 0,3207 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
0,1404 g gaben 9,4 ccm N bei 19,5° und 727,5 mm.
II. 0,1753 g gaben 0,3276 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9O_5N$:	Gefunden: I.	II.
C	51,18	51,36	50,97 %
H	4,26	4,49	4,39 „
N	6,64	7,81	— „

[1]) Ber. 19, 2702 (1886).

Das Diacetyl-trioxypyridin krystallisiert in gelblichen Nadeln vom Schmp. 247°. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Äther. Aus Aceton krystallisiert es in lebhaft glänzenden Nadeln. Es läßt sich unter geringer Verkohlung sublimieren. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

Noch günstiger sind die Ausbeuten an Glutazin bzw. Trioxybenzonaphtyridin, falls die erste Phase der Verarbeitung des β-Oxyamidoglutaminsäureesters, das Erhitzen mit kohlensaurem Natrium, nicht in offenen Gefäßen, sondern in zugeschmolzenen, mit Leuchtgas angefüllten Röhren bei 135 bis höchstens 140° im Laufe von einer Stunde ausgeführt wird. Da aber die definitive Aufklärung der Natur eines dabei entstehenden Produktes noch nicht beendet ist, verschieben wir die näheren, diesbezüglichen Angaben bis zur nächsten Mitteilung.

II. Abschnitt.

1,8,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin.

Auf verschiedenen Wegen kann das Trioxybenzonaphtyridin dargestellt werden, so z. B.: Man verreibt innig 5 g Glutazin mit 13 g Anthranilsäure und erhitzt im Kölbchen in einem Luftbad anfänglich $^1/_2$ Stunde lang auf 130°, sodann $1^1/_2$ Stunde, allmählich steigend, auf 145—146°, schließlich ¼ Stunde lang auf 160°. Das noch heiße Reaktionsprodukt wird mit Alkohol übergossen, mit dessen Hilfe in einen größeren Kolben übergeführt, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und nacheinander mit 150 bzw. 100 ccm Alkohol in der Kochhitze ausgezogen. Der unlösliche Anteil wird sodann mit 120 g Wasser und 40 g konzentrierter Salzsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde lang bis nahe zum Sieden unter öfterem Durchschütteln erhitzt, an der Saugpumpe filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Nun wird der gelbe Niederschlag in 180 g kochenden Wassers suspendiert, durch Zusatz von Lauge, aus 2,7 g Kaliumhydroxyd in 20 g Wasser, aufgelöst und erkalten gelassen. Nach zweistündigem Stehen wird das ausgeschiedene Kaliumsalz abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in 280 g siedenden Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gelöst, filtriert und siedend in 250 g kochender 20prozent. Salzsäure ein-

gegossen. Dadurch wird ein gelber, sandiger Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Beseitigung der Salzsäure 2 Stunden lang mit einer Lösung von 7 g Ammoniumacetat in 150 g Wasser in Suspension gekocht wird. Es wird abermals abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 7 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Körper gelb, metallisch glänzend und chemisch rein.

In gleicher Weise läßt sich auch die Kondensation des Trioxypyridins mit Anthranilsäure durchführen. Es wurde auch gefunden, daß diese Kondensationen äußerst glatt in neutralen wäßrigen Suspensionen oder in Eisessiglösungen in der Siedehitze verlaufen. Die derart dargestellten Produkte zeichnen sich gewöhnlich durch große Reinheit aus.

Dank der Unlöslichkeit des Trioxybenzonaphtyridins in neutralen und sauren Flüssigkeiten konnten zu seiner Darstellung auch die Mutterlaugen verwendet werden, welche beim Verarbeiten des β-Oxyamidoglutaminsäureesters nach Abscheidung des Glutazins bzw. Trioxypyridins verbleiben; dadurch wurde die Ausnutzung dieses Esters im Verlaufe unserer Arbeit nahe an das theoretisch mögliche Maximum gebracht. Zu dem Behufe zeigte es sich als besonders zweckmäßig, von der Isolierung des freien Trioxypyridins in Substanz überhaupt abzusehen und das Glutazin aus der vom Erhitzen des β-Oxyamidoglutaminsäureesters mit kohlensaurem Natrium resultierenden Lösung nicht durch Essigsäure, sondern durch berechnete Mengen Salzsäure abzuscheiden. Nachdem nach 10 Minuten langem Stehen vom Glutazin abfiltriert worden ist, wird das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure und entsprechenden Mengen Anthranilsäure (beim Verarbeiten von 10 g Ester verwendet man hier 5 g Anthranilsäure) versetzt. Nach halbstündigem Kochenlassen im Kohlensäurestrom wird die Reaktionsmasse mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen, schweren, gelben Trioxybenzonaphtyridin abgegossen, dieses letztere mit etwas Wasser aufgekocht, filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Unterdessen wird die vom Trioxybenzonaphtyridin abgegossene Flüssigkeit mit einer weiteren Portion Anthranilsäure versetzt (ca. die Hälfte der ursprünglichen Menge, also 2,5 g) und abermals

mindestens eine Stunde lang im Kohlensäurestrom gekocht. Derart wird eine neue Abscheidung des Trioxybenzonaphtyridins gewonnen, welche, ebenso wie die erste gesammelt und gereinigt, zusammen mit jener, beim ungünstigsten Verlauf der Operationen, $^1/_{10}$ der zur Reaktion gebrachten Estermenge wiegt.

0,1743 g (bei 120° getr.) gaben 0,4009 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1424 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	63,16	62,73 %
H	3,51	3,76 „
N	12,28	12,47 „ .

Das 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin krystallisiert in gelben, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 370°. Es ist in Wasser praktisch fast unlöslich, in Alkohol und Aceton sehr schwer löslich, in Eisessig schwer löslich. In 1 Liter kochendem Eisessig lösen sich ca. 2 g, und krystallisieren beim Erkalten ca. 1,3 g wieder aus. In Mineralsäuren ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und in heißer Kalilauge; schwer löst es sich in Natronlauge auf, mit der es ein gallertartiges Salz bildet. Die wäßrige Suspension des Körpers gibt erst beim Aufkochen mit Eisenchlorid einen dunklen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.

Chlorhydrat, $C_{13}H_8O_3N_2 . HCl + 2 H_2O$. 0,8 g Trioxybenzonaphtyridin wurden in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 1800 ccm aufgefüllt und mit 250 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen wurde von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Im Verlauf von 24 Stunden schied sich in der Flüssigkeit ein voluminöser, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus, der nach einigen Tagen grobkrystallinisch wurde. Er wurde abfiltriert, mit 10proz. Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist goldgelb, enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 135°, und 1 Mol. Salzsäure, welche es bei 200° völlig verliert. Auch beim Zusammentreffen mit Wasser gibt es Salzsäure ab.

0,1723 g verloren bei 135° 0,0219 g H_2O.
0,1909 g verloren bei 200° 0,0448 g $H_2O + HCl$ u. gaben 0,0888 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_8O_3N_2 . HCl + 2 H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	11,98	12,71	11,64 %
HCl	12,18	11,93 % .	

Kaliumsalz, $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3^1/_2H_2O$; wurde dargestellt durch Auflösen von 1 g Trioxybenzonaphtyridin in heißer Lauge (bereitet aus 1,1 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser). Es krystallisierte beim Erkalten der Lösung in gelblichen, verästelten Nadeln, welche auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurden.

0,3016 g verloren bei 110° 0,0614 g H_2O u. gaben 0,0794 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	19,12	20,35 %
K	11,88	11,62 „ .

Das Salz nimmt während des Trocknens bei 110° schmutzigviolette Färbung an. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leicht löslich. Wird die in der Kochhitze gesättigte Lösung plötzlich abgekühlt und mit Perhydrol versetzt, so färbt sie sich vorübergehend grün, dann gelblichrot. Während des Ansäuerns fallen neben einem roten Körper farblose Nadeln aus. Verdünnte Lösungen zeigen keinen derartigen Farbenübergang, dagegen treten diese Erscheinungen auch an bereits abgeschiedenen Krystallisationen des Salzes in alkalischen Lösungen auf. Es handelt sich hier um gewisse Oxydationsvorgänge, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Monoacetylderivat, $C_{12}H_7O_3N_2.COCH_3$. 1 g Trioxybenzonaphtyridin, 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenes essigsaures Natrium wurden am Steigrohr 10 Minuten lang gekocht, in Wasser (200 ccm) gegossen, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 200 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aufgeschlämmt, aufgekocht und abfiltriert. Der unlösliche, auf dem Filter verbleibende Anteil wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1339 g gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
0,1376 g gaben 13,25 ccm N bei 16,7° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	62,22	62,17 %
H	3,70	3,59 „
N	10,38	10,75 „

Das Acetylderivat bildet glänzende, gelbliche, erst unter dem Mikroskop erkennbare, dünne, rektanguläre oder quadratische Täfelchen, deren Schmelzpunkt etwas höher als der der Muttersubstanz, bei ca. 378°, liegt. Vom Trioxybenzonaph-

tyridin unterscheidet es sich durch größere Löslichkeit in Eisessig, dagegen geringere in Ammoniak; aus letzterem fällt beim Erkalten ein weißer, mikrokrystallinischer Niederschlag vielleicht des entsprechenden Ammonsalzes aus.

Bezüglich der Stellung der Acetylgruppe können zurzeit nur Vermutungen geäußert werden: angesichts des Widerstandes, den die Hydroxylgruppen des Pyridinkernes der Chinolinderivate der Substitution durch Acetylreste leisten[1]), erscheint uns am wahrscheinlichsten, daß in diesem Falle das Acetyl den Ort 3 einnimmt.

Dibenzoylderivate, $C_{13}H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$. Wenngleich durch obigen Versuch die Nichtacetylierbarkeit der beiden übrigbleibenden Hydroxylgruppen keineswegs erwiesen ist, so ergibt sich daraus doch sicher, daß nur das Monoacetylderivat durch Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es war nicht ohne Interesse, der Frage näher zu treten, ob nicht etwa, wie das bereits in einigen Fällen in der Chinolinreihe beobachtet worden ist, die Benzoylderivate beständiger und in höher substituierten Formen darstellbar wären. Die in Pyridinsuspension durchgeführte Benzoylierung entschied die Frage in bejahendem Sinne und lieferte gleichzeitig Anhaltspunkte für die Beurteilung des Problems der Tautomerie beim Trioxybenzonaphtyridin und dessen künftige Inangriffnahme.

Eine Suspension von 1 g fein gepulverten Trioxybenzonaphtyridins in 50 g Pyridin wurde portionsweise unter Kühlung und Schütteln mit 15 g Benzoylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde das überschüssige Benzoylchlorid unter stetem Kühlen durch Eintröpfeln von Wasser zersetzt, und, nachdem im Laufe des weiteren Verdünnens der ursprünglich ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wieder verschwunden war, wurde weiter abwechselnd mit Ammoniak und Wasser behandelt, bis ein beständiger, in Wasser unlöslicher, crêmefarbener, krystallinischer Niederschlag sich gebildet hatte. Das Gesamtvolumen der stark ammoniakalischen Flüssigkeit betrug nunmehr ca. 200 ccm. Es wurde sofort filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

[1]) W. La Coste u. F. Valeur, Ber. 20, 1622 (1887); J. Diamant, Mon. 16, 765 und 770 (1895); St. v. Niementowski, Ber. 38, 2047 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 187 (1905).

Ausbeute: 2,1 g. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Dibenzoylderivates mit 1 Mol. Krystallpyridin.

0,1739 g gaben 0,4500 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1608 g gaben 11,8 ccm N bei 13° und 731,5 mm.
0,2016 g verloren bei 122° 0,0349 g Pyridin und gaben 0,4870 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6N_2 + C_5H_5N$:		Gefunden:
C	72,23	71,93 %
H	4,08	4,20 „
N	8,16	7,95 „
C_5H_5N	15,34	17,31 „ .

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6N_2$:		Gefunden:
C	71,56	71,49 %
H	3,67	3,79 „ .

Der neue Körper ist crêmefarben, krystallisiert in länglichen, rektangulären, sehr dünnen, mikroskopischen Täfelchen und ist in organischen Solventien sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Während ganz langsamen Erhitzens beim Steigen der Temperatur von 117 auf 122° zeigt er, unter gleichzeitiger Abgabe des Pyridins, einen Farbenübergang durch Fleischrot zurück zu Crêmefarbe. Beim raschen Steigen der Temperatur bis auf 130° backt der Körper zusammen und behält dauernd die rötliche Färbung. Im Röhrchen erhitzt, erweicht er stark bei 160° und schmilzt bei ca. 205° zu einer roten Flüssigkeit. Durch Zerreiben im Mörser mit 20 prozent. Salzsäure verliert er das Krystallpyridin, nimmt Rosafarbe an und erweicht beim Schmelzen im Röhrchen wie die ursprüngliche Substanz bei 160°, schmilzt aber etwas niedriger, bei ca. 190°. Bereits in kaltem Eisessig ist er sehr leicht löslich; nach einigen Minuten scheidet eine solche kaltgesättigte Lösung eine aus mikroskopischen, sehr dünnen, rhomboedrischen Blättchen bestehende Krystallisation aus, welche (ohne vorhergehendes Erweichen bei 160°) gegen 190° sich rötet und bei 203—204° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Auch in diesem Falle wurde offenbar das Krystallpyridin aus der Zusammensetzung der Molekel entfernt. Durch längeres Kochenlassen der Eisessiglösung wird ein intensiv roter Körper gebildet. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht zuerst das Pyridin und im Verlaufe des weiteren Kochens wird die Verbindung unter Rückbildung des Trioxybenzonaphtyridins verseift.

Eine ganz merkwürdige Umwandlung erleidet die Substanz in kalter Benzollösung. Ähnlich wie in Eisessig ist sie auch in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich. Nach einigen Minuten scheiden sich aus solchen Lösungen mikroskopische Nädelchen aus, welche bedeutend heller als der ursprüngliche Körper gelblichweiß sind. Dieses Produkt schmilzt zu einer roten Flüssigkeit ohne vorhergehendes Erweichen bei 235° und ist in gewöhnlichen organischen Solventien, z. B. in Alkohol, Aceton oder Benzol, schwer löslich. Bei der Verbrennung gab es auf Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridin gut stimmende Zahlen.

0,1717 g (bei 120° getr.) gaben 0,4509 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.
0,1443 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 730,5 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
C	71,56	71,62 %
H	3,67	3,83 „
N	6,42	6,72 „

Durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser wird diese höher schmelzende in die niedriger schmelzende, Krystallpyridin enthaltende Modifikation zurückverwandelt.

Es existieren demnach zwei ineinander überführbare Formen des Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridins, welche neben sehr charakteristischen Unterschieden in der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen auch gemeinschaftliche Merkmale zeigen. Es wurde z. B. festgestellt, daß die höher schmelzende Modifikation genau wie die niedrigschmelzende beim längeren Kochenlassen in Eisessiglösung einen rot gefärbten Körper bildet. Diese Erscheinungen können durch Tautomerie des Trioxybenzonaphtyridins erklärt werden, eine nähere Diskussion muß aber bei dem gegenwärtigen Stande der Versuche unterbleiben.

4-Nitrobenzol-azo-trioxybenzonaphtyridin,
$NO_2.C_6H_4.N:N.C_{12}H_7O_3N_2$.

In eine gekühlte Lösung von 1 g Trioxybenzonaphtyridin in 300 ccm Wasser und 4,7 g Kaliumhydroxyd wurde eine aus 0,75 g p-Nitranilin in 8,5 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Wasser durch Zusatz der Lösung von 0,65 g (84 proz.) Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser hergestellte Diazolösung portionsweise eingetragen, der ausgeschiedene rote Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in ein Becherglas hinübergespült und

mit etwas Salzsäure versetzt, wodurch die rote Farbe des Körpers ins Gelbe überging. Nach dem Aufkochen wurde so viel Ammoniumacetat hinzugefügt, als zur Rückbildung der roten Farbe des Niederschlages notwendig war, worauf der Farbstoff auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus ca. 200 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde.

0,0947 g gaben 15,45 ccm N bei 22,5° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5N_5$:		Gefunden:
N	18,50	17,72 %.

Der Farbstoff hat mikrokrystallinische Struktur, ist glänzend, gelb-bronzefarben, in verriebenem Zustande ziegelrot und schmilzt scharf bei 336° zu einer blutroten Flüssigkeit.[1]) Er ist in Wasser unlöslich, in Aceton und in Eisessig sehr schwer löslich; diese Lösungen sind je nach dem Sättigungsgrade gold- bis orangegelb. Beim raschen Erkalten der Eisessiglösung fällt er in gelben, scheinbar gallertartigen Flocken aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen den den krystallinischen Körpern eigenen Glanz zeigen; bei langsamem Erkalten scheidet er sich am Boden des Gefäßes in mikrokrystallinem Zustande aus. Ähnlich ist das Verhalten des Farbstoffes gegen Nitrobenzol, in dem er in der Siedehitze leicht löslich ist; bei plötzlichem Erkalten scheidet sich eine gallertartig aussehende Masse ab, in der bald derbe, orangegelbe Kryställchen entstehen, die allmählich auf Kosten der verschwindenden Gallerte heranwachsen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange; in verdünnten Säuren ist die Substanz unlöslich, ebenso in Ammoniak und Alkalilaugen, färbt sich jedoch mit diesen letzteren Medien intensiv rot, woraus geschlossen werden darf, daß sie dabei entsprechende, in Wasser unlösliche Salze bildet.

---

[1]) Als nach Abscheidung der Hauptmasse des Farbstoffes die verbleibende Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniumacetat versetzt wurde, fiel eine weitere Menge des Farbstoffes aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 330° schmolz und etwas dunkler gefärbt war als die Hauptpartie. Nachdem aber der Schmelzpunkt der homogenen Mischung beider Portionen in der Mitte, bei 333°, gefunden wurde, ist kein triftiger Grund vorhanden, an der Einheitlichkeit des Verkuppelungsproduktes zu zweifeln.

Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins, $C_{12}H_7O_3N_2.SO_3H$.

Zur Sulfurierung wurde 1 g Trioxybenzonaphtyridin mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden lang auf 140 bis 142° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in 60 ccm Wasser eingetragen, aufgekocht, nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen. Der Niederschlag wurde mittels 100 ccm Wasser in ein Becherglas übergespült, zur Auflösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, filtriert, aufgekocht und heiß mit wenig Salzsäure von neuem ausgefällt. Der mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschene Niederschlag enthält nach dem Trocknen an der Luft 4 Mol. Krystallwasser.

0,1527 g verloren bei 120° 0,0285 g H_2O.
0,2010 g gaben 0,1302 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_8O_6N_2S + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	18,98	18,66 %
S	8,89	8,42 „

Die Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins krystallisiert in gold- bis braungelben Säulchen, die sich zu Büscheln oder besenartig gruppierten Aggregaten vereinigen. Ohne eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, verkohlt die Substanz zwischen 350—390°. Sie ist in Wasser löslich, bedeutend schwerer in Alkohol, Aceton und Eisessig, dagegen sehr leicht in Ammoniak und alkalischen Laugen. Mit Eisenchlorid geben verdünnte wäßrige Lösungen dunkle Färbungen, konzentrierte Lösungen dunkle Niederschläge, die in Salzsäure löslich sind. Die Verbindung färbt Wolle dauernd gelb. Mit konzentrierter Salzsäure gibt sie ein Chlorhydrat, welches durch viel Wasser wieder in seine Bestandteile zerlegt wird.

III. Abschnitt.

A. Aufspaltung des Trioxybenzonaphtyridins mittels Salzsäure.

4-Oxychinaldin.

Das Trioxybenzonaphtyridin erleidet, im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 auf 200° erhitzt, keine Veränderung; steigert man aber die Temperatur bis auf 245°,

so erfolgt quantitativ die Aufspaltung zum 4-Oxychinaldin. Zu diesem Behufe wurde 1 g Trioxybenzonaphtyridin mit 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1,1) in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre eingeschmolzen und $1^1/_4$ Stunde lang auf 245° erhitzt. Nach dem Erkalten herrschte im Rohre starker Druck. Es wurde zur Entfernung von etwas verkohlter Substanz abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wurde zur Entfernung des Salmiaks zweimal mit je 80 ccm Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Auszüge zur Trockne abdestilliert, der feste Rückstand in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer siedenden Lösung von 2 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Nun wurde von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt und zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Nadeln des Oxychinaldins wurden, mit zwei weiteren Krystallisationen vereinigt, durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene rein weiße Präparat zeigte den Schmp. 229 bis 230°.

0,6032 g verloren bei 110° 0,1517 g H_2O.
0,1986 g (bei 110° getr.) gaben 0,5452 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.
0,1387 g (bei 110° getr.) gaben 11,4 ccm N bei 15° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ON + 3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	25,85	25,15 %

Berechnet für $C_{10}H_9ON$:		Gefunden:
C	75,47	74,87 %
H	5,66	5,71 „
N	8,80	9,25 „

Die Richtigkeit der Konstitutionsauffassung unseres Aufspaltungsproduktes konnten wir dank dem glücklichen Zufall, daß in der Sammlung des einen von uns aus früheren Arbeiten über Synthesen der Chinolinderivate[1]) das 4-Oxychinaldin vorhanden war, durch unmittelbaren Vergleich der beiden Präparate genau prüfen. Mit Ausnahme des Unterschiedes im Krystallwassergehalte, welchen wir in unserem neuen Körper auf 3 Moleküle feststellten, während in der sehr ausgedehnten

[1]) St. v. Niementowski, Ber. 27, 1400 (1894); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 28, 31 (1894).

Literatur dieser Verbindung[1]) immer von 2 Mol. Krystallwasser die Rede ist, fanden wir in allen übrigen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung, und bei der Schmelzpunktbestimmung der Mischung beider Präparate wurde keine Erniedrigung beobachtet; sie schmolzen, wie erwartet, scharf bei 230°.

B. Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins mit Kaliumpermanganat.

Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure.

Eine Mischung aus 1 g Trioxybenzonaphtyridin und 1,5 g Kaliumpermanganat wurde vorsichtig und leicht im Mörser 10 Minuten lang verrieben. Die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials ging dabei in Gelbgrün über. Die Mischung wurde sodann mittels $^1/_4$ Liter Wasser in einen Kolben hinübergespült, aufgekocht und filtriert. In das stark fluoreszierende gelbe Filtrat wurde sofort Kohlensäure eingeleitet, während der Manganoxydhydratniederschlag von neuem mit 200 ccm kochenden Wassers ausgelaugt und dieses Waschwasser mit der Hauptmasse des Filtrates vereinigt wurde. Das Einleiten der Kohlensäure dauerte so lange, als eine weitere Zunahme des sich ausscheidenden gelben, krystallinischen Niederschlages noch zu bemerken war. Letzterer wurde abfiltriert und getrocknet; er wog 0,27 g. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf etwa 100 ccm eingeengt, was zur Abscheidung einer zweiten, minder reinen Fraktion des Imids führte, welche, heiß filtriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, 0,3 g wog. Die Mutterlauge wurde weiter bis auf etwa 30 ccm eingeengt; bereits in der Hitze krystallisierte eine dritte, aus gelben Nadeln vom Gewicht 0,23 g bestehende Fraktion. Sie war aber keineswegs identisch mit den beiden vorhergehenden, sondern enthielt das Monoamid der Oxyacridinsäure, welches einerseits durch Hydrolyse des Imids, andererseits durch einen

[1]) L. Knorr, Ber. 16, 2595 (1883); 17, 540 (1884); 20, 1897 (1887); Ann. Chem. 236, 69 (1886); L. Knorr u. O. Antrick, Ber. 17, 2870 (1884); M. Conrad u. L. Limpach, Ber. 20, 944, 948 (1887); 21, 1965 (1888); M. Conrad u. Fr. Eckhardt, Ber. 22, 73 (1889); R. Camps, Ber. 32, 3230 (1899); O. Starck, Ber. 40, 3481 (1907); G. Heller, Chem. Ztg. 40, 905 (1916).

zweiten, von der Bildung des Imids unabhängigen Verlauf der Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins entstanden sein konnte. Zu der Erkenntnis, daß das Monoamid der Oxyacridinsäure vorliegt, führte uns die Beobachtung eines charakteristischen, bei 200° liegenden Übergangspunktes (gewisse Erweichung der Substanz verbunden mit stürmischer Entwicklung von Kohlensäure), der Schmelzpunkt bei 282—283°, welcher bereits dem Amid der Kynurensäure zukommt, und die quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes von Krystallwasser und Kohlensäure bei 200°; die bei dieser Bestimmung gefundenen Zahlen werden in einer Zusammenstellung auf S. 219 mitgeteilt. Die Abscheidung des Imids aus den alkalischen, bei der Oxydation resultierenden Lösungen wurde deswegen in zwei Fraktionen vorgenommen, weil dadurch in der ersten, durch Kohlensäure bewirkten Fällung ein sehr reines, von jedweder Beimischung des Amids der Oxyacridinsäure, welches aus alkalischen Lösungen durch so schwache Säuren wie Kohlensäure nicht ausgefällt wird, freies Material gewonnen werden konnte. Die weitere Reinigung des Imids, z. B. zur Analyse, kann nur durch Auflösen der Substanz in größeren Mengen kalten Wassers unter Zusatz von etwas Ammoniak, z. B. auf 0,27 g Imid 150 ccm Wasser und 4 Tropfen Ammoniak, und nachheriges Ausfällen mit Kohlensäure zweckmäßig durchgeführt werden.

0,1798 g gaben 0,4032 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.
0,1440 g gaben 16,8 ccm N bei 23,4° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	61,68	61,16 %
H	2,80	3,16 „
N	13,08	12.61 „ .

Das Imid krystallisiert in mikroskopischen, goldgelben Blättchen, welche zu Rosetten oder viergliedrigen, kreuzförmigen Sternchen sich vereinigen. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 379°. In Wasser und neutralen organischen Solventien ist es praktisch unlöslich; in Eisessig löst es sich sehr schwer, bedeutend schwerer als das Trioxybenzonaphtyridin. In Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 ist es äußerst wenig löslich, in verdünnterer Säure praktisch unlöslich. Von sehr verdünnten Alkalilaugen und von Ammoniak wird es mit starker, bläulicher Fluorescenz aufgenommen, welche im Laufe von 24 Stunden

infolge der Umwandlung des Imids zum Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure verschwindet. Wird das Imid mit Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 im zugeschmolzenen Rohr rasch auf 240° erhitzt, so spaltet es sich zum Kynurensäureamid auf.

Das Imid kann aus dem Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden.

3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure.

Wie bereits oben angedeutet wurde, kann durch hydrolytische Aufspaltung des Imids oder durch Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure oder das Monoamid der Oxyacridinsäure dargestellt werden. Als Nebenprodukt bildet es sich auch bei der trocken eingeleiteten, in fast neutraler Lösung zu Ende geführten Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins mit Kaliumpermanganat, bei der das Imid als Hauptprodukt auftritt.

Zur Überführung des Imids in das Amid wurden 0,8 g Imid in etwa 200 ccm Wasser und einigen Tropfen Ammoniak gelöst, filtriert und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Nachdem die Fluorescenz verschwunden, wurde mit Salzsäure schwach angesäuert — wodurch im Laufe von 2 Minuten minimale Abscheidung eines flockigen Niederschlages, der schnell abfiltriert wurde, erfolgte — und das Filtrat weiter mit mehr Salzsäure versetzt. Bald begann die Bildung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, welcher nach 2 Stunden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde; er wog 0,23 g. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

Zur Darstellung des Amids direkt aus Trioxybenzonaphtyridin wurden 0,5 g dieser Verbindung in 80 ccm 0,1 n-Kalilauge heiß gelöst, mit 120 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten tropfenweise unter fortwährendem Turbinieren im Laufe von 2 Stunden mit einer aus 0,75 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser bereiteten Lösung versetzt. Hierauf wurde aufgekocht, filtriert, der Manganoxydhydratniederschlag mit 100 ccm siedenden Wassers erschöpft, das hier gewonnene Wasch-

wasser auf 10 ccm eingeengt und mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, nach 5 Minuten von kleinen Mengen einer flockigen Abscheidung filtriert und hierauf mit einer größeren Menge Salzsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde der blaßgelbe, krystallinische Niederschlag des Amids abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wog 0,38 g. Bereits dieses Rohprodukt wurde mit günstigem Ergebnis auf seine Identität mit auf anderen Wegen dargestelltem Amid durch Bestimmung des Kohlensäureverlustes beim Erhitzen auf 200° kontrolliert. Eine weitgehende Reinigung des hier gewonnenen Amids der Oxyacridinsäure ist durch fraktionierte Fällung seiner ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure durchführbar. Dieses Präparat war ebenfalls krystallwasserfrei; wie dagegen bereits anläßlich der Beschreibung des Imids der Oxyacridinsäure angedeutet wurde, enthielt jenes Amid, welches dort aus stark konzentrierten Mutterlaugen in derben, gelblichen Nadeln krystallisierte, 1 Molekül Krystallwasser. Der Gewichtsverlust wird auf S. 219 angegeben.

0,1801 g gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,1521 g gaben 16,8 ccm N bei 23,4° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4N_2$:		Gefunden:
C	56,90	56,04 %
H	3,44	3,76 „
N	12,07	11,42 „

Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure krystallisiert wasserfrei in sehr in die Länge gezogenen Lamellen, krystallwasserhaltig in dicklichen, strahlig von einem Zentrum ausgehenden Nadeln. Beim Erhitzen im Röhrchen verliert es bei 200° Kohlensäure, was bei sehr reinen Substanzproben an minimalen Verschiebungen der Lage der Partikelchen, bei etwas verunreinigten Substanzproben am Erweichen und schwachem Schäumen des Materials kaum zu erkennen ist. Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure geht dabei in das Kynurensäureamid über, welches bei weiterem Erhitzen bei 283° schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich, etwas leichter löslich in Eisessig; kocht man letztere Lösung längere Zeit, so wird es unter Verlust von Kohlensäure ebenfalls in das Kynurensäureamid übergeführt. Es besitzt stark saure

Eigenschaften, ist leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Durch konzentrierte Schwefelsäure kann es unter Abspaltung einer Molekel Wasser und Schließung des fünfgliedrigen Ringes zum Imid der Oxyacridinsäure kondensiert werden. Zu diesem Behufe wurde 1 Teil Amid mit 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure $3^1/_2$ Stunden lang bei langsamer Temperatursteigerung von 100 auf 130° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in 100 Teile Wasser eingetragen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und nachher mit 100 Teilen 50prozent. Essigsäure ausgewaschen, hierauf in 50 Teilen Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit Kohlensäure ausgefällt. Die so dargestellte Substanz besitzt krystallinisches Gefüge, zeichnet sich durch starken Glanz, scharfen Schmelzpunkt bei 379° aus und besitzt auch alle anderen Eigenschaften des reinen Imids der Oxyacridinsäure.

Wahrscheinlich wirkt Phosphorpentachlorid auf das Amid der Oxyacridinsäure in demselben Sinne. Es resultiert ein in alkalischen Lösungen intensiv fluorescierender Körper, dessen Fluorescenz nach einigem Stehen verschwindet; wir haben es hier also mit dem Imid selbst oder einem Chlorderivat desselben zu tun.

Kynurensäureamid.

Das Monoamid der Oxyacridinsäure geht bei 200° unter Verlust von Kohlensäure in das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure (Kynurensäureamid) über. Diese Umwandlung wurde durch Bestimmung der Gewichtsverluste sowohl an dem krystallwasserhaltigen als auch an dem krystallwasserfreien Präparat kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde das Amid in trockenem Luftstrom im Rohr erhitzt, das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr und die entstehende Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert.

0,1362 g (wasserhaltig) gaben 0,0118 g H_2O und 0,0227 g CO_2.
0,0107 g (wasserfrei) gaben 0,00208 g CO_2.
0,1029 g (wasserfrei) gaben 0,0203 g CO_2.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,20	8,29 %.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2N_2$:			Gefunden:	
CO_2	18,96	18,17	18,96	19,72 %.

Das Amid der Kynurensäure wurde auch durch Kochenlassen der eisessigsauren Lösung des Amids der Oxyacridinsäure dargestellt: 0,9 g rohen Amids wurden mit 50 g Eisessig 2 Stunden lang gekocht, wobei besonders im Anfang deutliches Schäumen durch Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar war; gleichzeitig ging das Amid allmählich in Lösung. Im Laufe von 24 Stunden krystallisierten aus dieser Lösung lebhaft glänzende, oktaederähnliche Krystalle, welche mechanisch von geringen Mengen schlammartiger Verunreinigung (wahrscheinlich Imid) getrennt und zur Analyse durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. Diejenigen Partien des Materials, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden, enthielten 1 Molekül Krystalleisessig (Sbst. I); solche, die durch Umkrystallisieren aus großen Mengen Wasser, sodann aus verdünnter Salzsäure und schließlich aus 40 prozent. Essigsäure gereinigt wurden, enthielten 1 Molekül Krystallwasser (Sbst. II).

0,2595 g Sbst. I verloren bei 125° 0,0677 g $C_2H_4O_2$ und gaben bei der Verbrennung 0,4482 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

0,2006 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0319 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 0,3956 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

0,1806 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0291 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 19,6 ccm N bei 15° und 722 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + C_2H_4O_2$:		Gefunden:
$C_2H_4O_2$	24,19	26,09 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	16,07	15,90	16,11 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$:		Gefunden:	
C	68,88	68,78	68,95 %
H	4,25	4,48	4,57 „
N	14,89	14,81	— „.

Das Kynurensäureamid krystallisiert aus Eisessig in lebhaft glänzenden, ausgezeichnet ausgebildeten, den regulären Oktaedern ähnlichen Formen, aus Wasser oder verdünnten Säuren in sehr feinen Nadeln, die sich zu weißen, filzartigen Massen zusammenballen, aus sehr verdünnten Ammoniaklösungen in losen, weißen Nadeln. Es schmilzt unter teilweiser, schwacher Zersetzung bei 283°. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

Kynurensäure.

Das Amid der 4-Oxychinolin-8-carbonsäure wurde auf drei verschiedenen Wegen in Kynurensäure übergeführt, nämlich: durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, durch längeres Kochenlassen mit Salzsäure unter Rückfluß und durch Einwirkung von Nitriten auf saure Lösungen des Amids. Angesichts der geringen Beständigkeit der Kynurensäure wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Kohlensäure ist die Isolierung der Kynurensäure nach dem ersten Verfahren am schwierigsten. Bei unbedeutender Verlängerung der Erhitzungsdauer des Rohres oder Steigerung der Temperatur über das zulässige Maximum von 142° entsteht an Stelle der Kynurensäure das 4-Oxychinolin oder Kynurin. Der Versuch gelingt gewöhnlich, falls in ein Rohr von etwa 25 ccm Inhalt 0,1 g Amid mit 14 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 8 Tropfen Wasser eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf 142° erhitzt werden. Der Inhalt des Rohres gibt nach dem Verdünnen mit Wasser Nadeln, welche, aus 40prozent. Essigsäure umkrystallisiert, scharf bei 263—264° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Bedeutend sicherer gelangt man zur Kynurensäure durch Verseifung des Amids unter gewöhnlichem Luftdruck: z. B. werden 0,1 g Amid mit 15 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 unter Rückfluß 5 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird sodann auf etwa 5 ccm eingedampft, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak suspendiert, von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat aufgekocht und mit 1 g Eisessig versetzt. Im Laufe des Erkaltens krystallisiert Kynurensäure aus in lebhaft silberglänzenden Nadeln.

Die Kynurensäure wurde auch dargestellt durch Auflösen des Amids in viel überschüssiger kalter Schwefelsäure und Versetzen dieser Lösung mit kleinen Kryställchen von Natrium- oder Kaliumnitrit. Das Reaktionsprodukt wurde ins Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Nadeln auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in gleicher Weise, wie oben

angegeben, durch Überführen in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Die von uns nach obigen Verfahren mehrmals dargestellte Kynurensäure besaß sämtliche für diese Verbindung in der Literatur angegebene Eigenschaften.

Kynurin.

Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Kynurensäure, gleichwie aus dem Kynurensäureamid, dem Amid der Oxyacridinsäure, entsteht Kynurin. Es wurde z. B. das Amid mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 auf 200° 3 Stunden lang im Rohr erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck infolge der gebildeten Kohlensäure. Der Inhalt wurde zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst, filtriert und in der Hitze mit Natriumcarbonat so weit neutralisiert, daß beim Einengen der Flüssigkeit auf Zusatz weiterer Sodalösung kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen. Nach Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand aus kleinen Mengen Alkohol umkrystallisiert. Das Kynurin schied sich in weißen Nadeln vom Schmp. 200—201° aus und gab mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine blutrote Färbung.

Kynursäure.

In eine heiße wäßrige Lösung von 2 g Trioxybenzonaphtyridin in 120 ccm 0,1 n-Kalilauge und 180 ccm Wasser wurde unter fortwährendem Turbinieren eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser eingetropft. Hierauf wurde $^3/_4$ Stunden lang gekocht, unverbrauchtes Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol entfernt und filtriert. Der Mangansuperoxydhydrat-Niederschlag wurde mit $^1/_2$ Liter Wasser ausgekocht, das Filtrat mit dem Hauptfiltrat vereinigt und zusammen auf etwa 300 ccm eingeengt. Nach Ansäuern mit 5 g Eisessig wurde durch eine Lösung von 4 g Bleiacetat in 30 ccm Wasser das Bleisalz ausgefällt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, mittels 150 ccm Wasser in einen Kolben übergespült und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sodann wurde vom Schwefelblei

heiß filtriert, das gelbe Filtrat rasch auf ein Volumen von 70 ccm eingeengt und abgekühlt. Der ausgeschiedene Niederschlag (0,52 g) wurde durch Auflösen in siedendem Wasser und nachheriges Hinzufügen von Salzsäure gereinigt; er krystallisierte beim Erkalten in glänzenden Nadeln, welche, auf dem Filter gesammelt, mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und getrocknet, beim langsamen Erhitzen unter plötzlichem Aufschäumen bei 206° schmolzen.

0,1846 g verloren bei 180° 0,0135 g H_2O und gaben 0,2878 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7O_3N + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,92	8,20 %
Berechnet für $C_9H_7O_3N$:		Gefunden:
C	51,67	51,86 %
H	3,34	3,51 „

Die Zusammensetzung der so von uns dargestellten Verbindung entsprach demnach der der Oxalylanthranilsäure. Mit dieser Auffassung stand auch die Überführung der Verbindung in Anthranilsäure und schließlich in Anilin im Einklang. Als nämlich bei den ersten Versuchen zur Reinigung die Substanz etwas länger mit Salzsäure gekocht und die Lösung eingedampft wurde, wurden weiße, bei 191° schmelzende Nadeln erhalten, welche durch unmittelbaren Vergleich mit auf anderem Wege dargestellter Substanz als chlorwasserstoffsaures Salz der Anthranilsäure erkannt wurden. Dieses wurde endlich noch einerseits durch Destillieren mit Kalk in Anilin, andererseits mittels Natriumacetat in freie Anthranilsäure übergeführt. Indessen ließen uns bezüglich der Richtigkeit der Auffassung unserer Verbindung als Oxalylanthranilsäure die zahlreichen sich widerstreitenden Angaben der Literatur im Zweifel.

Die Säure wurde zum ersten Male von P. Friedländer und H. Ostermaier[1]) durch Oxydation des Carbostyrils in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat neben Isatin erhalten und als Carbostyrilsäure bezeichnet. Sie gaben als Schmelzp. 200° unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung an.

Bald nachher beschrieben den Körper in gleicher Weise L. Hoffmann und W. Königs[2]), welche ihn durch Oxydation

[1]) Ber. 15, 332 (1882). [2]) Ber. 16, 734 (1883).

des Acetyltetrahydrochinolins mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhielten.

Gleichzeitig oxydierte M. Kretschy [1]) die Kynurensäure und das Kynurin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und erhielt dabei eine Verbindung, die er Kynursäure benannte, und die er anfänglich als verschieden von der Carbostyrilsäure ansah, jedoch bereits in der nächstfolgenden Abhandlung als damit identisch erklärte. M. Kretschy hat die Kynursäure sehr ausführlich charakterisiert; er verglich sie mit einem aus Anthranilsäure und Oxalsäure synthetisch dargestelltem Präparate, gab als Schmelzpunkt mit Aufschäumen und Bildung eines minimalen Sublimates 188—189° an und als charakteristische Farbenreaktion die schwach karminrote Färbung, welche beim Versetzen der verdünnten wäßrigen Lösung der Säure mit Eisenchlorid auftritt.

Zwei Jahre später erhielten die Oxalylanthranilsäure Ad. Claus und Fr. Collischonn [2]) beim Oxydieren des 4-Bromchinolins mit Kaliumpermanganat neben der Bromchinolinsäure und gaben für die erstere Verbindung den Schmelzpunkt mit Aufschäumen zu 210° an.

Endlich befaßte sich S. Gärtner [3]) mit einem Phenylhydrazinderivate der von dem einen von uns und von B. Orrechowski [4]) dargestellten Trichloräthylidenanthranilsäure, aus welchem durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung die Oxalylanthranilsäure dargestellt wurde. Den Schmelzpunkt der Säure bestimmte S. Gärtner zu 210° unter stürmischer Zersetzung.

Die Angaben des Schmelzpunktes der Oxalylanthranilsäure, einer überaus einfachen Verbindung und wenigstens gegenwärtig, wo die Anthranilsäure ein Zwischenprodukt der chemischen Großindustrie ist, auch eines der am leichtesten zugänglichen Körper, erstrecken sich somit auf ein Intervall der Temperatur von 188—210°. Nachdem auch die von M. Kretschy angegebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid an unserem Präparat nur schwach hervortrat, schien uns ein unmittelbarer

---

[1]) Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

[2]) Ber. 19, 2767 (1886). [3]) Ann. Chem. 332, 241 (1904).

[4]) St. v. Niementowski und B. Orrechowski, Ber. 28, 2812 1895); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 30, 222 (1895).

Vergleich mit aus Oxalsäure und Anthranilsäure synthetisiertem Produkt unbedingt notwendig; dabei wurde die völlige Übereinstimmung aller Eigenschaften der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Körper festgestellt.

Durch Einwirkung größerer Mengen Kaliumpermanganat auf alkalische Lösungen des Trioxybenzonaphtyridins wird also der ganze Naphtyridinkomplex verbrannt. Die Reaktion verläuft mithin in gleichem Sinne, wie dies bereits aus zahlreichen an verschiedenen heterocyklischen Verbindungen beobachteten Beispielen vorauszusehen war: Die stickstoffhaltigen Ringe fallen der oxydativen Aufspaltung unter Bildung von Derivaten der Anthranilsäure anheim. Außer den bereits angeführten Beispielen der Bildung der Oxalylanthranilsäure aus verschiedenen Chinolinderivaten erwähnen wir hier noch auf Grund älterer Literaturangaben die Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol[1]) und aus Chinaldin[2]), der Benzoylanthranilsäure aus 2-Phenylchinolin[3]) und der Äthyloxalylanthranilsäure aus dem Indoxylsäureester.[4])

IV. Abschnitt.

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure.

Die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure ergab bei anormalem Verlauf der Reaktion an Stelle der erwarteten 4-Oxy-3-aminochinolin-2-carbonsäure eine bromhaltige Verbindung, die 4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure (4-Oxy-3-bromchinaldinsäure).

Eine Lösung von 1,2 g Brom und 2,4 g Kaliumhydroxyd in 75 ccm Wasser wurde portionsweise unter energischem Rühren auf 1,8 g Amid gegossen. Die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, die klare, heiße Lösung mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene, aus gelben Nadeln bestehende Niederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen dieser Krystallisation gaben beim Ansäuern

[1]) O. R. Jackson, Ber. 14, 885 (1881).
[2]) O. Doebner u. W. v. Miller, Ber. 15, 3077 (1882).
[3]) Dieselben, Ber. 19, 1196 (1886).
[4]) Ad. Baeyer, Ber. 15, 778 (1882).

mit Salzsäure weitere Ausscheidungen sehr reiner Substanz. Die Ausbeute betrug 96% der Theorie.

0,1052 g verloren bei 200° 0,0077 g H_2O und 0,0158 g CO_2.
0,1478 g gaben 6,7 ccm N bei 16° und 725 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3NBr + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,29	7,32 %
CO_2	15,88	15,02 „
N	4,87	4,90 „ .

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure ist mäßig löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Die Säure krystallisiert aus heißem Wasser in gelblichweißen, glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches bei ca. 120° entweicht; höher erhitzt, verliert sie bei 200° Kohlensäure und schmilzt bereits als rohes Bromkynurin bei 265°. Der charakteristische Übergangspunkt von 200°, bei welchem dieser Körper Kohlensäure verliert, liegt gerade so hoch, als der analoge Übergangspunkt des 3-Amids der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure. Diese eigentümliche Beziehung könnte man folgendermaßen präzisieren: Die Haftfestigkeit des Carboxyls im Pyridinkerne wird durch die in der ortho-Stellung befindliche Carbamidgruppe oder das Bromatom in gleichem Maße beeinflußt.

4-Oxy-3-bromchinolin.

Zur Darstellung des 4-Oxy-3-bromchinolins wurde die oben beschriebene 4-Oxy-3-bromchinaldinsäure eine Stunde lang zur völligen Abspaltung der Kohlensäure auf 200° erhitzt und die zurückbleibende Masse des rohen Bromkynurins zur Analyse viermal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1987 g gaben 0,1619 g AgBr.

Berechnet für C_9H_6ONBr:		Gefunden:
Br	35,71	34,67 % .

Das 4-Oxy-3-bromchinolin krystallisiert in crêmefarbenen Blättchen von rektangulärem Habitus, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen. Es schmilzt bei 282° und ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser aber sehr schwer löslich. Seine wäßrige Lösung färbt sich

in der Hitze mit Eisenchlorid gelblichrot. In Alkalien ist es leicht löslich, schwer dagegen in Ammoniak. Mit Salzsäure bildet es ein Chlorhydrat, welches durch Wasser in seine Bestandteile zerfällt.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Kynurensäureamid dargestellt.

Lwów, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Fünfzehnte Mitteilung.)

Evernia furfuracea (L.) olivetorina Zopf.

Die in diesem Journal [2] 83, 47 (1911) angedeutete Untersuchung dieser Evernie lege ich im folgenden nieder. Die hierzu dienende Flechte (ca. 800 g) verdanke ich Herrn John, Stuttgart, der sie in Höhen von 1900—2000 m auf Arven am Cavloccio-See (Oberengadin) und bei Cresta (Graubünden) sammelte. Diese Flechte wurde ohne vorherige Zerkleinerung in bekannter Weise mit Äther extrahiert und die nunmehrige Ätherlösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, wobei sich das vorhandene Atranorin in der Hauptsache abschied. Die von dieser Abscheidung getrennte Lösung wurde sodann mit so viel Äther verdünnt, daß sie mit einer mäßig verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gut durchgeschüttelt werden konnte. Bei dieser Behandlung bildete sich zwischen der Äther- und Kaliumbicarbonatlösung eine dunkelbraune Schicht, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, während sich aus der Kaliumbicarbonatlösung eine reichliche Krystallisation abschied. Beide Krystallisationen wurden zusammen aus wenig heißem Wasser umgelöst, die

erhaltene Krystallisation nochmals in wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst und so blendendweiße Krystalle von olivetorsaurem Kalium, $C_{31}H_{35}O_7K$[1]), erhalten, aus welchem die Olivetorsäure, $C_{31}H_{36}O_7$, in bekannter Weise abgeschieden wurde. Die früheren Angaben über die Eigenschaften dieser Säure habe ich durch die folgenden zu ergänzen.

Verhalten der Olivetorsäure zu Essigsäureanhydrid.

Rave[2]) erhielt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Olivetorsäure schöne Krystalle vom Schmp. 148° in sehr geringer Menge, die wohl unveränderte Säure waren, obgleich Rave hervorhebt, daß diese Krystalle durch Chlorkalklösung nicht gefärbt wurden. Da bei der Wiederholung dieses Versuches jedesmal andere Produkte erhalten wurden, so gab Rave seine bezüglichen Versuche auf.

Wird die Säure mit dem gleichen Gewicht entwässertem, geschmolzenem Natriumacetat und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid vermischt, so erwärmt sich nach kurzer Zeit die Mischung und quillt etwas auf. Die Masse wurde noch 2 Stunden lang auf 80—90° erhitzt, dann Wasser hinzugegeben und das Ganze bei 40° auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. Sodann wurde der Rückstand mit Wasser, hierauf mit Äther behandelt. Die Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit kleinen Mengen Wasser verdunstet, wobei ein farbloser Firnis zurückblieb, der beim schwachen Erwärmen flüssig wurde und selbst nach monatelangem Stehen keinerlei Krystallbildung zeigte. Seine Lösung in wenig Aceton rötete blaues Lackmuspapier und aus seiner Azidität ergab sich ein Molekulargewicht desselben von etwa 700. Es wurde nun die Lösung in Aceton genau mit Ammoniak neutralisiert, die Lösung bei ca. 30° verdunstet, und da sich abermals eine schwache Säuerung eingestellt hatte, nach Beseitigung derselben mit Ammoniak mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit etwas Wasser gewaschen und bei gelinder Temperatur verdunstet. Der hierbei erhaltene firnisartige Rückstand löste

---

[1]) Das lufttrockene Kaliumsalz enthielt kein Krystallwasser und gab beim Verbrennen den für K berechneten Wert.

[2]) Rave, Dessen Dissertation S. 27 (1908).

sich, ohne blaues Lackmus zu röten, leicht in Aceton, Alkohol und Äther, seine alkoholische Lösung färbte sich mit wenig Eisenchlorid violett und mit wenig Chlorkalklösung gelbrot; jedoch verschwand die letztere Färbung auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung.

0,1950 g dieses Firnisses, bei 100° getr. (wobei kein Verlust statt fand), gaben 0,448 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{34}(C_2H_3O)_2O_7$:		Gefunden:
C	63,25	63,42 %
H	6,37	6,48 „

Da die Olivetorsäure $C_{30}H_{38}O_5.CO_2H$ ist, so fasse ich diese Verbindung mit bezug auf ihre neutrale Reaktion als $C_{30}H_{34}(C_2H_3O)O_5.CO_2.C_2H_3O$ auf. Wird die Substanz mit Wasser erhitzt, so nimmt letzteres alsbald saure Reaktion an, indem eine teilweise Hydrolyse der Substanz erfolgt. Wird dann die Masse mit Äther und dieser mit wäßriger Kaliumbicarbonatlösung behandelt, letztere dann mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert, so hinterläßt der Äther beim Verdunsten zunächst einen farblosen Firnis, welcher aber bald zu langen, farblosen Krystallnadeln erstarrt. Diese Krystalle schmelzen gegen 116°, lösen sich leicht in Äther, Alkohol oder Aceton, ziemlich leicht in heißem Ligroin. Die alkoholische Lösung dieser Substanz rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung dieselben Farbenreaktionen wie die Diacetylolivetorsäure. Diese Substanz ist nun Monoacetylolivetorsäure, $C_{31}H_{35}(C_2H_3O)O_7$.

0,2155 g, im Exsiccator getr., gaben 0,5085 g CO_2 u. 0,122 g H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{35}(C_2H_3O)O_7$:		Gefunden:
C	63,85	63,72 %
H	6,53	6,33 „

Die Bildung dieser Substanz aus der Diacetylolivetorsäure dürfte in folgender Art vor sich gehen:

$$C_{30}H_{34}(C_2H_3O)O_5.CO_2(C_2H_3O) + H_2O = C_{30}H_{34}(C_2H_3O)O_5.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Verhalten der Olivetorsäure zu überhitztem Wasser.

Nach Rave[1]) entsteht beim Erhitzen von Olivetorsäure mit Wasser auf 150° unter anderem Kohlendioxyd und Oli-

[1]) Rave, Dessen Dissertation S. 28 (1908).

vetrolsäure, welche nach $C_{24}H_{24}O_5$ zusammengesetzt wäre. Meine Vermutung, daß diese Substanz nach $C_{19}H_{20}O_6$ zusammengesetzt sei, und nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}O_7 + H_2O = C_{19}H_{20}O_6 + 2CO_2,$$

sich bilde, hat sich bestätigt. Je 0,6 g Olivetorsäure und 10 ccm Wasser wurden in Glasröhren eingeschlossen und diese $^3/_4$ Stunde lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich auf dem Boden der Röhren eine zähe schwarzbraune Masse, die allmählich hart wurde, während die darüberstehende Lösung farblos und milchig war; beim Öffnen der Röhren entwich Kohlendioxyd. Die wäßrige Lösung reagierte sehr schwach sauer und blieb selbst nach 48 Stunden noch schwach milchig. Diese Lösung wurde von der schwarzbraunen Masse abgegossen, letztere noch mit etwas Wasser abgespült und nun in Äther aufgenommen, in welchem sie sich leicht löste. Die Ätherlösung wurde nach der Behandlung mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung, die nur Spuren einer Säure aufnahm, auf deren Untersuchung wegen ihrer geringen Menge verzichtet werden mußte, verdunstet, wobei ein halbkrystallisierter Rückstand resultierte, aus welchem heißes Benzin den krystallisierten Anteil aufnahm und ihn beim Erkalten in prächtigen Blättchen abschied. Die nochmals aus heißem Benzin umkrystallisierte Substanz, von mir Olivetorinol genannt, zeigte die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_6$.

0,122 g, im Exsiccator getr., gaben 0,298 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	65,49	65,49 %
H	6,94	6,92 „ .

Die Bildung des Olivetorinols erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{20}O_7 + H_2O = C_{19}H_{24}O_6 + C_2H_4O_2.$$

Unter $C_2H_4O_2$ könnte Essigsäure verstanden werden; allein nach Essigsäure wurde jedoch vergeblich gesucht. Es bleibt also weiteren Untersuchungen vorbehalten zu ermitteln, in was dieser zweite Teil der Reaktion besteht.

Das Olivetorinol bildet prächtige, farblose, bei 104° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aceton und

Äther lösen und deren alkoholische Lösung, die vollkommen neutral reagiert, mit wenig Eisenchlorid intensiv blauviolette Färbung und mit Chlorkalklösung intensiv rote Färbung gibt, im letzteren Falle unter gleichzeitiger Abscheidung von gallertartiger Substanz. Wird das Olivetorinol mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so tritt zunächst keine Färbung desselben ein, nur wird die Lösung allmählich rötlich gefärbt; beim Erwärmen schmilzt es aber zu einer spangrünen Masse, die schließlich auf der Säure schwimmt, während letztere dabei nur rötlich gefärbt wird.

Ein zweites Zersetzungsprodukt der Olivetorsäure durch Wasser ist die Olivetrolsäure von Rave, welche in der wäßrigen Lösung gelöst bleibt, die bei diesem Prozeß erhalten wird. Zweckmäßig trennt man diese Lösung alsbald, nachdem die schwarzbraune Masse das Abgießen derselben gestattet. Diese Lösung wird dann in einer flachen Schale einige Tage lang einer Temperatur von 10—15° ausgesetzt, wobei sich farblose, starkglänzende Blätter abscheiden. Werden diese Krystalle in heißem Wasser gelöst, so trübt sich die klar filtrierte Lösung beim Erkalten milchig, und wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist und nicht zu rasch einer Temperatur von 10—15° ausgesetzt wird, so bilden sich lange, glasglänzende Blättchen der Olivetrolsäure, die bei 26,5° schmelzen und ein Hydrat dieser Säure, $C_{19}H_{28}O_4 + 2H_2O$, sind.

I. 0,1508 g, erst über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wobei Schmelzung der Substanz stattfand, dann noch bis zum konstanten Gewicht bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, verloren 0,0138 g H_2O.
0,187 g der entwässerten Substanz gaben 0,5575 g CO_2 und 0,115 g H_2O.

II. 0,271 g, erst im Exsiccator, dann bei 90° getrocknet, gaben 0,0264 g H_2O ab.

Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4 + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.	
$2H_2O$	10,39	9,15	9,74 %	
$C_{19}H_{28}O_4$:		Hesse:	Rave:	
C	71,20	71,16	71,55	71,78 %
H	8,80	8,66	8,61	8,59 „ .

Wird die entwässerte Substanz in wenig erwärmtem Benzol gelöst, so krystallisiert sie daraus beim Erkalten in weißen

Nadeln, welche unter dem Mikroskop die von Rave bezeichneten Formen erkennen ließen und bei 90° schmelzen. Die Schmelze wird beim Erkalten zunächst hyalinfest und dann undurchsichtig, indem sie sich in Nadeln umsetzt.

Die wasserfreie Olivetrolsäure löst sich, wie ihr Hydrat, leicht in Natronlauge oder wäßriger Sodalösung und überschüssige Salzsäure erzeugt darin milchige Trübung, die bald unter Bildung von Blättchen von Olivetrolsäurehydrat verschwindet. Ihre alkoholische Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral und gibt auch mit wenig Eisenchlorid keine Färbung, dagegen mit Chlorkalklösung rote Färbung.

Weitere Bestandteile der *Evernia furfuracea var. olivetorina.*

Wurde die Ätherlösung, welche bei der Extraktion der Flechte und schließlicher Konzentration auf ein geringes Volumen erhalten wurde, nach der Behandlung mit Kaliumbicarbonatlösung abgedunstet, so hinterblieb ein brauner, amorpher Rückstand, der auf Tonteller ausgestrichen bald krystallisierte. Durch wenig Benzol wurde daraus ein kleiner Rückhalt von Atranorin beseitigt und durch Betupfen mit Alkohol der zwischen Fließpapier ausgebreiteten Masse färbende Substanz.

Wird ferner das, wie oben angegeben, direkt erhaltene olivetorsaure Kalium aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, so wird aus der Mutterlauge durch Fällung mit Salzsäure und Ausäthern der Fällung eine Substanz erhalten, welche mit der vorigen atranorinfreien Substanz identisch ist.

In beiden Fällen ist diese Substanz ein Gemenge von zwei Säuren, von mir Olivorsäure und Apoolivorsäure genannt, welche durch kochendes Benzin voneinander getrennt werden konnten. Dabei blieb erstere Säure ungelöst. Diese wurde in Äther gelöst und nach Behandlung mit Tierkohle die Ätherlösung wieder verdunstet, wobei ein bräunlicher Firnis zurückblieb, der allmählich krystallinisch erstarrte. Die sodann zerriebene Substanz bildete ein gelbliches, bei 115—116° schmelzendes Pulver, welches sich in Äther oder Alkohol leicht löste. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid eine blauviolette, mit Chlorkalklösung rote Färbung. Letztere Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von

weiteren Mengen Chlorkalklösung. Mit Kaliumhydroxyd bildet diese Säure ein amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

I. 0,1994 g, bei 100° getr., gaben 0,4668 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1365 g, bei 100° getr., gaben 0,319 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{32}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	63,95	63,79	63,81 %
H	6,53	6,48	6,42 „ .

Die Olivorsäure hat hiernach dieselbe Bruttoformel wie die Monoacetylolivetorsäure, vielleicht daß sie sich bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Essigsäure und Olivetorsäure spaltet, ein Versuch, den ich leider wegen Mangel an Material nicht ausführen konnte.

Was nun die Apoolivorsäure betrifft, so ist dieselbe in noch kleinerer Menge in der betreffenden Flechte enthalten als die Olivorsäure und läßt sich letzterer durch kochendes Benzin entziehen. Beim Verdunsten des Benzins krystallisiert dann diese Säure aus, welche durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig in prächtigen Blättchen anschießt, die bei 108—109° schmelzen.

I. 0,1165 g, bei 80° getr. (wobei kein Verlust stattfand), gaben 0,2845 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
II. 0,1665 g, bei 100° getr., gaben 0,4095 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{30}O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	66,68	66,81	67,07 %
H	6,82	6,48	6,95 „ .

Danach unterscheidet sich die Apoolivorsäure von der Olivorsäure durch 2 Atome H und 1 Atom O, die erstere weniger enthält als die andere Säure.

Die Apoolivorsäure löst sich leicht in Alkohol und Äther; erstere Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung, mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung, welch' letztere auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wieder verschwindet. Mit Baryumsuperoxyd und etwas Wasser färbt sich diese Säure zunächst nicht, nach kurzer Zeit aber gelblich, dann grünlich und schließlich braun, ohne sich zu lösen.

Die Bestandteile der *Evernia furfuracea var. olivetorina* von bezeichneten Orten sind daher Atranorin (ca. 0,25 %), Oli-

vetorsäure (ca. 2 %) und sehr kleine Mengen von Olivorsäure und Apoolivorsäure.[1])

Parmelia saxatilis (L.) var. retiruga Th. Fr.

Diese Flechte wurde von mir früher[2]) untersucht und darin Atranorin, Saxatsäure und eine als Protocetrarsäure angesprochene Säure gefunden. Die Vergleichung der letzteren Säure mit der aus *Cetraria islandica* erhaltenen wirklichen Protocetrarsäure ergab indes deren Verschiedenheit und ich nannte dieselbe nun Parmatsäure.[3]) 3 Jahre später belegte Zopf[4]) diese Säure mit dem Namen Saxatilsäure, der aber ganz überflüssig sein dürfte und daher als jüngerer gestrichen werden kann. Die zu meiner früheren Untersuchung dienende Flechte wurde auf Mauern bei Wildbad gesammelt. Die gleiche Flechte wächst aber auch bei Wildbad auf Fichten und Tannen, und habe ich dieselbe auf letzteren Substraten in einer Gesamtmenge von 185 g zum Zweck der vergleichenden Untersuchung gesammelt.

Die Extraktion der unzerkleinerten Flechte mit Äther am Rückfluß ergab eine geringe Krystallisation als Abscheidung, welche aus Atranorin und etwas Parmatsäure bestand, die durch heißes Benzol getrennt wurden. Die Ätherlösung wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, welche sich dabei sehr dunkel, rötlich schwarz färbte, während kleine Mengen von Atranorin, Pflanzenwachs und grüne Schmieren gelöst blieben. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die Abscheidung mit Äther ausgeschüttelt, der bei seiner Destillation einen grünlichen flüssigen Rückstand hinterließ, welcher aber bald krystallinisch erstarrte. Diese Masse wurde mit wenig Äther 6 Stunden lang in Berührung gelassen, dann die Lösung, welche die Saxatsäure enthielt, abgesaugt, während der in Äther un-

[1]) Dies. Journ. [2] 92, 429 Anmerkung, habe ich angeführt, daß der Thallus von *Evernia furfuracea var. olivetorina* hin und wieder zum Teil frei von „Flechtensäure" (Olivetorsäure) sei. Dies hat sich auf die gleiche Flechte aus dem Berner Oberland zu beziehen, während die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte diese Eigenschaft nicht besaß.

[2]) Dies. Journ. [2] 68, 41 (1903). [3]) Dies. Journ. [2] 70, 481 (1904).

[4]) Zopf, Flechtenstoffe S. 208 (1907).

gelöste Anteil im wesentlichen aus Usnetinsäure bestand, gemengt mit sehr kleinen Mengen Parmatsäure, welch' letztere bei der Behandlung mit etwas größeren Mengen Äther bei gewöhnlicher Temperatur ungelöst blieben. Die alsdann aus der Ätherlösung beim Verdunsten derselben erhaltene Usnetinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt und so 0,27 g = 0,2 % reine Usnetinsäure erhalten.

Die die Saxatsäure enthaltende Ätherlösung wurde ebenfalls verdunstet und dem Rückstand die Saxatsäure durch kochendes Ligroin entzogen, welche beim Erkalten der Lösung auskrystallisierte und in der früher angegebenen Weise rein erhalten wurde.

Die mit Äther extrahierte Flechte wurde hierauf am Rückfluß mit Aceton extrahiert, wobei sofort ein erheblicher Teil der vorhandenen Parmatsäure als krystallinische Abscheidung erhalten wurde, während die noch gelöste geringe Menge Parmatsäure durch Konzentration der Lösung durch Destillation zur Abscheidung kam und nur noch grüne Schmieren gelöst blieben. Im ganzen wurden aus dem obigen Quantum Flechte 8,7 g = 6,4 % Parmatsäure erhalten.

Parmelia saxatilis (L.) *var. omphalodes Fr.*
Parmelia omphalodes (L.).

Von dieser Flechte verdanke ich ein großes, aus den Karpathen stammendes Exemplar Hrn. Dr. A. Zahlbruckner-Wien. Die Untersuchung dieser Flechte wurde in derselben Weise wie die der vorangeführten Flechte vorgenommen und ergab außer Atranorin Usnetinsäure und Parmatsäure, letztere in ziemlicher Menge. Andere krystallisierbare Stoffe konnten darin nicht nachgewiesen werden.

Eine größere Menge (102 g) fraglicher Flechte verdanke ich ferner Hrn. Dr. Lettau-Lörrach, welcher dieselbe am Hochkelch, Belchen (Oberelsaß) aufnahm. Die Untersuchung wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie die der vorigen Flechte. Die Ätherlösung, welche bei dieser Extraktion resultierte, gab, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, an diese Usnetinsäure, sowie die vorhandenen kleinen Mengen gelöster Parmatsäure ab. Saxatsäure konnte in dieser Lösung nicht gefunden werden. Die mit Äther extrahierte Flechte wurde sodann mit Aceton

extrahiert, wobei die Parmatsäure in der Hauptmenge gewonnen wurde und zwar im ganzen 4,859 g = 4,75 %.

Die Ätherlösung, aus welcher sich bei der Extraktion schon etwas Atranorin und eine kleine Menge Parmatsäure abgeschieden hatte, wurde nach wiederholter Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung verdunstet, wobei in dem Rückstand neben prismatischen Krystallen, die unschwer als solche vom Atranorin erkannt wurden, noch eine andere Krystallisation beobachtet wurde, welche sich verhältnismäßig leicht in Alkohol löste und daher durch diesen von dem Atranorin in der Hauptsache getrennt werden konnte. Durch wiederholte Krystallisation dieser Partie aus verdünntem Alkohol gelang es schließlich, die dieser Partie zugrunde liegende Substanz rein zu erhalten. Die aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz scheidet sich in kugeligen Aggregaten, bestehend aus zarten weißen Nadeln, ab, oder aber in aus solchen Nadeln zusammengesetzten Polstern, wenn eine solche Lösung verdunstet wird. Die Substanz schmilzt bei 197° ohne zu schäumen und löst sich leicht in Alkohol und Äther, wenn aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, schwieriger wenn sie in Form von Polstern zur Lösung kommt. Die alkoholische Lösung reagiert sehr schwach sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung, mit Chlorkalklösung keine Färbung. In Kaliumbicarbonatlösung löst sich diese Substanz nicht; wird die ätherische Lösung dieser Substanz mit Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, so bleibt sie, abgesehen von Spuren, die in jene Lösung übergehen, im Äther gelöst. In Sodalösung löst sich diese Substanz allmählich, leicht und mit gelblicher Farbe in verdünnter Kalilauge. Wird letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt und dann ausgeäthert, so bleibt nun beim Verdunsten des Äthers Usnetinsäure zurück. Da sonst keine andere Substanz sich bildet, so wird diese Bildung der Usnetinsäure nur so zu erklären sein, daß fragliche Substanz durch Aufnahme von Wasser in Usnetinsäure überging und daß sie das Lacton dieser Säure sei. Leider war es mir nicht möglich, dies wegen Mangel an Material durch die Analyse zu erhärten; allein die von Knop mitgeteilten Analysen seiner Lobarsäure stimmen befriedigend dazu, welche also nach $C_{34}H_{34}O_7$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet nach $C_{24}H_{24}O_7$:	Knop: I.	Knop: II.
C	67,89	68,13	68,05 %
H	5,71	5,37	5,36[1]) „ .

Wir haben es also in dieser Substanz mit der von mir längst gesuchten Lobarsäure von Knop zu tun, die sich außer in der prozentischen Zusammensetzung, insbesondere von der Usnetinsäure dadurch unterscheidet, daß sie aus der ätherischen Lösung (abgesehen von Spuren) nicht in Kaliumbicarbonatlösung übergeht und bei 197° schmilzt ohne zu schäumen. Daß bei der Behandlung der ätherischen Lösung der Lobarsäure mit Kaliumbicarbonatlösung Spuren dieser Substanz in letztere Lösung übergehen, deutet auf beginnende Hydrolyse derselben hin und ebenso, daß die alkoholische Lösung derselben blaues Lackmuspapier rötet, wenn auch sehr schwach.

Zopf[2]) untersuchte die fragliche Parmelie, welche aus dem Harz stammte, unter genauer Einhaltung der Knopschen Darstellungsweise; allein es gelang ihm nicht, die Lobarsäure zu gewinnen, sondern die aus derselben hervorgegangene Usnetinsäure, wie die Analyse beweist. Ob nun die Usnetinsäure anfänglich vorhanden war oder erst bei der Untersuchung der Flechte entstand, läßt sich aus der bezüglichen Mitteilung nicht erkennen.

Der Zusammenhang zwischen der Lobarsäure, Usnetinsäure und dem Usnetol ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

$$\underbrace{C_{23}H_{24}O_6.CO}_{\text{Lobarsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{23}H_{25}O_6.CO.OH}_{\text{Usnetinsäure}}$$

$$\underset{\text{Usnetinsäure}}{C_{23}H_{25}O_6.CO.OH} = \underset{\text{Usnetol}}{C_{22}H_{26}O_6} + CO_2$$

Die Lobarsäure ist demnach nichts anderes als das Lacton der Usnetinsäure. Daß Lactone in den Flechten vorkommen, ist bekannt, ich erinnere an das Pulvinsäureanhydrid, Atranorin und an das Lecasterid. Letzteres geht sehr leicht in Lecastersäure über; das Gleiche ist bei der Lobarsäure der Fall. Da-

[1]) Berechnet nach dem jetzigen Atomgewicht.

[2]) Ann. Chem. 317, 133—136 (1911); Zopf, Flechtenstoffe, S. 275 (1907).

mit betrachte ich die Lobarsäurefrage[1]) für erledigt und möchte Zopf[2]) gegenüber nur anführen, daß die Usnetinsäure vor mir (1877) von niemand beschrieben wurde, daß sie aber von Zopf nach 18 Jahren neu entdeckt und unter dem Namen Stereocaulsäure beschrieben und nach weiteren 6 Jahren mit der Lobarsäure verwechselt wurde.

Pertusaria communis DC. varioloea Wallr.

Unter diesen Namen werden gegenwärtig verschiedene unentwickelte Flechten verstanden, welche früher durch die Namen *Variolaria globulifera, orbiculata, amara* etc. unterschieden wurden, sich aber kaum habituell unterscheiden als vielmehr durch ihre Bestandteile, die sie enthalten. Ob nun diese letztere Verschiedenheit durch die Art der Flechte bedingt ist oder durch das Substrat, auf welchem sie wachsen, oder durch klimatische Verhältnisse, das läßt sich heute noch nicht sagen.

So fand ich vor mehreren Jahren in der auf Linden und Eichen gewachsenen, bitterschmeckenden Flechte neben indifferenten Stoffen einen damals als Cetrarsäure angesprochenen Bitterstoff, während Zopf[3]) in der auf Eichen gesammelten bitter schmeckenden Pertusarie gegen 3 % Pikrolichenin und etwas Salazinsäure fand. Zopf suchte diese Differenz damit zu erklären, daß er die eigentliche *Variolaria amara* untersucht hätte, ich dagegen eine ganz andere Pertusarie.

Tatsächlich schmeckte aber die von mir untersuchte Flechte intensiv bitter und ließ bei der Vergleichung mit einer von Arnold bei München gesammelten *Variolaria amara* nicht den geringsten Unterschied erkennen.

Nun aber stammt die von Alms[4]) untersuchte bitterschmeckende *Variolaria* gar nicht von Eichen, sondern von Buchen.

Ich habe, um zu wissen, wie sich diese Sache verhält, deshalb diese bitterschmeckende Flechte gelegentlich auf Buchen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 110 (1901).

[2]) Ann. Chem. 317, 133—136 (1901); Zopf, Flechtenstoffe S. 275 (1907).

[3]) Ann. Chem. 313, 385 (1900).

[4]) Ann. Chem. 1, 61 (1832).

in den Enzanlagen von Wildbad gesammelt, wovon ich gegen 400 g zusammenbrachte.

Die Flechte wurde in der früher bezeichneten Weise mit Äther extrahiert und dabei sofort eine ansehnliche Krystallisation erhalten, welche aus Salazinsäure bestand. Von dieser Säure wurde noch etwas erhalten, als die Ätherlösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, diese mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert wurde. In der mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschenen Ätherlösung blieb noch eine Substanz gelöst, welche sich beim langsamen Verdunsten in derben wasserklaren octaedrischen Krystallen abschied, intensiv bitter schmeckte und zweifellos das von Alms beobachtete Pikrolichenin war. Von einer näheren Untersuchung dieser Substanz mußte leider wegen der geringen Menge, welche erhalten wurde, abgesehen werden, obgleich nun solche in Anbetracht der Ausführungen von Zopf sehr angezeigt ist.

Die direkt und die mittels Kaliumbicarbonat etc. erhaltene Säure wurde durch wiederholte Krystallisation aus heißem Eisessig gereinigt und als ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das nach vorherigem Sintern im Rothschen Apparat bei 265°, im Paraffinbad bei 268—270° schmolz, und wie oben schon angeführt, Salazinsäure war.

0,1569 g (bei 100° getr.) gaben 0,3285 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{16}$:	Gefunden:
C	56,24	56,55 %
H	3,77	3,76 „ .

Gleichzeitig mit der vorigen Flechte sammelte ich in den genannten Enzanlagen die auf Linden wachsende *Pertusaria*, welche in derselben Weise wie oben angegeben untersucht wurde und einen reichlichen Gehalt an Salazinsäure ergab. Die Ätherlösung ergab nach der Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung bei der Destillation einen krystallinischen Rückstand in erheblicher Menge, dessen krystallinischer Anteil sich in der Hauptsache in heißem Alkohol, Aceton oder Benzol löste und aus Pflanzenwachs bestand. Ungelöst blieb ein farbloser Körper, der sich sehr schwer in heißem Alkohol löste

und daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisierte, sich nicht in Natronlauge löste, weder in der Kälte, noch in der Wärme, auch sich nicht mit Natronlauge färbte, etwas über 200° zu sintern begann und sich färbte, bei 250° ganz schwarz, aber noch nicht geschmolzen war. Auf die weitere Untersuchung dieser Substanz mußte wegen ihrer geringen Menge verzichtet werden.

2 Jahre später habe ich diese Flechte nochmals auf Linden in den Enzanlagen Wildbads gesammelt und bei der Untersuchung wurde dasselbe Resultat erzielt, wie das vorstehende.

Wahrscheinlich wurde früher[1]) bei der Flechte, welche ich auf Linden im Gerlinger Walde sammelte, das gleiche Resultat gewonnen, d. h. ein Gehalt derselben an Salazinsäure und einem indifferenten Körper, sowie Abwesenheit von Pikrolichenin in derselben. Die Menge jener auf Linden gewachsenen Flechte betrug etwa 50 g, während die der auf Eichen damals gesammelten Flechte, mit welcher sie zusammen untersucht wurde, über 500 g war. Leider war es mir jetzt nicht möglich, die fragliche Flechte im Gerlinger Walde nochmals zu sammeln. Dagegen habe ich die *Pertusaria* im Feuerbacher Walde abermals in der früheren Menge gesammelt und die Untersuchung, auf welche ich später eingehend zurückzukommen gedenke, ergab die völlige Abwesenheit von Salazinsäure und Pikrolichenin in dieser Flechte. Die in Alkohol schwer lösliche und früher als Cetrarsäure angesprochene Säure wurde wieder erhalten und ergab die nähere Untersuchung derselben deren Verschiedenheit von der Cetrarsäure. Ich nenne diese eminent bitter schmeckende Säure Pertrarsäure und werde darauf in der späteren Mitteilung über die Eichenpertusarie zurückkommen. Wahrscheinlich war die früher als Cetrarsäure angesprochene Säure salazinsäurehaltige Pertrarsäure, deren Salazinsäuregehalt aus der von Linden stammenden Pertusarie herrührte.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die bitterschmeckende *Pertusaria* von Buchen neben wenig Pikrolichenin als Säure nur Salazinsäure enthält, während die von Linden stammende

---

[1]) Diss. Journ. [2] 58, 501 (1898).

Pertusaria kein Pikrolichenin enthält, dagegen Salazinsäure neben Spuren eines noch nicht näher gekannten indifferenten krystallisierbaren Körpers.

Ich nehme hier Veranlassung, noch einiges über Salazinsäure anzufügen. Nach Zopf schmeckt diese Säure stark bitter, während ich dieselbe früher als geschmacklos bezeichnete. Ich habe nun diese Säure aus der vorbezeichneten *Pertusaria* zunächst durchaus geschmacklos gefunden, nur dann und wann stellte sich beim längeren Kauen ein schwach bitterer Geschmack ein. Verschiedene Personen, denen ich diese Säure zu kosten gab, fanden dieselbe geschmacklos. Wenn aber diese Säure durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton zu reinigen gesucht wird, wie Zopf getan hat, so schmeckt dieselbe wohl bitter, da sie auf solche Weise kaum rein erhalten werden kann.

Über die Qualität der Salazinsäure, welche Zopf vor sich hatte, gibt dessen Angabe über deren Acetylierung Auskunft. Wird nach Zopf[1]) Salazinsäure mit Essigsäureanhydrid (z. B. 0,2 g mit 7 ccm) 25 Minuten lang gekocht, so erhält man 50% Monoacetylsalazinsäure ($C_{19}H_{15}(C_2H_3\dot{O})O_{10}$ nach Zopf, von ihm früher Salazinarsäure genannt) und ein rotes Öl Diese Säure schmilzt nach Zopf bei 206—207°, schmeckt deutlich bitter und färbt sich ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid weinrot.

Es wurde nun 1 Teil Salazinsäure mit 15 Teilen Essigsäureanhydrid teils 3 Stunden lang auf 90° erhitzt, teils eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. In beiden Fällen wurde die gelblich gefärbte Lösung auf Glasschalen bei 50° verdunstet und der Rückstand noch bei 100° ausgetrocknet. Im ersteren Falle wurde ein durchaus krystallisierter, an den Rändern gelblich gefärbter, im übrigen farbloser Rückstand in einer Menge von 127,5% erhalten, im anderen Falle ein Rückstand in fast derselben Menge, welcher an den Rändern firnisartig, gelblich, im übrigen weiß, krystallinisch war. Bei Behandlung dieser Rückstände mit kaltem Alkohol wurde ein weißes Pulver erhalten, das einmal aus heißem Alkohol umgelöst ein bei 211° schmelzendes weißes Krystallmehl bildete,

[1]) Ann. Chem. 352, 16 (1907).

welches vollkommen geschmacklos war und dessen alkoholische sauer reagierende Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gab. Aus der Analyse folgt für diese Substanz die Formel $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$.

0,289 g, bei 100° getr., gaben 0,4950 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$:		Gefunden:
C	56,41	56,48 %
H	3,99	3,96 „

Diese Formel läßt bei der Acetylierung der Säure eine Ausbeute von 126,2 % (gef. 127,5 %) zu. Zopf hatte die gleiche Verbindung vor sich, aber offenbar noch nicht rein; derselbe gibt dafür die Formel $C_{19}H_{18}(C_2H_3O)O_{10}$; sein Analytiker fand nach der Gefriermethode für M 444 und 466, ber. 444. Diese Angabe ergänzt Zopf[1]) noch mit der Bemerkung, daß nach diesem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung meine Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$ für die Salazinsäure nicht richtig sei. Ich habe deshalb die Molekulargewichtsbestimmung der Acetylsalazinsäure ebenfalls bestimmt, und zwar nach der Siedepunktsbestimmung, die mir bis jetzt immer zuverlässige Resultate ergab.

Bei Anwendung von 10,92 g Aceton und 0,17 g Substanz ergab sich $\Delta = 0{,}032°$, woraus M = 812, während die Formel $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$ M = 818,25 verlangt.

Die krystallisierte Acetylsalazinsäure vom Schmp. 211° ist also zweifellos Tetraacetylsalazinsäure.

Wurde die Lösung längere Zeit gekocht, so stieg plötzlich Δ auf 0,064° und sank somit M auf 406.

Die krystallisierte Acetylsalazinsäure ist somit dimer, sie spaltet sich in ihren Lösungen in die monomere Form $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$, aus welchen bei der Krystallisation wieder die dimere Form anschießt. Man wird die monomere Form die α-, die andere die β-Form nennen können, in welch beiden Formen anscheinend auch die Salazinsäure für sich auftreten kann.

Wird die Salazinsäure mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, so erhält

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 195.

man anscheinend nur die α-Form, und zwar die Monoacetylverbindung. Das unmittelbar durch Wasser gefällte harzige und bei 100° getrocknete Produkt betrug gegen die angewandte Menge Salazinsäure 112—118%.

Bei der Siedepunktsbestimmung ergab sich unter Anwendung von 12,62 g Aceton und 0,304 g Substanz $\Delta = 0{,}10°$, somit $M = 422$, mit 0,468 g Substanz $\Delta = 0{,}10°$, daher $M = 406$. Würde Monoacetylsalazinsäure, $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_8$, vorliegen, so ergibt sich dafür $M = 362{,}12$. Vermutlich entstand bei dieser Reaktion neben jener Verbindung auch etwas $C_{18}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$.

In Eisessig löst sich dieses Produkt sehr leicht, ein Zusatz von heißem Wasser verursacht milchige Trübung und nach kurzer Zeit scheiden sich zarte weiße Nadeln ab, die lufttrocken gegen 120° unter Abgabe von Wasser schmelzen, entwässert dagegen bei etwa 150°.

I. 0,208 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0095 g H_2O. 0,216 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4445 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

II. 0,2265 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0105 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_8 + H_2O$:		I.	II.
H_2O	4,72	4,56	4,63 %
$C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_8$:			
C	56,19	56,17 %	
H	3,89	4,18 „	

Die α-Monoacetylsalazinsäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig und schmeckt gleich der α-Diacetylsalazinsäure deutlich bitter. Die alkoholische Lösung der α-Monoacetylsalazinsäure reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge löst sich die Säure mit rotbrauner Farbe und beim Erkalten scheiden sich ziegelrote Nadeln von rubidinsaurem Natrium ab. Die Reaktion verläuft dabei in dem Sinne:

$$C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_8 + H_2O = C_2H_4O_2 + CO_2 + C_{14}H_{11}O_6 .$$

Ich habe der Rubidinsäure[1]) früher die Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ beigelegt, welche die dimere Form der Säure bedeutet; ob

[1]) Bezüglich der Bezeichnung Rubidinsäure bemerkt Zopf, Flechtenstoffe S. 196 Anmerkung: „Hesse hat die fragliche Säure Rubidinsäure genannt, weil er die (Zopfs) Mitteilung, Ann. Chem. 317, 111 (1901),

nun diese Säure $C_{14}H_{12}O_6$ oder $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{24}O_{12}$ ist, kann nur durch die weitere Untersuchung derselben entschieden werden.

Cetraria nivalis (L.) Ach.

Die zur folgenden Untersuchung dienende Flechte stammt aus Oesterdalen (Norwegen) und verdanke ich dieselbe Herrn Dr. Hansteen, Aås (Norwegen). Diese Flechte wurde teils gröblich zerkleinert, teils unzerkleinert mit Äther extrahiert und der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei sich der größere Teil der Usninsäure, welche diese Flechte enthält, abschied. Beim Verdunsten der hiervon getrennten Lösung hinterblieb ein dunkelbrauner, amorpher Rückstand, in welchem einige gelbliche Krystalle eingelagert waren, die bei der Behandlung der Masse mit kaltem Alkohol ungelöst blieben und aus Usninsäure bestanden. Nach Widman[1]) enthält diese Flechte l-Usninsäure, was ich schon für die vom Cavalljoch[2]) bestätigte. Die jetzige Flechte enthielt 1,8% l-Usninsäure, Widman fand in der von zwei Orten Schwedens 2,75%.

Die von der restlichen l-Usninsäure getrennte alkoholische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in der geringsten Menge kalten Acetons aufgenommen, mit n/2-Kalilauge neutralisiert und nun mit Wasser verdünnt, wodurch eine trübe

---

die 1½ Monat früher erschien, nicht kannte." Diese Behauptung ist unzutreffend, denn an fraglicher Stelle heißt es: „Wird die Substanz mit starker Kalilauge oder Natronlauge zusammengebracht, so zersetzt sie sich und es entsteht eine neue Säure, die Salazinsäure, deren Salze durch ziegelrote oder blutrote Farbe ausgezeichnet sind." Da nun die Salazinsäure nach Zopf das eine Mal farblose Salze bildet, aber in neuer Form ziegelrote Salze, so nannte ich diese Säure zum Unterschied von der Salazinsäure Rubidinsäure. Erst dadurch ist Zopf darauf gekommen, daß für die neue Säure seine Bezeichnung Salazinsäure fehlerhaft war. Es mag nun sein, daß Zopf diese Säure Salazininsäure bezeichnen wollte, und daß ein Druckfehler vorlag, den Zopf bei der Korrektur übersah, allein eine Berichtigung ist niemals erfolgt, und so geht die Bezeichnung Rubidinsäure der nachträglich von Zopf gebrauchten Salazininsäure im Alter um einige Jahre vor. Ich lege übrigens keinen Wert darauf, ob man diese Säure Rubidinsäure, Salazininsäure oder sonst wie bezeichnen will; allein nach dem üblichen Brauch würde man der Bezeichnung Rubidinsäure das Vorrecht zu lassen haben.

[1]) Ann. Chem. 310, 232 (1900).

[2]) Diss. Journ. [2] 76, 30 (1907).

Lösung erhalten wurde, die sich aber leicht klar filtrieren ließ. Die völlig klare Lösung wurde sodann mit Chlorbaryum ausgefällt, der damit erzeugte braune, flockige Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und nun ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein amorpher Rückstand, leicht löslich in Alkohol, Aceton oder Äther. Die alkoholische Lösung reagierte stark sauer und gab mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige schwarze Färbung.

0,2485 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,581 g CO_2 und 0,129 g H_2O = 59,53% C und 5,93% H. Dieses Resultat entspricht etwa der Formel $C_{20}H_{24}O_8 + {}^1/_2 H_2O$.

Wurde diese Säure in konzentrierter acetonischer Lösung mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von etwas Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so entstand in nicht unbeträchtlicher Menge ein *braunflockiger Niederschlag*, der wahrscheinlich zum Teil von einem Rückhalt der folgenden Säure herrührte. Die nach Entfernung dieses Niederschlages aus der Lösung wiedergewonnene Säure war durch diese Fällung so vermindert, daß von einer weiteren Untersuchung derselben abgesehen werden mußte.

Was dann die ursprünglich durch Baryt fällbare Säure betrifft, so wurde dieselbe aus der betreffenden Fällung durch Salzsäure abgeschieden und in Äther übergeführt, der sie beim Verdunsten als einen braunen, amorphen Rückstand hinterließ. Dieser Rückstand wurde in acetonischer Lösung mit n/2-Kalilauge neutralisiert, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich einige braune Flocken abschieden, die klare filtrierte Lösung nochmals mit Chlorbaryum niedergeschlagen und aus dem Niederschlag die Säure wie oben angegeben wieder gewonnen. Die nunmehrige Säure gab nach der Neutralisation mit n/2-Kalilauge eine vollkommen klare Lösung, die sich auch nicht durch Verdünnung mit Wasser trübte.

Die so gereinigte Säure, welche ich Nivalsäure nenne, blieb beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als bräunlicher Firnis zurück, der vollkommen ausgetrocknet sich zu einem schwach bräunlichen Pulver zerreiben ließ.

I. 0,234 g, bei 100° getr., gaben 0,571 g CO_2 und 0,146 g H_2O.
II. 0,2375 g, bei 100° getr., gaben 0,579 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	66,25	66,55	66,46 %
H	7,23	6,93	7,25 „

Die Nivalsäure löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform; ihre alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung. Die Säure zeigt nicht die geringste Neigung zu krystallisieren, sie löst sich leicht in Sodalösung, Ammoniak oder Natronlauge. Wird die mit Ammoniak neutralisierte Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht ein bräunlichgrauer, flockiger, durchaus amorpher Niederschlag, der sich wenig in kaltem Wasser löst und nach dem Trocknen an der Luft eine dunkelgefärbte Masse darstellt.

0,1300 g, bei 120° getr., gaben 0,0345 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{20}H_{17}O_6)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	15,98	15,59 %.

Bei der Untersuchung der vom Cavalljoch stammenden *Cetraria nivalis* wurde ein blaues Pigment[1]) in sehr geringer Menge beobachtet, das in der Flechte von Oesterdalen fehlte, obgleich von dieser Flechte eine größere Menge in Untersuchung genommen und darauf ganz besonders gefahndet wurde.

Wird die mit Äther extrahierte Flechte mit der zwanzigfachen Menge Wasser $^1/_4$ Stude lang gekocht und die Lösung heiß filtriert, so trübt sich diese beim Erkalten und wenn dieselbe bei 60° auf ein geringes Volumen abgedunstet wird, so gesteht dieselbe schließlich zu einer Gallerte. Bei zweimaligem Auskochen wurden so aus 20 g Flechte 2,198 g = 11 % in heißem Wasser leicht lösliche Kohlenhydrate erhalten, bestehend aus ca. $^1/_4$ Lichenin und ca. $^3/_4$ einem neuen Kohlenhydrat, das ich l-Lichenidin nenne.

Lichenin.

Ein Kilo der Flechte wurde mit 20 Kilo Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, die Lösung vom Ungelösten durch Fil-

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 454 (1904).

trieren und Abpressen getrennt, bei ca. 60° eingedunstet, bis sich eine dicke Haut auf der Oberfläche der Lösung bildete, und dann gefrieren gelassen. Sodann wurde das Eis und Abgeschiedene von der Lösung durch Absaugen getrennt, auch mit etwas eiskaltem Wasser nachgewaschen, nun das Eis aufgetaut und das abgeschiedene Rohlichenin abfiltriert. Letzteres wurde sodann in heißem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung, noch ehe sie gelatinierte, mit Alkohol ausgefällt und diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Dann wurde die noch feuchte Fällung mit absolutem Alkohol verrieben, abgesaugt, von neuem mit Alkohol verrieben und dazu das gleiche Volumen Äther gebracht, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen; dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schließlich bei 50° über Phosphorpentoxyd. Die so getrocknete Substanz, welche ein weißes Pulver darstellte, gab bei 100° noch einen Verlust von 1,2%.

0,2112 g, bei 100° getr., gaben 0,3481 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}O_5$:		Gefunden:
C	44,48	44,80%
H	6,22	6,38 „

Das aus dieser Cetrarie erhaltene Lichenin bräunte sich im Rothschen Apparat gegen 260° und schmolz bei etwa 275° unter Zersetzung. Bei $c = 1$, $t = 15°$, in Wasser unter Anwendung von 1 Mol. KOH oder $Na_2B_4O_7$ gelöst, zeigte es bei $t = 200°$ und Natriumlicht keine Ablenkung. Seine wäßrige Lösung gab ferner mit Jod keine Färbung. Bei der Hydrolyse durch 5 prozent. Schwefelsäure bildete sich nur d-Glucose.

l-Lichenidin.

Die aus der ausgefrorenen wäßrigen Lösung durch Alkohol erhaltene Fällung wurde in heißem Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten durch Alkohol wieder ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol suspendiert und nach einigen Stunden wieder abfiltriert, dann an der Luft getrocknet.

Diese Substanz wurde so in weißen Brocken erhalten, die sich leicht zu einem weißen Pulver zerdrücken ließen. Bei 100° verlor dieses Pulver gegen 3% hygroskopische Feuchtig-

keit und zeigte dann, bis auf 150° erhitzt, keinen weiteren Verlust.

I. 0,2585 g, bei 100° getr., gaben 0,389 g CO_2 und 0,1470 g H_2O.
II. 0,1913 g, bei 100° getr., gaben 0,288 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_{11}$:	Gefunden: I.	II.
C	42,08	41,85	41,76 %
H	6,47	6,48	6,28 „

Das l-Lichenidin löst sich leicht in heißem Wasser nach vorheriger schwacher Quellung und diese Lösung gelatiniert beim Erkalten nur bei starker Konzentration, wenn auch nur schwach. Mit Jod gibt es keine Färbung. Seine wäßrige Lösung zeigt bei $c = 2$, 1 Mol. $Na_2B_4O_7$, $l = 220$, $t = 15°$ $\alpha_D = -0{,}74°$, somit $[\alpha]^{15}/_D = -16{,}8°$. Wird 1 Teil l-Lichenidin mit 60 Teilen 5prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt, so befindet sich dann als Hydrolysat nur d-Glucose in Lösung, die in krystallisierter Form abgeschieden wurde und bei $c = 2$, $t = 15°$, $l = 220$, nachdem die Ablenkung konstant geworden war, $\alpha_D = +1{,}99°$, also $[\alpha]^{15}/_D = +47{,}5°$ zeigte. Die Hydrolyse des l-Lichenidins erfolgte daher in dem Sinne:

$$\underset{\text{l-Lichenidin}}{C_{18}H_{32}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{d-Glucose}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Ostraria islandica (*L.*)

Nach Zopf[1]) ist die Proto-α-lichesterinsäure identisch mit Protolichesterinsäure, trotz der Differenz von ca. 3,5 % im Kohlenstoffgehalt der beiden Säuren, indem er sich mit der Erklärung glaubte abfinden zu können, „auf was diese Differenz beruhe, das wisse er nicht". Seit dieser 1907 aufgestellten Behauptung habe ich die fragliche Flechte von verschiedener Herkunft wiederholt jedes Jahr untersucht und dabei stets Proto-α-lichesterinsäure gefunden, mit Ausnahme von zwei Proben, welche eine Säure lieferten, die nach ihrer prozentischen Zusammensetzung Protolichesterinsäure war, gleichwohl nach einigen Derivaten zu urteilen, nur Proto-α-lichesterinsäure, gemengt mit einer anderen nicht näher gekannten Substanz. Zu

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 15 (1907).

dem gleichen Urteil kam ich schon früher[1]), wobei freilich die Protosäure durch Überhitzung hauptsächlich in α-Lichesterinsäure übergeführt wurde.

Proto-α-lichesterinsäure.

In Kürze wiederhole ich die Darstellung dieser Säure. Die unzerkleinerte oder grobzerkleinerte Flechte (je etwa 250 g) wird am Rückflußkühler mit Äther extrahiert und die Ätherlösung von 4 Extraktionen (ca. 1 Liter) durch Destillation (auf etwa 200 ccm) konzentriert, die Lösung bei niederer Temperatur 12 Stunden stehen gelassen, die abgeschiedene Fumarprotocetrarsäure sodann abfiltriert und das Filtrat wiederholt mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, bis die Ätherlösung vollkommen entsäuert ist. Sodann wird die gesamte Waschflüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer bei etwa 30° freiwillig verdunsten gelassen. Der hierbei verbleibende krystallinische Rückstand wird mit etwas Benzol verrührt, dieses nach 12 Stunden abgesaugt, die Masse mit wenig kaltem Benzol nachgewaschen, dann mit Benzol auf 60—70° erwärmt und bei dieser Temperatur der ungelöst gebliebene Rest von Fumarprotocetrarsäure abfiltriert. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird nach 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt, nochmals aus Benzol von 60—70° umgelöst und nun in der geringsten Menge heißen Eisessigs gelöst, aus welchem sich die Proto-α-lichesterinsäure beim Erkalten in prächtigen atlasglänzenden Blättern abscheidet.

Ich gebe hier nur die Analysen, zu welchen die Säure in einem Cyclus von Versuchen aus einer Probe Flechte diente, die mittels Kaliumbicarbonat (I.—V.) und nach dem Verfahren von Zopf (VI., VIII.) dargestellt war, ferner die Analysen von meinem langjährigen Vorrat von dieser Säure (VIII., IX.) und endlich die Analyse (X.) der Säure, die jüngst (1916) aus einer von Cäsar und Loretz, Halle, bezogenen Probe von *Cetraria islandica* nach dem obigen Verfahren dargestellt war. Das Material I. wurde nach dem Vorgange von Zopf öfter aus Benzol umkrystallisiert. Die lufttrocknen Präparate wurden,

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 347 (1900); 92, 460 (1915).

wenn nicht besonders angegeben, im Exsiccator getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, ebenso wenn bei 90° getrocknet.

I. 0,2215 g, aus Eisessig krystallisiert, gaben 0,584 g CO_2 und 0,105 g H_2O.

II. 0,2515 g, vorige viermal aus reinem Benzol umkrystallisiert gaben 0,616 g CO_2 und 0,216 g H_2O.

III. 0,2520 g, desgleichen, gaben 0,618 g CO_2 und 0,214 g H_2O.

IV. 0,255 g, achtmal aus Benzol umkrystallisiert, gaben 0,6185 g CO_2 und 0,211 g H_2O.

V. 0,231 g aus der Mutterlauge von II., III. durch Verdunsten derselben und einmalige Krystallisation aus Benzol erhalten, gaben 0,5645 g CO_2 und 0,1955 g H_2O.

VI. 0,2155 g nach Zopfs Verfahren dargestellt, bei 90° getrocknet, gaben 0,5325 g CO_2 und 0,1825 g H_2O.

VII. 0,2045 g aus der Benzolmutterlauge von VI. durch Kaliumbicarbonat etc. gewonnen, bei 90° getrocknet, gaben 0,501 g CO_2 und 0,1698 g H_2O.

VIII. 0,262 g von einem Teil des Vorrats an fraglicher Säure, aus konzentrierter Lösung in Benzol erhalten, gaben 0,616 g CO_2 und 0,222 g H_2O.

IX. 0,258 g, das vorige Material aus verdünnter Benzollösung erhalten, gaben 0,6145 g CO_2 und 0,2175 g H_2O.

X. 0,1885 g, wie oben angegeben dargestellt, gaben 0,4570 g CO_2 und 0,154 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	66,20	66,11	66,84	66,81	66,15	66,68 %
H	9,26	9,34	9,61	9,54	9,26	9,46 „

	$C_{18}H_{30}O_5$:	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	66,20	67,39	66,81	66,20	66,24	66,09 %
H	9,26	9,48	9,29	9,45	9,61	9,37 „ .

Bei der betreffenden Molekulargewichtsbestimmung, durch Neutralisation der acetonischen Lösung der Säure mit n/10-KOH-Lösung ermittelt, ergab sich M = 320—326, während die obige Formel 326,2 verlangt. Der Schmelzpunkt aller dieser aus schönen Blättchen bestehenden Proben wurde bei 107—108°, meist 108°, gefunden. Bei längerem Erhitzen findet eine niedrigere Schmelzung, bis herunter zu etwa 92°, unter Veränderung der Säure statt, wobei sich insbesondere Dilichesterinsäure bildet. Beispielsweise gaben 1,16 g Säure, 1 Stunde lang auf 108 bis 110° erhitzt, 0,538 g = 46,4 % Dilichesterinsäure. Die von letzterer getrennte Säure schmolz bei 110° und bestand aus noch unveränderter Protosäure und aus α-Lichesterinsäure; bei

dem abermaligen Schmelzen bei 110° bildete sich wieder Dilichesterinsäure, jedoch bedeutend weniger als das erste Mal.

Bei 80° findet keine Veränderung der krystallisierten Säure statt, auch nicht bei 90°, wenn nicht über 10 Minuten lang erhitzt wurde, sofort aber beim Schmelzen. Mit dem Beginn des Schmelzens nimmt die Veränderung ihren Anfang, wobei *α-Lichesterinsäure und Dilichesterinsäure entstehen. Diese Umgruppierung* der Säure ist also Folge ihrer Formänderung. Andererseits kann man die Lösungen der Säure in Chloroform, Aceton, Alkohol oder Benzol 4 Stunden lang, die in Äther tagelang kochen und die in Eisessig mehrere Stunden lang auf 80—90° erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß sich dabei die Säure verändert, werden aber diese Lösungen auf dem Sand- oder Wasserbade konzentriert, so tritt bei starker Konzentration derselben eine mehr oder weniger durchgreifende Umlagerung der Säure in Dilichesterinsäure und α-Lichesterinsäure ein, so zwar, daß dazu schon eine niedrigere Temperatur als die Siedetemperatur von Aceton, Alkohol oder Benzol oder der Temperatur von 80—90° für die Eisessiglösung genügt. Um daher die Säure vollkommen unverändert zu erhalten, ist es erforderlich, die konzentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bzw. bei einer nicht über 45° betragenden Temperatur in flachen Gefäßen verdunsten zu lassen. Offenbar hängt der Grad der Veränderung der Säure nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Zeit ab.

Bezüglich des optischen Verhaltens der Proto-α-lichesterinsäure bemerke ich, daß bei $c = 2$ in Chloroform $[\alpha]^{15}/_{D} = +14{,}1°$ gefunden wurde, in jüngster Zeit $+13{,}4°$, früher $+13{,}8°$, also im Mittel $[\alpha]^{15}/_{D} = +13{,}8°$.

Die Proto-α-lichesterinsäure reduziert in essigsaurer Lösung, sowie in Sodalösung sofort Kaliumpermanganatlösung.

Bei der Behandlung mit Acetanhydrid bei 90—100° verwandelt sich diese Säure bald in α-Lichesterinsäure ohne Gewichtsänderung, beim 6stündigen Kochen zersetzt sich ihre Lösung in 10 prozent. Kaliumhydroxyd in Lichestronsäure, $C_{17}H_{34}O_6$, und CO_2. Wahrscheinlich erfolgt letztere Reaktion in zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad C_{18}H_{36}O_6 = C_{17}H_{30}O_5 + CO_2.$$
$$\text{II.}\quad C_{17}H_{30}O_5 + H_2O = C_{17}H_{32}O_4.$$

Dieser Vorgang läßt sich allerdings nur bei der Behandlung der Säure mit Baryumhydroxyd beobachten. Wird (1 g) Säure mit (4 g) Baryumhydroxyd, letzteres in (200 ccm) Wasser gelöst, $^1/_2$ Stunde lang gekocht, das Ungelöste mit Salzsäure übersättigt und das Abgeschiedene mit Äther extrahiert, so hinterläßt nun dieser bei seiner Verdunstung einen gegen 83° schmelzenden krystallinischen Rückstand, der in Äther gelöst an Kaliumbicarbonatlösung bei 82° schmelzende Lichestronsäure, $C_{17}H_{32}O_4$, abgibt, während Lichestron, $C_{17}H_{30}O_3$, gelöst bleibt. Bisweilen fehlt letzteres, da sich dasselbe wohl unter dem Einflusse des Baryumhydroxyds ganz in die Lichestronsäure verwandelte.

Über die Salze der Proto-α-lichesterinsäure habe ich früher schon berichtet. Dazu habe ich nur noch anzuführen, daß das Kaliumsalz dieser Säure, welches beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung als durchscheinender Firnis zurückbleibt, allmählich krystallinisch wird. Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser; in der mäßig konzentrierten Lösung erzeugt dann Salmiaklösung gallertartige Fällung, während die verdünnte Lösung auf Zusatz von etwas Salmiaklösung zunächst klar bleibt, jedoch nach kurzer Zeit gallertartig erstarrt.

α-Lichesterinsäure.

Diese Säure kommt nicht in der *Cetraria islandica* vor, sie bildet sich aus Proto-α-lichesterinsäure aber neben Dilichesterinsäure, wenn das ätherische Extrakt der Flechte einer 45° übersteigenden Temperatur, z. B. im Wasserbade, längere Zeit ausgesetzt wird. Bei kürzerer Zeit ist jedoch diese Umwandlung der Proto-α-lichesterinsäure nur eine partielle. Diese Umwandlung jener Säure tritt auch ein, wenn ihre konzentrierte Auflösung in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton oder Eisessig längere Zeit bei etwa 48° erhitzt wird oder wenn diese Lösungen bei dieser Temperatur verdunstet werden. Schwach erwärmter Eisessig scheidet aus diesem Rückstand Dilichesterinsäure ab und löst die entstandene α-Lichesterinsäure zusammen mit der noch unveränderten Säure, welches Gemisch man am besten mit Acetanhydrid behandelt, wobei die noch unveränderte Säure in α-Lichesterinsäure übergeht.

Die α-Lichesterinsäure überhaupt bildet sich ohne jedes Nebenprodukt bei der Einwirkung von Acetanhydrid (4—8 Teile) auf Proto-α-lichesterinsäure (1 Teil) bei 90—100° bei einer Dauer von 2 Stunden. Die Lösung wird sodann unter Zusatz von wenig Wasser bei 50° verdunstet, die sich ausscheidende Säure aus heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser umgelöst und schließlich aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert.

Die α-Lichesterinsäure bildet kleine Blättchen, welche bei 124° schmelzen.

0,181 g, bei 100° getr., gaben 0,442 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:		Gefunden:
C	66,20	66,62 %
H	9,26	9,50 „ .

Die α-Lichesterinsäure löst sich sehr leicht in erwärmtem Eisessig und reduziert in dieser Lösung im Gegensatz zu der Proto-α-lichesterinsäure überaus träge. Sie ist optisch aktiv; bei $v = 2$, $t = 15°$ wurden früher in Chloroform $[\alpha]^{15}/_D = + 27{,}9°$ gefunden, dann unter den gleichen Verhältnissen $+ 29{,}3°$ und jetzt $+ 28{,}9°$ beobachtet, im Mittel also $[\alpha]^{15}/_D = + 28{,}7°$.

Wird die Säure in acetonischer Lösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und diese Lösung bei niederer Temperatur verdunstet, so bleibt zunächst ein amorpher, durchscheinender Rückstand, der aber allmählich strahlig krystallisiert und sich leicht in Alkohol oder Wasser löst. Die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt auf Zusatz von Salmiaklösung eine Abscheidung zarter Nadeln des Ammoniumsalzes, das, wie früher schon angeführt, nach $C_{18}H_{29}O_5NH_4$ zusammengesetzt ist.

Bei dem Erhitzen der Säure für sich auf 124° oder in Lösung über 60° bildet sich keine Dilichesterinsäure. Bei dem Kochen ihrer Auflösung in 10 prozent. Kalilösung entsteht unter Abscheidung von CO_2 und Aufnahme von H_2O Lichestronsäure, $C_{17}H_{32}O_4$. Wird die α-Lichesterinsäure mit der vierfachen Menge Baryumhydroxyd, gelöst in der 200 fachen Menge Wasser, gekocht, so geht dieselbe zunächst in Lichestron, $C_{17}H_{30}O_3 = C_{18}H_{32}O_5 - CO_2$, über, welches dann mehr oder weniger Lichestronsäure, $C_{17}H_{30}O_3 + H_2O = C_{17}H_{32}O_4$, bildet, die beide in ätherischer Lösung durch wäßrige Kaliumbicarbonatlösung leicht getrennt werden können.

Die α-Lichesterinsäure, welche sich, wie schon angeführt, nicht in der *Cetraria islandica* vorfindet, bildet sich aber leicht aus der in dieser Flechte enthaltenen Proto-α-lichesterinsäure bei deren Darstellung, wenn nicht wie oben angegeben verfahren wird.

Protolichesterinsäure.

Die Angaben von Zopf[1]) in seinem Werke über Flechten bestimmen mich, das Geschichtliche über diese Säure kurz zusammenzufassen.

In meiner ersten Mitteilung über *Cetraria islandica* wurde eine fettartige Säure behandelt, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop[2]) übereinstimmte, mit Ausnahme, daß letztere Säure bei etwa 120° schmilzt, meine Säure schon bei 109—110°. Dieser Unterschied wurde einem verschiedenen Grad der Reinheit beider Säuren beigemessen: jedoch stellte sich bald heraus, daß meine Säure durch Acetanhydrid glatt in die Säure von Schnedermann und Knop übergeführt werden konnte, und daß einfach die erstere Säure dabei isomerisiert wurde.

Ein Jahr später gewann Zopf diese Säure aus *Cetraria cucullata* und fand ihren Schmelzpunkt bei 104—105°, während Vorländer[3]) an der von Zopf erhaltenen Säure ermittelte, daß dieselbe bei 70—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse übergehe, und daß sich das Molekulargewicht dieser Säure, durch Neutralisation mit Natronlauge ermittelt, zu 321 bzw. 328 beziffere, aus dem Silbergehalt des Silbersalzes aber zu 308,8. Ein Silbersalz von der Formel $C_{19}H_{29}O_4Ag$ verlangt 25,86% Ag (gefunden 25,99% Ag). Zu der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ für fragliche Säure führte auch die wiederholte Untersuchung der *Cetraria islandica* aus Tirol und einer angeblich aus dem Fichtelgebirge stammenden Probe. Dagegen gab die in größerem Maßstabe ausgeführte Extraktion dieser Proben eine Säure vom Schmp. 122° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_5$, also α-Lichesterinsäure, die offenbar bei der Darstellung durch Überhitzung entstanden war.

---

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 15.
[2]) Ann. Chem. 55, 144 (1845).
[3]) Ann. Chem. 306, 295 (1899).

Zopf stellte seine Säure aus *Cetraria cucullata* 1902 mehrmals dar, fand sie übereinstimmend mit der der *Cetraria islandica*, bezeichnete sie als neu und nannte dieselbe Protolichesterinsäure. Die Zusammensetzung dieser Säure lag aber so nahe der Proto-α-lichesterinsäure, daß nahe gelegt war, diese neue Säure sei im wesentlichen Proto-α-lichesterinsäure, welche aus der Flechte vom Brocken erhalten und von mir Roh-γ-lichesterinsäure bezeichnet wurde. Gleichwohl sollte die nach $C_{19}H_{32}O_5$ zusammengesetzte Säure nach Zopf bei verschiedener Behandlung Dilichesterinsäure, Lichesterinsäure, $C_{19}H_{32}O_4$, und Lichesterylsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, geben. Jedoch beschränkte sich Zopf nur auf die Ermittelung einiger Eigenschaften dieser Säuren; es ist daher bei den letzteren beiden Säuren nicht ausgeschlossen, daß jene Säuren α-Lichesterinsäure bzw. Lichestronsäure waren. Allerdings zog Zopf seine früheren analytischen Daten zurück und setzte dafür die von Rave an neu dargestelltem Material; es würde sich dann zwar die Bildung von Lichesterinsäure und Lichesterylsäure leicht erklären lassen, nicht aber die der Dilichesterinsäure.

Im weiteren Verfolg der bezüglichen Frage gelang es mir, aus der Flechte aus dem Stubaital zwar eine Säure darzustellen, welche der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ gut entsprach, bei 106—108° schmolz, bei der Titration mit Kalilauge M = 309 gab und ein Baryumsalz lieferte, das, bei 120° getrocknet, nach $(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$ zusammengesetzt war, allein die nähere Untersuchung derselben, trotz mehrmaliger Wiederholung, führte nicht zu der gewünschten Aufklärung.

Inzwischen beobachtete ich eine Säure von gleicher Zusammensetzung im *Pycnothelia papillaria molariformis*, welche bei 111—112° schmolz und wohl wegen teilweiser Isomerisation in Chloroform $[\alpha]^{15}/_D = + 23{,}9°$ zeigte. Diese Säure gab aber bei der weiteren Untersuchung α-Lichesterinsäure und Lichestronsäure, woraus folgt, daß dieselbe Proto-α-lichesterinsäure, gemengt mit einer nicht näher gekannten Säure, war.

Die seit etwa 9 Jahren betriebene Untersuchung der *Cetraria islandica* führte schließlich zu zwei Proben dieser Flechte welche eine Säure lieferten, deren Zusammensetzung befriedigend zu der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ für die Protolichesterinsäure stimmte. Die erste Probe (A) war *Lichen island. Ph. G. 5*

concis., die andere (B) *Lichen island. Ph. G. 5 depurat.* bezeichnet, A gab 0,25%, B 0,88% fraglicher Säure, die nach der Vorschrift S. 249 dargestellt war.

A. I. 0.2062 g, bei 80° getr., gaben 0,531 g CO_2 u. 0,182 g H_2O.
B. II. 0,2005 g, im Exsiccator getr., gaben 0,5085 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.
B. III. 0,1995 g desgleichen gaben 0,4915 g CO_2 und 0,174 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{40}O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	69,62	69,22	69,16	69,25 %
H	9,74	9,75	9,79	9,95 „

Diese Säure bildet schöne, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 108°, gleicht bezüglich ihrer Löslichkeit in Äther, Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig vollkommen der Proto-*a*-lichesterinsäure und gibt unter den gleichen Bedingungen wie jene Dilichesterinsäure. So wurden beispielsweise aus 0,925 g Säure, die mehrere Stunden lang in benzolischer Lösung einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt war, dann beim Verdunsten bei ca. 60° ein öliger Rückstand erhalten, der beim Erkalten rasch zu langen, glashellen Nadeln erstarrte und bei der Behandlung mit Eisessig 0,441 g = 47,77% Dilichesterinsäure gab. Die aus der Eisessiglösung erhaltene Säure bildete kleine, gegen 120° schmelzende Blättchen, welche bei der abermaligen Verdunstung ihrer Auflösung in Benzol bei 60° einen krystallinischen Rücketand lieferten, der frei von Dilichesterinsäure war.

Die Auflösung dieser Säure in Chloroform ergab bei $c = 2$ $[\alpha]^{15}/_D = +18,1°$. Salkowski[1]) fand für die Protolichesterinsäure bei $p = 2,23$ $[\alpha]^{19,5}/_D = +12,1°$.

Die Säure aus A wurde mit der 4fachen Menge Acetanhydrid 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, die Lösung alsdann unter Zusatz von etwas Wasser verdunstet und die ausgeschiedene Krystallisation aus wenig heißem Eisessig umgelöst. Es wurde so eine aus kleinen weißen Blättchen bestehende Krystallisation erhalten, die bei 124—125° schmolz. Die Säure von B wurde mit dem 6fachen Gewicht Acetanhydrid 4 Stunden lang bei 90—100° erhitzt, dann, wie oben angegeben verfahren,

[1]) Ann. Chem. 324, 41 (1902).

eine Krystallisation von gleichem Verhalten wie dem aus A erhaltenen der Säure.

I. 0,1592 g, aus Säure A dargestellt, bei 100° getrocknet, gaben 0,406 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.
II. 0,1980 g, aus Säure B dargestellt, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,480 g CO_2 und 0,1675 g H_2O.

Diese Werte stimmen annähernd zu denen, welche Sinnbold[1]) und Böhme[2]) bei ihrer Lichesterinsäure erhielten, besser jedoch zu den bei A und B erhaltenen Werten. Sinnbold stellte für seine Säure die Formel $C_{19}H_{32}O_4$ auf, aus dem Obigen würde aber $C_{18}H_{30}O_4$ zu folgern sein.

	Berechnet für $C_{19}H_{32}O_4$:	$C_{18}H_{30}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	70,33	69,62	69,11	69,62 %
H	9,94	9,74	9,82 „	9,96 „

Die erstere Säure wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, durch Wechselzersetzung mit Salmiak das Ammoniumsalz dargestellt, dasselbe einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert und nun daraus in bekannter Weise die Säure wieder dargestellt, welche, aus heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert, eine weiße, aus kleinen Blättchen bestehende Masse bildete, deren Schmelzpunkt bei 124—125° lag.

I. 0,179 g, im Exsiccator getr., gaben 0,424 g CO_2 u. 0,1433 g H_2O.
II. 0,1432 g, bei 90° getr., gaben 0,3505 g CO_2 und 0,122 g H_2O.

Diese Resultate entsprechen nun nicht der erwarteten Formel $C_{18}H_{30}O_4$ der Lichesterinsäure, sondern der Formel $C_{18}H_{30}O_5$, d. h. der der α-Lichesterinsäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C	66,20	66,84	66,75 %
H	9,26	9,27	9,45 „

Auch die aus der Säure B gewonnene Säure gab mit Ammoniak ein schön krystallisiertes Salz, das dem vorerwähnten vollkommen glich, jedoch wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte, mit Ausnahme, daß die

[1]) Arch. d. Pharm. 236, 504 (1898).
[2]) Arch. d. Pharm. 241, 4 (1903).

Schmelzpunktbestimmung der in solcher Weise gereinigten Säure 124° für dieselbe ergab.

Der noch verbleibende Rest der Protolichesterinsäure B (1 g) wurde nun mit 40 ccm 10prozent. Kalilauge 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, die erkaltete Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gab, welcher, in heißem Aceton aufgenommen, nach Zusatz von heißem Wasser bis zu beginnender Trübung eine hübsche, bei 84—85° schmelzende Krystallisation lieferte, die sich unter Zurücklassung von 0,097 g Dilichesterinsäure leicht in schwach erwärmtem Eisessig löste. Beim Erkalten der letzteren Lösung schieden sich weiße Blättchen vom Schmp. 83—84° ab. Die Analysen führen zur Formel $C_{17}H_{42}O_4$, zu der der Lichestronsäure.

I. 0,171 g, im Exsiccator getrocknet, dann auf 85° erhitzt, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,4285 g CO_2 und 0,1595 g H_2O.
II. 0,1848 g, im Exsiccator getr., gaben 0,4605 g CO_2 u. 0,172 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,94	67,54	67,96 %
H	10,74	10,43	10,41 „

Die Bildung der Lichesterylsäure von Sinnbold und Böhme, die erwartet wurde, trat somit nicht ein. Dagegen folgt aus diesen Resultaten, daß die von mir in letzter Zeit erhaltene Protolichesterinsäure im wesentlichen aus Proto-α-lichesterinsäure bestand. In was der Gemengteil bestand, welcher den Kohlenstoffgehalt dieser Säure um mehrere Prozente erhöhte, konnte nicht ermittelt werden, ebensowenig bei der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop, da, wie früher schon dargetan, die Flechte vom Brocken eine Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_5$ lieferte. Da nach Zopf die Protolichesterinsäure beim Schmelzen zum Teil in Dilichesterinsäure übergeht und dieser Übergang einfach die Polymerisation der Säure $C_{18}H_{30}O_5$ bedeutet, so sprechen diese Tatsachen gegen die Individualität der Protolichesterinsäure.

Dilichesterinsäure.

Diese Säure findet sich anscheinend nicht in der *Cetraria islandica* vor, sie entsteht aber leicht aus der Proto-α-liche-

sterinsäure durch Überhitzung ihrer Lösungen, namentlich aber beim Schmelzen der Säure. Die Trennung der Dilichesterinsäure von der Proto-α-lichesterinsäure bzw. die Abscheidung derselben aus ätherischer Extraktlösung erfolgt zweckmäßig durch Schütteln dieser Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat, wobei das Kalium- bzw. Natriumsalz als flockige Abscheidung erhalten wird. Einfacher kommt man zu diesem Ziele, wenn man die Proto-α-lichesterinsäure schmilzt; die Masse wird dann mit Eisessig schwach erwärmt, wobei die Dilichesterinsäure ungelöst bleibt.

Die Dilichesterinsäure löst sich sehr leicht in Benzol, eine Trennung derselben von Proto-α-lichesterinsäure oder α-Lichesterinsäure wird jedoch durch Benzol nicht erreicht, weil sie mit diesen Säuren zusammen krystallisiert, dagegen leicht durch Eisessig, nur darf man die Krystallisation aus Eisessig durch Zusatz von Wasser nicht beschleunigen, da andernfalls die geringe Menge Dilichesterinsäure, welche Eisessig gelöst enthält, zum größeren Teil sich dann mit abscheidet.

Paralichesterinsäure,

welche ich insbesondere bei der Untersuchung der Flechte vom Brocken beobachtete, habe ich in den letzten 9 Jahren in der Flechte von anderer Herkunft nicht beobachtet. Leider war es mir nicht möglich, die fragliche Flechte auf dem Brocken von neuem sammeln zu lassen.

Cetrarinin, Cornicularin.

Mit dem Namen Cetrarinin habe ich früher[1]) einen Körper bezeichnet, den ich wiederholt aus *Lichen island. cornic.* erhielt und nach $C_7H_{12}O$ zusammengesetzt fand, ihm aber wegen seiner Ähnlichkeit mit Cornicularin[2]) die Formel $C_{26}H_{48}O_4$ gab. Der fragliche Körper bleibt in der entsäuerten Ätherlösung, wie solche bei der Extraktion der Flechte erhalten wird, gelöst. Wurde diese Lösung langsam verdunsten gelassen, so hinterblieb ein halbkrystallinischer Rückstand, aus welchem warmes

[1]) Biochemisches Handlexikon 7, 51.
[2]) Dies. Journ. [2] 83, 73 (1911); 92, 468 (1915).

Ligroin, in kleinen Mengen angewandt, nach und nach grüne Schmieren und eine wachsartige, gegen 98° schmelzende Substanz aufnahm, körnige Krystallisationen in der Hauptsache ungelöst ließ. Durch Umlösen dieser Krystallisation aus wenig heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser wurde diese Substanz rein erhalten und bildete ein weißes, krystallinisches, bei 228° schmelzendes Pulver, dessen alkoholische Lösung weder blaues Lackmuspapier veränderte, noch mit wenig Eisenchlorid irgendwelche Farbe gab.

0,0302 g, bei 100° getr., gaben 0,0837 g CO_2 und 0,0267 g H_2O.

Berechnet für $4 C_7H_{12}O = C_{28}H_{48}O_4$:		Gefunden:
C	74,9	74,8 %
H	10,8	11,0 „

Diese Substanz würde sich hiernach vom Cornicularin durch einen Mehrgehalt von 4 Atomen H und Wenigergehalt von 1 Atom O unterscheiden. Leider war der Gehalt der Cetrarie an diesem Körper so gering, daß ich mich auf die vorstehenden Angaben darüber beschränken muß.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchung dieser Cetrarie erhielt ich eine Probe davon aus Frankfurt, die bei gleicher Behandlung, wie oben angegeben, eine Krystallisation in geringer Menge gab, welche durch Behandlung mit schwach erwärmtem Eisessig in einen darin leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Anteil zerlegt werden konnte. Der Letztere wurde durch Umlösen aus der geringsten Menge heißen Eisessigs gereinigt und bildete ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 224° schmolz und dessen neutral reagierende alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gab.

0,0531 g, bei 100° getr., gaben 0,1412 g CO_2 und 0,0468 g H_2O = 72,52 % C und 9,86 % H.

Anscheinend lag Cornicularin, $C_{28}H_{44}O_5$, vor, das 72,98 % C und 9,83 % H verlangt.

Leider war es mir auch hier wegen Mangel an Material nicht möglich, dies sicher zu entscheiden. Aus dem gleichen Grunde mußte von der Untersuchung der in warmem Eisessig leicht löslichen Partie der anfänglichen Krystallisation abgesehen werden.

Fumarprotocetrarsäure.

Meine Untersuchungen der *Cetraria islandica* hatten ergeben, daß die Fumarsäure nicht frei in dieser Flechte vorkommt, sondern in Verbindung, und zwar zunächst in der mit Protocetrarsäure, von welcher 3—4% in fraglicher Flechte gefunden wurden, welche durch Aceton leicht der Flechte entzogen werden kann. Wendet man dagegen zur Extraktion der Flechte Alkohol an, so wird diese Verbindung zum Teil zersetzt, indem die Protocetrarsäure mehr oder weniger äthyliert wird. Nimmt man gleichzeitig Kaliumcarbonat hinzu, wie Schnedermann und Knop getan haben, so erfolgt diese Zersetzung zunächst in Diäthylprotocetrarsäure[1]) und Fumarsäure, welche beide an Kalium gebunden sind:

$$C_{52}H_{46}O_{23} + C_2H_5.OH = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{50}(C_2H_5)_2O_{17},$$

und wovon die letztere Säure beim weiteren Erhitzen mit Alkohol in Triäthylprotocetrarsäure, die Cetrarsäure, übergeht. Die Cetrarsäure ist also entgegen den Angaben in einigen in letzterer Zeit erschienenen Mitteilungen nicht in fraglicher Cetrarie enthalten, sondern entsteht erst, wenn versucht wird, die bitter schmeckende Säure dieser Flechte unter Anwendung von Alkohol darzustellen. Wird Kaliumcarbonat und anstatt Alkohol reines Aceton angewandt, so erhält man Kaliumfumarat und Kaliumprotocetrarat, wovon letzteres im Aceton gelöst bleibt und auf Zusatz von Essigsäure Protocetrarsäure liefert. Bei Abwesenheit von Kaliumcarbonat wird durch Aceton aus der Flechte Fumarprotocetrarsäure extrahiert, die sich bei der Extraktion und dem folgenden Erkalten der Lösung bis auf einen kleinen Teil abscheidet, welch letzterer noch, wenn auch durch grüne, harzige Stoffe verunreinigt, beim Abdestillieren des Acetons bis auf einen kleinen Rest gewonnen werden kann. Wird die Mutterlauge hiervon vollends vom Aceton befreit, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die Lösung zur Trockne verdampft, so resultiert eine gelbliche Krystallisation, die durch

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 476 (1904) ist bei Diäthylprotocetrarsäure die Siedepunktserhöhung 0,12° und 0,25° angegeben, es muß aber heißen 0,0075° bzw. 0,0157°.

Umlösen aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblose, nadelförmige Krystalle liefert. Diese Krystalle schmelzen gegen 100° unter Verlust von Krystallwasser und bestehen aus saurem fumarsauren Kalium.

0,1978 g bei 100° entwässerter Substanz gaben 0,323 g CO_2, 0,045 g H_2O und 0,0606 g K_2O.

Berechnet für $C_4H_3O_4K$:		Gefunden:
C	31,14	30,32 %
H	1,96	2,55 „
N	25,30	25,49 „ .

Salzsäure und Äther scheiden aus diesem Salze Fumarsäure ab, welche beim Verdunsten des Äthers als weiße Krystallmasse zurückbleibt.

Der Gehalt der Flechte an diesem Salze wurde in einem Versuche zu 0,4 % bestimmt. Die Fumarsäure ist demnach in fraglicher Flechte an Protocetrarsäure und an Kalium gebunden; wenigstens ließen sich andere Verbindungen dieser Säure in bezeichneter Cetrarie nicht nachweisen.

Die Kohlenhydrate der isländischen Cetrarie.

Die fragliche Flechte enthält verschiedene Kohlenhydrate, von denen ein Teil in kochendem Wasser leicht löslich ist, der andere darin schwer löslich oder unlöslich. Als in kochendem Wasser leicht löslich wurden bis jetzt in der Literatur Lichenin und Isolichenin unterschieden; ich unterscheide zwischen Lichenin, d-Lichenidin und Lichenoin, wovon die beiden letzten Körper als Bestandteile des bisherigen Isolichenins aufzufassen sein dürften.

Lichenin.

Die mit Äther und Aceton extrahierte Flechte wird mit der 20fachen Menge Wasser ½ Stunde lang gekocht, dann die Lösung abgeseiht, diese Prozedur einmal wiederholt, die gesamte Lösung bei gelinder Temperatur bis zu beginnender Hautbildung abgedunstet und dann gefrieren gelassen, so zwar, daß die Lösung eben durch Eis durchsetzt ist. Sodann wird das Eis zertrümmert und bei niederer Temperatur durch Filtration vom flüssigen Teil getrennt, auch mit etwas eiskaltem Wasser nachgewaschen, sodann das Eis aufgetaut

und das sich dabei abscheidende Lichenin abfiltriert. Das Lichenin wird nochmals in heißem Wasser gelöst und die schwach trübe Lösung heiß filtriert, welche dann beim Erkalten gelatiniert. Das so abgeschiedene Lichenin wird durch Absaugen möglichst vom flüssigen Anteil getrennt, dann mit 98 prozent. Alkohol angerührt, von neuem abgesaugt, dieses mit absolutem Alkohol und dann mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther und schließlich mit Äther angerührt und abgesaugt.

Das in solcher Weise erhaltene Lichenin hinterließ beim Verbrennen etwas Asche. Um es von den anorganischen Bestandteilen zu befreien, wurde es in 25 prozent. Salzsäure kalt gelöst, die alsbald durch Asbest filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt und diese Fällung in derselben Weise gradatim mit Alkohol, mit Alkoholäther und schließlich mit Äther, wie oben angegeben, behandelt. Es wurde so eine grauweiße Masse erhalten, welche aus Brocken und Pulver bestand und beim Zerreiben ein fast weißes Pulver lieferte.

0,246 g, bei 100° getr., gaben 0,398 g CO_2 und 0,137 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:		Gefunden:
C	44,12	44,12 %
H	6,22	6,24 „ .

Bei $c = 1$ und 1 Mol. KOH oder $Na_2B_4O_7$ in wäßriger Lösung, $t = 15°$ und $l = 220$ wurde keine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes bemerkt. Das Lichenin ist daher optisch inaktiv, wie schon von Hönig und Schubert[1]), sowie von Ulander[2]) gefunden wurde. Mit Jod zeigt es keine Färbung, die Reaktion mit Salzsäure auf Pentosan fiel in Übereinstimmung mit Escombe[2]) negativ aus. Von 5 prozent. Schwefelsäure wird es beim Kochen rasch zu d-Glucose hydrolysiert, Mannose und d-Galaktose bilden sich nicht dabei.

Wird das Lichenin über 120° hinaus erhitzt, so beginnt es sich gegen 250° zu färben und schmilzt gegen 280°, ohne zu schäumen, zersetzt sich aber dabei zu einer rotbraunen Masse.

---

[1]) Monatshefte für Chemie, 8, 455 (1888).

[2]) Dessen Dissertation: Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. 1905.

d-Lichenidin.

Die ausgefrorene Lösung (S. 262) wurde sukzessiv mit starkem Alkohol vermischt, solange noch ein weißer flockiger Niederschlag entstand, dieser nach 24 Stunden abfiltriert, in Alkohol verteilt, abermals abfiltriert, noch mit starkem Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es wurde so die Substanz in weißen Brocken erhalten, die sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben ließen. Indes enthielt dieses Pulver noch 2,5 % anorganische Stoffe. Es wurde deshalb dieses Pulver in 25 prozent. Salzsäure gelöst, diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser und Alkohol gefällt und der Niederschlag in derselben Weise mit Alkohol behandelt, wie oben angegeben.

I. 0,2335 g, bei 100° getr., gaben 0,3855 g CO_2 und 0,135 g H_2O.
II. 0,2185 g desgleichen gaben 0,337 g CO_2 und 0,125 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:	Gefunden: I.	II.
C	42,08	42,34	42,06 %
H	6,48	6,46	6,45 „ .

Die bei 100° getrocknete Substanz verliert selbst bei 120° nichts von ihrem Gewicht. Gegen 240° beginnt sie sich zu bräunen, bläht sich gegen 250° auf und schmilzt bei 270 bis 280° zu einer dunkelrotbraunen Masse. Mit Jod gibt sie keine Färbung. Bei $c = 2$ in Wasser, unter Zusatz von 1 Mol. Borax gelöst, $t = 15°$ und $l = 220$ zeigt es $\alpha_D = + 0,68°$, woraus also $[\alpha]^{15}/_D = + 15,4°$ folgt. Es löst sich leicht in heißem Wasser; diese Lösung gelatiniert nur beim Erkalten, wenn sie sehr stark konzentriert ist.

Wird es mit 5 prozent. Schwefelsäure gekocht, so entsteht als einziges Produkt d-Glucose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$.

Lichenoin.

Wurde das Filtrat von der ersten alkoholischen Fällung des d-Lichenidins mit dem doppelten Volumen 93 prozent. Alkohols vermischt, so schied sich eine dichte Masse ab, die sich bald zusammenzog. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die Masse mit kaltem Wasser behandelt, worin sie sich bis auf einige Häutchen rasch löste. Die Lösung war

jedoch trüb und ließ sich auch nicht durch wiederholtes Filtrieren klären. Die Lösung wurde nun mit Alkohol vermischt, wobei eine fädige Fällung entstand, die sich bald auf dem Boden des Gefäßes als eine dichte Masse ablagerte.

Diese Substanz, welche zwischen Fließpapier gepreßt, sich zu Platten drücken ließ, fadenziehend und elastisch wie etwa Kautschuk war, löste sich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und färbte sich mit Jod schön blau. Frisch gepreßt sind diese Platten von Farbe grau, lassen sich zu Fäden ausziehen, verlieren aber letztere Eigenschaft allmählich beim Trocknen an der Luft und werden schließlich so hart, daß mit dem Fingernagel kaum Eindrücke in dieselben gemacht werden können. Mit der Härtung dieser Substanz geht gleichzeitig deren Elastizität verloren.

Behufs der Analyse wurden diese Platten in sehr dünne Streifen zerschnitten und nachdem deren Gewicht beim Trocknen an der Luft konstant war, diese Streifen bei 100° getrocknet. Dabei gaben 0,1963 g 0,0356 g H_2O ab. Ferner gaben:

0,1604 g, bei 100° getr., 0,2618 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

Daraus folgt für die lufttrockene Substanz die einfache Formel $C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$, für die bei 100° getrocknete $C_6H_{10}O_5$, die ich aus dem weiter unten angeführten Grunde verdoppele.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_{10} + 4H_2O$:		Gefunden:
$4H_2O$	18,18	17,98 %
	$C_{12}H_{20}O_{10}$:	
C	44,42	44,42 %
H	6,22	6,50 „ .

Die wäßrige Lösung des bei 100° getrockneten Lichenoins färbt sich mit Jod blau, indes nicht so intensiv wie die der lufttrockenen Substanz. Diese Lösung ist geschmacklos, vergährt nicht und gibt mit Tannin keine Fällung. Bei $c = 0{,}944$ (wasserfrei), $t = 18°$, $l = 100$ wurde $\alpha_D = +1{,}98°$ beobachtet, woraus $[\alpha]^{18}/_D = +202{,}7°$ folgt.

Bei dem 10stündigen Erhitzen der wäßrigen, mit 5 proz. Schwefelsäure versetzten Lösung auf 80—90° war die Hydrolyse dieser Substanz noch unvollständig; erst nach 4stündigem Kochen der Lösung am Rückflußkühler wurde die vollständige Hydrolyse derselben erreicht. Die Lösung wurde sodann mit Baryumhydroxyd neutralisiert und gab nun beim Verdunsten einen zunächst sirupartigen Rückstand, der nach einigen Wochen

aber krystallinisch erstarrte. Alkohol schied hieraus ein weißes Pulver ab, das im hohen Grade hygroskopisch war, sich leicht und mit neutraler Reaktion in Wasser löste und sich im Polarimeter als inaktiv erwies.

0,1687 g, bei 95° getrocknet, gaben 0,188 g CO_2, 0,070 g H_2O und 0,053 g BaO.

Berechnet für $(C_6H_{10}O_5)_2BaH_2O_2$:		Gefunden:
C	39,06	39,58 %
H	4,47	4,64 „
BaO	30,95	31,42 „ .

Die lufttrockene Verbindung bläht sich bei 95° auf und entwickelt dabei 10,26 % Wasser (0,188 g Substanz gaben 0,0193 g H_2O), entsprechend der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2BaH_2O_2 + 3H_2O$ (ber. 9,84 % H_2O).

Die nach Abscheidung des Baryums verbleibende Substanz löst sich leicht in Wasser; diese Lösung reagiert sauer und hinterläßt beim Verdunsten einen farblosen Firnis.

Was dann die in Alkohol lösliche Substanz dieses Hydrolysats betrifft, so bestand diese aus d-Glucose, welche aus ihrem bei 206° schmelzenden Osazon erkannt wurde. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte der Rückstand in bekannten Formen. Die Menge der erhaltenen d-Glucose verhielt sich zu der der Baryumverbindung annähernd wie 1 : 1, so daß die Hydrolyse des Lichenoins offenbar nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

erfolgte.

Hönig und Schubert[1]) erwähnen in ihrer Untersuchung des Lichenins eine durch Jod sich blau färbende Substanz, die sie Flechtenstärke nennen, von welcher sich aber das Lichenoin durch seine Nichtfällbarkeit mit Tannin unterscheidet.

Die in heißem Wasser schwer- oder unlöslichen, durch Schwefelsäure hydrolysierbaren Kohlenhydrate

Wurde die zerkleinerte Flechte mit 1 prozent. Sodalösung kalt ausgezogen, darauf mit Wasser nachgewaschen, so ergab

[1]) Monatshefte für Chemie, 9, 460 (1888).

sich im Mittel mehrerer Versuche ein Verlust von 13,8 %, bezogen auf die lufttrockene, 12.5 % Wasser enthaltende Flechte. Dieser Verlust war sowohl durch die Extraktion von Säuren und N-haltigen Stoffen bedingt, wie von leichtlöslichen Kohlenhydraten, dem d-Lichenidin und Lichenoin, deren so entfernte Menge gegen 6 % betragen dürfte.

Wurde die Flechte mit der 20fachen Menge 2prozent. Sodalösung und dann mit destilliertem Wasser 5 Minuten lang lebhaft gekocht, so betrug der Abgang 43,6 % und die Menge der aufgelösten Kohlenhydrate 37 % (genau 36,4 %, bezogen auf die 12,5 % Wasser enthaltende Flechte) und beim längeren Kochen 61 % (bezogen auf die bei 100° getrocknete Flechte oder 53,4 %, bezogen auf die 12,5 % Wasser enthaltende lufttrockenen Flechte).[1])

Dagegen betrug das alkohollösliche Säurehydrolysat der kalt mit Sodalösung und Wasser ausgelaugten Flechte 67,66 %, der nur kurze Zeit ausgekochten 63,33 %, davon im ersten Falle 53,72 %, im anderen 51,89 % Hexosen.

Die schließlich erhaltene, dick sirupartige Masse krystallisierte in beiden Fällen sehr rasch und gab nach der wiederholten Behandlung mit kaltem 50prozent. Alkohol eine fast weiße Krystallisation, die aus d-Glucose und etwas d-Galaktose bestand. Mannose konnte in dieser Krystallisation nicht nachgewiesen werden, dagegen gab der mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte Sirup mit Phenylhydrazin nach wenigen Minuten eine schwache Abscheidung von Mannosephenylhydrazon und braunen amorphen Stoffen, die nach 12 Stunden gesammelt wurde. Die hiervon getrennte Lösung gab dann mit Methylphenylhydrazin eine reichliche Fällung von d-Galaktosemethylphenylhydrazon, die nach 24 Stunden gesammelt wurde. Beide Hydrazone wurden mit der entsprechenden Menge aus Rentierflechtensirupen erhaltenen Hydrazonen vereinigt und das Mannosehydrazon durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, das Galaktosehydrazon durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Aus den reinen Hydrazonen, unter Berücksichtigung der in den betreffenden Mutterlaugen gebliebenen Menge, wurde sodann die Menge der Hexose abgeleitet,

---

[1]) Diss. Journ. [2] 93, 263 (1916).

wobei die Formel $C_{12}H_{18}N_2O_5$ für das Mannosehydrazon und $C_{18}H_{20}N_2O_5 + H_2O$[1]) für das andere Hydrazon zugrunde gelegt wurde.

Hiernach betrug für die kalt ausgelaugte, 12,5 % H_2O enthaltende Flechte die Menge der Mannose 0,28 %, für die ausgekochte Flechte nur 0,15 %.

Bezüglich der d-Galaktose wurde die Bestimmung derselben durch die Menge von Schleimsäure durchgeführt, welche bei der Oxydation der Zuckersirupe durch Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. entstand und so bei der ausgekochten Flechte mittels des Hydrazons 6,58 %, mittels Schleimsäurebestimmung 6,35 %, im Mittel 6,47 % erhalten, dagegen bei der kalt ausgelaugten Flechte 3,77 bzw. 3,57 %, im Mittel 3,67 %.

Hieraus folgt, daß der Mannangehalt der kalt ausgelaugten Flechte 0,25 %, der Galaktangehalt derselben 3,35 %, oder der natürlichen 12,5 % Wasser enthaltenden Flechte 0,29 % bzw. 3,86 % betrug und daß beim Auskochen der Flechte ein Teil des Mannans in Lösung ging, der Galaktangehalt aber unverändert erhalten blieb.

Dagegen geht das in der Flechte enthaltene Dextran beim Auskochen der Flechte zum Teil in Lösung, das in Lichenin, vielleicht auch in d-Lichenidin übergeht. Dem entsprechend wurden beim anhaltenden Auskochen der Flechte 54 % Kohlenhydrate in Lösung erhalten; damit war aber die Flechte keineswegs vollständig erschöpft, da nach weiterem Kochen Kohlenhydrate, deren Menge allerdings sehr gering war, in Lösung gelangten.

Die Bildung von d-Galaktose bei der Hydrolyse des Flechtenskelets ist natürlich nicht ohne Einfluß auf die Menge des Zuckers, wenn derselbe, wie geschah, mittels Reduktion von Kupferoxyd bestimmt wird, da bekanntlich die d-Glucose viermal so viel Kupferoxyd reduziert als die d-Galaktose.

Aus diesem Grunde erhöht sich der Hexosengehalt, der bei der ausgekochten Flechte zu 51,89 % ermittelt wurde, auf 56,74 % und der der kalt ausgelaugten Flechte von 53,72 % auf 56,4 %. Es beziffert sich dann der Gehalt an Hexosen

---

[1]) Nach meinen Versuchen.

bei dem Sirup aus der ausgelaugten (I) und ausgekochten (II) Flechte in Prozenten für:

	I	II
Mannose	0,28	0,15
d-Galaktose . . .	3,57	6,47
d-Glucose	52,55	50,12

Hiernach würde die unter II angeführte Flechte noch 45,14 % Dextran enthalten haben, von welchen beim weiteren Kochen etwa die Hälfte als Lichenin und d-Lichenidin in Lösung übergegangen wäre, insofern als die Menge an Lichenin etc. bei dem weiteren Auskochen zu 54 % gefunden wurde. In wieweit allerdings das Dextran bei der Behandlung mit 6 prozentiger Schwefelsäure zur Bildung von Dextrinen herangezogen wurde, läßt sich hieraus nicht ersehen.

Nach Paulsson[1]) und Ulander[2]) enthält die *Cetraria islandica* auch Pentosan, von dessen Bestimmung ich jedoch absah. Indes möchte ich doch beifügen, daß in den ersten wäßrigen Abkochungen der Flechte kein Pentosan enthalten war, daß dagegen das Skelet deutlich die Reaktion auf Pentosan lieferte.

Durch den erheblichen Gehalt der Flechte an leicht hydrolysierbaren Kohlenhydraten wird sie, wie ich früher schon darlegte, ein gutes Nahrungsmittel für den Menschen sowohl, wie ein vorzügliches Futtermittel für viele unserer Haustiere.

Hr. Prof. Jakobj[3]) möchte diese Flechte allerdings nur zu menschlicher Nahrung verwendet wissen. Derselbe gibt eine Reihe Rezepte bekannt, nach welchen verschiedene Speisen bereitet werden können. Auch empfiehlt Jakobj den Anbau dieser Flechte.

Was den ersteren Punkt betrifft, so kann diese Flechte nur dann in Betracht kommen, wenn sie leicht zu beschaffen ist, was freilich nur in wenigen Gegenden Deutschlands der Fall ist. Soll sie dagegen aus dem Handel bezogen werden, so dürfte sie anderen Nahrungsmitteln gegenüber, wie z. B. den

---

[1]) Chem. Centr. 1906, II, S. 1711.

[2]) Dessen Dissertation: Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. 1905.

[3]) Jakobj, Weitere Beiträge zur Verwertung der Flechten. Tübingen 1916.

Kartoffeln, viel zu teuer sein, da sich der Preis der entbitterten Flechte gegenwärtig mindestens zu 18 gegen 1 der Kartoffeln stellt, während sich der Nährwert derselben zu dem der Kartoffel wie 3,5:1 verhält.[1])

Wie dem auch sein mag, in jedem Falle hat diese Flechte einen hohen Nährwert. Wie Jakobj hervorhebt, sollte man diese Flechte systematisch durch Anpflanzung zu vermehren und weiter zu verbreiten suchen. Dem gegenüber möchte ich aber anführen, daß diese Flechte erst nach 3 oder 4 Jahren wieder eine volle Ernte gewährt und es daher rationeller sein dürfte, anstatt dieser Pflanze solche Gewächse zu bauen, welche die Volksernährung jedes Jahr unterstützen oder ermöglichen, zumal als über die Kultur dieser Cetrarie noch keine Erfahrungen vorliegen.

Feuerbach bei Stuttgart, den 8. Dezember 1916.

---

[1]) Die Flechte wurde als lufttrocken 12,5 % Wasser enthaltend in Rechnung gesetzt; 1 Teil lufttrockener Flechte entspricht etwa 3 Teilen frischer Flechte.

Atomgewichte für 1917.

Ag	Silber . . .	107,88	N	Stickstoff . .	14,01
Al	Aluminium .	27,1	Na	Natrium . .	23,00
Ar	Argon . . .	39,88	Nb	Niobium . .	93,5
As	Arsen . . .	74,96	Nd	Neodym . .	144,3
Au	Gold . . .	197,2	Ne	Neon . . .	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel . . .	58,68
Ba	Barium . .	137,37	Nt	Niton . . .	222,4
Be	Beryllium .	9,1	O	Sauerstoff. .	16,00
Bi	Wismut . .	208,0	Os	Osmium . .	190,9
Br	Brom . . .	79,92	P	Phosphor . .	31,04
C	Kohlenstoff .	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium . .	40,07	Pd	Palladium .	106,7
Cd	Cadmium . .	112,40	Pr	Praseodym .	140,9
Ce	Cerium . .	140,25	Pt	Platin . . .	195,2
Cl	Chlor . . .	35,46	Ra	Radium . .	226,0
Co	Kobalt . . .	58,97	Rb	Rubidium. .	85,45
Cr	Chrom . . .	52,0	Rh	Rhodium . .	102,9
Cs	Cäsium . .	132,81	Ru	Ruthenium .	101,7
Cu	Kupfer . .	63,57	S	Schwefel . .	32,06
Dy	Dysprosium .	162,5	Sb	Antimon . .	120,2
Er	Erbium . .	167,7	Sc	Scandium. .	44,1
Eu	Europium .	152,0	Se	Selen . . .	79,2
F	Fluor . . .	19,0	Si	Silicium . .	28,3
Fe	Eisen . . .	55,84	Sm	Samarium .	150,4
Ga	Gallium . .	69,9	Sn	Zinn . . .	118,7
Gd	Gadolinium .	157,3	Sr	Strontium. .	87,63
Ge	Germanium .	72,5	Ta	Tantal . . .	181,5
H	Wasserstoff .	1,008	Tb	Terbium . .	159,2
He	Helium . .	4,00	Te	Tellur . . .	127,5
Hg	Quecksilber .	200,6	Th	Thor . . .	232,4
Ho	Holmium . .	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium . .	114,8	Tl	Thallium . .	204,0
Ir	Iridium . .	193,1	Tu	Thulium . .	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran . . .	238,2
K	Kalium . .	39,10	V	Vanadium .	51,0
Kr	Krypton . .	82,92	W	Wolfram . .	184,0
La	Lanthan . .	139,0	X	Xenon . . .	130,2
Li	Lithium . .	6,94	Y	Yttrium . .	88,7
Lu	Lutetium . .	175,0	Yb	Ytterbium .	173,5
Mg	Magnesium .	24,32	Zn	Zink . . .	65,37
Mn	Mangan . .	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän . .	96,0			

Ein Beschluß der Internationalen Atomgewichts-Kommission über die für 1917 zu wählenden Atomgewichte ist nicht zustande gekommen. Da die inzwischen ausgeführten Arbeiten an keiner Stelle eine Änderung dringlich machen, wird hiermit vorgeschlagen, die Tabelle für 1916 unverändert für 1917 beizubehalten. Dies kann um so eher geschehen, als die in den letzten Jahren gemachten Entdeckungen über die Schwankungen der Atomgewichte bei den radioaktiven Elementen und ihren Verwandten eine grundsätzliche Überprüfung des Begriffs der Atomgewichte notwendig machen.

Ende November 1916.

Wilhelm Ostwald.

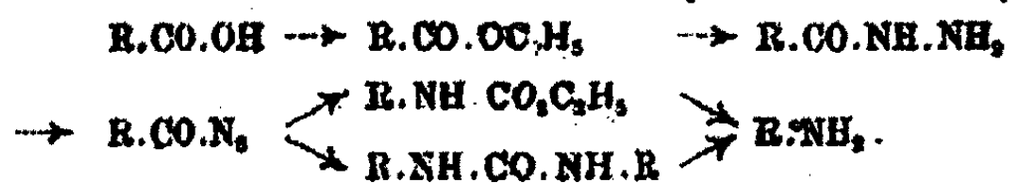
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

141. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

Wie ich im Verein mit meinen Schülern an zahlreichen Beispielen gezeigt habe, lassen sich Carbonsäuren mittels der Azide leicht in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren primären Amine überführen. Man esterifiziert die Säure, stellt aus dem Ester mit Hydrazinhydrat zunächst das Hydrazid und aus diesem weiter mit salpetriger Säure das Azid dar, kocht letzteres mit Alkohol oder Wasser und spaltet aus dem so entstehenden Urethan oder Harnstoff durch Erhitzen mit Säuren oder Destillieren mit Ätzkalk die betreffende alkylierte Base ab:[1])



Nach diesem ganz allgemeinen Verfahren liefern ferner zweibasische Säuren die entsprechenden Diamine[2]) und dreibasische Säuren die zugehörigen Triamine.[3])

Unter der Bezeichnung „Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide" seien alle die Fälle verstanden, bei denen infolge der besonderen Natur der betr. Säuren die Umwandlung nicht bei dem Ersatz der Carboxyl-

---

[1]) Ber. 27, 778 (1894); dies. Journ. [2] 50, 275 (1894); 52, 210 (1895); 58, 190 (1898); 64, 297, 314, 324, 401, 419 (1901); 89, 508 (1914).

[2]) Ber. 29, 1166 (1896); dies. Journ. [2] 52, 223 (1895); 54, 66 (1896); 62, 189, 212 (1900); 91, 1 (1915).

[3]) Dies. Journ. [2] 62, 232 (1900); 91, 58 (1915).

durch die Aminogruppe stehen bleibt, sondern weiter geht oder aber in anderem Sinne ohne die Zwischenstufen von Urethan bzw. Harnstoff und Amin verläuft.

Einen derartigen besonderen Fall bilden zunächst solche mehrbasische Säuren, welche zwei Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom enthalten. So sollte z. B. Malonsäurediazid schließlich Methylendiamin liefern nach dem Schema:

$$CH_2\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

Nun ist aber Methylendiamin eine sehr leicht zersetzliche Verbindung, die bisher nur als Dibenzoylderivat[1]) gefaßt werden konnte. Erst Knudsen[2]) ist es in neuester Zeit gelungen, durch Verseifung von Methylendiformamid, $CH_2(NH.CHO)_2$, mit starken Mineralsäuren in der Kälte Salze des Methylendiamins darzustellen, von denen sich das Chlorhydrat schon beim Lösen im Wasser rasch unter Entwicklung von Formaldehyd zersetzt. Man mußte darum erwarten, daß auch in obigem Falle das entstehende Methylendiurethan bei der Hydrolyse wohl zunächst Methylendiamin liefern, letzteres aber sogleich weiter in Formaldehyd und Ammoniak zerfallen würde; als Zwischenprodukt dürfte dabei vielleicht Methylenimid anzunehmen sein nach dem Schema:

$$CH_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} \xrightarrow{-NH_3} CH_2:NH \xrightarrow{+H_2O} CH_2O + NH_3.$$

Die Reaktion nimmt, wie ich schon früher kurz beschrieben habe, in der Tat den erwarteten Verlauf.[3]) In analoger Weise mußten monoalkylierte Malonsäuren bei der Umlagerung ihrer Azide die homologen Aldehyde,

$$R.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases} \longrightarrow R.CH\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} \longrightarrow R.CHO,$$

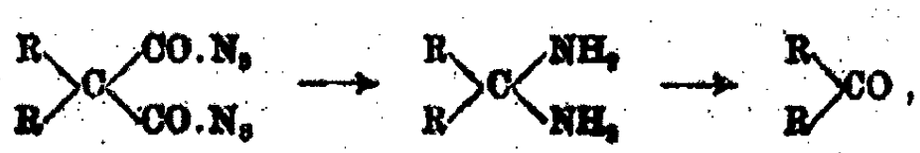
dialkylierte Malonsäuren dagegen Ketone liefern; aus

[1]) Einhorn, Ann. Chem. 343, 306 (1905); Curtius, dies. Journ. [2] 87, 534 (1913); 94, 124 (1916).

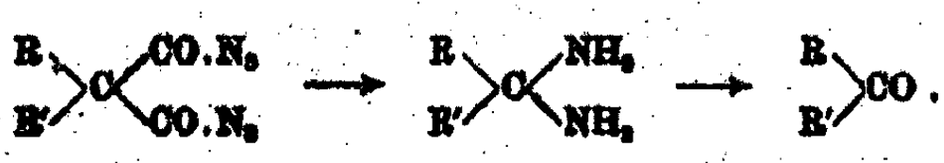
[2]) Ber. 47, 2698 (1914).

[3]) Dies. Journ. [2] 52, 225 (1895).

disubstituierten Malonsäuren mit zwei untereinander gleichen Alkylen sollten sich so einfache Ketone,



aus Malonsäuren mit zwei verschiedenen Alkylen aber gemischte Ketone erhalten lassen:



Schon vor längerer Zeit habe ich mit meinen Schülern eine Reihe derartiger Untersuchungen ausgeführt und gefunden, daß die Umlagerung der Azide monoalkylierter Malonsäuren in der Tat eine ebenso allgemein anwendbare Synthese von Aldehyden darstellt, wie diejenige von Mono- und Polyaminen aus den Aziden gewöhnlicher ein- und mehrbasischer Säuren.

So hat Herr W. Cäsar in meinem Institut aus Methylmalonsäurediazid Methylformaldehyd oder Acetaldehyd,

und aus Isoamylmalonsäurediazid Isoamylformaldehyd oder Isobutylacetaldehyd gewonnen,

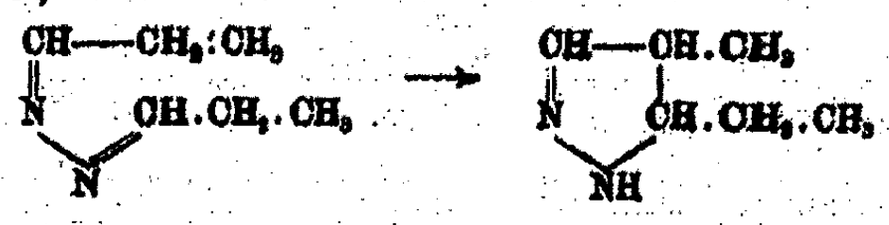
während Herr H. Rechnitz analog vom Äthylmalonsäurediazid zum Propionaldehyd gelangte:

Propionaldehyd und Isobutylacetaldehyd wurden durch ihre Kondensationsprodukte mit Benzhydrazid,

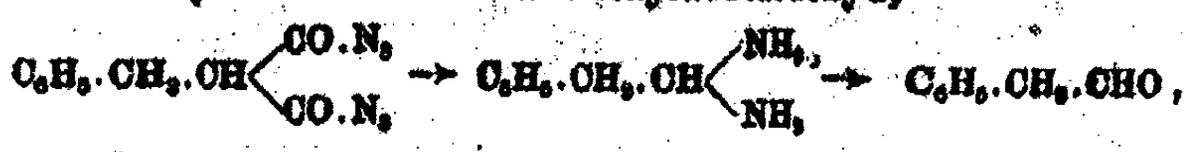
$C_2H_5.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$ und $C_5H_{11}.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$,

charakterisiert. Das aus Propionaldehyd und Hydrazinhydrat dargestellte Propionaldazin wurde endlich nach dem Verfahren

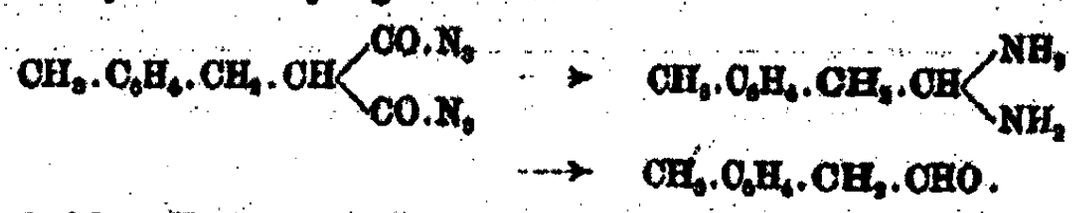
von Försterling und mir[1]) in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin umgelagert:[2])



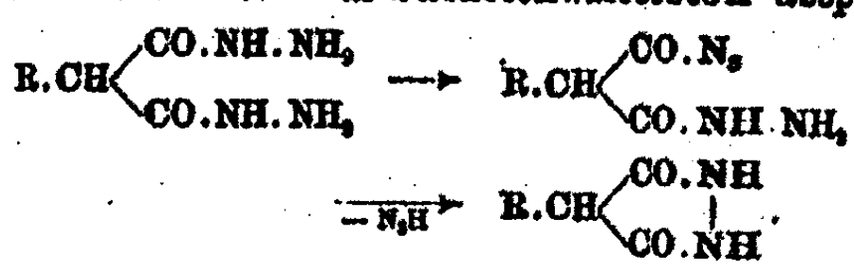
In gleicher Weise habe ich dann mit Herrn O. E. Mott aus Benzylmalonsäurediazid Phenylacetaldehyd,



und mit Herrn C. Marangolo aus m-Xylylmalonsäurediazid (m-Methylbenzylmalonsäurediazid) den bisher noch unbekannten m-Phenylacetaldehyd gewonnen:



In beiden Fällen erhält man bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazide neben den Aziden cyclische sekundäre Hydrazide, indem das wohl zunächst entstehende Azid-hydrazid intramolekular Stickstoffwasserstoff abspaltet:



Wie ich neuerdings gefunden habe, wird diese störende Nebenreaktion durch die Anwesenheit eines großen Überschusses an Mineralsäure stark zurückgedrängt und so die Ausbeute an

[1]) Ber. 27, 770 (1894).

[2]) Siehe auch Franke, Mon. 20, 847 (1899). Wenn Franke dort in der von ihm näher studierten analogen Umlagerung des Isobutyraldazins in 4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin einen Widerspruch gegen die früher von Zinkeisen und mir ausgesprochene Regel [dies. Journ. [2] 58, 311 (1898)] über die Umlagerung von Azinen in Pyrazoline erblicken zu müssen glaubt, so übersieht er dabei, daß die betreffende Regel überhaupt nur für Ketazine, nicht aber für Aldazine aufgestellt wurde.

Azid entsprechend erhöht. Da weiter auch die Spaltung der Urethane im Gegensatz zu den alten Versuchen nach neueren Beobachtungen bei Anwendung berechneter Mengen hinreichend verdünnter Mineralsäuren fast ohne Verharzung so gut wie quantitativ verläuft, dürfte zusammen endlich mit dem verbesserten Verfahren von Leuchs[1]) zur Gewinnung monoalkylierter Malonsäureester die Synthese von Aldehyden mittels der Azidreaktion auch zur praktischen Darstellung solcher Verbindungen vorzüglich geeignet sein, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind.

Die analoge Gewinnung von Ketonen aus dialkylierten Malonsäuren bot dadurch Schwierigkeiten, daß die betreffenden Äthylester nur äußerst schwer oder überhaupt nicht mit Hydrazinhydrat in Reaktion traten. Die Hydrazidbildung bleibt bei diesen Estern in ganz gleicher Weise aus, wie dies für die Amidbildung von E. Fischer und Dilthey[2]) beobachtet wurde. Im übrigen dürfte aber auch hier, wie bei der Darstellung der Amide[3]), die Verwendung der Methyl- an Stelle der Äthylester zum Ziele führen; ferner werden die gesuchten Hydrazide auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Säurechloride[4]), sicher leicht erhältlich sein. Noch einfacher wird man vielleicht die Chloride mittels Natriumazid unmittelbar in die Azide verwandeln können, und so zweifle ich nicht daran, daß die Azidreaktion auch für die Darstellung beliebiger einfacher und gemischter Ketone brauchbar sein wird.

Im Gegensatz zu den neutralen Diaziden substituierter Malonsäuren und der Malonsäure selbst liefern die sauren Monoazide (Azidsäuren) in „normaler Reaktion" α-Aminosäuren. So läßt sich, wie ich neuestens gefunden habe, unter bestimmten Bedingungen hydrazidmalonsaures Kalium und hydrazidmethylmalonsaures Kalium durch Einwirkung von salpetriger Säure und freiwillige Hydrolyse in einer Operation

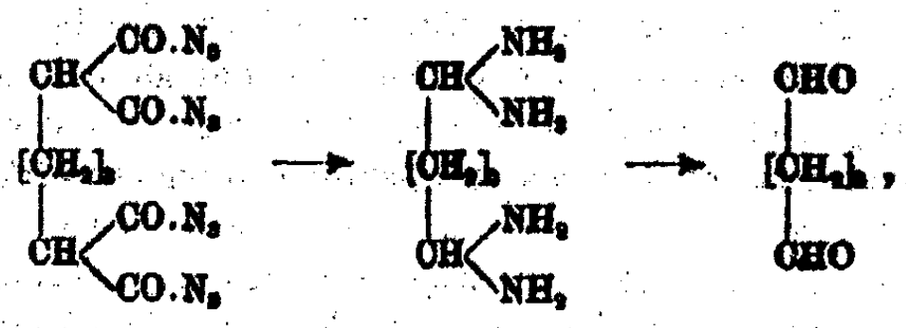
---

[1]) Ber. 44, 1507 (1911).
[2]) Ber. 35, 844 (1902).
[3]) H. Meyer, Mon. 27, 31 (1906).
[4]) Vgl. dazu Bredt, Chem.-Ztg. 35, 765 (1911); dies. Journ. [2] 89, 228 (1914).

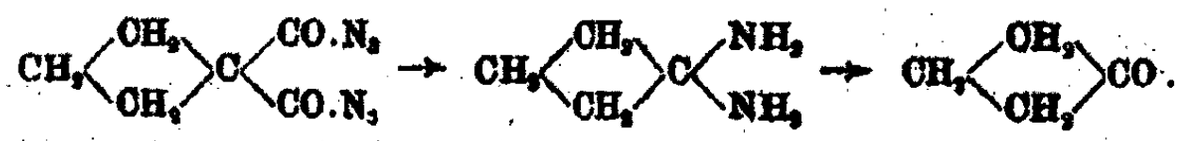
und mit guter Ausbeute in Glykokoll bzw. α-Alanin überführen:[1])

Über diese Versuche werde ich an anderer Stelle näher berichten, und ich führe sie nur deshalb hier an, weil sie uns zeigen, wie mannigfaltig die Azidreaktion gerade in der Malonsäurereihe sich gestalten läßt, wie sie außer zur Gewinnung von Aldehyden und Ketonen nun auch noch zur Darstellung von α-Aminosäuren jeder gewünschten Konstitution benutzt werden kann.

Auf meine Veranlassung hat weiter Herr G. Grandel die Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure sowie die Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure der Azidreaktion unterworfen; wie erwartet, lieferte das Tetraazid der ersteren Glutardialdehyd,



das Diazid der letzteren dagegen ein ringförmiges Keton, das Ketotetramethylen oder Cyclobutanon:



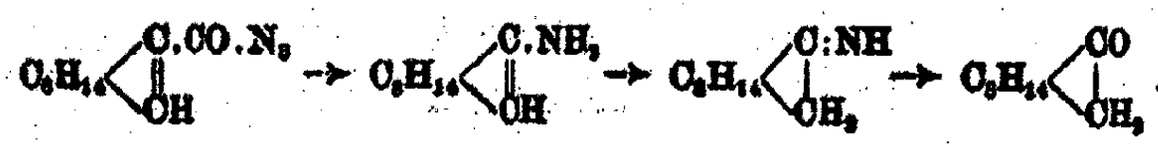
Eine besonders interessante Synthese eines cyclischen Ketons, des Epicamphers (β-Camphers), mittels der Azidreaktion hat Bredt[2]) vor einigen Jahren beschrieben. Er ging dabei nicht, wie im obigen Fall, von einer Dicarbonsäure mit zwei Carboxylen an einem Kohlenstoffatom, sondern von einer ungesättigten Monocarbonsäure aus, welche eine Doppelbindung in Nachbarstellung zum Carboxyl enthält, der Bornylen-3-car-

---

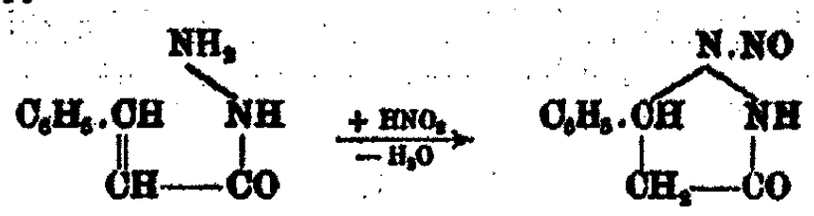
[1]) Curtius, Z. angew. Chem. 27, III, 618 (1914); Chem.-Ztg. 38, 1121 (1914); dies. Journ. [2] 92, 78 (1915).

[2]) Chem.-Ztg. 35, 765 (1911); dies. Journ. [2] 89, 209 (1914).

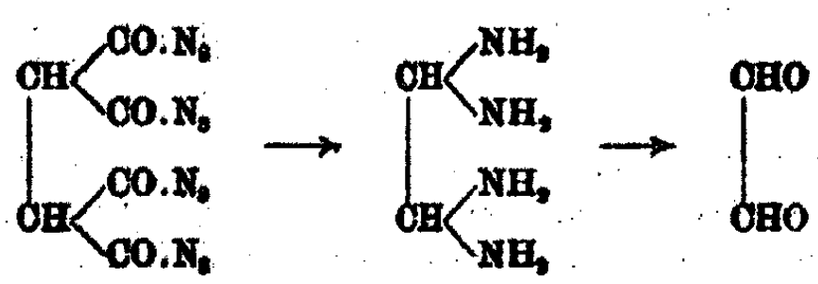
bonsäure; das aus dem Azid dieser Säure entstehende Urethan gibt mit Salzsäure unmittelbar reinen Epicampher in vorzüglicher Ausbeute:



Auffallend ist dabei die glatte Entstehung des Azids aus dem Hydrazid in üblicher Weise mit salpetriger Säure, während das analoge Zimtsäureazid nur auf anderem Wege, durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid[1]), erhältlich ist. Wie nämlich Muckermann[2]) gezeigt hat, liefert Zimtsäurehydrazid mit salpetriger Säure statt des erwarteten Azids in ganz anders verlaufender Reaktion unter Ringschluß 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon:



Zu recht bemerkenswerten Ergebnissen führte eine Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Thiemann über die Hydrazide und Azide der sym. Äthantetracarbonsäure ausgeführt habe. Diese Säure gibt zunächst in normaler Weise ein in Wasser schwer lösliches Tetrahydrazid und weiter ein sehr explosives Tetraazid, welch letzteres bei der Umlagerung, wie erwartet, Glyoxal liefert:

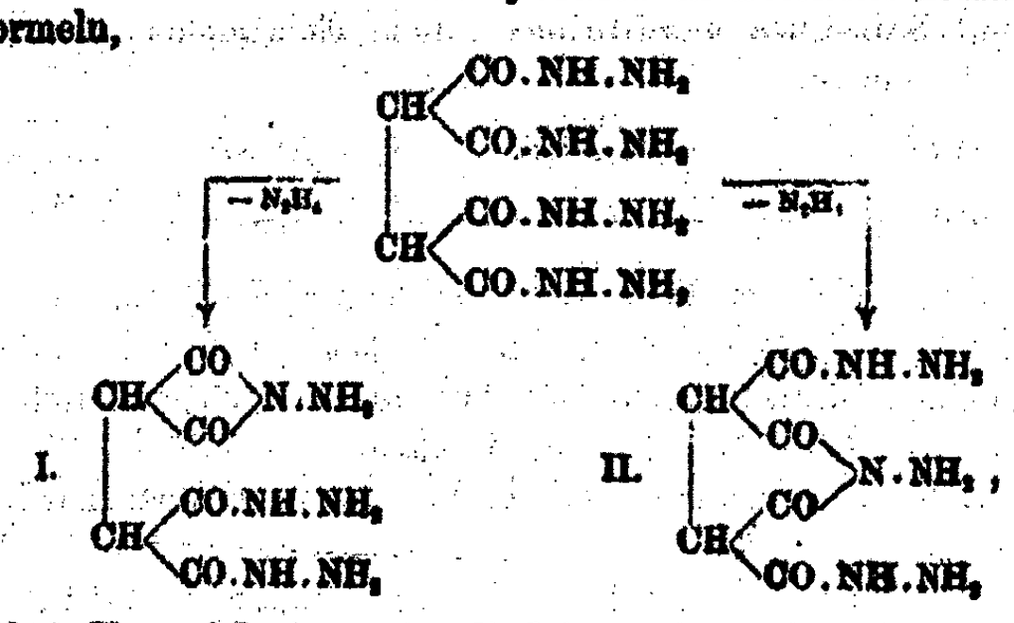


Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid ist gegen Wasser äußerst empfindlich und spaltet damit, schon in der Kälte langsam, 1 Mol. Hydrazin ab unter Bildung eines Trihydrazids, das sich leicht mit 3 Mol. Benzaldehyd kondensiert. Von den

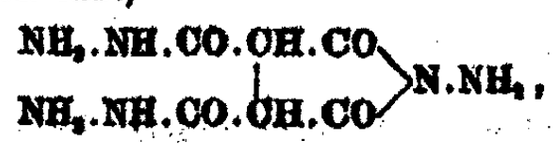
---

[1]) Forster, Journ. Chem. Soc. 95, 487 (1909).
[2]) Ber. 42, 3449 (1909); dies. Journ. [2] 83, 518 (1910).

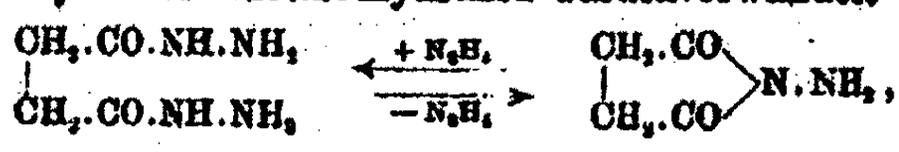
beiden hiernach für das Trihydrazid in Betracht kommenden Formeln,



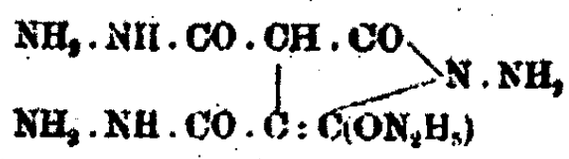
enthält Formel I einen viergliedrigen, Formel II dagegen einen fünfgliedrigen Ring. In Anbetracht der leichten Bildung fünfgliedriger Ringe überhaupt ist Formel II, die sich übersichtlicher so schreiben läßt,



von vornherein als die wahrscheinlichere zu betrachten. Das Trihydrazid enthält somit einen am Stickstoffatom amidierten Succinimidring, und seine Entstehung entspricht ganz der Bildung von N-Aminosuccinimid aus Succindihydrazid beim Kochen mit Wasser[1]); während N-Aminosuccinimid aber mit Hydrazinhydrat in Succindihydrazid zurückverwandelt wird,



gibt obiges Trihydrazid damit ohne Sprengung des Ringes einfach ein Mono-Diammoniumsalz, dem ähnlich der Umlagerung bei der Salzbildung des Triazolons in das Oxytriazol[2]) folgende Formel

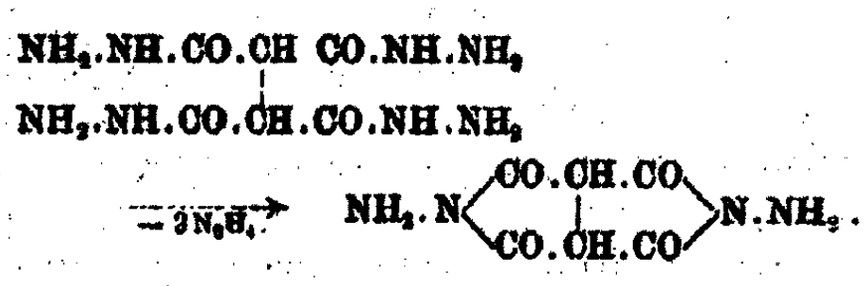


zukommen dürfte.

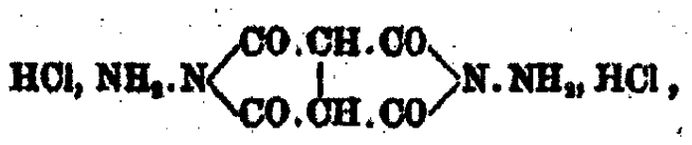
---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 81 (1915); vgl. auch 94, 89 (1916).
[2]) Curtius u. Bockmühl, Ber. 43, 2441 (1910).

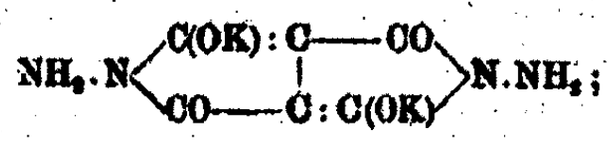
Bei Einwirkung von Jod oder Brom auf Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid geht dieses unter Abspaltung von 2 Mol. Hydrazin, die natürlich sofort unter Stickstoffentwicklung weiter zerfallen, in ein Dihydrazid über. Letzteres tritt leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd zu einer Dibenzalverbindung zusammen und kann somit kein doppeltes sekundäres Hydrazid mit zwei $(NH.NH)''$-Gruppen sein, sondern muß zwei $(N.NH_2)''$-Reste enthalten. Seine Entstehung aus dem Tetrahydrazid ist somit folgendermaßen zu formulieren:



Dieses Dihydrazid zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften. Mit Salzsäure entsteht so ein Dihydrochlorid,

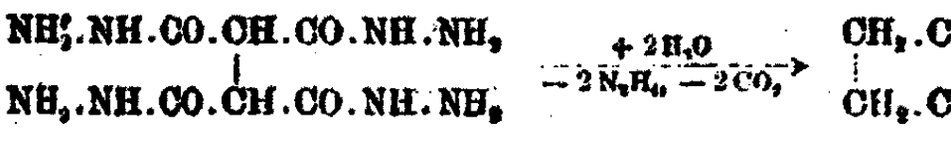


das aber schon beim Lösen in wenig Wasser dissoziiert. Andererseits erhält man mit Basen beständige, gelbe Salze, wie das Bis-Diammoniumsalz und Di-Kaliumsalz,

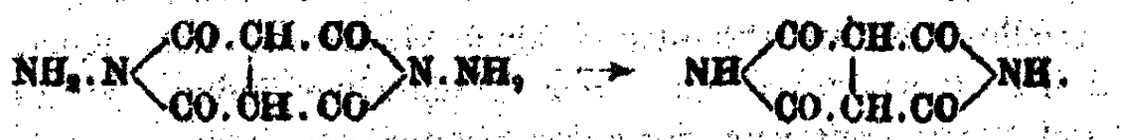


nur das Bis-Ammoniumsalz gibt im Vakuum über Schwefelsäure allmählich Ammoniak ab.

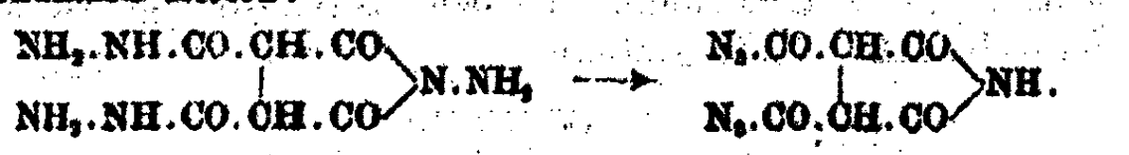
Versuche, das Dihydrazid auch aus obigem Trihydrazid bzw. dessen Diammoniumsalz durch Einwirkung von Jod oder Brom zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Ebensowenig gelang es, das Tetrahydrazid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf höhere Temperatur direkt in das Dihydrazid überzuführen; hierbei wurde nämlich außer Hydrazin auch Kohlendioxyd abgespalten und so statt des erwarteten Äthantetracarbonsäuredihydrazids Succindihydrazid erhalten:



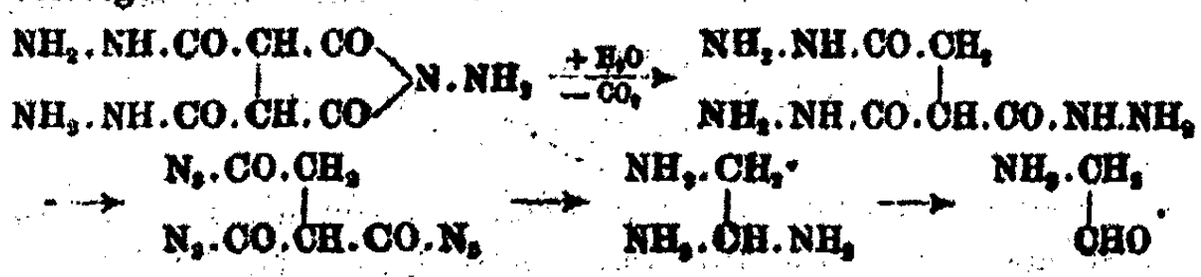
Gleichwie N-Aminosuccinimid mit salpetriger Säure in Succinimid übergeht[1]), so gibt obiges Dihydrazid das entsprechende Diimid, das Äthantetracarbonsäurediimid,



In analoger Weise sollte Äthantetracarbonsäuretrihydrazid ein Imiddiazid liefern:

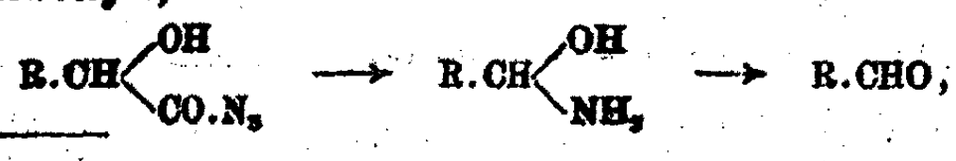


Die Reaktion verläuft aber in anderem Sinne, indem merkwürdigerweise Sprengung des Ringes eintritt, und so unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd Äthantricarbonsäuretriazid entsteht; letzteres sollte bei der Umlagerung Aminoacetaldehyd liefern, doch wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt:



Außer solchen Carbonsäuren, welche wie die bisher betrachteten Verbindungen zwei Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom enthalten, zeigen auch die α-Oxysäuren bei der Umlagerung ihrer Azide ein besonderes Verhalten.

Bei der üblichen Behandlung der Azide mit Alkohol oder Wasser sollte nach dem gewöhnlichen Reaktionsverlauf auch hier zunächst ein Urethan bzw. Harnstoff und durch deren Hydrolyse ein α-Oxyamin entstehen, welch letzteres aber unter Abspaltung von Ammoniak leicht weiter zerfallen dürfte. Das Endergebnis wäre somit, wenn die alkoholische Hydroxylgruppe an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom steht, ein Aldehyd,



[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 79 (1915).

falls dieselbe aber tertiär gebunden ist, ein Keton:

Glykolsäureazid konnte so Formaldehyd liefern nach dem Schema:

$$CH_2(OH).CO.N_3 \longrightarrow CH_2(OH).NH.CO_2C_2H_5$$
$$\longrightarrow CH_2(OH).NH_2 \longrightarrow CH_2O.$$

Von Aziden der α-Oxysäuren wurden bisher nur das Glykolsäureazid[1]) sowie das Mandelsäureazid[2]) (Phenylglykolsäureazid) beschrieben. Eine früher aus Glykolsäureazid und Alkohol erhaltene und als Oxymethylurethan angesprochene krystallisierte Verbindung vom Schmp. 189° dürfte wahrscheinlich Allophansäureester gewesen sein, dessen Bildung bei der Zersetzung von α-Oxysäureaziden später mehrfach beobachtet wurde; bei neueren Versuchen über Glykolsäureazid konnte so kein fester Körper mehr erhalten werden, vielmehr entstanden beim Kochen des Azids mit Äthyl- oder Methylalkohol und nachherigem Eindunsten immer nur geringe Mengen nach Formaldehyd riechender Sirupe.[3])

Während Glykolsäureazid eine feste, gut krystallisierende Verbindung bildet, geht das ölige Mandelsäureazid schon bei der Darstellung partiell in Benzaldehyd über, welch letzterer sich mit unverändertem Hydrazid zu Benzalmandelsäurehydrazid,

$$C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

kondensiert. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung des Azids mit Alkohol erhält man nicht das erwartete Urethan, sondern Benzaldehyd und Allophansäureester,

$$NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

Die Bildung dieses Esters haben C. Müller und ich[4]) so zu deuten versucht, daß entweder auf das intermediär entstehende Urethan ein zweites Molekül Azid einwirkt unter Bildung von Benzaldehyd, Allophansäureester und Stickstoff,

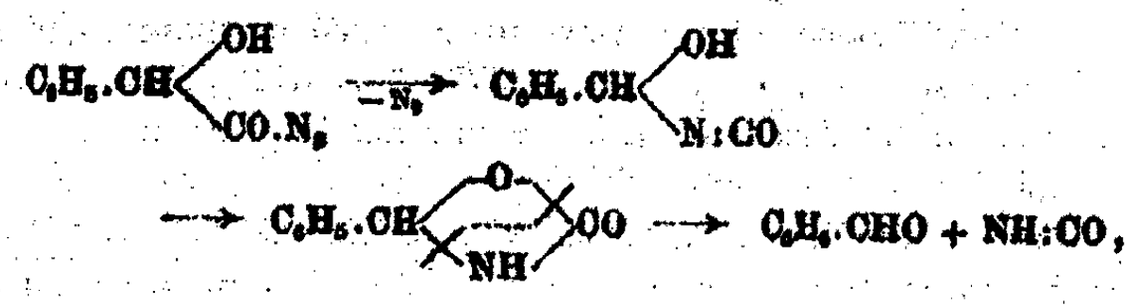
$$C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.CH(OH).CO.N_3$$
$$= 2C_6H_5.CHO + NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5 + N_2,$$

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 225 (1895).
[2]) Curtius u. C. Müller, Ber. 34, 2794 (1901).
[3]) Curtius, Ber. 45, 1080 (1912). [4]) Ber. 34, 2795 (1901).

oder daß 2 Mol. Urethan miteinander reagieren und so Benzaldehyd, Alkohol und Allophansäureester erhalten werden:

$$2\,C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5$$
$$= 2\,C_6H_5.CHO + C_2H_5OH + NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

Eine andere Erklärung hat neuerdings G. Schroeter[1]) gegeben; danach zerfällt das Azid in Stickstoff, Benzaldehyd und Isocyansäure,



welch letztere sodann mit Alkohol in bekannter Weise[2]) Allophansäureester liefert:

$$NH{:}CO + C_2H_5.OH \rightarrow NH_2.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+NH:CO} NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

Diese zuerst von Schroeter ausgesprochene Vermutung wird durch alle weiteren Untersuchungen bestätigt, die ich im Verein mit meinen Schülern über die Azide von α-Oxysäuren ausgeführt habe, indem es uns in keinem Falle gelang, bei der Zersetzung der Azide mit Alkohol normale Urethane darzustellen, sondern statt ihrer sofort die betreffenden Aldehyde bzw. Ketone sich bildeten, während daneben in allen von uns untersuchten Fällen, von einer einzigen leicht zu erklärenden Ausnahme abgesehen (vgl. S. 287), stets nur Allophansäureester erhalten wurde. Auch bei der Einwirkung von Wasser auf die Azide entstanden direkt Aldehyde bzw. Ketone.

Man kann somit die Regel aufstellen: α-Oxysäureazide oder vielmehr die auch hier, wie immer bei der Umlagerung von Carbonsäureaziden, wohl zunächst entstehenden Isocyanate liefern ohne die Zwischenstufe von Urethanen oder Harnstoffen unmittelbar durch freiwilligen Zerfall Aldehyde bzw. Ketone neben Isocyansäure. Der wahre Verlauf der Reaktion wird also nicht

[1]) Chem.-Ztg. 32, 988 (1908); Z. angew. Chem. 21, 2117 (1908).
[2]) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. 20, 396 (1830).

durch das zuerst angenommene Schema (S. 282 u. 283), sondern durch das nachstehende dargestellt:

$$R.CH\begin{cases}OH\\CO.N_3\end{cases} \xrightarrow{-N_2} R.CH\begin{cases}OH\\N:CO\end{cases} \longrightarrow R.CHO + NH:CO;$$

$$\text{bzw. } \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}OH\\CO.N_3\end{cases} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}OH\\N:CO\end{cases} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CO + NH:CO.$$

Anders die Azide von Äther-α-oxysäuren. Wie ich in Gemeinschaft mit Herrn B. van der Laan gefunden habe, liefern Alkylätherglykolsäureazide mit Alkohol zwar keine krystallinischen, aber ganz beständige normale Alkoxymethylurethane, die erst bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Formaldehyd abspalten, indem das zunächst entstehende Alkoxymethylamin (Alkyl-aminomethyl-äther) sofort weiter in den betreffenden Alkohol, Formaldehyd und Ammoniak zerfällt:

$$R.O.CH_2.CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{+C_2H_5.OH} R.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$$

$$\xrightarrow[-CO_2,\ -C_2H_5.OH]{+H_2O} R.O.CH_2.NH_2 \xrightarrow{+H_2O} R.OH + CH_2O + NH_3.$$

Dieser Unterschied im Verhalten des Glykolsäureazids und der Azide der Alkylätherglykolsäuren beruht offenbar auf der verschiedenen Beständigkeit der betreffenden Isocyanate: Bei der Glykolsäure zerfällt das Isocyanat spontan unter Wanderung des Hydroxylwasserstoffs zum Stickstoff in Formaldehyd und Isocyansäure, bei den Alkylätherglykolsäuren dagegen ist das Isocyanat beständig, da hier zum analogen Zerfall die Loslösung des Alkyls vom Äthersauerstoff erforderlich wäre, eine solche aber nur schwer oder überhaupt nicht erfolgen dürfte:

$$CH_2\begin{cases}OH\\N:CO\end{cases} \longrightarrow CH_2O + NH:CO;$$

$$CH_2\begin{cases}O.R\\N:CO\end{cases} \longrightarrow CH_2O + NR:CO.$$

Bei Gegenwart von Alkohol geht so das Isocyanat natürlich in das Urethan über.

Herr D. Aufhäuser hat dann in meinem Institut bei einer weiteren α-Oxysäure der Fettreihe, der α-Milchsäure, die

Azidumlagerung näher studiert und zugleich auch die β-Milchsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. α-Milchsäureazid zerfällt analog dem Mandelsäureazid schon bei der Darstellung teilweise unter Bildung von Acetaldehyd:

$$CH_3.CH(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{} CH_3.CH(OH).N:CO \xrightarrow[-NH:CO]{} CH_3.CHO.$$

Beim Kochen des Azids mit Alkohol entsteht auch hier in analoger Weise wie aus Mandelsäureazid neben Acetaldehyd Allophansäureester. Aus β-Milchsäureazid, in welchem ja Hydroxyl und Carboxyl an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, sollte wieder in „normaler Reaktion" ein beständiges β-Oxyamin, das bekannte Oxäthylamin, hervorgehen:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array}$$

Der nur schwer erhältliche β-Milchsäureester gab mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung merkwürdigerweise unter gleichzeitigem Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen den Hydrazinrest β-Hydrazinopropionsäurehydrazid, während in wäßriger Lösung vorwiegend β-Milchsäurehydrazid erhalten wurde:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array}$$

Letzteres, das leider nur in kleinen Mengen zur Verfügung stand, lieferte bei der Azidreaktion an Stelle des erwarteten Oxäthylamins eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Allophansäureester wurde beim Kochen des β-Milchsäureazids mit Alkohol nicht erhalten.

In Gemeinschaft mit Herrn A. Goldberg habe ich weiter das Azid einer tertiären α-Oxysäure, der Diphenylglykolsäure, dargestellt und bei der Umlagerung das erwartete Keton, Benzophenon, erhalten:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{} (C_6H_5)_2C(OH).N:CO \xrightarrow[-NH:CO]{} (C_6H_5)_2CO.$$

Das leicht zersetzliche Azid gibt beim Erwärmen mit Alkohol Benzophenon und Diphenylglykolamid; dabei entwickeln sich außer Stickstoff auch Kohlensäure und etwas Stickstoffwasserstoff.

Auch beim Kochen mit Wasser werden die gleichen Produkte erhalten. Die Bildung des Amids ist wohl so zu erklären, daß das zunächst entstehende Isocyanat in Benzophenon und Isocyansäure zerfällt, die aber sofort durch Wasser in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird; letzteres liefert endlich mit noch unverändertem Azid unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das Amid:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_2C(OH).N{:}CO$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2CO + NH{:}CO; \quad NH{:}CO \xrightarrow{+H_2O} NH_3 + CO_2;$$

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_3H]{+NH_3} (C_6H_5)_2C(OH).CO.NH_2.$$

Daß hier im Gegensatz zu den Aziden sekundärer α-Oxysäuren auch beim Kochen mit Alkohol kein Allophansäureester gebildet wird, ist vermutlich nur auf die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser zurückzuführen, da nicht wie gewöhnlich die trockne ätherische Lösung des Azids, sondern die frisch dargestellte und noch stark feuchte feste Substanz selbst mit Alkohol zersetzt wurde.

Eine analoge Bildung des Amids hat neuestens R. A. Weerman[1]) bei der d-Gluconsäure beobachtet. Während aus d-Gluconsäurehydrazid in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure nur sekundäres Hydrazid erhalten wurde, lieferte in Alkohol gelöstes Äthylnitrit mit der Lösung des primären Hydrazids in Eisessig, offenbar unter weiterem Zerfall des zunächst entstandenen Azids, d-Gluconsäureamid.

Recht bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylglykolsäureazids gegen Amine und Hydrazine. Während nämlich mit Ammoniak, einigen aliphatischen Aminen, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin einfach die erwarteten Säureamide bzw. Säurehydrazide und Stickstoffwasserstoff entstehen,

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_3H]{+NH_2.R} (C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.R,$$

liefern dabei andere Amine von schwächer basischem Charakter, wie Anilin und p-Toluidin, sowie ferner m-Nitrobenzhydrazid

[1]) R. A. Weerman, „Over de inwerking van natriumhypochlorit op amiden van onverzadigde zuren en oxyzuren", S. 121. Proefschrift ter verkrijging van den graad van doctor in de technische wetenschap an de technische hoogeschool te Delft. Druck von A. H. Kruyt, Amsterdam 1916.

unter Stickstoffentwicklung neben Benzophenon Harnstoffabkömmlinge:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{+NH_2.R} (C_6H_5)_2CO + NH_2.CO.NH.R.$$

Mit Anilin wurde so Phenylharnstoff und mit m-Nitrobenzhydrazid n-Nitrobenzoylsemicarbazid erhalten. Sehr wahrscheinlich zerfällt auch hier das Azid einfach als α-Oxysäureazid unter Umlagerung zunächst in Benzophenon und Isocyansäure, welch letztere sodann mit Anilin zu Phenylharnstoff und mit m-Nitrobenzhydrazid zu m-Nitrobenzoylsemicarbazid zusammentritt:

$$NH:CO + NH_2.C_6H_5 \longrightarrow NH_2.CO.NH.C_6H_5;$$

$$NH:CO + NH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2 \longrightarrow NH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_4.NO_2.$$

Endlich wurden auch mehrbasische Oxysäuren von meinen Schülern der Azidreaktion unterworfen. So gibt, wie Herr C. von Hofe noch im Kieler Institut fand, Äpfelsäurediazid den erwarteten Aminoacetaldehyd,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CHO \end{array},$$

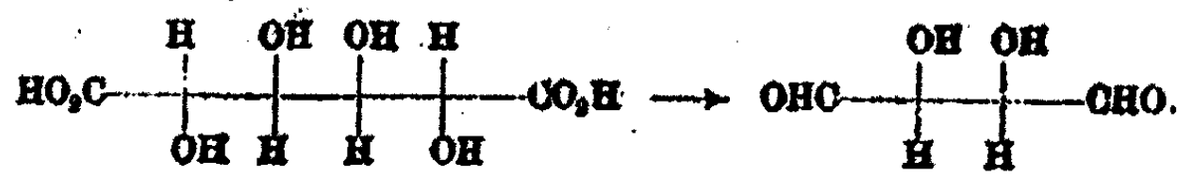
und im Heidelberger Laboratorium erhielt dann Herr Chr. Ohlgart aus Weinsäurediazid Glyoxal,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array},$$

und Herr A. Darapsky aus Schleimsäurediazid den damals noch unbekannten Weinsäuredialdehyd:

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH).CHO \\ | \\ CH(OH).CHO \end{array}.$$

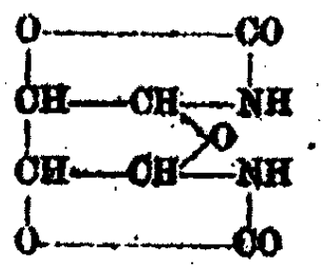
Auf Grund der bekannten Konfiguration der Schleimsäure [1]) ist die so durch Abbau entstehende Verbindung als Mesoweinsäuredialdehyd zu bezeichnen:



[1]) E. Fischer u. Morrell, Ber. 27, 383 (1894); E. Fischer u. Crossley, ebenda S. 394.

Leider ist die Ausbeute an diesem interessanten Dioxydialdehyd nur gering. Er wurde darum nicht als solcher, sondern nur in Form seines Bisphenylhydrazons isoliert, das der Analyse zufolge 2 Mol. Wasser enthält. Inzwischen sind Wohl und Mylo[1]) auf ganz anderem Wege, vom Acetylendimagnesiumbromid ausgehend, zu einem Weinsäuredialdehyd gelangt, der bei der Oxydation mit Bromwasser Mesoweinsäure lieferte und darum mit dem aus Schleimsäure erhaltenen Aldehyd identisch sein muß. Im Gegensatz zu obigem wasserhaltigen Hydrazon besitzt aber das von Wohl und Mylo beschriebene Bisphenylhydrazon[2]) normale Zusammensetzung. Versuche zur Aufklärung dieser abweichenden Beobachtungen sind im chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln im Gange.[3])

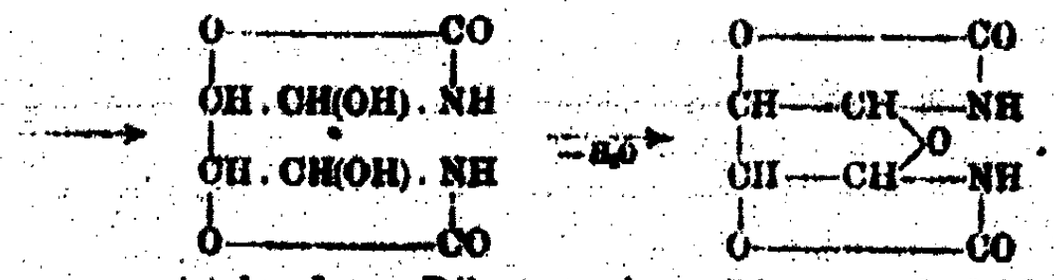
Bei der Umlagerung des Schleimsäurediazids wurden außer Weinsäuredialdehyd noch mehrere andere Verbindungen erhalten. So entstand zunächst sowohl mit Alkohol wie mit Wasser ein in kaltem Wasser schwer löslicher, in glänzenden Blättchen krystallisierender Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_6O_5N_2$ und der Konstitution:



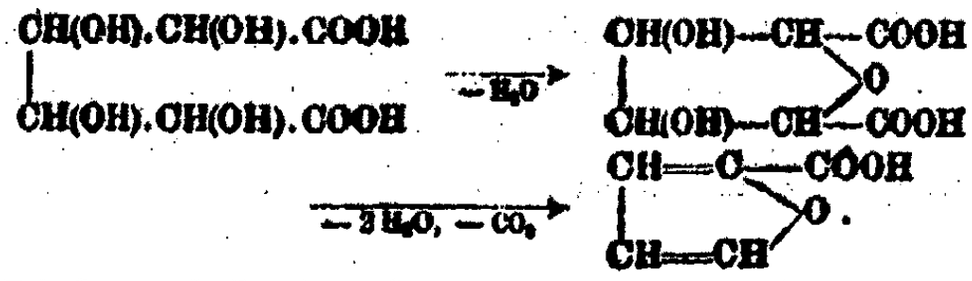
Die Bildung dieser eigentümlichen Verbindung ist wohl so zu erklären, daß das Schleimsäurediazid zunächst unter Austritt von 2 Mol. Stickstoff in ein Diisocyanat übergeht, das sich sodann zu einem doppelten „cyclischen Urethan" umlagert, worauf letzteres endlich unter Austritt von 1 Mol. Wasser einen nochmaligen Ringschluß erleidet:

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \end{array} \xrightarrow{-2N_2} \begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).N:CO \\ | \\ CH(OH).CH(OH).N:CO \end{array}$$

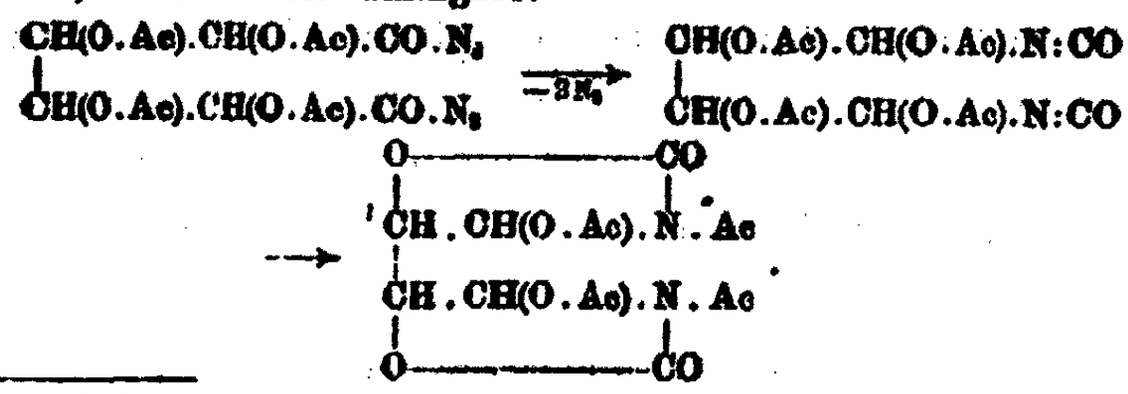
[1]) Ber. 45, 322 (1912).
[2]) Ebenda S. 346.
[3]) Gütige Privatmitteilung von Herrn Prof. Darapsky.



Das so entstehende γ-Dilacton einer Dioxytetrahydrofurandicarbaminsäure ist in kalter, verdünnter Natronlauge leicht löslich, unter Aufspaltung der beiden Lactonringe erhält man dabei das Natriumsalz der entsprechenden Dioxysäure; beim Ansäuern wird das Dilacton wieder zurückgebildet. Daß Schleimsäure leicht in Furanderivate übergeht, ist bekannt. Wie Fittig[1]) vermutet, entsteht auch bei der Bildung der Brenzschleimsäure primär ein Hydrofuranderivat, eine Dioxytetrahydrofurandicarbonsäure, welche erst sekundär 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlendioxyd verliert und so Furanmonocarbonsäure oder Brenzschleimsäure liefert:



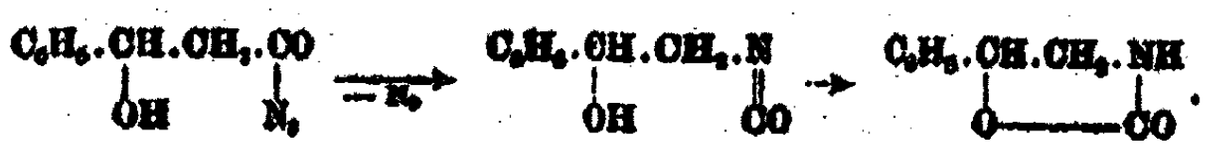
Diels und Löflund[2]) erhielten neuerdings durch Erhitzen von Tetraacetylschleimsäurediazid in einem indifferenten Lösungsmittel eine sehr beständige Substanz von der Zusammensetzung eines Isocyanats, aber mit ganz anderen Eigenschaften; vielleicht ist auch diese Verbindung als doppeltes cyclisches Urethan anzusprechen, indem sich das Diisocyanat wie in obigem Fall, wobei freilich die gleichzeitige Wanderung zweier Acetylreste vom Sauerstoff zum Stickstoff anzunehmen wäre, sofort weiter umlagert:



[1]) Ann. Chem. 303, 169 (1898). [2]) Ber. 47, 2351 (1914).

Bei der Zersetzung des Schleimsäureazids mit Alkohol hat Herr Darapsky weiter noch die Entstehung von Schleimsäureester[1]) sowie endlich das zunächst ganz unerwartete Auftreten von Carbaminsäureazid, $NH_2.CO.N_3$, beobachtet.

In neuerer Zeit wurde das Verhalten von Oxysäureaziden auch von anderer Seite untersucht. Wie G. Schroeter[2]) fand, zerfallen die Azide von β-Oxysäuren beim Erwärmen in Stickstoff und cyclische Urethane, d. h. Lactone von Oxycarbaminsäuren, unter spontaner Umlagerung der zunächst entstehenden Isocyanate; so gibt β-Phenylhydracrylsäureazid Phenyltetrahydrooxazolon:



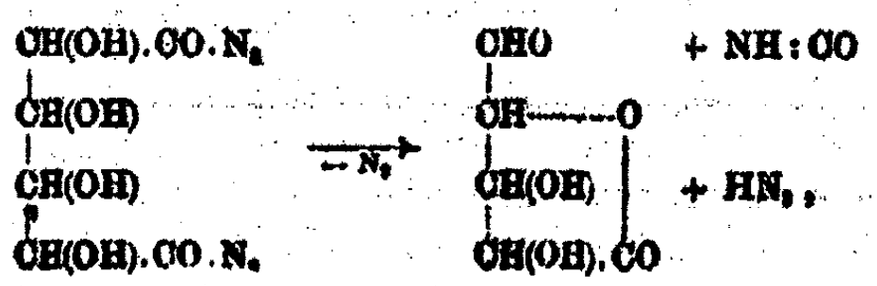
Die Azide der γ-Oxysäuren dagegen werden unter Austritt von Stickstoffwasserstoff in die Lactone der betreffenden Oxysäuren selbst umgewandelt. So spaltet sich das Azid der β-Phenyl-γ-oxyisocapronsäure schon beim Erwärmen in ätherischer Lösung glatt in Stickstoffwasserstoff und Phenylisocaprolacton:

Bei der Schleimsäure nun, die ja α-, β- und γ-Oxysäure zugleich ist, können die verschiedenen Reaktionen der Azide dieser drei Arten von Alkoholsäuren nebeneinander verlaufen: Die Bildung obigen doppelten cyclischen Urethans (S. 289) entspricht, von der Entstehung des Furanringes abgesehen, ganz dem von Schroeter beobachteten Verhalten der Azide einfacher β-Oxysäuren, und das zunächst so überraschende Auftreten von Carbaminsäureazid hat schon Schroeter dahin erklärt, daß Schleimsäurediazid als α-Oxysäureazid Isocyansäure und als γ-Oxysäureazid Stickstoffwasserstoff abspaltet,

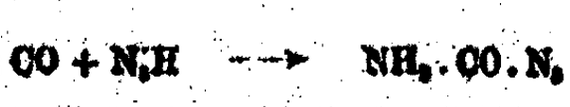
---

[1]) Diese Umwandlung eines Azids durch Alkohol in den zugehörigen Ester und Stickstoffwasserstoff wurde auch in einigen anderen Fällen beobachtet. Vgl. Curtius u. Riedel, dies. Journ. [2] 76, 239 (1907); Curtius u. Semper, Ber. 46, 1162 (1913).

[2]) Chem.-Ztg. 32, 933 (1908); Z. angew. Chem. 21, 2117 (1908).

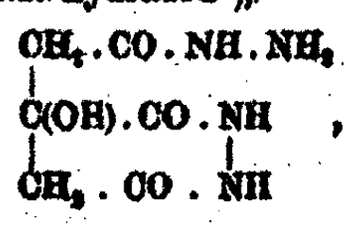


und die beiden letzteren sich dann zu Carbaminsäureazid[1]) vereinigen:

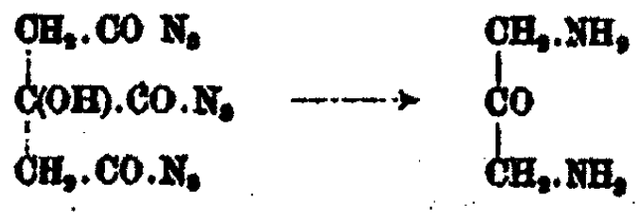


Dabei würde somit außerdem noch das Lacton einer Trioxyglutaraldehydsäure entstehen, eine dem Lacton der im Harn vorkommenden Glykuronsäure (Tetraoxyadipinaldehydsäure) verwandte Verbindung. Indessen kann der zur Bildung des Carbaminsäureazids erforderliche Stickstoffwasserstoff auch daher rühren, daß das Schleimsäureazid beim Kochen mit Alkohol, wie bereits erwähnt, teilweise in Schleimsäureester übergeht, wobei ebenfalls Stickstoffwasserstoff frei wird.

Das Hydrazid und Azid einer dreibasischen α-Oxysäure, der Citronensäure, hat Herr Fr. Sauvin auf meine Veranlassung im hiesigen Institut untersucht. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Citronensäuretriäthylester entsteht, wie dies auch in anderen Fällen bei solchen dreibasischen Säuren beobachtet wurde, welche zwei Carboxyle an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, neben dem normalen Trihydrazid ein Hydrazi-hydrazid[2]),

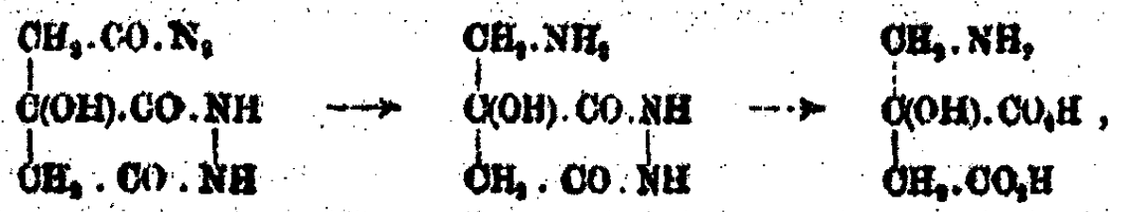


welch letzteres sich auf Grund der schwereren Löslichkeit des salzsauren Salzes von ersterem trennen läßt. Das sehr gefährliche, krystallinische Citronensäuretriazid gibt bei der Umlagerung in erwarteter Weise Diaminoaceton:



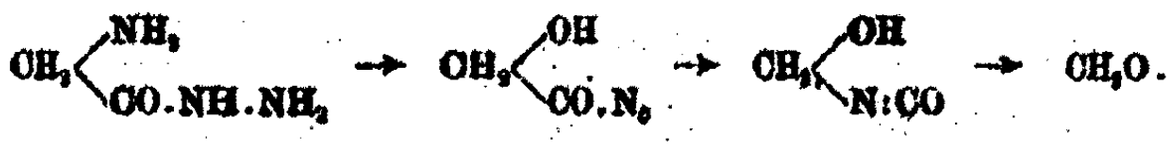
[1]) Vgl. Hantzsch, Ann. Chem. 314, 361 (1901).
[2]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 39 (1915).

Aus dem Citronensäurehydrazihydrazid entsteht mit salpetriger Säure ein weniger explosives, staubiges Hydrazi-azid. Dieses sollte schließlich Aminomethyläpfelsäure liefern,

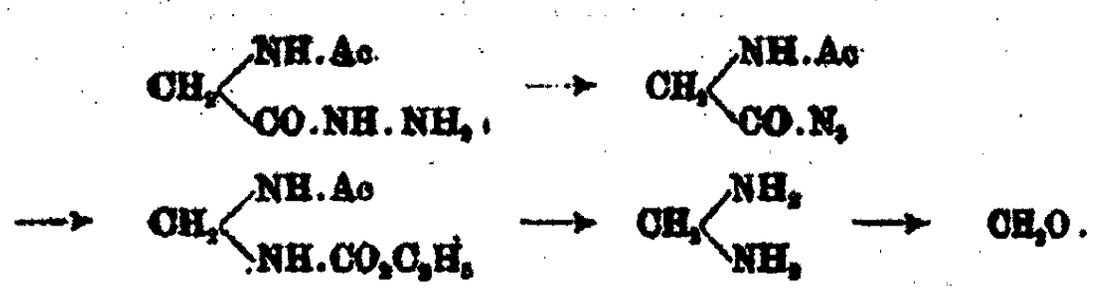


doch wurde letztere Reaktion noch nicht durchgeführt.

Werden α-Aminosäuren der Azidreaktion unterworfen, so gelangt man zu den gleichen Endprodukten, wie bei Anwendung der entsprechenden α-Oxysäuren. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid einer Aminosäure tritt nämlich die salpetrige Säure nicht nur mit dem Hydrazinrest, sondern auch mit der vorhandenen Aminogruppe in Reaktion, so entsteht unter Stickstoffentwicklung zunächst ein α-Oxysäureazid, das dann leicht unter erneuter Stickstoffentwicklung weiter in Aldehyd bzw. Keton und Isocyansäure zerfällt; aus Glycinhydrazid muß so Formaldehyd entstehen:



Im Gegensatz zu den α-Aminosäuren selbst liefern acylierte Abkömmlinge, wie die Hippursäure, in der die Aminogruppe durch den Eintritt des Benzoylrestes gegen den Angriff von salpetriger Säure geschützt ist, bekanntlich sehr beständige Azide und Urethane. Aber auch diese von mir überhaupt zuerst studierte Umwandlung von Säureaziden gehört zu den „besonderen Reaktionen", da bei der Hydrolyse der Urethane Methylendiamin entstehen sollte, das, wie auch in anderen Fällen (vgl. S. 274), sogleich weiter in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt:



Acylierte α-Aminosäuren durchlaufen somit bei der Azid-

reaktion zwar andere Zwischenstufen, wie die α-Aminosäuren selbst, aber das Endprodukt ist in beiden Fällen dasselbe.

Von Hydraziden aliphatischer α-Aminosäuren wurde bisher nur das Glycinhydrazid von Levy und mir[1]) beschrieben; dieses gab mit salpetriger Säure in erwarteter Weise Formaldehyd.[2])

Auf meine Veranlassung hat dann Herr J. Janssen bei der zweibasischen Asparaginsäure die Hydrazid- und Azidbildung untersucht. Asparaginsäuremonoäthylester gibt mit Hydrazinhydrat eine Hydrazid-säure; die gleiche Verbindung wird auch aus dem gewöhnlichen β-Asparagin [2-Aminobutanamid-(4)-säure (1)] und Hydrazin erhalten. Nimmt man an, daß in letzterem Falle der Hydrazinrest einfach an Stelle der Aminogruppe tritt, so wäre auch der Monoäthylester als β-Verbindung zu betrachten:

$$\begin{array}{l} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH(NH_2).CO.OH \\ | \\ CH_2.CO.OC_2H_5 \end{array}.$$

Nun sollte aber eine derartige Hydrazidsäure bei der Azidreaktion α-Oxy-β-aminopropionsäure liefern,

$$\begin{array}{l} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array},$$

während die isomere α-Verbindung zum Halbaldehyd der Malonsäure führen müßte:

$$\begin{array}{l} CH(NH_2).CO.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array}.$$

Der Umstand, daß das tatsächlich erhaltene Endprodukt mit Phenylhydrazin reagiert, scheint für letztere Auffassung zu sprechen; doch waren die Ausbeuten an Phenylhydrazon so schlecht, daß dasselbe nicht weiter untersucht werden konnte. Es möge darum dahingestellt bleiben, ob Hydrazidsäure und Monoester in ihrer Konstitution dem α- oder β-Asparagin entsprechen. Asparaginsäurediäthylester gibt mit Hydrazinhydrat Asparaginsäuredihydrazid, das bei der Azidreaktion unter

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 92 (1904).
[2]) Ebenda S. 108.

Zwischenbildung von Äpfelsäurediazid (vgl. S. 288) schließlich Aminoacetaldehyd liefert.

Bei Aminosäuren der aromatischen Reihe ist, da hier Amino- und Carboxylgruppe an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden und ferner die Azide ohne Anwendung von salpetriger Säure auf anderem Wege[1]), nämlich durch Einwirkung von Diazoniumsalzen, aus den Hydraziden darstellbar sind, in „normaler Reaktion" die Bildung von p-Diaminen zu erwarten. In der Tat erhielt so Herr Jansen aus p-Aminobenzhydrazid und p-Diazotoluolsulfat unter Erhaltung der Aminogruppe zunächst p-Aminobenzazid. Letzteres zeigte beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure-, sondern nur Stickstoffentwicklung und lieferte dabei unter intramolekularer Harnstoffbildung p-Phenylenharnstoff; die gleiche Verbindung wurde auch bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol statt des erwarteten Urethans erhalten. Die Bildung dieses Harnstoffs ist so zu erklären, daß sich in dem zunächst entstehenden Aminoisocyanat der Isocyanatrest an die Aminogruppe addiert:

$$NH_2.C_6H_4.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} NH_2.C_6H_4.N{:}CO \longrightarrow \underbrace{NH.C_6H_4.NH.CO}$$

p-Phenylenharnstoff gab endlich bei der Hydrolyse p-Phenylendiamin.

Ich habe weiter mit Herrn R. Colosser versucht, aus β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid sowie aus Dimethylanthranilsäurehydrazid nach der Azidreaktion unsymmetrisch dialkylierte Diamine darzustellen:

$$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.N_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.NH_2$$

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.NH.NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.N_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2.$$

Da in diesen Hydraziden die Aminogruppe durch die eingetretenen beiden Alkylreste gegen den Angriff von salpetriger Säure geschützt ist, so sollten hier die Azide in gewöhnlicher Weise erhältlich sein. Wir haben ferner auch zwei dialkylierte α-Aminosäuren, die α-Dimethylaminopropionsäure und die zweibasische Dimethylaminobernsteinsäure in gleicher

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 50, 286 (1894).

Richtung untersucht, wenn auch hier wieder der Eintritt der „besonderen Reaktion", d. h. ein leichter weiterer Zerfall der zunächst entstehenden tertiär-primären Diamine unter Aldehydbildung, vorauszusehen war:

$$(CH_3)_2N.CH(CH_3).CO.N_3 \longrightarrow (CH_3)_2N.CH(CH_3).NH_2$$
$$\xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2NH + CHO.CH_3 + NH_3;$$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N.CH.CO.N_3 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CH_2.CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2N.CH.NH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CH_2.NH_2 \end{array}$$

$$\xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2NH + \begin{array}{l} CHO + NH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_2.NH_2 \end{array}$$

In der Tat wurde auf diesem Wege aus α-Dimethylaminopropionsäurehydrazid Acetaldehyd, sowie aus Dimethylaminobernsteinsäurehydrazid Aminoacetaldehyd erhalten. Dialkylierte α-Aminosäuren geben also bei der Azidreaktion dieselben Produkte, wie die unsubstituierten Säuren. Leider starb Herr Colosser als Opfer eines traurigen Jagdunfalles, noch bevor die Untersuchung abgeschlossen war. So bedarf namentlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid sowie auf Dimethylanthranilsäurehydrazid noch genauerer Prüfung.

Von weiteren α-Aminosäuren hat sodann Herr W. Donselt das Tyrosin bzw. das Benzoyltyrosin der Azidreaktion unterworfen. Tyrosinhydrazid,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.NH_2,$$

kondensiert sich schon beim Schütteln in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd zu einer Dibenzalverbindung

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(N{:}CH.C_6H_5).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

während Glycinhydrazid so zunächst eine Monobenzalverbindung liefert.[1]) Benzoyltyrosinhydrazid,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2,$$

geht mit salpetriger Säure leicht in das zugehörige Azid über, das in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Hippurazid

[1]) Curtius u. Levy, dies. Journ. [2] 70, 92 (1904).

besitzt. Die zu erwartende Umwandlung von Benzoyltyrosinazid in p-Oxyphenylacetaldehyd,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.N_3 \longrightarrow HO.C_6H_4.CH_2.CHO,$$

wurde noch nicht ausgeführt.

Aus Benzoyl- und Hippurylcystin sollte analog Disulfiddiacetaldehyd erhältlich sein (Ac = $CO.C_6H_5$ bzw. $CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$):

$$\begin{matrix} S.CH_2.CH(NH.Ac).CO.N_3 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.Ac).CO.N_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} S.CH_2.CHO \\ | \\ S.CH_2.CHO \end{matrix}$$

Wie Herr N. C. Kyriacou in meinem Institut fand, gelingt es so in der Tat, diesen interessanten, schwefelhaltigen Dialdehyd zu gewinnen. Die gleiche Verbindung wurde weiter einfacher auf anderem Wege dargestellt: nämlich durch Umsetzung von Bromacetal und Kaliumsulfhydrat[1]), Oxydation des so entstehenden Thioacetals mit Jod zum Disulfidacetal und Spaltung des letzteren mittels Eisessig:

$$2Br.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow 2HS.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} S.CH_2.CHO \\ | \\ S.CH_2.CHO \end{matrix}$$

Der nach beiden Verfahren erhaltene Dialdehyd wurde durch die Bildung von Kondensationsprodukten mit p-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazid und Oxamhydrazid charakterisiert. Im Anschluß daran hat Herr Kyriacou endlich salzsauren Cystinmethylester mit salpetriger Säure in den zugehörigen Diazoester übergeführt, ein gelbes Öl, das sich aber nicht, wie andere Diazoester[2]), durch Destillation im Vakuum oder mit Wasserdampf über Baryt reinigen ließ und bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Disulfidmilchsäure lieferte:

$$\begin{matrix} S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \\ | \\ S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} S.CH_2.CH(OH).CO_2H \\ | \\ S.CH_2.CH(OH).CO_2H \end{matrix}$$

Einen besonders einfachen Abbau von α-Aminosäuren hat vor einiger Zeit K. Langheld[3]) in der Einwirkung von Na-

---

[1]) E. Fischer ist inzwischen analog durch Wechselwirkung von Chloracetal und Kaliumsulfid zu Acetalsulfid gelangt [Ber. 42, 1070 (1909)].

[2]) Curtius u. E. Müller, Ber. 37, 1261 (1904).

[3]) Ber. 42, 392, 2369 (1909).

triumhypochlorit aufgefunden; wie bei der Azidmethode, so entstehen auch hier die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$R.CH(NH_2).CO_2H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOCl} R.CH(NHCl).CO_2Na$$

$$\xrightarrow[-ClNa,\ -CO_2]{} R.CH{:}NH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} R.CHO.$$

So erhielt Langheld aus Asparagin den Halbaldehyd der Malonsäure (vgl. S. 294), aus Tyrosin p-Oxyphenylacetaldehyd (vgl. S. 297) und analog aus Aminosäuren mit tertiär gebundener Aminogruppe die entsprechenden Ketone.

Eine Reihe von Reaktionen, welche ebenfalls zu den „besonderen" bei der Umlagerung der Carbonsäureazide zu zählen sind, habe ich schon früher mit meinen Schülern untersucht und ausführlich beschrieben.

Dahin gehören vor allem die Umwandlungen, welche ich im Laufe meiner Untersuchungen über „Verkettung von Aminosäuren" bei der Azidreaktion benzoylierter Polypeptide studiert habe.[1]) Das Glycinmolekül der ursprünglichen Kette wird, wie beim Hippurazid (vgl. S. 293), auch hier als Formaldehyd erhalten, α-Alanin liefert Acetaldehyd, Asparaginsäure aber ergab Aminoacetaldehyd oder α,β-Diaminopropionsäure, β-Aminobuttersäure verwandelte sich in Propylendiamin! Aus Glykokoll und anderen Aminosäuren entstehen somit bei glatt verlaufender, leicht und sicher zu interpretierender Reaktion Formaldehyd und seine Homologen oder Aminoaldehyde; wir gelangen von zweibasischen Monoaminsäuren zu einbasischen Diaminosäuren oder endlich von einer einbasischen Monoaminosäure zu einem Diamin vom Typus des Putrescins. So können wir eine Reihe von Stoffen, die für synthetische Vorgänge im Organismus von großer Bedeutung sind, wie der Formaldehyd, die ferner bei der hydrolytischen Spaltung oder der Fäulnis der Eiweißstoffe auftreten, wie die Diaminosäuren oder die Diaminbasen, durch einfache chemische Reaktionen in genetische Beziehungen zueinander bringen.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 57—128 (1904); 76, 157—280 (1904).

[2]) Verhandlungen: Siebenter Internationaler Physiologenkongreß, Heidelberg 13.—16. August 1907.

Zu der gleichen Art besonderer Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide gehören auch jene der sogenannten „gemischten Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- und Aminosäureresten“ [1]), welche einer abwechselnden Kondensation von Säureaziden mit Aminosäuren und Addition von letzteren an Isocyanate ihre Entstehung verdanken.

Als letzte Gruppe besonderer Reaktionen wäre endlich noch der Zerfall der Azide von α-Azidocarbonsäuren anzuführen, den ich mit meinen Schülern bei der α-Azidoessigsäure, der α-Azidopropionsäure und der Azidobernsteinsäure untersucht habe.[2])

Weiter auf diese Klassen von Reaktionen nochmals einzugehen, erübrigt sich auf Grund der früheren ausführlichen Publikationen.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der anderen vorher besprochenen 17 Arbeiten, die bisher nur in Dissertationen bzw. überhaupt noch nicht veröffentlicht wurden, teile ich nunmehr im folgenden mit.

I. Hydrazid und Azid der Methyl- und der Isoamylmalonsäure.

[Nach Versuchen von Wilhelm Cäsar.[3])]

Methyl-malonsäure-dihydrazid,

$$CH_3.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 230—262 (1904); 94, 85—134 (1916); siehe auch 87, 513—541 (1913).

[2]) Ber. 45, 1034—1042 (1912); 45, 1050—1093 (1912).

[3]) Wilhelm Cäsar, „Einwirkung von Hydrazinhydrat auf alkylsubstituierte Malonester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning. Leider enthält die Arbeit zahlreiche Widersprüche und Irrtümer, die neuerdings mein Schüler Held aufgeklärt hat (vgl. Albert Held, „Abscheidung von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe mit m-Nitrobenzhydrazid oder Hydrazinhydrat aus verdünnten wäßrigen Lösungen“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1913. Druck von Th. Berkenbusch). So behauptet Cäsar, Isovaleraldehyd, $C_4H_9.CHO$, vom Siedep. 92° durch Hydrolyse von Isoamylmethylendiurethan aus Iso-

50 g Methylmalonsäurediäthylester[1]) vom Siedepunkt 196,5° werden mit 30 g Hydrazinhydrat etwa eine Stunde lang in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kühler erhitzt. Schon in der Wärme scheiden sich am Rande feine Krystalle aus; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen, weißen Masse. Letztere wird gut abgesaugt, in einer Reibschale mit Alkohol verrieben, von neuem scharf abgesaugt, und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Mutterlauge, die noch viel Ester enthält, gibt, wiederum mit Hydrazinhydrat gekocht, eine weitere Menge Hydrazid. Das Filtrat der zweiten Krystallisation ist eine gelbe, übelriechende, zähe Flüssigkeit, aus der kein festes Produkt mehr zu gewinnen ist. Das getrocknete rohe Hydrazid bildet weiße, leichte, asbestähnliche Krystalle. Die Ausbeute beträgt 25 g, gleich 58 % der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in warmem Wasser und Eisessig, schwerer in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man seidegläzende, optisch anisotrope Nädelchen, die bei 172—173° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Das reine Hydrazid zeigt deutlich alkalische Reaktion.

---

amylmalonsäurediazid erhalten zu haben, während bei dieser Reaktion überhaupt nur Isoamylformaldehyd, $C_5H_{11}.CHO$, vom Siedep. 121° sich bilden kann. Er hat dann seinen Aldehyd weiter als Benzhydrazon charakterisiert. Diesem Körper vom Schmp. 215° gibt er auf Grund richtiger Analyse die richtige Formel $C_5H_{11}.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ des Isoamylformaldehydbenzhydrazons, nennt denselben aber Isovalerbenzhydrazid! Das aus wirklichem Isovaleraldehyd und Benzhydrazid dargestellte Hydrazon $C_4H_9.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ schmilzt, wie Held fand, schon bei 120°. Auch das durch Umlagerung aus seinem Azin (also Isovaleraldazin aus käuflichem Isovaleraldehyd von Kahlbaum) gewonnene Pyrazolinderivat bezeichnet Cäsar unbegreiflicherweise als 4-Isobutyl-5-isoamylpyrazolin, obgleich er so 4-Isopropyl-5-isobutylpyrazolin erhalten mußte, und findet auch bei der Analyse beider Körper auf seine falsche Formel $C_{12}H_{24}N_2$ passende Zahlen! Die Nachprüfung durch Held ergab, daß die Eigenschaften des Isovaleraldazins und des isomeren Pyrazolins in der Hauptsache mit den Angaben von Cäsar übereinstimmen, daß aber bei der Analyse natürlich ganz andere Werte erhalten werden, als sie dieser gefunden haben will, nämlich die von der richtigen Formel $C_{10}H_{20}N_2$ verlangten! Curtius.

[1]) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 146 (1880).

0,1850 g gaben 0,1615 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.
0,0426 g gaben 14,6 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146):		Gefunden:
C	32,87	32,63 %
H	6,85	6,58 „
N	38,36	38,38 „

Bülow und Weidlich[1]) haben inzwischen Methylmalonsäuredihydrazid auf gleichem Wege dargestellt, fanden aber den Schmelzpunkt etwas höher, bei 179°.

Dihydrochlorid. Scheidet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Salzsäuregas unter Eiskühlung als weißes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit alkoholischer Salzsäure und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Das Salz bildet ein leichtes, weißes Mehl, das in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und in Äther und Benzol unlöslich ist. Schmp. 168°.

I. 0,1394 g gaben 0,1812 g AgCl.
II. 0,1150 g gaben 0,1486 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$, 2HCl (219):		Gefunden: I.	II.
Cl	32,42	32.16	31,97 %.

Dibenzalverbindung. Entsteht in üblicher Weise als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln von 1 Mol. Hydrazid in wäßriger Lösung mit 2 Mol. Benzaldehyd. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol erhält man feine, glänzende Täfelchen, die bei 251° schmelzen; Bülow und Weidlich[1]) fanden den Schmelzpunkt bei 249°.

0,0455 g gaben 7,1 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_4$ (322):		Gefunden:
N	17,39	17,66 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog aus dem Hydrazid durch Kondensation mit Salicylaldehyd dargestellt und bildet, aus viel siedendem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen. Schmp. 216—217°.

0,0931 g gaben 13,2 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354):		Gefunden:
N	15,82	16,04 %.

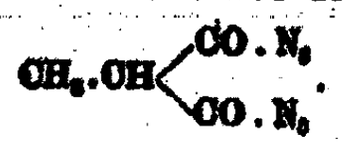
[1]) Ber. 39, 3375 (1906).

Diacetonverbindung. Methylmalonsäuredihydrazid wird mit überschüssigem Aceton mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, aus der entstandenen Lösung das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade verdampft und das hinterbleibende weiße Krystallpulver aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so winzige, weiße Nädelchen, die bei 158—159° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform dagegen schwer löslich sind.

0,0782 g gaben 17,8 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2N_4$ (226):		Gefunden:
N	24,78	24,82 %.

Methyl-malonsäure-diazid,



5 g Hydrazid werden in wenig kaltem Wasser gelöst, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 5 g Natriumnitrit hinzugefügt, die Mischung mit Äther überschichtet und stark abgekühlt. Aus einem Tropftrichter werden sodann 6—7 g konzentrierte 39 prozent. Salzsäure, mit 50 ccm Wasser verdünnt, zulaufen gelassen. Das sich ölig abscheidende Azid geht bei öfterem Umschütteln in den Äther. Die ätherische Azidlösung wird über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein helles Öl, das durch Reiben oder Druck mit einem Glasstabe wie auch beim Erwärmen mit scharfem Knall explodiert. Das Azid ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Wegen seiner Gefährlichkeit konnte das Azid selbst nicht untersucht werden. Dagegen entstanden leicht durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin unter Austritt von Stickstoffwasserstoff die erwarteten Verbindungen, die aus Methylmalonester inzwischen auch von anderer Seite dargestellt wurden.

Methyl-malonsäure-dianilid. Fügt man zu der ätherischen Lösung des Azids überschüssiges, frisch destilliertes Anilin, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade bis zum Sieden und läßt dann in der Kälte stehen, so scheidet sich

innerhalb einiger Stunden ein weißes, körniges Produkt aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man das Anilid als weiße, leichte, papierähnliche Masse vom Schmp. 182°, während R. Meyer und Bock[1]) 180—181° fanden; die Angabe von Commanducci und Lobello[2]), daß das Anilid erst bei 214° schmilzt, beruht somit wohl auf einem Versehen.

0,1894 g gaben 17,8 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):		Gefunden:
N	10,45	10,19 %.

Methyl-malonsäure-di-p-toluidid. Wird nach demselben Verfahren wie obiges Anilid erhalten und bildet feine, seideglänzende, weiße Nädelchen, die bei 227—228° schmelzen. Auch für diese Verbindung fanden Commanducci und Lobello[3]) den Schmelzpunkt beträchtlich höher, bei 245°.

0,0618 g gaben 5,4 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296):		Gefunden:
N	9,46	9,79 %.

Acetaldehyd, $CH_3.CHO$; aus Methylmalonsäurediazid.

Zu einer frisch dargestellten, nicht erst getrockneten ätherischen Azidlösung wird ungefähr das gleiche Volumen absoluter Alkohol gegeben und auf dem Wasserbade vorsichtig erhitzt, bis die Gasentwicklung vorüber ist. Nach dem Verdampfen des Äthers wird auch der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und dann die Urethanlösung im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der Rückstand bildet ein dickes, braunes Öl, aus dem sich nach einiger Zeit stets farblose Krystalle abschieden. Ob letztere das erwartete, bereits bekannte Äthyliden-diurethan[4]), $CH_3.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$, darstellen, wurde nicht näher untersucht, sondern das ölige Rohprodukt direkt mit verdünnter Schwefelsäure am absteigenden Kühler in eine in einer Kältemischung stehende Vorlage abdestilliert. Man erhält so unter Entwicklung von Kohlen-

[1]) Ann. Chem. 347, 97 (1906).
[2]) Gazz. chim. 35, II, 311 (1905).
[3]) Ebenda S. 318.
[4]) Nencki, Ber. 7, 160 (1874); Curtius, Ber. 45, 1088 (1912).

dioxyd im Destillat eine wässrige Lösung von Acetaldehyd mit allen charakteristischen Eigenschaften. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Ammonsulfat neben harzigen Produkten ab. Schon bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich das unreine Urethan und riecht nach Acetaldehyd.

Isoamyl-malonsäure-dihydrazid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}$$

Der erforderliche Isoamylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Paal und Th. Hoffmann[1]) dargestellt. Siedepunkt: 180—182° bei 15 mm Druck. Die Ausbeute an Isoamylmalonsäurediäthylester betrug ungefähr 40 g aus 53 g Malonester, gleich 53%; eine Ausbeute von 70%, wie sie Paal und Hoffmann erhielten, wurde auch bei oftmaliger Darstellung in größerem oder kleinerem Maßstab nie erreicht.

Zur Überführung in Isoamylmalonsäuredihydrazid wird 1 Mol. Ester mit etwas mehr als 2 Mol. Hydrazinhydrat versetzt und die klare Mischung in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mehrere Stunden lang erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit färbt sich dabei allmählich gelb und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weißen Masse. Diese wird scharf abgesaugt, mehrere Male mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge gibt durch erneutes Einkochen mit Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird das Hydrazid in wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst; beim langsamen Abkühlen erhält man feine Nädelchen, die sich moosähnlich zusammensetzen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden schön seideglänzende, anisotrope Nadeln gewonnen. Die reine Substanz schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in der Kälte und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

[1]) Ber. 23, 1496 (1890).

I. 0,1852 g gaben 0,2341 g CO_2 und 0,1055 g H_2O.
0,0582 g gaben 13.7 ccm N bei 12° und 764 mm.
II. 0,1017 g gaben 23,5 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2N_4$ (202):	Gefunden: I.	II.
C	47,52	47,32	— %
H	8,91	8,67	— „
N	27,72	28,09	27,39 „.

Dihydrochlorid. Fällt aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Hydrazids beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung oder auch auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Salzsäure in weißen, seideglänzenden Blättchen aus. Das Salz wird abgesaugt, mehreremal mit alkoholischer Salzsäure, hierauf mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es löst sich leicht in kaltem Wasser unter Temperaturerniedrigung.

I. 0,1372 g gaben 0,1429 g AgCl.
II. 0,1528 g gaben 0,1611 g AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2N_4$, 2HCl (275):	Gefunden: I.	II.
Cl	25,82	25,77	26,08 %.

Dibenzalverbindung. Schüttelt man 1 Mol. Hydrazid in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Benzaldehyd, so scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Durch Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird die Kondensation beschleunigt. Das Produkt krystallisiert aus viel siedendem absolutem Alkohol in weißen, mikroskopischen Blättchen und ist in der Wärme in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Schmp. gegen 240°.

0,1074 g gaben 13,6 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_4$ (378):	Gefunden:
N	14,81	14,77 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird in analoger Weise wie das Benzalprodukt erhalten und bildet gelblich weiße, anisotrope Täfelchen, die auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen und bei 186—187 schmelzen.

0,0980 g gaben 11,2 ccm N bei 12° und 767 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_4N_4$ (410):		Gefunden:
N	13,66	13,98 %.

Isoamyl-malonsäure-diazid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}.$$

Die Darstellung erfolgt analog der S. 302 beschriebenen des Methylmalonsäurediazids.

Das Azid kann weiter auch aus dem Dihydrochlorid folgendermaßen erhalten werden: 5 g salzsaures Dihydrazid werden in wenig Wasser gelöst, mit dem 4—5 fachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung gebracht. Aus einem Tropftrichter gibt man sodann ungefähr 3 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung langsam zu.

Beide Arten der Darstellung liefern gleiche schlechte Ausbeuten. Neben dem Azid entstehen beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff. Vermutlich wird man auch hier durch Anwendung überschüssiger Mineralsäure (vgl. S. 327) bessere Ausbeuten erhalten.

Isoamylmalonsäurediazid bildet ein helles Öl von stechendem Geruch. Es mischt sich leicht mit Äther und Alkohol. Auf dem Platinspatel in die Flamme gebracht, verpufft es mit hellem Lichte. Zur Charakterisierung wurde das Azid in das Anilid übergeführt.

Isoamyl-malonsäure-dianilid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}.$$

Die ätherische Lösung des Azids wird mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das Anilid als weißer Krystallkuchen aus. Durch Umlösen aus warmem absolutem Alkohol erhält man weiße, seideglänzende Nädelchen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig und schmilzt bei 185°.

0,0615 g gaben 4,8 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_8$ (324):		Gefunden:
N	8,64	8,70 %.

Isoamylformaldehyd, $C_5H_{11}.CHO$; aus Isoamylmalonsäurediazid.

Mischt man die ätherische Azidlösung mit ungefähr dem doppelten Volumen absoluten Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—50°, so tritt außer Stickstoff- auch Kohlensäureentwicklung ein. Destilliert man nun nach beendigter Reaktion den Äther ab — in dem ätherischen Destillat läßt sich Stickstoffwasserstoff nachweisen —, so erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit. Nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Alkohols fällt auf Zusatz von Wasser ein braunes Öl aus. Dieses löst sich leicht in Äther und Alkohol; auch bei längerem Stehen in der Kälte oder im Vakuum über Schwefelsäure wird es nicht fest. Einige weiße Krystalle vom Schmp. 145°, die sich am Rande abgeschieden hatten, wurden nicht näher untersucht. Da das rohe Urethan nicht gereinigt werden konnte, wurde auf die Analyse verzichtet. Die Ausbeute ist gering. Das Produkt zeigte saure Reaktion und besaß einen äpfelartigen Geruch.

Zur Zersetzung wurde das so erhaltene Isoamylmethylendiurethan in einem Kölbchen mit dem mehrfachen Volumen verdünnter Schwefelsäure erwärmt und gleichzeitig Wasserdampf durchgeleitet. Unter Kohlensäureentwicklung entstand Isoamylformaldehyd (Isobutylacetaldehyd), der mit den Wasserdämpfen überging und sich als helles Öl auf dem Destillate abschied. Aus der schwefelsauren Lösung krystallisierte beim Eindampfen Ammonsulfat aus. Wegen der schlechten Ausbeute wurde der Aldehyd nicht als solcher isoliert, sondern direkt in das bisher noch nicht beschriebene Benzhydrazon übergeführt.

Isoamyl-formaldehyd-benzhydrazon, $C_5H_{11}.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$.

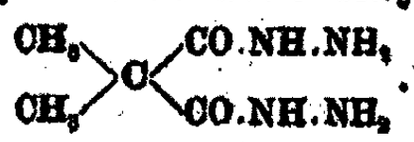
Das obige aldehydhaltige, wäßrige Destillat wurde mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Benzhydrazid

geschüttelt. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure schied sich ein weißer, flockiger Körper ab, der, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, eine silberglänzende Masse bildete. Aus viel heißem absolutem Alkohol krystallisiert die Substanz in seideglänzenden Nadeln, welche in Wasser, Äther und kaltem Alkohol unlöslich sind und bei 215° schmelzen.

0,0535 g gaben 5,8 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_6$ (218):		Gefunden:
N	12,84	12,81 %.

Dimethyl-malonsäure-dihydrazid,



Dimethylmalonsäurediäthylester[1]) wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Zusatz von absolutem Alkohol ungefähr 10 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Ammoniak. Der Rohrinhalt bildete eine homogene Flüssigkeit. Einige ausgeschiedene Krystalle waren, da sie mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt gaben, wahrscheinlich sekundäres Hydrazid. Die davon getrennte Lösung wurde in einem Kölbchen längere Zeit in einer Kältemischung stehen gelassen, worauf farblose Nadeln ausfielen. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dimethylmalonyldihydrazid bildet farblose Prismen, welche sich in warmem Wasser und Alkohol lösen, in Äther dagegen unlöslich sind. Schmp. 208°.

0,0343 g gaben 10,7 ccm N bei 24° und 754 mm.

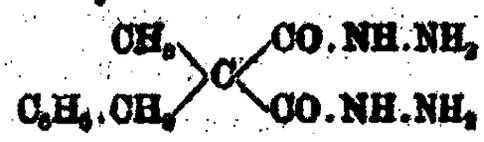
Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$ (160):		Gefunden:
N	35,00	34,70 %.

Die geringe zur Verfügung stehende Menge Hydrazid wurde im Reagensrohr in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas konzentrierter Natriumnitritlösung unter Kühlung versetzt und das gebildete Azid mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und mit absolutem Alkohol erwärmt. Beim Eindampfen hinterblieb ein

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ber. 14, 1644 (1881).

roter, schmieriger Rückstand. Dieser entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Aceton, das am Geruch erkannt wurde.

Methyl-benzyl-malonsäure-dihydrazid,



Methylbenzylmalonsäurediäthylester[1]) wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol gelöst und einen Tag lang im Rohr auf 120° erhitzt. Da sich kein festes Produkt gebildet hatte, wurde der homogene flüssige Inhalt ungefähr 14 Tage im Eisschrank stehen lassen. Nach dieser Zeit hatten sich kleine Mengen von Methylbenzylmalonyldihydrazid krystallinisch ausgeschieden. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden seidegläuzende Blättchen erhalten. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 260°.

0,0988 g gaben 20 ccm N bei 21° und 758 mm.

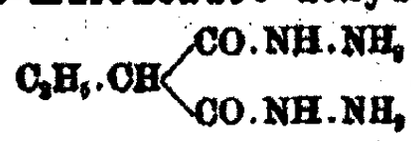
Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (236):		Gefunden:
N	23,73	24,21 %

Die Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

II. Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd und Umwandlung von Propionaldazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin.

[Bearbeitet von Heinrich Rechnitz.[2])]

Äthyl-malonsäure-dihydrazid,



Zu 40 g Hydrazinhydrat, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, gießt man in kleinen

---

[1]) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 177 (1880).

[2]) Heinrich Rechnitz, „Überführung von Äthylmalonsäurehydrazid in Propylaldehyd und die Umwandlung des Propylidenazins in

Portionen 50 g Äthylmalonsäurediäthylester.[1]) Man erhitzt jedesmal so lange, bis der Ester völlig gelöst ist. Die Dauer der Operation beträgt ungefähr $^3/_4$ Stunden. Das Produkt wird dann noch mehrere Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge riecht immer noch nach unverändertem Ester. Alkohol und Äther werden durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit Hydrazinhydrat versetzt und nochmals einige Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten von neuem und wird wie oben behandelt. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens erhält man eine Ausbeute bis zu 85%.

0,1243 g gaben 0,1704 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
0,1245 g gaben 37,3 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_4$ (160):		Gefunden:
C	37,5	37,39 %
H	7,5	7,64 „
N	35,0	35,17 „ .

Äthylmalonyldihydrazid bildet feine, weiße Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Äther, Benzol und Chloroform fast unlöslich sind. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Schmp. 168°.

Die Verbindung wurde inzwischen auf gleichem Wege auch von Bülow und Bozenhardt[2]) dargestellt und kurz beschrieben; diese Autoren geben den Schmp. 166° an.

Dihydrochlorid. In eine möglichst konzentrierte Lösung des Hydrazids in Alkohol leitet man unter guter Eiskühlung trockene, gasförmige Salzsäure. Etwa durch Abkühlen ausgeschiedenes Hydrazid löst sich rasch wieder auf. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Er wird abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und

(4)-Methyl-(5)-Äthylpyrazolin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler. Leider ist der begabte Verfasser, der wegen seines hervorragenden experimentellen Geschickes zu großen Hoffnungen berechtigte, nach mehrjähriger erfolgreicher Tätigkeit als Privatassistent der Herren Professoren Klages und A. Hesse inzwischen verstorben. Curtius.

[1]) Conrad, Ann. Chem. 204, 134 (1880).

[2]) Ber. 42, 4301 (1909).

im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 80—85 %. Das Salz krystallisiert in feinen Nadeln, welche bei 180—181° schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser spielend löslich.

0,221 g gaben 0,2728 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$, 2HCl (233):		Gefunden:
Cl	30,47	30,58 %.

Dipikrat. 1 g Hydrazid wird in Wasser gelöst und eine Lösung von 2,9 g Pikrinsäure in Äther hinzugefügt. An der Berührungsstelle von Wasser und Äther scheiden sich alsbald gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 187° unter Zersetzung.

0,1105 g gaben 21,9 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$, $2C_6H_3O_7N_3$ (618):		Gefunden:
N	22,65	22,63 %.

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird nach und nach mit 2 Mol. Benzaldehyd versetzt und jedesmal kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist. Das Produkt scheidet sich als weißes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol erhält man weiße, mikroskopische Nadeln, welche bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

0,1512 g gaben 0,3754 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.
0,1236 g gaben 18,2 ccm N bei 18° und 752 mm.

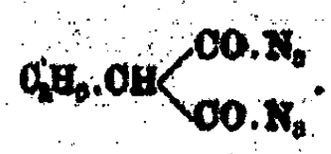
Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_4$ (336):		Gefunden:
C	67,86	67,72 %
H	5,95	6,12 „ .
N	16,67	16,83 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd in ganz analoger Weise wie obiges Benzalprodukt erhalten und bildet, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser umgefällt, sehr feine, mikroskopische Nadeln vom nicht scharfen Schmp. 201°. Die Substanz ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich.

0,1055 g gaben 14,8 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368):		Gefunden:
N	15,22	15,37 %.

Äthyl-malonsäure-diazid,



In die wäßrige Lösung des salzsauren Äthylmalonyldihydrazids, die mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet ist, trägt man unter Eiskühlung allmählich 2 Mol. Natriumnitrit ein. Das sich ausscheidende Öl wird durch Umschütteln in den Äther gebracht. Gasentwicklung ist hierbei nicht völlig zu vermeiden. Nach beendigter Reaktion wird der Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Azid als sehr explosives Öl zurück. Da es nicht analysiert werden konnte, wurde es zur Charakterisierung in das Anilid und p-Toluidid übergeführt.

Man kann das Azid auch direkt aus dem Hydrazid herstellen. Die wäßrige Lösung des letzteren wird mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt und mit Äther überschichtet. Man läßt sodann unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter verdünnte Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzufließen. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben.

Äthyl-malonsäure-dianilid. Die ätherische Lösung des Azids wird mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich schöne, weiße Nadeln aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 217°.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Eindunsten ölige Tropfen, welche beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff entwickeln. Der Rückstand ist schwefelsaures Anilin. Ferner können Spuren von Ammoniak und Hydrazin in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

0,1205 g gaben 0,3189 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1952 g gaben 11,6 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (282):		Gefunden:
C	72,34	72,18 %
H	6,38	6,40 „
N	9,93	10,13 „ .

Äthylmalonyldianilid wurde auf anderem Wege, aus dem zugehörigen Ester oder Amid und Anilin, bereits von M. Freund und Goldsmith[1]) dargestellt, die den Schmp. zu 213—215° angeben.

Äthyl-malonsäue-di-p-toluidid. Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung entsteht gleich obigem Anilid aus Äthylmalonyldiazid und p-Toluidin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 288°. Das Produkt ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte löslich.

0,1435 g gaben 11,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2N_2$ (310):		Gefunden:
N	9,03	9,25 %.

Propyliden-diurethan,

$$C_2H_5.CH\begin{cases}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Die getrocknete ätherische Lösung des Äthylmalonyldiazids wird mit absolutem Alkohol versetzt und in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man läßt hierbei den Äther allmählich verdampfen. Es erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Die entweichenden Gase bestehen hauptsächlich aus Stickstoff und enthalten nur sehr geringe Mengen Kohlendioxyd. Nach 4—5stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Der Alkohol wird abdestilliert; das Urethan bleibt als Öl zurück. Dieses ist schon in der Kälte in Alkohol und Äther löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Aus einer ziemlich konzentrierten alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Die Substanz ist sehr unbeständig. Schon beim Liegen an der Luft tritt Geruch nach Propionaldehyd auf. Das Urethan wurde darum nicht analysiert.

Propionaldehyd, $C_2H_5.CHO$, aus Propyliden-diurethan.

Man gibt das Urethan in einen kleinen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch die eine Bohrung ist das Ansatzrohr eines Tropftrichters mit stark verdünnter Schwefelsäure, durch die andere ein Glasrohr

[1]) Ber. 21, 1245 (1888).

hindurchgeführt, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. An das untere Ende des Kühlers ist eine Saugflasche, die als Vorlage dient, luftdicht angeschlossen. Der Ansatz der Saugflasche trägt ein Glasrohr, das in Barytwasser taucht. Man läßt nun die Schwefelsäure zu dem Urethan zufließen und erwärmt sodann mäßig. Alsbald beginnt die Reaktion unter Kohlensäureentwicklung. Das Barytwasser trübt sich, und der gebildete Propionaldehyd destilliert mit den Wasser- und Alkoholdämpfen in die Vorlage über. Der Rückstand enthält Ammonsulfat. Er wurde noch einmal mit stärkerer Schwefelsäure behandelt. Dabei ging kein Aldehyd mehr über, ein Zeichen, daß sich in dem Rückstande neben dem Ammonsalz nicht noch etwa schwefelsaures Propylidendiamin oder Propylidenimid (vgl. S. 274) befand. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, das entstehende Ammoniak abdestilliert und als Platinsalmiak bestimmt. Aus 1 g Äthylmalonyldihydrazid wurden so erhalten 0,718 g $PtCl_6(NH_4)_2$, entsprechend 0,055 g NH_3; die Ausbeute an Propionaldehyd beträgt darnach 26 %.

Der Rohaldehyd wurde durch Destillation gereinigt und die Fraktion von 47—53° gesondert aufgefangen. Zur Charakterisierung wurde dieses Produkt in Propylidenbenzoylhydrazin[1]) übergeführt. Den bereits bekannten Eigenschaften wäre noch hinzuzufügen, daß die Verbindung schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser spurenweise in die Komponenten zerlegt wird, indem die warme Lösung deutlich nach Propionaldehyd riecht. Die Substanz schmilzt ferner in siedendem Wasser, also unter ihrem Schmp. 117°. Völlig gleiche Eigenschaften zeigte ein Präparat, das aus käuflichem Propionaldehyd und Benzhydrazid bereitet war.

0,1165 g gaben 0,2904 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1042 g gaben 14,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$ (176):		Gefunden:
C	68,18	67,99 %
H	6,82	7,00 „
N	15,91	16,09 „ .

Bei obiger Darstellung des Azids aus dem salzsauren Hydrazid betrug die Ausbeute, die indirekt aus der Menge des

[1]) Struve, dies. Journ. [2] 50, 304 (1894).

Anilids bestimmt wurde, bestenfalls 35—40% der Theorie. Die Ausbeute an Propionaldehyd aus dem Azid beträgt dagegen ca. 70%, wie ebenfalls indirekt aus der Menge des gebildeten Ammoniaks bzw. Platinsalmiaks ermittelt wurde. Auf das Hydrazid berechnet erhält man wegen der schlechten Ausbeute an Azid nur etwa 26% Aldehyd. Die Ausbeute wird um einige Prozente erhöht, wenn man zur Darstellung des Azids nicht das salzsaure Salz, sondern das freie Hydrazid verwendet, indem so die Verluste an Hydrazid bei der Umwandlung in das Hydrochlorid in Wegfall kommen. 100 g Äthylmalonyldihydrazid geben im Maximum 9,5 g Propionaldehyd.

Versuch, Propyliden-diamin bzw. Propyliden-imid zu isolieren.

Obiges Urethan (aus 5 g Hydrazid) wurden behufs möglichst vorsichtiger Zersetzung mit verdünnter Salzsäure unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Salzsäure gleichfalls im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand erstarrte zum Teil krystallinisch. Auf Zusatz von absolutem Alkohol blieb eine geringe Menge eines weißen, krystallinischen Pulvers, welches kein Salmiak war, ungelöst. Um mehr von dieser Substanz zu gewinnen, wurde die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der so erhaltenen braunen Schmiere krystallisierte aber nichts mehr aus. Sie gab, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, nur geringe Mengen Propionaldehyd. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde Ammoniak ausgetrieben und als Platinsalmiak bestimmt. Erhalten 0,75 g NH_4Cl.

0,412 g Platinsalz gaben 0,1792 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,92	43,49 %.

Propion-aldazin (Propyliden-azin), $C_2H_5.CH:N.N:CH.C_2H_5$.

Dieser Körper wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt, welches Curtius und Zinkeisen für die Gewinnung des Äthylidenazins angegeben haben.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 325 (1898).

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 50 g Propionaldehyd in 100 g Äther gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser allmählich 22 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit Pottasche versetzt, wobei die Hauptmenge des Propionaldazins in den Äther übergeht, und die wäßrige Schicht noch 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Auszüge mittelst Pottasche wird der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Die Gesamtmenge destilliert zwischen 143—145° über. Die Ausbeute beträgt ca. 70%.

0,1042 g gaben 0,2448 g CO_2 und 0,1018 g H_2O.
0,1279 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$ (112):		Gefunden:
C	64,29	64,08 %
H	10,71	10,85 „
N	25,00	25,10 „

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0582 g gaben in 16,05 g Benzol 0,159° Depression.
II. 0,1014 g gaben in 16,05 g Benzol 0,296° Depression.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	112	104	107.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer zu 0,844 bei 19° gefunden.

Der Brechungsexponent wurde mittelst Totalreflexion bestimmt. Der Grenzwinkel betrug für Natriumlicht 46° 30′ bei 18°, woraus sich der Brechungsexponent n zu 1,379 berechnet. Für das spez. Brechungsvermögen R ergibt sich daraus nach der Formel von Lorenz und Lorentz,

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

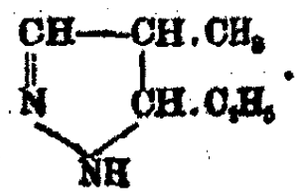
der Wert 0,274.

Propionaldazin bildet, frisch dargestellt, eine farblose Flüssigkeit von fischartigem Geruch. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Nach einiger Zeit färbt es sich selbst in gut verschlossenen Gefäßen gelb. Gegen Alkalien ist die Substanz

ziemlich beständig. Durch Säuren wird sie sofort in Propionaldehyd und Hydrazinsalz gespalten.

Die Verbindung wurde gleichzeitig auch von Franke[1]) aus Propionaldehyd und Hydrazinsulfat unter Zusatz von Soda dargestellt.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin,



Bringt man Propionaldazin mit Maleinsäure zusammen, so bräunt sich die Masse unter starker Erwärmung und riecht schwach nach Propionaldehyd. Man verfährt deshalb besser folgendermaßen:

1 Mol. Maleinsäure wird in absolutem Alkohol gelöst und allmählich unter Umschütteln mit 1 Mol. Propionaldazin versetzt. Hierbei wird die Lösung unter Selbsterwärmung sirupartig. Beim Erkalten krystallisiert das bisher noch unbekannte wasserfreie maleinsaure Hydrazin in sehr feinen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

0,0898 g gaben 0,1056 g CO_2 und 0,0449 g H_2O.
0,0971 g gaben 16,4 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_4$, N_2H_4 (148):		Gefunden:
C	32,43	32,07 %
H	5,41	5,55 „
N	18,92	18,94 „

Schon Foersterling hat Diammoniumsalze der Maleinsäure dargestellt.[2]) Die Produkte schmolzen bei 127° und krystallisierten mit 1 bzw. 2 Mol. Wasser.

Obiges wasserfreies Salz schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte löslich, in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Benzaldehyd gibt, mit einer wäßrigen Lösung der Substanz geschüttelt, sofort Benzaldazin.

---

[1]) Mon. 20, 873 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 393 (1895).

Die vom maleinsauren Hydrazin abgesaugte sirupöse Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, worauf sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Zunächst destillierte wenig 4-Methyl-5-äthylpyrazolin gegen 105—115° bei einem Druck von 18 mm, während die Hauptmenge des Rückstandes erst bei sehr hoher Temperatur übergetrieben werden konnte. Da die Ausbeute an dem Pyrazolin sehr schlecht war, wurde der Versuch wie folgt abgeändert:

Ein Lösung von 54 g Maleinsäure in absolutem Alkohol wurde mit 50 g Propionaldazin vermischt und zusammen mit der zunächst entstandenen Ausscheidung von Diammoniumsalz 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der sirupartigen Masse krystallisierte kein maleinsaures Hydrazin mehr aus. Das Produkt konnte weder in einer Kältemischung, noch durch längeres Stehen im Exsiccator zum Erstarren gebracht werden. Aus seiner alkoholisch-wäßrigen Lösung wurde mit Natronlauge ein gelbes Öl abgeschieden. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge über Pottasche getrocknet. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Zunächst wurde das unter 18 mm bis 115° Übergehende gesondert aufgefangen und nochmals fraktioniert. Dabei gingen 3 g eines farblosen Öles zwischen 105—107° über. Bei weiterem Erhitzen stieg das Thermometer bis gegen 240°, ohne daß etwas abdestillierte. Unter dem gleichen Druck gingen dann zwischen 245—250° 28 g eines gelbrot gefärbten, dicken Öles über, welches weder im Exsiccator noch in einer Kältemischung erstarrte.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin entsteht neben dem hoch siedenden Körper auch bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin:[1])

5 g wasserhaltiges maleinsaures Hydrazin vom Schmelzpunkt 127°, erhalten nach dem Verfahren von Foersterling[2]),

---

[1]) Vgl. Curtius u. Foersterling, Ber. 27, 771 (1894).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 398 (1895).

wurden allmählich mit Propionaldehyd in geringem Überschuß versetzt. Hierbei bildete sich unter Verflüssigung und Selbsterwärmung ein Sirup, der nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen Aldehyd befreit wurde. Die zurückbleibende Masse wurde in verdünntem Alkohol gelöst und daraus mit Natronlauge ein Öl ausgefällt, das in Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Unter 18 mm ging bis 115° nur sehr wenig über; der größte Teil, etwa 3,5 g, destillierte zwischen 240—250°.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin bildet eine zwischen 105° und 107° bei 18 mm siedende, pfeffermünzähnlich riechende, farblose Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Base gegen 180° fast unzersetzt. Sie ist mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. In Wasser ist sie sehr schwer löslich.

0,1045 g gaben 0,2449 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
0,1008 g gaben 21,5 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$ (112):		Gefunden:
C	64,29	63,89 %
H	10,71	11,28 „
N	25,00	25,19 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0786 g gaben in 16,53 g Benzol 0,210° Depression.
II. 0,1150 g gaben in 16,53 g Benzol 0,326° Depression.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	112	106	107.

Gegen Säuren ist 4-Methyl-5-äthylpyrazolin sehr beständig. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Auch bei längerem Kochen dieser Lösung wird kein Hydrazinsalz abgespalten: Die Flüssigkeit gab danach beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Spur von Benzaldazin. Die wäßrige Lösung der Base gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung, die beim Zusatz von ganz geringen Mengen Ammoniak reichlicher wird, aber in überschüssigem Ammoniak sich auflöst. In der Wärme wird diese Lösung reduziert. Mit Fehlingscher Lösung ent-

steht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen weder gelöst, noch reduziert wird. Ebenso tritt beim Erwärmen mit Kupferacetat eine Fällung ein. Mit Quecksilberchlorid gibt die wäßrige Lösung der Base einen weißen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht reduziert wird. Eine ätherische Lösung von Pikrinsäure erzeugt in einer ebensolchen des Pyrazolins eine gelbe, ölige Fällung, die auch in der Kälte nicht fest wird. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Base zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Eintrocknen nicht krystallinisch wird sowie mit Platinchlorid keine Fällung und beim Eindunsten kein krystallisierendes Salz gibt. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Wird die Lösung der Base in Tetrachlorkohlenstoff mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, so wird das Brom unter Entfärbung verbraucht. Es entsteht unter Selbsterwärmung eine orangerote, ölige Fällung, während Ströme von Bromwasserstoff entweichen; diese Fällung, welche sehr wahrscheinlich 4-Methyl-5-äthyldibrompyrazol darstellt, ist in Alkohol löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. Versetzt man die schwach alkalische Lösung des Pyrazolins unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von p-Diazotoluolsulfat, so entsteht ein ziegelroter Azokörper, der sich in konzentrierter Salzsäure mit tief blauvioletter Farbe löst. Diese Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser hellrot und läßt beim Neutralisieren mit Ammoniak den Farbstoff in gelbroten Flocken wieder fallen.

Körper $C_{24}H_{42}N_6$. Diese hochsiedende Substanz (S. 318) bildet das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Maleinsäure auf Propionaldazin (Analyse I) bzw. von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin (Analyse II).

I. 0,0981 g gaben 0,2495 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.
0,1124 g gaben 20,0 ccm N bei 15° und 748 mm.

II. 0,1055 g gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
0,1086 g gaben 18,8 ccm N bei 11° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{42}N_6$ (414):	Gefunden: I.	II.
C	69,57	69,36	69,25 %
H	10,14	10,02	10,30 „
N	20,29	20,36	20,48 „

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,089 g gaben in 15,28 g Benzol 0,074° Depression.
II. 0,155 g gaben in 15,28 g Benzol 0,129° Depression.

	Berechnet für $C_{24}H_{42}N_6$:	Gefunden: I.	II.
M	414	395	395.

Der Körper, welcher nicht krystallisiert erhalten werden konnte, bildet ein gelbrotes, dickes Öl, das unter 18 mm bei 245—250° siedet und in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Er verhält sich wie eine Base, färbt rotes Lackmuspapier blau und wird von Säuren leicht aufgenommen. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung bei mäßiger Wärme.

Bemerkenswert ist, daß sämtliche Salze der Verbindung mit Säuren nur in öliger Form erhalten werden konnten, eine Beobachtung, welche Curtius und Zinkeisen[1]) an vielen trisubstituierten Pyrazolinen gemacht haben. Das salzsaure Salz scheidet sich stets ölig aus, wenn man z. B. zur alkoholischen oder ätherischen Lösung des Körpers Salzsäuregas bringt, oder wenn man die Base in wäßriger Salzsäure auflöst. Ätherische Oxalsäure, zur ebensolchen Lösung des Körpers gefügt, bewirkt ebenfalls nur eine ölige Fällung. Auch Pikrinsäure gibt, zur ätherischen Lösung gesetzt, ein gelbes, öliges Produkt. Diese Fällungen erstarrten weder im Exsiccator, noch in einer Kältemischung. Die wäßrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Mit p-Diazotoluolsulfat liefert die Verbindung in sehr schwach alkalischer Lösung unter Eiskühlung einen gelben Farbstoff; dieser konnte aber auch nicht isoliert werden, da er sehr leicht verharzt. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Azokörper zu einer tiefroten Flüssigkeit und kann durch Natronlauge wieder gefällt werden. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser dissoziiert die Substanz und nimmt eine mehr blauviolette Farbe an.

Die Konstitution der hochsiedenden Base ist noch nicht sicher festgestellt. Sie bestant zweifellos aus vier Molekülen

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 310 (1898).

der einfachen Base. Dabei gehen zwei Atome Stickstoff und sechs Atome Wasserstoff verloren. Dieser Verlust entspricht also 2 Mol. Ammoniak, die in der Tat zum größten Teil in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher die beiden Pyrazoline bei der Darstellung gefällt wurden, sich finden.

Aus 10 g Propionaldazin wurden nach der Umlagerung 0,7 g 4-Methyl-5-äthylpyrazolin und 5,5 g der Base $C_{24}H_{42}N_6$ erhalten. Nachdem die Pyrazoline durch Ausäthern entfernt waren, wurde die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Das übergehende Ammoniak wurde als Salmiak gewogen und zur Analyse weiter in Platinsalmiak übergeführt. Erhalten: 1,16 g NH_4Cl. Erwartet wurden nach der Gleichung,

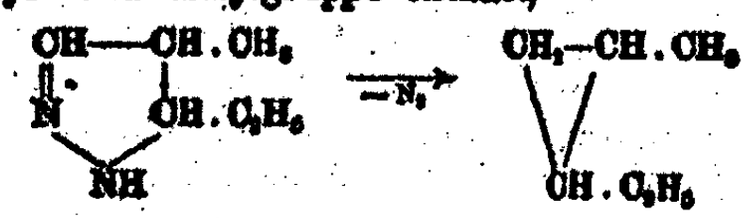
$$4C_6H_{12}N_2 = C_{24}H_{42}N_6 + 2NH_3,$$

1,42 g NH_4Cl.

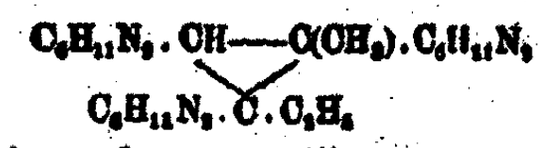
0,445 g Platinsalz gaben 0,1935 g Pt.

Berechnet für $PtCl_4(NH_3)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,92	43,48 %.

Vielleicht sind 4 Mol. 4-Methyl-5-äthylpyrazolin in der Weise zusammengetreten, daß aus dem einen Molekül nach Analogie der Zersetzung der Pyrazolincarbonsäureester[1]) unter Stickstoffabspaltung ein Trimethylenring entsteht, welcher noch eine Methyl- und Äthylgruppe enthält,



und der sich sodann im statu nascendi mit drei weiteren Molekülen des Pyrazolins unter Austritt von Wasserstoff vereinigt. Die Konstitution würde nach dieser Annahme durch das Formelbild



auszudrücken sein und wäre vollkommen analog der des von Curtius und Zinkeisen aus Äthylidenazin neben 5-Methylpyrazolin erhaltenen Produktes.[2]) Hiernach enthielte der

[1]) Ed. Buchner, Ann. Chem. 273, 229 (1893).
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 382 (1898).

Körper noch drei 4-Methyl-5-äthylpyrazolinkerne; wie aus obigem hervorgeht, zeigt die Verbindung in der Tat alle Reaktionen des einfachen 4-Methyl-5-äthylpyrazolins.

Säuert man nach Abscheidung der beiden Pyrazoline die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Fumarsäure[1]) aus. Der daraus zur Charakterisierung dargestellte Fumarsäuredimethylester[2]) krystallisierte in den bekannten langen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1261 g gaben 0,2299 g CO_2 und 0,0841 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8O_4$ (144):		Gefunden:
C	50,00	49,72 %
H	5,55	5,65 „ .

Der Dimethylester wurde endlich noch mit starkem, wäßrigem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, wobei Fumaramid[3]) als sandiges Pulver erhalten wurde.

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure.

[Nach Versuchen von Owen E. Mott.[4])]

Benzyl-malonsäure-dihydrazid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}.$$

100 g Benzylmalonsäurediäthylester, der am besten nach dem schönen, neuen Verfahren von Leuchs[5]) dargestellt wird,

[1]) Vgl. Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 895 (1895).

[2]) Ebenda.

[3]) Curtius u. Koch, dies. Journ. [2] 38, 478 (1888).

[4]) Owen E. Mott, „Über Benzylmalonhydrazid". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von E. Geisendörfer. Die Arbeit enthält, wie mir der Verfasser mehrere Jahre nach seiner Promotion freiwillig eingestanden, zahlreiche falsche Analysen. Ich habe darauf die ganze Untersuchung in meinem Institut durch Herrn Wilhelm Sieber unter Leitung von Herrn Prof. Darapsky wiederholen lassen. Es gelang dabei, die Ausbeute an Azid aus dem Hydrazid beträchtlich zu steigern sowie ferner das Urethan fast quantitativ in Phenylacetaldehyd überzuführen. Ich gebe darum im folgenden nur die neuen Beobachtungen von Sieber wieder, ohne weiter auf die leider fast durchweg unzuverlässigen Angaben von Mott einzugehen. Curtius.

[5]) Ber. 44, 1509 (1911).

werden mit 50 g Hydrazinhydrat unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang im Schliffkolben unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit wenig Alkohol und nachher mit Äther gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 91,5 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man reines Benzylmalonyldihydrazid in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 164° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und in Äther unlöslich. Aus der warmen alkoholischen Lösung scheidet sich das Hydrazid beim Erkalten zunächst als gallertartige Masse aus, die sich erst nach einiger Zeit infolge Bildung von Krystallen trübt.

0,1099 g gaben 0,2194 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.
0,0448 g gaben 10,0 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222):		Gefunden:
C	54,05	54,45 %
H	6,31	6,80 „
N	25,22	25,44 „ .

Dihydrochlorid. 30 g obigen Hydrazids werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung zunächst 200 bis 250 ccm alkoholische Salzsäure und sodann das gleiche Volumen Äther hinzugefügt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach 1—2stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis zu 93 % der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt, frisch dargestellt, bei 185°; beim Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt, indem das Salz spontan unter Abspaltung von Diammoniumchlorid in cyclisches sekundäres Benzylmalonylhydrazid (vgl. S. 325) übergeht. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1299 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1068 g gaben 0,1052 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_4, 2HCl$ (295):		Gefunden:
N	18,98	19,04 %
Cl	24,07	24,87 „ .

Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln des Dihydrazids in wäßriger Lösung mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd als weiße, flockige Masse aus und bildet nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure kleine Nadeln vom Schmp. 220°. Das Produkt ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Benzol noch weniger löslich und in Äther ganz unlöslich.

0,1421 g gaben 0,3733 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
0,0901 g gaben 11,3 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2N_4$ (398):		Gefunden:
C	72,86	72,42 %
H	5,53	5,58 „
N	14,07	14,18 „

Sekundäres Benzyl-malonsäure-hydrazid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH\\ \quad | \\ CO.NH\end{cases}.$$

1. Aus salzsaurem Benzyl-malonsäure dihydrazid durch Erhitzen.

10 g trockenes salzsaures Hydrazid werden, auf einem Uhrglas ausgebreitet, 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, abgesaugt und zweimal aus heißem 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das sekundäre Hydrazid in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 241°. Die Ausbeute beträgt 5,9 g, entsprechend 92 % der Theorie. Die Substanz ist in Alkohol löslich, sehr leicht in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther oder Ligroin.

Die gleiche Verbindung wird auch bei mehrtägigem Aufbewahren des salzsauren Hydrazids besonders in feuchtem Zustande erhalten. Diese Entstehung entspricht ganz der von Jordan[1]) beobachteten Bildung von sekundärem Phenylpropionsäurehydrazid bei längerem Stehen der wäßrigen Lösung des salzsauren primären Hydrazids.

2. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und Jod.

5 g Hydrazid werden in 30 g Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad allmählich mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2,7 g Jod versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz einer

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 305 (1901).

neuen Jodmenge tritt Gasentwicklung auf. Nachdem die Hälfte des Jods eingetragen, beginnt die Abscheidung des sekundären Hydrazids. Man erhitzt die Mischung noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade weiter, saugt dann ab und wäscht mit Wasser gut aus.

Statt in alkoholischer Lösung zu arbeiten, kann man das primäre Hydrazid auch in wenig Wasser auflösen und Jodtinktur wie vorher hinzufügen. Dampft man nach beendigter Reaktion die Hauptmenge des Wassers und Alkohols ab, so fällt das sekundäre Hydrazid aus.

6. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und salpetriger Säure.

Das sekundäre Hydrazid entsteht endlich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azids (vgl. S. 276), aus dem primären Hydrazid und salpetriger Säure, besonders beim Arbeiten in schwach mineralsaurer Lösung (vgl. S. 327).

Die auf allen drei Wegen erhaltenen Produkte waren miteinander identisch. Sie zeigten nach dem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol den gleichen Schmp. 241° und auch bei der Analyse die gleiche Zusammensetzung:

I. Substanz nach 1. dargestellt.

0,1552 g gaben 0,2591 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,1155 g gaben 15,6 ccm N bei 25° und 756 mm.

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1225 g gaben 0,2039 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
0,1152 g gaben 15,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

III. Substanz nach 3. dargestellt.

0,2010 g gaben 0,4679 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
0,1198 g gaben 15,87 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (190):	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,16	63,10	62,98	63,49 %
H	5,26	5,32	5,40	5,26 „
N	14,74	14,98	14,98	15,00 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Eisessig bestimmt.

I. Substanz nach 1. dargestellt.

0,1210 g gaben in 13,63 g Eisessig 0,198° Depression.
0,1738 g „ „ „ „ 0,288° „
0,2686 g „ „ „ „ 0,439° „

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1319 g gaben in 12,51 g Eisessig 0,237° Depression.
0,1928 g „ „ „ „ 0,354° „
0,2542 g „ „ „ „ 0,458° „
0,2873 g „ „ „ „ 0,524° „

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden: I.			II.			
M	190	175	178	172;	174	170	173	171.

Benzyl-malonsäure-diazid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}.$$

Salzsaures Benzylmalonsäuredihydrazid (1 Mol.) wird in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Rühren und Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) langsam zufließen gelassen. Das entstehende Azid wird dabei vom Äther aufgenommen, während das daneben gebildete sekundäre Hydrazid (vgl. S. 326) in weißen Blättchen aus der wäßrigen Lösung ausfällt. Nachdem alles Nitrit eingetragen, wird der gelb gefärbte Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einmal mit Äther durchgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und dann bei 0° eine Stunde lang über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt das Azid als gelbes Öl, das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen lebhaft verpufft. Das in der wäßrigen Lösung abgeschiedene sekundäre Hydrazid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 85 g salzsaurem Salz wurden so 5 g sekundäres Hydrazid erhalten. Die Bildung dieses Nebenproduktes wird bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure entsprechend folgender Vorschrift beinahe völlig verhindert:

11,1 g Benzylmalonsäuredihydrazid werden in einer wieder erkalteten Mischung von 9,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 44 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Äther versetzt und bei —5°

unter gleichzeitigem Durchrühren der beiden Schichten eine Lösung von 10,35 g Natriumnitrit in 21 ccm Wasser tropfenweise hinzugegeben. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie oben.

Benzyl-malonsäure-dianilid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}$$

Die ätherische Lösung des Azids aus 9 g salzsaurem Hydrazid wird mit 6,3 g frisch destilliertem Anilin versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Gleich beim Anwärmen ist Geruch nach Stickstoffwasserstoff wahrzunehmen. Nach 4stündigem Kochen wird der Äther verdampft und das zurückbleibende Anilid aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 217°.

0,1488 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1296 g gaben 9,8 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344):		Gefunden:
C	76,74	76,59 %
H	5,81	6,00 „
N	8,14	8,25 „

Benzyl-methylen-diurethan,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Azids aus 11,1 g Benzylmalonyldihydrazid (vgl. S. 327) wird mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung werden der Äther und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einer gelblich weißen, krystallinischen Masse. Ausbeute: 10,5 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man reines Benzylmethylendiurethan in äußerst feinen, weißen, filzigen Nadeln vom Schmp. 166°. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol schwerer löslich, und in Wasser und Ligroin unlöslich.

0,1328 g gaben 0,2944 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.
0,0988 g gaben 9,8 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4N_2$ (280):		Gefunden:
C	60,00	60,55 %
H	7,14	7,27 „
N	10,00	10,24 „ .

Phenylacetaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$; aus Benzyl-methylen-diurethan.

Das Urethan wurde zuerst mit überschüssiger 25prozent. Schwefelsäure zersetzt; die Ausbeute an Aldehyd ist aber unter diesen Bedingungen nur sehr gering, indem der Aldehyd durch die Mineralsäure offenbar größtenteils zu dem von Stobbe und Lippold[1]) in neuerer Zeit untersuchten Triphenylparaldehyd polymerisiert wird. Wendet man dagegen nur die berechnete Menge 2prozent. Schwefelsäure an, so wird die Ausbeute nahezu quantitativ:

4,2 g Benzylmethylendiurethan werden mit 50 g 2prozent. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Der entstehende Aldehyd geht dabei als farbloses Öl von eigentümlichem Geruch mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wird in einer Lösung von 2,04 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser aufgefangen, wobei sich sofort Phenylacetaldehydbenzhydrazon als weißer Niederschlag abscheidet. Ausbeute: 3,5 g Benzhydrazon, entsprechend 98 % der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Destillat für sich aufgefangen, der Aldehyd mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei ging reiner Phenylacetaldehyd bei 81—82° unter 12 mm Druck über. Erhalten wurden 1 g oder 55,5 %.

Zum Vergleich wurde der Aldehyd auch nach dem von Rassow und Burmeister[2]) verbesserten Verfahren von Erlenmeyer sen. und Lipp[3]) aus β-Phenyl-α-chlormilchsäure dargestellt:

Die zur Umwandlung der Zimtsäure in Phenylchlormilchsäure erforderliche Lösung von Kaliumhypochlorit wurde statt

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 277 (1914).
[2]) Dies. Journ. [2] 84, 473 (1911).
[3]) Ann. Chem. 219, 179 (1883).

aus Chlorkalk einfacher direkt nach der bequemen Vorschrift von Graebe[1]) bereitet. 74 g Zimtsäure wurden mit 35 g Pottasche in 250 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von Kaliumhypochlorit vermischt, die durch Einleiten von Chlor aus 31,6 g Kaliumpermanganat und 200 ccm konzentrierter Salzsäure in eine Lösung von 62 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser hergestellt war. Die weitere Verarbeitung sowie die Überführung der Phenylchlormilchsäure in Phenylacetaldehyd erfolgte genau nach den Angaben von Rassow und Burmeister. Der so erhaltene Aldehyd zeigte den Siedepunkt 78° bei 10 mm und war völlig identisch mit dem aus Benzylmethylendiurethan gewonnenen Produkt.

Phenylacetaldehyd-benzhydrazon, $C_6H_5.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$.

Bei dem Versuche, das Azin des Phenylacetaldehyds durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit dem Aldehyd darzustellen, erhält man zunächst einen weißen, flockigen Niederschlag, der aber sofort verschmiert und sich nicht umkrystallisieren läßt. Ganz beständig dagegen sind die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Benzhydrazid und mit m-Nitrobenzhydrazid.

Die Darstellung des Benzhydrazons aus dem bei der Zersetzung des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen aldehydhaltigen Destillat wurde bereits oben beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch aus dem reinen Aldehyd, indem man gleiche Mengen Aldehyd und Benzhydrazid in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und das Gemisch eine halbe Stunde lang stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Raumteil Alkohol und 9 Raumteilen Äther erhält man farblose Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Das Benzhydrazon ist in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich und in Wasser unlöslich.

0,2218 g gaben 0,6169 g CO_2 und 0,1227 g H_2O.
0,2314 g gaben 24,5 ccm N bei 21° und 750 mm.

---

[1]) Ber. 35, 2758 (1902).

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$ (238):		Gefunden:
C	75,63	75,86 %
H	5,88	5,91 „
N	11,77	11,82 „ .

Phenylacetaldehyd-m-nitrobenzhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.CH:N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen von 2 g Phenylacetaldehyd und 2,8 g m-Nitrobenzhydrazid in konzentrierter absolut alkoholischer Lösung nach kurzem Stehen als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und bildet nach zweimaligem Umlösen aus heißem gewöhnlichem Alkohol kleine Krystalle vom Schmp. 152°.

0,2496 g gaben 0,5828 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.
0,2376 g gaben 30,8 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3$ (283):		Gefunden:
C	63,60	63,64 %
H	4,59	4,64 „
N	14,84	14,82 „ .

IV. Hydrazid und Azid der m-Xylylmalonsäure.

[Bearbeitet von Carlo Marangolo.[1])]

m-Xylyl-malonsäure-dihydrazid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}.$$

Der erforderliche m-Xylylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Poppe[2]) dargestellt. 132 g m-Xylylbromid gaben durchschnittlich 88 g Ester vom Siedepunkt 178—180° bei 16 mm, entsprechend 46,7%. Eine bessere Ausbeute dürfte nach dem neuen Verfahren von H. Leuchs[3]) die Anwendung eines großen Überschusses von freiem Malonester liefern.

---

[1]) Carlo Marangolo, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Xylylmalonsäurediäthylester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[2]) Ber. 23, 109 (1890).

[3]) Ber. 44, 1507 (1911).

I. 0,1591 g gaben 0,3978 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.
II. 0,1658 g gaben 0,4188 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4$ (264):	Gefunden: I.	II.
C	68,18	68,10	67,99 %
H	7,58	7,92	7,47 „

Zur Überführung in m-Xylylmalonsäuredihydrazid werden 60 g obigen Esters mit 22,7 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) in einem Schliffkolben unter Rückfluß 5—6 Stunden lang gekocht. Der Ester löst sich dabei allmählich auf, und nach dem Abkühlen erstarrt die gelbe Flüssigkeit zu einer weißen, strahlig-krystallinischen Masse des Hydrazids. Man saugt die Mutterlauge gut ab, zerreibt das feste Produkt in einer Reibschale mit Alkohol, saugt wiederum scharf ab und wäscht mit Alkohol und Äther gut aus. Da die Mutterlauge noch viel unangegriffenen Ester enthält, wird sie nochmals mit etwas Hydrazinhydrat versetzt und von neuem längere Zeit gekocht und diese Operation 3—4 mal wiederholt. Zur Reinigung wird das asbestähnliche Rohprodukt aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich daraus beim Erkalten in seidenglänzenden, anisotropen Nädelchen ab, welche bei 174° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Hydrazid beträgt etwa 47 g, entsprechend 88% der Theorie.

I. 0,1392 g gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,1078 g gaben 22 ccm N bei 13° und 749 mm.
II. 0,0475 g gaben 0,0976 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.
0,1380 g gaben 27 ccm N bei 23° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (236):	Gefunden: I.	II.
C	55,93	55,42	56,04 %
H	6,78	6,53	6,90 „
N	23,73	23,88	23,65 „

m-Xylylmalonyldihydrazid ist in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in heißem Alkohol, Wasser, Eisessig und Aceton leicht löslich, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform dagegen unlöslich. Es wird auch von verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung leicht aufgenommen. Konzentriertere Säuren und Alkalien spalten das Hydrazid beim Kochen in seine Komponenten.

Dihydrochlorid. In die alkoholische Lösung des Hydrazids wird unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von weißen, glänzenden, blättrigen Krystallen. Diese werden abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Das Salz schmilzt bei 135—136° unter Aufschäumen. Es ist hygroskopisch, in Wasser und warmem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwerer löslich, in Äther unlöslich.

I. 0,1004 g gaben 0,0910 g AgCl.
II. 0,2469 g gaben 0,2268 g AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_4$, 2HCl (309):	Gefunden: I.	II.
Cl	22,98	22,42	22,72 %.

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) als weißer, anfangs flockiger, dann körnig werdender Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man weiße, kleine, glänzende Nadeln, die bei 219° schmelzen und in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, in Äther dagegen unlöslich sind.

0,1115 g gaben 0,2983 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1280 g gaben 15 ccm N bei 16° und 759,5 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_2N_4$ (412):		Gefunden:
C	72,82	72,94 %
H	5,82	5,54 „
N	13,59	13,65 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd dargestellt und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, weiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 185—186°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

0,0462 g gaben 5,4 ccm N bei 26° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_4N_4$ (444):		Gefunden:
N	12,61	12,80 %.

Diacetonverbindung. Das Hydrazid wird kurze Zeit mit überschüssigem wasserfreiem Aceton gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt als weißes Krystallmehl aus.

Durch Umlösen aus wenig Alkohol erhält man winzige, weiße Nadeln. Die Substanz wird von Alkohol und Wasser spielend, von Äther oder Benzol schwerer aufgenommen. Schmelzpunkt gegen 182°.

0,0807 g gaben 0,1917 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,0790 g gaben 12,9 ccm N bei 28° und 754,5 mm.

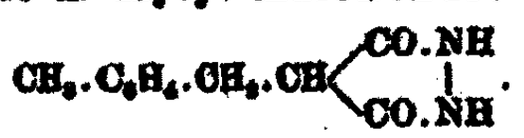
	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_4$ (316):	Gefunden:
C	64,56	64,78 %
H	7,59	7,88 „
N	17,72	17,78 „ .

Dibenzophenonverbindung. Man erhitzt das Hydrazid mit der berechneten Menge Benzophenon einige Stunden lang im Ölbad. Bei etwa 120° schmelzen die Substanzen zusammen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 160°. Das Produkt erstarrt beim Erkalten zu einer gelbbraunen, harten Krystallmasse. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 164° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser.

I. 0,1061 g gaben 9,8 ccm N bei 14° und 753 mm.
II. 0,1353 g gaben 11,6 ccm N bei 23° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_4$ (564):	Gefunden: I.	II.
N	9,93	9,67	9,55 %.

Sekundäres m-Xylyl-malonsäure-hydrazid,



$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH\\ \quad | \\ CO.NH\end{cases}.$$

Das primäre Hydrazid wird in der 8fachen Menge Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich mit Jod versetzt, bis die Jodfärbung bestehen bleibt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Portion Jod tritt Gasentwicklung auf. Beim Erkalten krystallisiert das cyclische Hydrazid aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen, glänzenden Nädelchen schmelzen bei 236—237° und sind in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol, Wasser und Eisessig leichter löslich.

0,1844 g gaben 16,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204):		Gefunden:
N	13,73	13,97 %.

Die gleiche Substanz entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azids (vgl. S. 276).

m-Xylyl-malonsäure-diazid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}.$$

Dieses Azid wird aus dem Dihydrochlorid des primären Hydrazids in gleicher Weise wie Benzylmalonsäurediazid (vgl. S. 327) gewonnen und bleibt beim Verdunsten der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung als Öl zurück, das weder durch Abkühlen, noch durch Stehen im Vakuum zur Erstarrung gebracht werden konnte. Das Öl mischt sich leicht mit Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es mit rußender Flamme. Das Azid ist auch in der Kälte nur kurze Zeit beständig und entwickelt in feuchtem Zustande Kohlendioxyd und Stickstoff. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde die Substanz nicht analysiert.

Bei der Bereitung des Azids scheidet sich stets eine weiße, in Wasser und in Äther unlösliche Substanz in geringer Menge ab. Dieses Produkt wurde noch nicht näher untersucht, ist aber nach seiner Entstehungsweise, dem Schmp. 234° und den übrigen Eigenschaften zweifellos identisch mit obigem sekundärem m-Xylylmalonsäurehydrazid.

m-Xylyl-malonsäure-dianilid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}.$$

Fällt bei längerem Stehen einer frisch bereiteten ätherischen Azidlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillierten Anilins (4 Mol.) in weißen, glänzenden Blättern aus und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193°.

I. 0,0365 g gaben 0,1034 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.
0,0970 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,0398 g gaben 0,1124 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (859):	Gefunden: I.	II.
C	71,10	77,26	77,02 %
H	6,14	6,69	6,83 „
N	7,82	7,78	—

Das Anilid wurde auf anderem Wege, aus dem Ester und Anilin, bereits von Poppe[1]) dargestellt, der den Schmelzpunkt etwas niedriger (bei 188°) fand.

m-Xylyl-malonsäure-di-p-toluidid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.CH_3\\CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$$

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung entsteht analog dem Anilid durch Behandeln der ätherischen Lösung von m-Xylylmalonyldiazid mit p-Toluidin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 190°.

I. 0,1238 g gaben 8 ccm N bei 16° und 740 mm.
II. 0,1057 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (386):	Gefunden: I.	II.
N	7,25	7,33	7,05 %.

m-Xylyl-methylen-diurethan,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{cases}$$

Bringt man eine frisch bereitete, getrocknete, ätherische Azidlösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zusammen, so tritt schon in der Kälte Gasentwicklung ein. Durch gelindes Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird die Entwicklung lebhafter. Die entweichenden Gase wurden der Reihe nach durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. Die Silberlösung trübte sich kaum — es entstanden nur Spuren von Silberazid —, die Barytlösung zeigte eine stärkere Trübung von kohlensaurem Baryum, und das über Wasser aufgefangene Gas erwies sich als Stickstoff. Nach etwa einstündigem Er-

[1]) Ber. 23, 111 (1890).

hitzen ist die Reaktion beendet. Man läßt den Äther während des Kochens nach und nach durch den Kühler verdunsten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein dickes, honigähnliches, rotgelbes Öl, welches weder im Kältegemisch, noch durch Reiben Neigung zur Krystallisation zeigt. Bei langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt das Öl zu einer harzähnlichen, zähen Masse. Das Produkt ist schon in der Kälte in Äther und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Das so erhaltene rohe Urethan liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd m-Tolylacetaldehyd, welcher an seinem angenehmen, eigenartigen Geruch zu erkennen ist; die schwefelsaure Lösung enthält Ammonsulfat.

m-Tolylacetaldehyd, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CHO$.

Obiges Urethan wird mit verdünnter Schwefelsäure am absteigenden Kühler destilliert. Der entstehende Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich allmählich auf der Oberfläche des trüben Destillats als helles Öl an. Leider verharzt bei dieser Behandlung mit Säure das Urethan zum größten Teil. Diese unangenehme Erscheinung ist indessen wohl nur auf die Anwendung überschüssiger und nicht genügend verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen (vgl. S. 329). Beim Erkalten erstarrt das rückständige Harz zu einem dunkelgelben, amorphen Produkt, welches in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Das Destillat wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung kurze Zeit über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Siedep. 99—100° bei 18 mm.

m-Tolylacetaldehyd ist ein angenehm riechendes, hellgelbes, lichtbrechendes Öl. Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Durch Erhitzen mit Alkalilauge verharzt er. Bei der Verbrennung wurde immer bedeutend zu wenig Kohlenstoff gefunden; m-Tolylacetaldehyd gleicht also hierin ganz seinem niederen Homologen, dem Phenylacetaldehyd.[1])

[1]) Vgl. Rassow u. Burmeister, dies. Journ. [2] 84, 480, 487 (1911).

I. 0,1750 g gaben 0,4793 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1828 g gaben 0,4992 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O$ (134):	Gefunden: I.	II.
C	80,60	74,70	74,48 %
H	7,46	7,27	7,48 „

m-Tolylacetaldehyd wurde bisher noch nicht beschrieben, während die isomere p-Verbindung inzwischen von Kling[1]) und die o-Verbindung von Kronik[2]) durch Destillation eines Gemisches von p- bzw. o-tolylessigsaurem und ameisensaurem Baryum erhalten wurden.

Mit Phenylhydrazin liefert frisch mit Wasserdampf destillierter m-Tolylacetaldehyd ein öliges, gelbes Phenylhydrazon. Mit einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat entsteht zuerst ein flockiges, farbloses Azin, welches aber schon beim Schütteln völlig verschmiert. Näher untersucht wurden die beständigen und gut krystallisierenden Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Benzhydrazid und mit m-Nitrobenzhydrazid.

m-Tolylacetaldehyd-benzhydrazon,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5.$$

Schüttelt man die wäßrige Suspension des frisch mit Wasserdampf destillierten Aldehyds mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Benzhydrazid, so fällt das Benzhydrazon als flockiger Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Durch Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser werden lange, anisotrope, farblose Nadeln erhalten, welche bei 129 bis 130° schmelzen. Sie lösen sich spielend in Alkohol, aber nicht in Äther und Wasser. Die Substanz wird auch von Benzol und Eisessig aufgenommen.

I. 0,0185 g gaben 0,0518 g CO_2 und 0,0114 g H_2O.
0,0830 g gaben 8,2 ccm N bei 17° und 761 mm.
II. 0,0349 g gaben 3,6 ccm N bei 26,5° und 758 mm.

---

[1]) Chem. Centr. 1908, I, S. 951.
[2]) Chem. Centr. 1910, II, S. 1051.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}ON_2$ (252):	Gefunden: I.	II.
C	76,19	76,36	— %
H	6,35	6,84	— „
N	11,11	11,48	11,31 „ .

m-Tolylacetaldehyd-m-nitrobenzhydrazon, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH:N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Die alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des m-Nitrobenzhydrazids werden miteinander gemischt und kurze Zeit stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt flockig aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, anisotrope, prismatische, weißgelbe Nadeln vom Schmp. 115—116°. Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig leicht löslich, in Wasser oder Äther dagegen unlöslich.

0,0660 g gaben 8,4 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$ (297):	Gefunden:
N 14,14	14,28 %.

V. Hydrazid und Azid der Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure und der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure.

[Bearbeitet von Gottfried Grandel.[1])]

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäureester und Tetramethylen-1,1-dicarbonsäureester.

Da sich in der Literatur nur kurze Angaben[2]) über die Gewinnung dieser beiden Ester finden, soll im nachfolgenden die Methode ausführlich beschrieben werden, die durch sechsmalige Darstellung als die zweckmäßigste gefunden wurde.

---

[1]) Gottfried Grandel, „Über die Hydrazide und Azide der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure und der $\omega_2\omega_2'$-Petantetracarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von vorm. Ph. Wiese.

[2]) Perkin jun., Ber. 16, 1793 (1883); 18, 3248 (1885); 19, 2039 (1886); Journ. Chem. Soc. 51, 2, 241 (1887); Perkin jun. u. Prentice, Journ. Chem. Soc. 59, 823 (1891).

22,7 g von Krusten sorgfältig befreites metallisches Natrium werden in 250 g absolutem Alkohol, der vorher über gebrannten Kalk destilliert worden ist, in einem geräumigen Rundkolben mit Rückflußkühler in Lösung gebracht. Nach vollständigem Erkalten gibt man zu dem entstandenen Brei von Natriumäthylat portionsweise innerhalb einer halben Stunde ein Gemisch von 100 g Trimethylenbromid (Kahlbaum, Siedepunkt 165°) und 79,2 g frisch destilliertem Malonester. Nach jedesmaliger Zugabe tritt bedeutende Wärmeentwicklung ein, das Natriumäthylat geht rasch in Lösung und die Ausscheidung von Bromnatrium beginnt. Durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser sorgt man dafür, daß der Alkohol nie ins Sieden kommt. Vor Zusatz einer neuen Portion des Gemisches warte man ab, bis die Erwärmung nachgelassen hat. Wenn alles zugegeben ist, erhitzt man zur Vollendung der Reaktion so lange auf dem siedenden Wasserbade, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe mit Wasser verdünnt nicht mehr alkalisch reagiert. Dies dauert um so länger, je ruhiger die Reaktion verlief, und zwar 2—4 Stunden. Nach dem Erkalten setzt man 1 Liter Wasser zu und schüttelt das abgeschiedene farblose Öl mit ca. 1 Liter Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Ölrückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dieses Verfahren ist zwar sehr zeitraubend, bewirkt aber eine nahezu vollkommene Trennung des Tetramethylendicarbonesters, mit dem zugleich der regenerierte Malonester und etwas Trimethylenbromid übergehen, von dem nicht flüchtigen Pentantetracarbonester. Die Scheidung durch Destillation im Vakuum ist trotz des bedeutenden Siedepunktsintervalles auffallend unvollkommen und nur durch vielfaches Fraktionieren erreichbar.

Der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Pentantetracarbonsäureester wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Von 100—120° bei 12 mm geht zunächst eine geringe Menge Tetramethylendicarbonsäureester über, dann steigt das Quecksilber rasch bis 200°. Die Hauptmenge destilliert unter 12 mm zwischen 205 und 220°; bei nochmaliger Destillation dieses

Anteiles erhält man den Ester völlig frei von niedriger siedenden Beimengungen. Der reine Ester siedet bei 210—215° unter 12 mm; Perkin jun. fand 230—234° unter 30 mm.

0,2008 g gaben 0,4142 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_8$ (360):		Gefunden:
C	56,67	56,26 %
H	7,78	7,81 „

Der reine Ester bildet ein völlig farbloses, schwer bewegliches Öl von sehr charakteristischem, angenehmen Geruche. Bei Atmosphärendruck ist er nicht unzersetzt destillierbar, sondern zersetzt sich dabei vollständig unter Aufschäumen und Abscheidung von Kohle.

Die Ausbeute an Pentantetracarbonsäureester ist sehr verschieden. Man hat es ganz in der Hand, ob viel oder wenig von demselben entstehen soll. Erwartet man möglichst viel Pentantetracarbonsäureester, so läßt man das Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid und 1 Mol. Malonester rasch zu der siedendenden alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat fließen und hat dann durch Kühlung von außen nur zu sorgen, daß durch die sehr heftige Erwärmung der Inhalt des Kolbens nicht durch das Kühlrohr herausgeschleudert wird. Will man hingegen, daß sich wenig Pentantetracarbonsäureester, aber möglichst viel Tetramethylendicarbonsäureester bilde, so gibt man die Reagentien unter stetiger Kühlung zu der kalten Lösung von Natriumäthylat und vollendet die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade.

An Pentantetracarbonsäureester wurden in vier Darstellungen bei Anwendung von je 100 g Trimethylenbromid erhalten:

1.	Reaktion sehr gemäßigt;	Ausbeute	4 g
2.	„ heftig verlaufend;	„	10 g
3.	„ sehr stürmisch;	„	16 g
4.	„ explosionsartig;	„	22 g,

das sind 2,2—12,3 % der Theorie.

Das wäßrige Destillat wird dreimal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium oder geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl fraktioniert. Zunächst gehen von 95—160° unbekannte, sehr angenehm riechende Produkte über, von

160—170° etwas unverändertes Trimethylenbromid; dann steigt das Quecksilber rasch auf 180—185° und bis 202° geht eine beträchtliche Menge Malonester über. Durch 10—15malige sorgfältige Fraktionierung des von 202—285° siedenden Anteils im Luftbade unter Anwendung eines Glasperlenaufsatzes gelingt die vollständige Trennung des Tetramethylendicarbonsäureesters von Malonester und höher siedenden Nebenprodukten unbekannter Natur. Perkin jun. gibt als Siedepunkt des reinen Esters 223—225°[1]) an, später[2]) 220—221°. Es ist uns auch durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren nie gelungen, eine Menge von 40—50 g dieses Esters zu erhalten, die konstant innerhalb 220—221° siedete; stets stieg das Quecksilber sehr langsam bis 227—228°. Trotzdem ist der von 220—228° siedende Ester als rein zu betrachten; er ist vollkommen frei von Brom, wie durch Leiten der Dämpfe über glühenden Kalk ermittelt wurde. Die analysierten Proben rühren von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0,3928 g gaben 0,8576 g CO_2 und 0,2810 g H_2O.
II. 0,2634 g gaben 0,5766 g CO_2 und 0,1918 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$ (200):	Gefunden: I.	II.
C	60,00	59,54	59,70 %
H	8,00	7,94	8,09 „

Tetramethylendicarbonsäureester ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von campherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, das in Wasser in beachtenswerter Menge löslich ist. Leider geht bei den wiederholten Destillationen des Esters eine beträchtliche Menge durch Zersetzung, die sich durch Rotfärbung bemerkbar macht, verloren; bei Anwendung eines Vakuums gelingt die Trennung vom Malonester nicht. Die Ausbeute an Tetramethylendicarbonsäureester beträgt, wenn die Bildungsreaktion ruhig verlief, 25—30 g gleich 25—30 % der Theorie. Die Darstellung größerer Mengen ist ebenso zeitraubend wie kostspielig.

Die geringe Ausbeute zeigt aufs Deutlichste, daß der Verlauf der Reaktion zwischen Trimethylenbromid, Natriumäthylat

[1]) Ber. 16, 1794 (1883).
[2]) Journ. Chem. Soc. 51, 2 (1887).

und Malonester bei weitem nicht aufgeklärt ist. Das Gewicht des sogleich nach der Reaktion extrahierten Öles beträgt kaum ein Drittel des Gewichtes des angewandten Trimethylenbromids und Malonesters. Es haben sich also Produkte gebildet, die der mit Wasser versetzten Lösung durch Äther nicht entzogen werden können, die demzufolge keine Säureester sind. Dampft man die ausgeätherte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so bleibt die dem angewandten Natrium bzw. Trimethylenbromid entsprechende Menge (80—90 g) Bromnatrium zurück, welches nur durch wenig rotes Öl verunreinigt ist. Die fehlenden Produkte sind demnach mit Wasserdämpfen flüchtig. Dies weist auf die Bildung des Diäthyläthers des Trimethylenglykols hin:

$$Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br + 2NaOC_2H_5 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5 + 2NaBr,$$

einer von Noyes[1]) aus Trimethylenglykol, Natrium und Jodäthyl dargestellten Verbindung vom Siedep. 140—141°. Vermutlich ist dieser Äther in der sehr angenehm riechenden Fraktion vom Siedep. 95—160° enthalten, welche, wie oben erwähnt, beim Destillieren des rohen Tetramethylendicarbonsäureesters zuerst übergeht.

Eine bessere Ausbeute liefert das inzwischen von Kishner[2]) veröffentlichte Verfahren, das vom Trimethylenchlorobromid ausgeht; letzteres wird mit Natriummalonester zunächst in Chlortrimethylenmalonester und dieser sodann durch Natriumäthylat in Tetramethylendicarbonester übergeführt. Zelinsky und Gutt[3]) erhielten so bis 45% der Theorie.

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetrahydrazid,

$$\begin{matrix} NH_2.NH.CO \\ NH_2.NH.CO \end{matrix}\!\!>CH.[CH_2]_3.CH<\!\!\begin{matrix} CO.NH.NH_2 \\ CO.NH.NH_2 \end{matrix}$$

25 g Pentantetracarbonsäureester werden mit 15 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 4 Mol.) und 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Wenn nach halb-

[1]) Amer. Chem. Journ. 19, 768 (1897).
[2]) Chem. Centr. 1905, II, S. 761.
[3]) Ber. 40, 4745 (1907).

stündigem Kochen die Krystallabscheidung beginnt, erwärmt man noch eine Stunde lang mit kleiner Flamme. Der Inhalt des Kolbens ist danach zu einem festen, weißen Brei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge enthält noch viel unangegriffenen Ester und liefert bei erneuter Behandlung mit Hydrazinhydrat weitere Mengen Hydrazid. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 12—13 g, gleich 60 % der Theorie. Zur Reinigung wird es in heißem Wasser gelöst und Alkohol bis zur Trübung zugesetzt, worauf beim Erkalten das Tetrahydrazid als flockige Masse ausfällt. Die reine, trockene Substanz ist ein schneeweißes, geruchloses Pulver, das aus winzigen, anisotropen Nädelchen besteht. In heißem Wasser muß es sich völlig klar auflösen; ist die Lösung trübe, so haftet dem Hydrazid noch Ester an, der durch Behandeln mit Äther zu entfernen ist.

I. 0,2838 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.
0,0965 g gaben 31,6 ccm N bei 20° und 742 mm.
II. 0,1072 g gaben 0,1384 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,0986 g gaben 30,9 ccm N bei 19° und 761 mm.

	Berechnet für $C_2H_{10}O_4N_8$ (304):	Gefunden: I.	II.
C	35,53	34,94	35,20 %
H	6,58	7,20	6,84 „
N	36,84	36,56	36,08 „

Das Tetrahydrazid ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch. 100 ccm Wasser von 100° nehmen ca. 20 g auf; beim Erkalten krystallisiert etwa die Hälfte aus. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich. Von heißem Eisessig und Anilin wird es leicht aufgenommen. Es schmilzt unter heftigem Aufschäumen scharf bei 200°. Fehlingsche und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte rasch reduziert. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge wird Hydrazin abgespalten.

Tetrahydrochlorid. Das Hydrazid wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und konzentrierte wäßrige Salzsäure im Überschuß zugefügt. Unter starker Erwärmung er-

starrt die Lösung zu einem Krystallbrei des Hydrochlorids. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Durch Lösen in kaltem Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man ein leichtes, weißes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, schwach polarisierenden Kügelchen bestehend erweist. Schmp. 200°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wenig hygroskopisch.

0,1200 g gaben 0,1544 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{20}O_6N_8$, 4HCl (450):		Gefunden:
Cl	31,56	31,83 %.

Platinchlorürdoppelsalz. Man setzt zu der kaltgesättigten wäßrig-alkoholischen Lösung des Hydrazids Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuß. Nach kurzem Stehen, rascher bei schwachem Erwärmen, beginnt eine regelmäßige Gasentwicklung, zugleich trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines schwachgelben Niederschlags, der sich nach mehreren Stunden absetzt. Er wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Lehmfarbenes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,1922 g gaben 0,0764 g Pt.

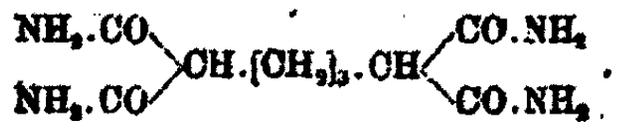
Ber. für $C_9H_{20}O_6N_8$, 4HCl, 2PtCl$_4$ (982):		Gefunden:
Pt	39,71	39,75 %.

Tetrabenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd (4 Mol.) als weißer, flockiger Niederschlag ab und bildet trocken ein weißes Pulver, das aus winzigen, schwach anisotropen Kügelchen besteht. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem absolutem Alkohol und Eisessig. Es schmilzt bei 248° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0,1719 g gaben 26,8 ccm N bei 80° und 755 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{36}O_4N_6$ (676):		Gefunden:
N	17,07	16,80 %.

Pentan-1.1,5,5-tetracarbonsäure-tetraamid,



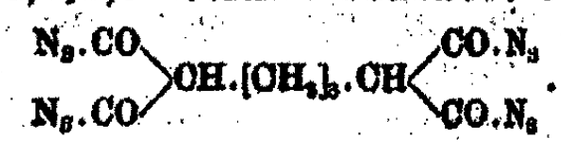
Entsteht aus Pentantetracarbonsäureester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei mehrtägigem Stehen. Zarte, leb-

haft anisotrope Prismen, die senkrecht zur Längerichtung spalten. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Schmp. 280°. Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

0,1773 g gaben 34,5 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_4$ (244):		Gefunden:
N	22,95	22,65 %

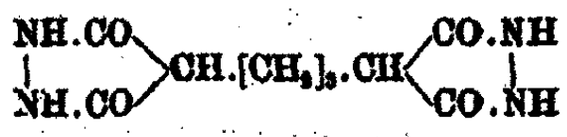
Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetraazid,



5 g Pentantetracarbonsäuretetrahydrazid werden in wenig kaltem Wasser gelöst, 4,5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben und unter guter Außenkühlung verdünnte Salzsäure langsam zugetropft, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Das Azid scheidet sich als schweres Öl ab, wird aber beim Umschütteln leicht fest. Die Temperatur ist während der Zugabe der Salzsäure stets unter 0° zu halten, andernfalls die Lösung sich sofort rot färbt und Kohlensäure entwickelt, besonders wenn ein Überschuß von Nitrit vorhanden ist. Bei sehr guter Kühlung und Anwendung der berechneten Mengen Natriumnitrit und Salzsäure ist die Ausbeute an Azid so gut wie quantitativ. Die Lösung bleibt ganz farblos. Die schwach gelblich gefärbte flockige Masse wird abfiltriert und mit Eiswasser gut gewaschen. Um das rohe Azid zu reinigen, löst man es in Äther, trocknet die Lösung durch Chlorcalcium und bläst den Äther zum größten Teile durch einen trockenen Luftstrom ab. Das Azid krystallisiert dann aus. Es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei große Vorsicht von Nöten ist. Das reine, trockene Azid ist ein weißes, geruchloses Pulver, das schon durch Drücken mit einem Glasstabe, ferner durch Reibung, Schlag und rasches Erhitzen auf dem Platinblech heftig explodiert unter Zurücklassung einer porösen Kohle. Es schmilzt unter Benzol bei 50—55°; der Zersetzungspunkt liegt bei viel höherer Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, in absolutem Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich. Trocken ist es sehr beständig und kann wochenlang unverändert aufbewahrt werden. Selbst

das feuchte Azid hält sich bei nicht zu hoher Temperatur längere Zeit, ohne daß es seine Explosivität einbüßt; bei Sommertemperatur aber zersetzt es sich allmählich. Der hinterbleibende Körper explodiert nicht mehr, schmilzt sehr hoch und geht beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ohne Gasentwicklung in Lösung. Durch Erwärmen des Azids mit Säuren oder Natronlauge wird Stickstoffwasserstoff abgespalten.

Bei der Bereitung des Azids entsteht immer zuerst in geringer Menge ein weißer Körper, der in Wasser unlöslich und nicht explosiv ist, sehr hoch schmilzt und beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt. Vielleicht stellt diese Substanz das dicyclische sekundäre Hydrazid



dar (vgl. S. 326 und 335).

Das Azid läßt sich auch aus dem salzsauren Hydrazid und der berechneten Menge Natriumnitrit (4 Mol.) in wäßriger Lösung darstellen. Bei guter Kühlung ist die Ausbeute gleichfalls nahezu quantitativ.

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetranilid,

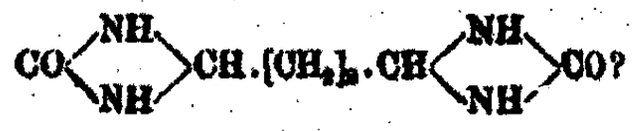
Trockenes Azid wird in absolutem Äther gelöst und mit Anilin (8 Mol.) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang gekocht. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Beim Verdunsten des Äthers bleibt stickstoffwasserstoffsaures Anilin in farblosen Nadeln zurück, die durch rasches Erhitzen explodieren und beim Erwärmen mit Salzsäure Stickstoffwasserstoff entwickeln. Das Anilid ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig und sehr leicht in warmem Anilin. Aus Eisessig erhält man es als rein weißes Pulver, das aus schlecht ausgebildeten Nädelchen besteht. Schmp. 285°. Beim Destillieren mit konzentrierter Natronlauge wird Anilin abgespalten.

I. 0,1802 g gaben 0,4756 g CO_2 und 0,0966 g H_2O,
0,0898 g gaben 8,3 ccm N bei 22° und 759 mm.

II. 0,1058 g gaben 9,6 ccm N bei 19° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_4N_4$ (548):	Gefunden: I.	II.	
C	72,26	71,98	—	%
H	5,84	5,95	—	„
N	10,22	10,46	10,38	„ .

Pentan-1,1,5,5-diharnstoff,



Das Azid geht beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff in Lösung; nach kurzem Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Die entstandene rote Lösung enthält viel Stickstoffwasserstoff. Der erwartete substituierte Diharnstoff krystallisiert beim Erkalten nicht aus. Beim Eindampfen oder Verdunsten des Wassers im Vakuum hinterbleibt eine geringe Menge eines roten Öles, das in Alkohol leicht löslich ist. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, entwickelt es Kohlendioxyd; dabei tritt ein sehr unangenehmer Geruch auf. Dampft man das Öl zur Trockne unter Zusatz von Salzsäure, so bleibt nur Salmiak zurück. Das Pentan-tetraamin bzw. -diimid scheint demnach nicht beständig zu sein und unter Aufnahme von Wasser sofort in Glutardialdehyd überzugehen, der offenbar mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Es gelang auf keine Weise, den Diharnstoff in reinem, krystallisierten Zustande zu erhalten. Um die weitergehende Einwirkung überschüssigen Wassers auf den zunächst gebildeten Harnstoff zu verhüten, wurde feuchtes Azid, das nur wenig mehr als die zur Umwandlung in den Harnstoff theoretisch notwendige Menge Wasser enthielt, in Benzol-, Benzaldehyd- und ätherischer Lösung erhitzt. In allen Fällen fand Kohlensäureentwicklung statt. Der Harnstoff wurde indes stets nur schmierig erhalten.

Pentan-1,1,5,5-tetraurethan,

$$\begin{matrix} C_2H_5O_2C.NH \\ C_2H_5O_2C.NH \end{matrix}\!\!>CH.[CH_2]_3.CH<\!\!\begin{matrix} NH.CO_2C_2H_5 \\ NH.CO_2C_2H_5 \end{matrix} ?$$

Die Lösung des Azids in absolutem Alkohol färbt sich beim Erwärmen rot, und es entweicht Stickstoff und Kohlendioxyd. Durch Verseifung werden hierbei nur geringe Mengen Stickstoffwasserstoff gebildet. Beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Auf Zusatz von Wasser oder Äther zu der alkoholischen Lösung fällt ein zuerst weißes, sehr rasch dunkel werdendes Öl aus. Dampft man die alkoholische Lösung ein, so bleibt ein rotes Öl in beträchtlicher Menge zurück, welches beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure Kohlendioxyd und denselben unangenehmen Geruch entwickelt, wie obiger Diharnstoff. Das ölige Urethan hinterläßt beim Eindampfen mit Salzsäure nur Salmiak. Die Zersetzung durch wäßrige Säuren geht demnach unter den angegebenen Versuchsbedingungen sogleich bis zum Glutardialdehyd, welcher sich beim Verdampfen der salzsauren Lösung verflüchtigt haben muß.

Glutardialdehyd, $CHO.[CH_2]_3.CHO$.

Destilliert man das ölige Tetraurethan oder dessen alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so geht mit den ersten Anteilen neben Stickstoffwasserstoff der Dialdehyd über. Das Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin eine starke milchige Trübung, die indes durch Abkühlung bis -20^0 nicht fest wird. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert. Destilliert man das alkoholisch-wäßrige Destillat zur Entfernung des Stickstoffwasserstoffs mit einigen Tropfen Natronlauge, so tritt völlige Verharzung des Aldehyds ein; die übergehende Flüssigkeit riecht unangenehm und gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin nur mehr eine sehr schwache Trübung. Auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Urethans mit Natronlauge, in geringem Maße auch mit Schwefelsäure, verharzt der Aldehyd. Essigsaures Semicarbazid gibt in den Lösungen desselben keinen Niederschlag. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge von Pentantetracarbonsäurehydrazid mußte auf eine Isolierung des freien Glutardialdehyds leider verzichtet werden.

In neuerer Zeit haben Harries und Tank[1]) Glutardialdehyd auf ganz anderem Wege, durch Aufspaltung von Cyclopenten mittels des Ozonids, dargestellt und näher untersucht. Auch nach den Beobachtungen dieser Forscher ist die Verbindung mit Wasserdämpfen sehr flüchtig und zeigt einen unangenehm ranzig werdenden Geruch. Harries und Tank heben weiter ausdrücklich hervor: „Es gelang bisher nur ein Derivat, das Glutardialdehyd-bis-nitrophenylhydrazon, fest zu erhalten."[2])

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-dihydrazid,

50 g Tetramethylendicarbonsäureester werden mit 28 bis 30 g Hydrazinhydrat und so viel absolutem Alkohol, als zur Mischung in der Hitze, d. h. bei der Siedetemperatur des Alkohols, eben notwendig ist, in einem Schliffkolben gekocht. Die Flüssigkeit läßt man sodann 24 Stunden lang in Eis stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden gut abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und darauf mit Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird wieder einige Stunden lang gekocht; durch Abkühlen erhält man eine zweite, und durch wiederholtes Erhitzen und Stehenlassen in der Kälte eine dritte und vierte Krystallisation. Die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach tiefrot und wird zuletzt zu einer honigähnlichen Masse, die nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist. Das rohe Hydrazid ist nach dem Trocknen auf Ton eine schneeweiße, leichte Krystallmasse. Die Ausbeute betrug nie mehr als 25 g, gleich 58% der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus ca. 70prozent. Alkohol umkrystallisiert. Dabei ist zu beachten, daß man nur einmal aufkocht und dann sogleich von dem eventuell noch Ungelösten abgießt. Das Hydrazid hat nämlich die Eigenschaft, daß es beim längeren Kochen in alkoholischer oder wäßriger Lösung verschmiert und dann auch bei sehr starker Abkühlung der Lösung nicht mehr auskrystallisiert; beim Eindampfen tritt teilweise Zer-

[1]) Ber. 41, 1701 (1908).
[2]) Ebenda, 1706.

setzung unter Rotfärbung ein. Äther fällt aus einer derartigen „überhitzten" Lösung ein dickes, farbloses Öl, das nicht durch Abkühlen, wohl aber durch einige Tage langes Stehen im Vakuum über Schwefelsäure fest wird. Die Analyse des vorsichtig aus Wasser unkrystallisierten Körpers ergab, daß unverändertes Hydrazid vorlag.

Tetramethylendicarbonsäuredihydrazid krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Wasser bei langsamem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in gut ausgebildeten, dicken Täfelchen, bei raschem Erkalten in kurzen, derben Nadeln. Beim Eindunsten eines Tropfens der wäßrigen Lösung bleibt es in anisotropen, speerförmigen Krystallen zurück. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 109—110° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser und Eisessig ist es sehr leicht löslich, schwieriger in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Das Hydrazid reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte rasch unter Gasentwicklung. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sehr leicht Hydrazin abgespalten.

I. 0,1862 g gaben 0,2868 g CO_2 und 0,1182 g H_2O.
0,1878 g gaben 40,6 ccm N bei 27° und 759 mm.
II. 0,1078 g gaben 32,4 ccm N bei 29° und 758 mm.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$ (172):	Gefunden: I.	II.
C	41,86	42,01	— %
H	6,97	7,05	— „
N	32,56	32,47	32,72 „ .

Dihydrochlorid. Scheidet sich aus der kaltgesättigten wäßrigen Lösung des Hydrazids auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder beim Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung als Krystallbrei aus. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Weißes, leichtes Pulver; wenig hygroskopisch. Spielend löslich in Wasser unter Temperaturerniedrigung, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmilzt bei 175—176° unter heftigem Aufschäumen.

0,2078 g gaben 0,2474 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$, 2 HCl (245):		Gefunden:
Cl	28,98	29,45 %.

Platinchlorürdoppelsalz. Wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das entsprechende Salz des Pentantetracarbonsäuretetrahydrazids (vgl. S. 345). Lehmfarbenes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,2409 g gaben 0,0916 g Pt.

Ber. für $C_5H_{12}O_2N_4$, $2HCl, PtCl_2$ (511):		Gefunden:
Pt	38,10	38,02 %.

Dipikrat. 0,2 g Hydrazid werden in kaltem Wasser gelöst und eine ätherische Lösung von 0,5 g Pikrinsäure darüber geschichtet. An der Berührungsfläche scheiden sich sofort feine, gelbe Nädelchen ab. Das Salz krystallisiert aus warmem Alkohol in schönen, gelben Nadeln; diese erweisen sich unter dem Mikroskop als anisotrope, optisch-zweiachsige, langgestreckte Prismen mit Spaltbarkeit senkrecht zur Längsachse. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Schmp. 185°. Verpufft schwach beim raschen Erhitzen.

0,0940 g gaben 17,7 ccm N bei 12° und 758 mm.

Ber. für $C_5H_{12}O_2N_4$, $2C_6H_3O_7N_3$ (630):		Gefunden:
N	22,22	22,29 %.

Dibenzalverbindung. Fällt unter Wärmeentwicklung beim Schütteln einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Hydrazids mit 2 Mol. Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wird aus viel siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopische, anisotrope Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in warmem Eisessig. Schmp. 212—213°.

0,1056 g gaben 15,1 ccm N bei 24° und 766 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4$ (348):		Gefunden:
N	16,09	16,17 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd auf dieselbe Weise erhalten wie obige Benzalverbindung und bildet sich wie diese unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Sehr kleine, anisotrope Täfelchen. Schmelzpunkt 215°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem absolutem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1002 g gaben 18,6 ccm N bei 28° und 752 mm.

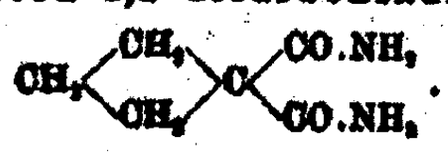
Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_4$ (380):		Gefunden:
N	14,73	14,74 %.

Diacetonverbindung. Das Hydrazid ist in siedendem Aceton ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung zum Teil unverändert in Nadeln aus. Zur Bildung des Kondensationsproduktes ist stundenlanges Kochen mit einem Überschuß von Aceton erforderlich. Nach dem Verdampfen des Acetons auf dem Wasserbade bleibt der gesuchte Körper als weißes Krystallmehl zurück. Zur Reinigung wird er in wenig Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Anisotrope, winzige Nädelchen. Spielend löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform. Schmp. 176—177°.

0,1116 g gaben 23,5 ccm N bei 28° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2N_4$ (252):		Gefunden:
N	22,22	22,88 %.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-diamid,



Überschichtet man Tetramethylendicarbonsäureester mit dem doppelten Volumen konzentriertesten wäßrigen Ammoniaks, so scheiden sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen feine, weiße Nädelchen aus. Nach etwa 10 Tagen ist aller Ester in Amid übergeführt. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser und Alkohol, zuletzt mit Äther. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man scharf rechtwinklig begrenzte Prismen von $^1/_2$ cm Länge; sie sind anisotrop und spalten senkrecht zur Längsachse. Die Substanz schmilzt bei 268° und ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, dagegen leicht in heißem Wasser. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt sie Ammoniak.

0,2104 g gaben 36,4 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$ (142):		Gefunden:
N	19,72	19,87 %.

Erwärmt man feingepulvertes Tetramethylendicarbonsäureamid mit Brom und etwas Wasser, so geht es unter heftiger Wärmeentwicklung in Lösung. Wird letztere mit Natronlauge bis

zur Entfärbung vermischt und dann destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen neben Ammoniak eine Verbindung von pyridinähnlichem Geruch über. Es wurde vermutet, daß derselbe von dem freien Ketotetramethylenimid herrührte, das aus dem nach der Hofmannschen Reaktion zunächst gebildeten Isocyansäureester entstanden wäre:

$$C_4H_6(NCO)_2 + 2H_2O = C_4H_6:NH + 2CO_2 + NH_3.$$

Das Destillat ergab aber trotz des starken pyridinähnlichen Geruches beim Eindampfen mit Salzsäure neben Chlorammonium nur Spuren einer anderen Substanz. Durch Kochen des Destillates mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet der pyridinähnliche Geruch; destilliert man nunmehr die erhaltene Flüssigkeit, so kann im Destillat mittels essigsaurem Phenylhydrazin kein Ketotetramethylen nachgewiesen werden. Jedenfalls entstehen auf diesem Wege, wenn überhaupt, nur Spuren von Ketotetramethylenimid bzw. Ketotetramethylen.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-diazid,

Tetramethylendicarbonsäuredihydrazid wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, 2 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt, die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung von wenigstens −10° gestellt. Je niedriger die Temperatur, desto besser. Unter fortwährendem Umschwenken läßt man langsam verdünnte Salzsäure zutropfen. Das als milchige Trübung in der wäßrigen Flüssigkeit ausgeschiedene Azid geht sofort in den Äther über. Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über −5° steigt, da sonst sofortige Zersetzung des Azids unter Gasentwicklung eintritt und die wäßrige Lösung sich tiefrot färbt. Man läßt so lange Salzsäure zutropfen, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe der wäßrigen Flüssigkeit eben schwach sauer reagiert, was man am schärfsten mittels Tropäolintinktur erkennen kann. Jeder Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden; ein solcher bewirkt sofort Gasentwicklung und Ver-

seifung des Azids unter Bildung von Stickstoffwasserstoff. Die ätherische Azidlösung wird abgegossen, mit wenig Eiswasser gewaschen und über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet; man läßt dabei die Lösung in einer Kältemischung stehen, da bei Temperaturen über 0° nach kurzer Zeit Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt.

Wird das Hydrazid ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur mit salpetriger Säure behandelt, so beginnt sofort eine heftige Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und Kohlendioxyd. Der tiefrot gewordenen Lösung kann mit Äther keine Spur Azid, sondern nur etwas Stickstoffwasserstoff entzogen werden.

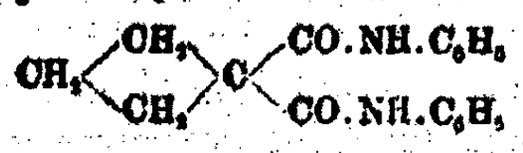
Statt aus dem freien Hydrazid läßt sich das Azid auch aus dem salzsauren Hydrazid folgendermaßen darstellen: Das Dihydrochlorid wird in wenig Eiswasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung 2 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung langsam aus einem Tropftrichter zugegeben. Jeder einfallende Tropfen Nitritlösung verursacht heftiges Aufbrausen. Es entstehen bedeutende Mengen Stickstoffwasserstoff, daneben geht jedoch die Bildung des Azids in normaler Weise vor sich. Die wäßrige Lösung färbt sich auch bei sehr starker Abkühlung tiefrot und entwickelt schon bei —10° Kohlendioxyd und Stickstoff. Die zuerst beschriebene Darstellung des Azids aus dem freien Hydrazid ist darum entschieden vorzuziehen, da hierbei viel weniger Stickstoffwasserstoff entsteht, eine Gasentwicklung leichter vermieden werden kann und die Ausbeute weit besser ist.

Um das Azid als solches zu erhalten, saugt man durch die trockene ätherische Lösung einen mittels Schwefelsäure getrockneten Luftstrom; das Azid bleibt als farbloses Öl von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche zurück. Es enthält immer noch etwas Wasser und zersetzt sich daher, bei steigender Temperatur unter Gasentwicklung. Im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet es in kurzer Zeit, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei —21° ist es noch flüssig. Auf dem Platinblech in die Flamme gebracht, verpufft es heftig mit blauem Lichte. Es mischt sich mit Äther, Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefel-

säure entweicht Stickstoffwasserstoff; das Destillat gibt mit Silbernitrat explosives Silberazid.

Es empfiehlt sich, höchstens 5 g Hydrazid auf einmal auf Azid zu verarbeiten, weil bei größeren Mengen die Temperatur der Lösung nicht niedrig genug gehalten werden kann. Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2 g Hydrazid vorsichtig diazotiert und das entstandene Azid mittels Anilin in das im folgenden näher beschriebene Anilid übergeführt. Dieses wog 1,4 g, was 0,92 g Azid oder 41 % der Theorie entspricht.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-dianilid,

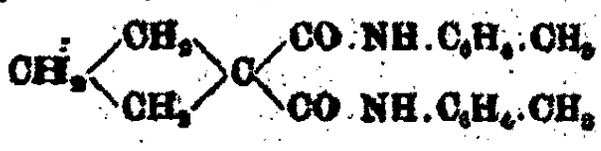


Setzt man Anilin zu der ätherischen Lösung des Azids und läßt in der Kälte stehen, so macht sich schon nach wenigen Minuten der Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar, und aus der Flüssigkeit scheiden sich feine, weiße Nädelchen ab. Nach mehrstündigem Stehen ist die Abscheidung beendigt. Rascher verläuft die Reaktion beim Kochen der ätherischen Azidlösung mit Anilin am Rückflußkühler. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen; man erhält sie als zusammenhängende, weiße, filzige Masse. Das Anilid ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Es schmilzt unter Schwärzung bei 214—215°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Anilin abgespalten.

0,2070 g gaben 0,5550 g CO_2 und 0,1180 g H_2O
0,0798 g gaben 8,8 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294):		Gefunden:
C	73,47	73,12 %
H	6,12	6,33 „
N	9,52	9,70 „

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-di-p-toluidid.



Wird analog durch Kochen der ätherischen Lösung des Azids mit p-Toluidin als weiße, papierähnliche Masse erhalten,

die aus haarförmigen, anisotropen Prismen besteht. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei obigem Anilid. Schmp. 247°.

0,1620 g gaben 12,5 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_2N_2$ (322):		Gefunden:
N	8,70	8,92 %.

Tetramethylendicarbonsäurediazid und Wasser.

In kaltem Wasser ist das Azid ganz unlöslich und sinkt darin zu Boden. Schon beim Erwärmen auf 20° beginnt indessen lebhafte Gasentwicklung, das Azid löst sich auf, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff. Zugleich färbt sich die Lösung rot. Durch Kochen am Rückflußkühler wird die Gasentwicklung beendet. Die rote Flüssigkeit reagiert stark sauer und enthält viel Stickstoffwasserstoff. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert nichts aus. Dampft man auf dem Wasserbade ein oder läßt man das Wasser im Vakuum verdunsten, so bleibt ein geringer, roter, schmieriger Rückstand. Dieser ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Im Vakuum über Schwefelsäure wird er nicht krystallinisch. In einem Falle wurde beim langsamen Eindunsten der Lösung eine geringe Menge farbloser Prismen erhalten, die in Äther sehr leicht löslich waren und bei 158° scharf schmolzen. Diese waren vermutlich durch Verseifung des Azids entstandene Tetramethylendicarbonsäure, für die Stohmann und Kleber[1]) den gleichen Schmp. angeben.

Erwärmt man den schmierigen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht er unter Entwicklung von Kohlensäure in Lösung. Dampft man ferner die wäßrige filtrierte Lösung des ursprünglichen Rückstandes mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, so bleiben schwach gefärbte Krystalle zurück; unter dem Mikroskop erkennt man sofort die gezackten Spieße des Chlorammoniums. Natronlauge entwickelt daraus stark alkalisch reagierende Dämpfe. Mit Platinchlorid verrieben, entsteht ein gelber Niederschlag, der auf dem Platinblech nicht schmilzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 480 (1892).

Diese Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, daß der zunächst entstehende Harnstoff beim Kochen mit einem Überschuß von Wasser, das durch den in ihm enthaltenen, von einer partiellen Verseifung des Azids herrührenden Stickstoffwasserstoff als verdünnte Säure wirkt, sogleich in Ketotetramethylenimid übergehe und letzteres beim Eindampfen der Lösung sich mit den Wasserdämpfen verflüchtige. Um dieses zu verhindern, wurde etwa 1 g Azid mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang gekocht, der Lösung dann konzentrierte Salzsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft. Nach dem völligen Verdunsten im Vakuum hinterblieb eine rote Salzmasse, die das salzsaure Imid enthalten sollte, das sich vielleicht mittels absolutem Alkohol von dem Salmiak trennen ließ. Es zeigte sich aber, daß das Salz im Alkohol ganz unlöslich war; nur der rot färbende Bestandteil ging in denselben über. Der Rückstand entwickelte, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak und sublimierte im Reagensrohr ohne zu schmelzen, war demnach reines Chlorammonium.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Azid mit wenig Wasser 2 Stunden lang im Wasserbade auf nur 50—60° erwärmt; nach dieser Zeit war die Gasentwicklung nahezu vollendet. Die eine Hälfte der erhaltenen roten Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet; der Rückstand entwickelte, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, Kohlensäure. Die andere Hälfte wurde auf dem Wasserbade mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wurde wie oben untersucht und erwies sich wiederum als nur aus Chlorammonium bestehend. Der wohl zunächst gebildete Harnstoff ist also auch unter 100° gegen Wasser bzw. verdünnte Säure nicht beständig.

Tetramethylendicarbonsäurediazid und Alkohol.

Die Lösung des Azids in absolutem Alkohol wird erwärmt. Schon bei etwa 40° beginnt lebhafte Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und wenig Kohlensäure. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet. Die erhaltene rote Lösung reagiert stark sauer; Stickstoffwasserstoff ist leicht nachzuweisen. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine Trübung. Beim Erkalten findet keine Krystallausscheidung statt. Läßt man eine Probe

der Lösung auf einem Uhrglas im Vakuum verdunsten, so bleibt ein dickes, rotes Öl zurück, das beim langen Stehen über Schwefelsäure zu einer harzähnlichen Masse erstarrt. Das ölige Produkt ist in Wasser und Alkohol löslich und entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd, enthält danach sehr wahrscheinlich das erwartete Urethan. Die Ausbeute an Urethan ist größer als die an Harnstoff, entspricht indes wie dort bei weitem nicht der berechneten Menge.

Die alkoholische Urethanlösung entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Kohlendioxyd. Dampft man die saure Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine rote, in Alkohol unlösliche Salzmasse, die fast nur aus Chlorammonium besteht. Eine Probe derselben wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt.

0,3104 g der gelben Fällung gaben 0,1350 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,86	43,49 %.

Das Platinchloriddoppelsalz des salzsauren Tetramethylenimins würde 37,44 % Platin enthalten.

Destilliert man die alkoholische Urethanlösung mit Natronlauge, so geht mit den Alkohol- und Wasserdämpfen nur Ammoniak über; das Destillat gibt beim Eindunsten mit Salzsäure nur Chlorammonium.

Ketotetramethylen (Cyclobutanon),

Aus obigen Versuchen über die Einwirkung von Wasser und Alkohol auf Tetramethylendicarbonsäurediazid mußte man schließen, daß hierbei direkt Ketotetramethylen gebildet wird. Dieses mußte sich also in den Lösungen befinden, welche den Harnstoff und das Urethan enthalten.

Eine konzentrierte Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, die nach der Vorschrift von E. Fischer[1]) aus reinem salzsaurem Phenylhydrazin und krystallisiertem Natriumacetat bereitet war, erzeugt in diesen Lösungen eine milchige Trübung,

[1]) Ber. 17, 573 (1884).

die bei längerem Stehen und durch Erwärmen unter Gasentwicklung verschwindet; eine Krystallausscheidung findet nicht statt. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die erwähnten Lösungen destilliert und die stickstoffwasserstoffhaltigen Destillate mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt werden. Um den Stickstoffwasserstoff aus dem alkoholischen Destillat zu entfernen, wurde dasselbe mit wenig Natronlauge nochmals destilliert. Die übergehende neutral reagierende Flüssigkeit roch wie Gorgonzolakäse und gab mit essigsaurem Phenylhydrazin wiederum nur eine milchige Trübung. Mit Natriumbisulfit entstand ebenfalls kein Niederschlag. Versetzt man dagegen die Destillate ohne oder nach Entfernung des Stickstoffwasserstoffs mit essigsaurem Phenylhydrazin unter starker Abkühlung, so erhält man beim Schütteln das erwartete Ketotetramethylenphenylhydrazon als wohlcharakterisierten festen Körper.

Nachfolgende Methode eignet sich am besten zur Darstellung einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Ketotetramethylen: Die ätherische Lösung von ca. 1 g Azid, welche nicht getrocknet zu sein braucht, wird 2 Stunden lang mit 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die heiße Lösung wird sofort mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und drei Viertel der Flüssigkeit abdestilliert. Zunächst geht mit den Alkoholdämpfen eine ziemliche Menge Stickstoffwasserstoff über. Die ersten Anteile des Destillats enthalten auch die Hauptmenge des Ketons. Das gesamte saure Destillat wird mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und wieder destilliert. Dabei tritt in geringem Maße Zersetzung des Ketons ein, die sich durch schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Das angenehm riechende neutrale Destillat gibt in der Kälte mit einer sehr konzentrierten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin eine starke milchige Ausscheidung, welche sich beim Schütteln der gut abgekühlten Flüssigkeit zu einem flockigen, weißen Niederschlag des Phenylhydrazons verdichtet. Essigsaures Semicarbazid erzeugt in der Lösung des Ketons eine Fällung des Semicarbazons. Die alkoholische Ketonlösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen. Es gelingt nicht, durch fraktionierte Destillation der wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen

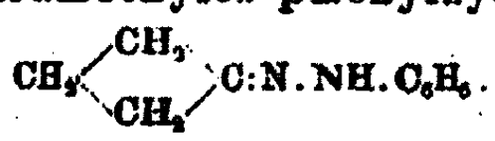
Lösung das Keton rein zu erhalten. Ebensowenig kann es der wäßrigen Lösung durch Äther entzogen werden.

Die Ausbeute an Ketotetramethylen berechnet sich aus dem erhaltenen Phenylhydrazon zu ca. 26 % des angewandten Hydrazids. Beim Kochen des Azids mit Wasser erhält man bedeutend weniger Keton, als bei der Zersetzung mit Alkohol, da hierbei sehr viel Stickstoffwasserstoff durch Verseifung entsteht.

Die Oxydation des Ketotetramethylens geht schon beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vor sich. Destilliert man die Lösung des Ketons mit Salpetersäure, so kann es im Destillat nicht mehr nachgewiesen werden. Auch beim Aufbewahren der Lösung nimmt der Gehalt an Keton ziemlich rasch ab.

In neuerer Zeit hat Kishner[1]) Cyclobutanon auf anderem Wege, durch Einwirkung von Brom und Alkali auf das Amid der α-Bromtetramethylencarbonsäure sowie ferner durch Kochen von 1,1-Dibromcyclobutan mit Bleioxyd und Wasser, dargestellt und außer durch Derivate auch als solches näher charakterisiert. Nach seinen Beobachtungen bildet das Keton eine unter 745 mm Druck bei 98,5—99° siedende Flüssigkeit.

Ketotetramethylen-phenylhydrazon,



Entsteht, wie oben beschrieben, durch Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zu der alkoholischen oder wäßrigen Lösung des Ketons in der Kälte. Die Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffwasserstoff verhindert die Entstehung nicht. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gut gewaschen. Die leichte, blendend weiße Krystallmasse, welche, mit der Lupe betrachtet, aus sehr feinen, filzigen Nädelchen besteht, wird im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Da die Verbindung in hohem Grade zersetzlich ist, muß sie zur Analyse jedesmal frisch dargestellt und so rasch wie möglich unter Ausschluß hoher Temperatur getrocknet werden

[1]) Chem. Centr. 1905, I, S. 1220; 1908, I, S. 123.

I. 0,1740 g gaben 0,4744 g CO_2 und 0,1221 g H_2O.
0,1142 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 742 mm.
II. 0,2200 g gaben 0,6000 g CO_2 und 0,1488 g H_2O.
0,0607 g gaben 8,9 ccm N bei 14° und 758 mm.
III. 0,1180 g gaben 0,3176 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2$ (160):	Gefunden: I.	II.	III.
C	75,00	74,85	74,38	76,65 %
H	7,50	7,80	7,51	8,14 „
N	17,50	16,46	17,09	— „

Ketotetramethylenphenylhydrazon schmilzt unter schwacher Bräunung bei 95—96°. In Wasser ist es ganz unlöslich, beim Erwärmen damit verschmiert es. In Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol löst es sich spielend auf. Durch Kochen mit trockenem Benzol wird das Hydrazon nicht verändert, es krystallisiert daraus in farblosen, langen Nadeln. Beim Aufbewahren verändert es allmählich seine Farbe, erst wird es hellgelb, dann immer dunkler, und nach 10—12 Stunden ist es in eine braunrote, schaumig-schmierige Masse verwandelt. Je höher die Temperatur, desto rascher geht die Zersetzung vor sich. Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wird das Keton zurückgebildet; das Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte dasselbe Phenylhydrazon vom Schmp. 95—96°.

Ketotetramethylen-semicarbazon,

Salzsaures Semicarbazid (0,5 g) und krystallisiertes essigsaures Natrium (2 g) werden zusammen in wenig kaltem Wasser gelöst und mit der wäßrigen stickstoffwasserstoffhaltigen Lösung des Ketons vermischt. Nach etwa einer Viertelstunde beginnt sich ein flimmernder, weißer Niederschlag auszuscheiden, der sich beim längeren Stehen in der Kälte vermehrt. Er wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man schuppig übereinandergeschobene, lebhaft anisotrope Täfelchen, die bei 211 bis 212° unter Aufschäumen schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht in

heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Auf dem Platinblech schmilzt sie unter Zurücklassung einer porösen Kohle. Das Semicarbazon hält sich im Gegensatz zu dem zersetzlichen Phenylhydrazon unverändert.

0,1880 g gaben 0,3326 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.
0,1094 g gaben 32,5 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_3H_5ON_3$ (127):		Gefunden:
C	47,24	46,80 %
H	7,09	7,30 „
N	33,07	33,33 „

Das gleiche Semicarbazon wurde inzwischen auch von Kishner[1]) dargestellt, der aber den Schmelzpunkt bedeutend niedriger fand, nämlich bei 201°, indem er seine erste, höhere Angabe 221° später ausdrücklich korrigierte; den gleichen Schmp. 201° geben auch Demjanow[2]) sowie dieser und Dojarenko[3]) an, Zelinsky und Gutt[4]) dagegen 216°. Worauf diese Abweichungen untereinander und gegenüber unserer Beobachtung (211—212°) beruhen, muß dahingestellt bleiben.

Untersuchung der Mutterlauge von der Darstellung des Tetramethylendicarbonsäurediazids.

Die Ausbeute an Azid beträgt, wie S. 356 erwähnt, höchstens 41 %. Selbst bei —20° zersetzt sich ein Teil des Azids sofort nach seiner Entstehung unter Gasentwicklung. Führt man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur aus, so färbt sich die Lösung tiefrot, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff in Strömen, und die Ausbeute an Azid ist gleich Null. Wird das Azid bei —10 bis —15° dargestellt, so entwickelt die schwach rote wäßrige Lösung nach dem Ausäthern des Azids mehrere Stunden lang Kohlensäure und Stickstoff; durch Erwärmen wird dieser Vorgang beschleunigt. Es lag nahe zu vermuten, daß hier wie beim Kochen des Azids mit Wasser Ketotetramethylen gebildet wird. Destilliert man die wäßrige Flüssigkeit, so geht mit den Wasserdämpfen zuerst eine be-

[1]) Chem. Centr. 1905, I, S. 1220; 1908, I, S. 123.
[2]) Ber. 40, 4996, 4963 (1907); 41, 919 (1908).
[3]) Ber. 41, 48 (1908); Chem. Centr. 1911, II, S. 1681.
[4]) Ber. 40, 4746 (1907).

trächtliche Menge Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium über, zugleich aber die dem fehlenden Azid nahezu entsprechende Menge Keton. Das saure Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin das oben beschriebene zersetzliche Phenylhydrazon vom Schmp. 95—96°. Die Hauptmenge des Ketons ist in den ersten Anteilen des Destillats enthalten.

Bei weiterem Destillieren macht sich mit einem Male der Geruch von Blausäure bemerkbar. Diese sehr merkwürdige Erscheinung kann vielleicht so erklärt werden, daß das unbeständige Ketotetramethylenimid sich unter dem Einflusse der verdünnten Stickstoffwasserstoffsäure teilweise in anderer Weise zersetzt. Der Tetramethylenring wird aufgespalten, und die aus der Gruppe =C:NH durch Anlagerung von Wasser gebildete Imidoameisensäure HC(NH)OH zerfällt beim Erwärmen in Blausäure und Wasser.

Die zur Trockne eingedampfte Lösung hinterläßt eine rote Salzmasse, die beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.

VI. Hydrazide und Azide der symm. Äthantetracarbonsäure.

[Bearbeitet von Hermann Thiemann.[1])]

Äthan-tetracarbonsäure-tetrahydrazid,

$$\begin{array}{l} NH_2.NH.CO.CH.CO.NH.NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ NH_2.NH.CO.CH.CO.NH.NH_2 \end{array}$$

50 g Äthantetracarbonsäureester[2]) werden in etwa 100 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst, mit 42 g frisch destilliertem Hydrazinhydrat versetzt und in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler 2 Stunden lang auf dem Wasserbade er-

---

[1]) Hermann Thiemann, „Über die Hydrazide der s-Äthantetracarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Rössler und Herbert.

[2]) Bischoff u. Rach. Ber. 17, 2781 (1884). Im Gegensatz zu den Autoren, die „fast quantitative Ausbeute" angeben, erhielten wir bei vielen Versuchen nicht mehr wie 63%.

wärmt. Das Gemisch wird bald homogen und erstarrt endlich zu einem Krystallbrei. Er wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit absolutem Alkohol, worin das Hydrazid fast unlöslich ist, gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von anhaftendem Hydrazin befreit. Die Ausbeute beträgt 40 g. Das Rohprodukt ist direkt rein, wie nachstehende Analyse zeigt.

0,1294 g gaben 0,1616 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,0994 g gaben 31,7 ccm N bei 16,5° und 748 mm.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_8$ (262,19):	Gefunden:
C	27,46	27,74 %
H	5,38	5,67 „
N	42,75	42,90 „ .

Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die manchmal einen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 205° unter Bräunung und Aufblähen schmelzen. 1 Teil löst sich in etwa 500 Teilen kaltem Wasser. In heißem Alkohol ist es ebenfalls nur sehr schwer löslich, noch weniger in indifferenten Mitteln. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser tritt sehr schnell Hydrazinabspaltung ein. Das Hydrazid reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte.

Tetrahydrochlorid. 2 g Tetrahydrazid werden mit 3,2 g konzentrierter 37 prozent. Salzsäure angerieben und mit 10 ccm Wasser versetzt, worauf beim Umrühren völlige Lösung eintritt. Nach weiterer Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Hydrazid als weißer Brei aus. Die Masse wird abgesaugt und über Kali von überschüssiger Säure befreit. Ausbeute quantitativ 3,0 g. Das Salz bildet ein feines, weißes Krystallmehl und schmilzt unscharf bei 145—148° unter Aufschäumen. Es ist in Wasser spielend löslich und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. In konzentrierter Salzsäure sowie in Alkohol und Äther ist es unlöslich.

I. 0,1562 g gaben 0,2084 g AgCl.
II. 0,1528 g gaben 0,2054 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_8$, 4 HCl (408,02):	Gefunden: I.	II.
Cl	34,75	32,98	33,24 %.

Zwei weitere Proben jeweils frisch bereiteten Salzes enthielten, nachdem sie mehrere Tage lang über Kali gestanden hatten, nur noch 32,78 bzw. 31,61 % Cl.

Tetrabenzalverbindung. Das Hydrazid wird in der ungefähr 500fachen Menge kalten Wassers unter Schütteln gelöst. Die Lösung reagiert nur ganz schwach alkalisch. Bei kräftigem Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd beginnen sofort weiße Flocken auszufallen. Ein Zusatz von 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beschleunigt die Kondensation. Nach eintägigem Stehen wird der aus kleinen Drusen bestehende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zuerst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gut ausgezogen. Trotz aller Vorsicht findet sich beim Eindunsten des Äthers eine Spur Benzaldazin. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 242°. Der Körper ist in heißem Wasser, Alkohol und Äther nur sehr schwer löslich. Er konnte deshalb nicht umkrystallisiert werden; doch war das Rohprodukt so gut wie rein.

I. 0,0896 g gaben 15,0 ccm N bei 16° und 724,2 mm.
II. 0,1440 g gaben 24,3 ccm N bei 17° und 725 mm.

	Berechnet für $C_{34}H_{30}O_4N_8$ (614,31):	Gefunden: I.	II.
N	18,24	18,50	18,56 %.

Tetra-o-oxybenzalverbindung. Wird analog obiger Benzalverbindung aus der kalten wäßrigen Lösung des Hydrazids und Salicylaldehyd unter Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten und bildet, aus viel gewöhnlichem heißem Alkohol umkrystallisiert, ein kleinkrystallines, gelblichweißes Pulver vom Schmp. 213—214°.

0,1108 g gaben 16,3 ccm N bei 23° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{34}H_{30}O_6N_8$ (678,31):	Gefunden:
N	16,52	16,80 %.

Tetraacetonverbindung. Kocht man wasserfreies Aceton in noch so großem Überschuß mit Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid, so gehen doch nur Spuren in Lösung, und beim Abdunsten des Acetons im Vakuum wird das ursprüngliche Hydrazid vom Schmp. 205° zurückerhalten. Setzt man jedoch zu einer Suspension des Hydrazids in überschüssigem siedendem Aceton einige Kubikzentimeter Wasser, so wird sofort, ohne daß Lösung des Hydrazids einzutreten scheint, die Menge des festen Bestandteiles sichtlich mehr. Wie aus dem folgenden

näher hervorgeht, enthält die so entstehende Acetonverbindung 4 Mol. Wasser.

1,8 g Tetrahydrazid wurden mit 18 ccm Aceton am Rückflußkühler gekocht, einige Kubikzentimeter Wasser zugesetzt und das Gemisch noch eine halbe Stunde lang weiter erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton, dann mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,0 g, berechnet 2,45 g. Das Rohprodukt wurde in heißem absolutem Alkohol (100 ccm) unter Zusatz von 5 ccm Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat sofort mit einigen Kubikzentimetern Aceton versetzt. Schon nach kurzem Einengen im Vakuum trat eine weiße, fein krystalline Ausscheidung ein, die sich bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels noch vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die feinen, schneeweißen Krystalle schmolzen bei 255° und waren in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich, in heißem Alkohol oder Äther schwer löslich.

I. 0,1252 g gaben 0,2000 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
0,1509 g gaben 30,75 ccm N bei 25° und 747 mm.
II. 0,1320 g gaben 0,2086 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_8 + 4H_2O$ (484,37):		Gefunden: I.	II.
C	48,69	48,57	48,10 %
H	7,75	8,08	8,02 „
N	22,67	22,22	— „

Durch vorsichtiges Erhitzen im Ölbade auf 110° wird der Körper nicht wasserfrei erhalten, sondern unter Abspaltung von flüchtigem Dimethylketazin[1]), $(CH_3)_2C{:}N.N.C(CH_3)_2$, kenntlich an seinem coniinähnlichen Geruch, zersetzt.

Äthan-tetracarbonsäure-tetraazid,

$$\begin{array}{l} N_3.CO.CH.CO.N_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ N_3.CO.CH.CO.N_3 \end{array}$$

Das Azid entsteht nur in stark mineralsaurer Lösung (vgl. S. 276). 2 g salzsaures Tetrahydrazid werden in 50 ccm

[1]) Bisdimethylazimethylen, Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

Wasser gelöst und noch 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugefügt. Unter Eiskühlung läßt man tropfenweise 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zufließen. Hierbei scheidet sich das Azid als breiige, weiße Masse aus. Wegen des nötigen Überschusses von Salzsäure kann dabei die Entwicklung von braunen Gasen und von Stickstoffwasserstoffsäure, kenntlich am Geruch, nicht vermieden werden. Durch Schütteln mit Äther wird das Azid von diesem aufgenommen. Die ätherische Lösung wird eine halbe Stunde lang über gekörntem Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingedunstet. Man erhält so schöne, weiße, sternförmig gruppierte Krystalle. Eine Spur, in die Flamme gebracht, explodiert mit lautem, scharfem Knall. Wegen der damit verbundenen Gefahr wurde das Azid nicht analysiert.

Es ist zweckmäßig, nur 1 bis höchstens 3 g salzsaures Hydrazid auf einmal zu verarbeiten. Bei Anwendung von 7,5 g konnte in zwei sorgfältig ausgeführten Versuchen überhaupt kein Azid erhalten werden. Auch im besten Falle beträgt die Ausbeute nur bis 25% der Theorie.

Äthan-tetracarbonsäure-tetraanilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Scheidet sich aus der getrockneten ätherischen Lösung des Azids auf Zusatz von frisch destilliertem Anilin beim Verdunsten allmählich in weißen, strahlig gruppierten Büscheln an der Gefäßwand ab. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Anilid ist in heißem Alkohol oder Äther ziemlich leicht löslich und schmilzt unscharf bei 240—242°.

0,1036 g gaben 10,7 ccm N bei 24° und 751 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_4N_4$ (506,24):		Gefunden:
N	11,07	11,88%.

Äthan-tetracarbonsäure-tetra-p-toluidid,

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

Wird analog obigem Anilid aus dem Azid und p-Toluidin in ätherischer Lösung dargestellt und bildet, aus Alkohol um-

krystallisiert, feine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 236 bis 237°, welche in heißem Alkohol oder Äther leicht löslich sind.

0,1256 g gaben 11,7 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O_6N_4$ (562,30):		Gefunden:
N	9,97	10,34 %.

Äthan-tetraurethan,

$$\begin{array}{l} C_2H_5O_2C.NH.CH.NH.CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_2H_5O_2C.NH.CH.NH.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Die ätherische, über Chlorcalcium getrocknete Lösung des Azids aus 10 g salzsaurem Hydrazid wurde mit 200 ccm völlig absolutem Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Der Äther und dann etwa ein Drittel des Alkohols wurden abdestilliert. Nunmehr begann an der Wandung des Kolbens die Ausscheidung eines weißen, krystallinen Körpers, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge weiter eingedunstet und wieder abgekühlt, worauf noch eine geringe Menge der gleichen Substanz ausfiel. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 265°. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol wurde das Urethan in filzigen, weißen Nadeln erhalten, die bei 268° schmolzen und in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren. Ausbeute nur 0,5 g.

I. 0,1008 g gaben 0,1644 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,0996 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 757 mm.
II. 0,1006 g gaben 13,4 ccm N bei 16° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{26}O_8N_4$ (372,24):	Gefunden: I.	II.
C	44,42	44,48	— %
H	6,93	7,37	— „
N	14,82	15,33	15,16 „.

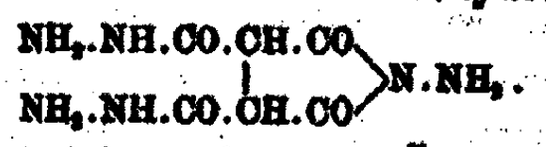
Das braune Filtrat vom rohen Urethan wurde im Vakuum weiter eingedunstet. Hierbei blieben etwa 5 g eines dickflüssigen Öles zurück. Dieses wurde bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator lackartig fest und enthielt, wie weiter unten beschrieben, Glyoxal.

Äthantetracarbonsäuretetrazid und Wasser: Bildung von Glyoxal.

Die ätherische Azidlösung aus 8 g salzsaurem Tetrahydrazid wurde mit 50 ccm Wasser geschüttelt und die ätherisch-wäßrige Mischung sehr vorsichtig[1]) auf dem Wasserbade erwärmt. In dem entweichenden Gas war deutlich Kohlendioxyd nachzuweisen. Die braune Lösung hinterließ beim Eindunsten ein braunes, dickflüssiges Öl, welches denselben eigentümlichen Geruch und dasselbe Aussehen besaß, wie das bei der Urethandarstellung beschriebene, und ebenfalls Glyoxal enthielt. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator wurde das Öl lackartig fest. Die zum Teil in Wasser leicht lösliche Substanz wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin längere Zeit auf etwa 50° erwärmt. Es fiel ein brauner Niederschlag von Glyoxalphenylosazon aus.

Besser erhält man das Kondensationsprodukt, wenn man die bei der Darstellung des Urethans nach dem Abfiltrieren zurückbleibende alkoholische Glyoxallösung, ohne vorher zur Trockne einzudampfen, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, den Alkohol in einer flachen Schale auf dem Wasserbade verjagt, mit frisch bereitetem essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich Glyoxalphenylosazon nunmehr in schön gelbbraunen Krystallen ab, die in rohem Zustande bei 148—149°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 164° schmolzen.[2]) Die Ausbeute war allerdings auch hier gering.

Äthan-tetracarbonsäure-trihydrazid,



$$\begin{matrix} NH_2.NH.CO.CH.CO \\ | \\ NH_2.NH.CO.CH.CO \end{matrix} > N.NH_2.$$

Mono-Diammoniumsalz. 10 g Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid wurden mit 100 ccm Wasser erwärmt. Die grüngelbe Lösung reagierte bald stark alkalisch. Sie wurde bis zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals eingedunstet. Das so erhaltene gelbe Öl wurde nun mehrere Wochen im Vakuum-

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).
[2]) E. Fischer, Ber. 26, 96 (1893).

exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es wurde zuerst salbenartig, dann allmählich völlig fest. Der gepulverte gelbe Körper war sehr hygroskopisch und zeigte stark alkalische Reaktion. Das Salz sintert bei 128—131° und ist gegen 142° klar geschmolzen. Löst man es in kaltem Wasser und setzt Alkohol zu, so erhält man eine ölige Fällung. Es ist spielend löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin oder Benzol.

0,1231 g gaben 64 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_6$, N_2H_4 (262,19):		Gefunden:
N	42,75	40,40 %.

0,5287 g Diammoniumsalz wurden in Wasser gelöst und mit einer Suspension von 0,9 g Benzaldehyd in warmem Wasser und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde der gelbliche Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und getrocknet.

Tribenzaltrihydrazid + Benzaldazin. Berechnet 1,42 g, gefunden 1,2 g. Das Produkt wurde mit kaltem Äther wiederholt ausgezogen. Beim Eindunsten der gelben ätherischen Filtrate hinterblieb Benzaldazin. Der mit Äther extrahierte, nun weiße Rückstand von Tribenzaltrihydrazid wurde gleichfalls gewogen.

Benzaldazin.	Berechnet	0,42 g.	Gefunden	0,45 g.
Tribenzaltrihydrazid.	„	1,00 g.	„	0,75 g.

Triacetonverbindung. Das Tetrahydrazid wurde in heißem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zum gelben Öl des Trihydraziddiammoniumsalzes eingedampft. Beim Aufnehmen mit warmem Aceton trat ein mentholähnlicher Geruch auf. Die Acetonlösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsiccator einen öligen, auch nach längerer Zeit nicht fest werdenden Rückstand. Er wurde in 100 ccm Aceton eingegossen. Nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge bräunlicher Flocken wurde die Lösung auf die Hälfte eingedunstet und mit Äther versetzt, worauf sich ein weißer, flockiger Niederschlag ausschied, der sich aber beim Umschütteln an der Gefäßwandung klebrig festsetzte. Die abgegossene Flüssigkeit gab beim Verdunsten ein Öl, welches erst nach wiederholtem Aufnehmen in wenig Aceton und Wiedereindunsten endlich beim Versetzen mit viel Aceton als feste, flockige Ausscheidung erhalten wurde, die nach dem Absaugen an der Luft nicht mehr verschmierte und mit Äther gut gewaschen wurde. Die Substanz schmolz

unter Aufschäumen bei 138—140°. Sie war in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung gab auf die wasserfreie Acetonverbindung stimmende Zahlen.

0,1012 g gaben 21,8 ccm N bei 21° und 749,5 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4N_6$ (350,28):	Gefunden:
N	24,00	24,06 %.

Bei einem zweiten Versuch wurden 10 g Tetrahydrazid wie oben in das Trihydraziddiammoniumsalz übergeführt und mit Aceton versetzt. Beim Verrühren trat anfänglich keine Lösung bzw. Mischung ein, sondern erst bei anhaltendem Verreiben plötzlich unter starker Wärmeentwicklung. Das Thermometer stieg bis 75° an. Wieder trat der mentholähnliche Geruch auf. Die Lösung wurde im Exsiccator zu einem dicken, gelben Öl eingedunstet. Dieses wurde mehrmals mit Äther durchgeführt und die ätherischen Auszüge, die Dimethylketazin enthielten, jedesmal abgegossen. Das gelbe Öl wurde im Exsiccator allmählich fest. Der erstarrte Rückstand wurde mit Äther mehrmals gut ausgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt stellt einen hellgelben, schwach sauer reagierenden, feinpulvrigen Körper dar, welcher unscharf bei 63° sintert und gegen 75° unter Aufschäumen geschmolzen ist. Erhalten 10 g. Diese Acetonverbindung ist in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich, in wenig Chloroform oder Aceton löslich, durch einen Überschuß des Lösungsmittels wird sie aber merkwürdigerweise wieder ausgefällt. In Wasser löst sie sich spielend.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgeschieden. Die so erhaltenen hygroskopischen, weißen Flocken schmolzen bei 90 bis 92°. Diese Acetonverbindung enthält 3 Mol. Wasser.

I. 0,1191 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1888 g gaben 26,8 ccm N bei 23° und 747,5 mm.
II. 0,1209 g gaben 0,1968 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4N_6 + 3H_2O$ (404,27):	Gefunden: I.	II.
C	44,52	44,51	44,83 %
H	6,93	7,51	7,27 „
N	20,79	20,96	— „

Beide Acetonverbindungen, die wasserfreie wie die wasserhaltige, reagieren in wäßriger Lösung schwach sauer. Sie spalten mit verdünnter Schwefelsäure leicht Aceton ab.

Tribenzalverbindung. Reine wasserhaltige Triacetonverbindung wird in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd nach Zugabe von 1 Tropfen Schwefelsäure kräftig geschüttelt, der flockige, farblose Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle vom Schmp. 193—194°, welche in Wasser und Chloroform unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich schwer und in Äther sehr schwer löslich sind.

0,1052 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,1316 g gaben 19,5 ccm N bei 19° und 755 mm.

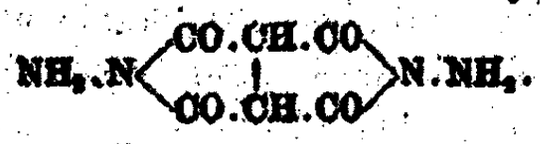
Berechnet für $C_{27}H_{33}O_6N_3$ (494,28):		Gefunden:
C	65,56	65,74 %
H	4,48	5,19 „
N	17,01	16,81 „ .

Trihydrochlorid. Obige Benzalverbindung wird im Mörser mit konzentrierter Salzsäure gut angerieben, die Aufschlämmung in einen Scheidetrichter gebracht und mit Benzol bis zur völligen Entfernung des abgespaltenen Benzaldehyds verschiedene Male ausgeschüttelt. Die abgelassene salzsaure Lösung wird im Exsiccator eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich. Schmp. 182—183° unter Bräunung und Zersetzung.

0,1269 g gaben 0,1519 g AgCl.

Ber. für $C_6H_{10}O_4N_2$, 3 HCl (339,51):		Gefunden:
Cl	31,32	29,60 %.

Äthan-tetracarbonsäure-dihydrazid,



6 g pulverisiertes Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid werden mit Bromwasser angerieben. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Man gibt so lange Bromwasser zu, bis alles Tetrahydrazid sich gelöst hat. Die weingelbe Flüssigkeit wird von einigen braunen Flocken abfiltriert und auf dem Wasserbade auf zwei Drittel ihres Vo-

lumens eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein voluminöser, schuppenförmiger, farbloser Körper aus, der die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Er wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 2,7 g, entsprechend 60% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 237° unter Bräunung und Zersetzung. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man die reine, nunmehr völlig halogenfreie Substanz in glitzernden, stark lichtbrechenden, farblosen Schuppen vom scharfen Schmp. 254° unter Bräunung und Zersetzung. Die Analysen I und II wurden mit Kupferoxyd, III und IV mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,1680 g gaben 0,2171 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1246 g gaben 28,1 ccm N bei 10° und 752,5 mm.
II. 0,1642 g gaben 0,2122 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1514 g gaben 35,4 ccm N bei 16° und 753 mm.
III. 0,1452 g gaben 0,1906 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.
0,1160 g gaben 27,2 ccm N bei 18° und 765 mm.
IV. 0,1508 g gaben 36,6 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_4N_4$ (198,08):		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	36,35	35,24	35,25	35,30	—	%
H	3,05	3,59	3,76	3,26	—	„
N	28,29	28,61	28,37	27,14	27,22	„ .

Das gleiche Dihydrazid entsteht aus dem Tetrahydrazid auch durch Einwirkung von Jod. 3 g Tetrahydrazid werden mit absolut alkoholischer Jodlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Erst auf Zusatz von Wasser tritt Gasentwicklung und Entfärbung ein. Es wird so viel Jod zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd braun bleibt. Das Tetrahydrazid geht dabei in einen voluminösen, flockigen, gelblichen Niederschlag über, der durch heißes Wasser in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten fällt das Dihydrazid als krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes 228°. Erhalten 1,2 g. Die Substanz bildet, aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, flimmernde Blätter vom scharfen Schmp. 254—255°.

Äthantetracarbonsäuredihydrazid ist in warmem Wasser leicht, in heißem Alkohol, Äther oder Chloroform kaum löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich. Es wird aus seiner

wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Es verhält sich wie eine zweibasische Säure. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lakmus sauer. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht sofort eine weiße Fällung des Silbersalzes, dessen ammoniakalische Lösung schon in der Kälte lebhaft reduziert wird. Fehlingsche Lösung wird erst beim Erwärmen reduziert. Das Dihydrazid löst sich auch in konzentrierter Salzsäure. Das so entstehende Salz gibt aber im Exsiccator leicht den größten Teil der Salzsäure wieder ab.

Dikaliumsalz. 1,0 g Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird durch Anreiben in der Kälte mit einer Lösung von 0,6 g festem Kaliumhydroxyd in 1 ccm Wasser sofort klar gelöst. Beim Eindunsten scheidet sich das Kaliumsalz in hellgelben, flimmernden Blättchen aus, die in Wasser spielend löslich, in Alkohol oder Äther dagegen unlöslich sind. Schmelzpunkt gegen 158°. Das Salz wird von Spuren freien Kalis durch Ausziehen mit heißem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser befreit.

0,4052 g gaben 0,2126 g K_2SO_4.
0,3426 g verloren bei 4stünd. Erwärmen auf 110—115° 0,0372 g H_2O.

Ber. für $C_6H_4O_4N_4K_2 + 2H_2O$ (310.40):		Gefunden:
K	25,23	23,56 %
H_2O	11,61	10,86 „

Mit Schwefelsäure, auch mit Essigsäure wird das Kaliumsalz wieder in das Dihydrazid zurückverwandelt.

Bis-Diammoniumsalz. Das Dihydrazid löst sich in überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bald auf. Die Lösung hinterläßt, im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, ein gelbliches, zum Teil krystallinisches Produkt, das durch Waschen mit warmem Alkohol von anhaftendem freiem Hydrazin befreit wird. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Schmelzpunkt gegen 208°. Die wäßrige Lösung gibt mit Benzaldehyd eine weiße Benzalverbindung neben gelbem Benzaldazin.

0,6112 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurden mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung geschüttelt und der Niederschlag nach eintägigem Stehen abgesaugt, getrocknet und mit Äther wiederholt ausgezogen. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und in einer

gewogenen Schale zur Trockne eingedunstet; der in Äther unlösliche Teil wurde für sich getrocknet und gewogen.

Benzaldazin.	Berechnet	0,9708 g.	Gefunden	1,05 g.
Dibenzaldihydrazid.	„	0,8724 g.	„	0,80 g.

Bis-Ammoniumsalz. Bleibt beim Verdunsten der goldgelben Lösung des Dihydrazids in starkem wäßrigem Ammoniak über Schwefelsäure als gelber, lackartiger Körper zurück, der nach dem Zerreiben ein hellgelbes Pulver vom Schmp. 98° darstellt. Nach mehrtägigem Stehen war der Schmelzpunkt auf 110 bis 111° gestiegen. Die Substanz wurde nunmehr analysiert.

0,1538 g gaben 45,5 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_6O_4N_4$, NH_3 (215,11):	N 32,56	32,90 %
$C_6H_6O_4N_4$, $2NH_3$ (232,14):	N 36,21.	

Nach achtwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator stieg der Schmelzpunkt bis 129—130°, und die Substanz hatte weiter Ammoniak verloren.

Hydrochlorid. 0,5 g Dihydrazid werden durch Anrühren mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich am Rande des Gefäßes Krystalle aus. Die Flüssigkeit wird über festem Kali und Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der staubtrockene, nicht hygroskopische Rückstand schmilzt bei 185—186° unter Bräunung und Schäumen, nachdem schon gegen 168° teilweise Zersetzung eingetreten ist.

I. 0,1679 g gaben 0,0876 g AgCl.
II. 0,2914 g gaben 0,1781 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_6O_4N_4$, HCl (234,54):	Cl 15,11	I. 12,90 II. 14,69 %
$C_6H_6O_4N_4$, 2HCl (271,00):	Cl 26,16.	

Das Salz gibt beim Aufbewahren im Vakuum über Kali Chlorwasserstoff ab, völlig aber erst nach mehreren Wochen. Auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildet sich das Dihydrazid zurück.

Dibenzalverbindung. Reines Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach eintägigem Stehen wird die weiße, flockige Masse abfiltriert, mit Alkohol und Äther

gewaschen und getrocknet. Schmp. 240—241°. Die Verbindung ist in Äther oder Wasser schwer löslich. Durch Kochen mit Wasser wird sie unter Abspaltung von Benzaldehyd leicht zersetzt. Auch schon beim Kochen mit Alkohol spaltet sich Benzaldehyd ab. So zeigten zwei aus Alkohol umkrystallisierte Proben verschiedenen und zu hohen Stickstoffgehalt: 20,41 % und 16,75 % N. Das Rohprodukt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1364 g gaben 0,3178 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1476 g gaben 19,5 ccm N bei 15° und 745 mm.
II. 0,1524 g gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1347 g gaben 18,0 ccm N bei 17° und 742,5 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4N_4$ (374,15):	Gefunden: I.	II.
C	64,14	63,54	63,60 %
H	3,77	4,43	4,17 „
N	14,98	15,09	15,07 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog durch Kondensation des Dihydrazids mit Salicylaldehyd in gelblichen Flocken erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 222—224° unter Aufblähen. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 231—232°. Feine, hellgelbe Nädelchen.

0,1524 g gaben 13,6 ccm N bei 19° und 744,5 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6N_4$ (406,15):	Gefunden:
N	13,80	13,67 % .

Diacetonverbindung. Festes Äthantetracarbonsäuredihydrazid und Aceton reagieren nicht miteinander. Löst man dagegen das Dihydrazid in wenig heißem Wasser und kocht mit einem Überschuß von Aceton kurze Zeit auf dem Wasserbade, so fällt beim Einengen der klaren Lösung im Exsiccator das Kondensationsprodukt in feinen, strahligen Büscheln aus. Schmp. 261°. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Farblose Nadeln, welche in Wasser und Aceton sehr leicht, in absolutem Alkohol schwerer, in Äther unlöslich sind. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich. Die Analysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,1302 g gaben 0,2470 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
0,1454 g gaben 26,4 ccm N bei 22° und 756 mm.
II. 0,1264 g gaben 0,2400 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

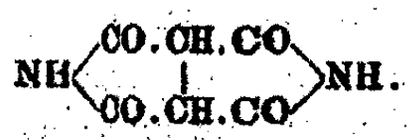
	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,15):	Gefunden: I.	II.
C	51,77	51,74	51,78 %
H	5,07	5,71	5,72 „
N	20,15	20,86	— „

Tetraacetylverbindung. Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird über freier kleiner Flamme in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und dann die Hauptmenge des letzteren im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Die Acetylverbindung bleibt als weißer, grob krystallinischer Körper zurück. Anhaftendes Essigsäureanhydrid wird durch Waschen mit warmem Alkohol entfernt. Ausbeute 1,7 g Rohprodukt vom Schmp. 201—202°. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol erhält man feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen; Schmp. 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol.

0,1105 g gaben 0,1864 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1555 g gaben 21 ccm N bei 19° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8N_4$ (366,15):	Gefunden:
C	45,88	46,01 %
H	3,85	4,13 „
N	15,31	15,57 „

Äthan-tetracarbonsäure-diimid,



3 g salzsaures Äthantetracarbonsäuredihydrazid werden mit 30 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser zu einem Brei verrieben und unter Eiskühlung allmählich eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt. Es tritt lebhafte Entwicklung von zuerst bräunlichen, später farblosen Gasen ein. Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure ist nicht wahrzunehmen. Aus der entstandenen Lösung fällt bei stärkerer Abkühlung ein blättrig-krystalliner Körper aus. Das Filtrat gibt, auf die Hälfte eingedunstet, eine zweite Krystallisation.

Erhalten 1,6 g. Das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1584 g gaben 0,2488 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.
0,1730 g gaben 24,7 ccm N bei 18° und 752 mm.
II. 0,2648 g gaben 39,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_4O_4N_2$ (168,05):	Gefunden: I.	II.
C	42,82	42,88	— %
H	2,38	2,57	— „
N	16,70	16,24	16,73 „

Äthantetracarbonsäurediimid krystallisiert aus Wasser in farblosen Blättern, welche sich gegen 220—225° hellbraun färben, bei 265—270° schwarz werden und bei 280° noch nicht geschmolzen sind. Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol oder Aceton ist sie schwer, in Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Die Verbindung kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd und gibt keinerlei Nitrosoreaktion. Durch Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure kann im Rückstand Ammonsalz nachgewiesen werden. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Dagegen entsteht in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Silbernitrat unter Austausch der beiden Imidwasserstoffatome gegen Metall ein schwer lösliches, sehr beständiges, weißes Silbersalz, das in überschüssigem Ammoniak erst beim Erwärmen in Lösung geht. Beim Kochen mit Natronlauge tritt Ammoniakgeruch auf.

Disilbersalz. Äthantetracarbonsäurediimid wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 2 Mol. Silbernitrat versetzt. Auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällt das Silbersalz als weißer Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Löst sich in überschüssigem Ammoniak nur bei gelindem Erwärmen. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser.

0,2234 g hinterließen beim Glühen 0,1152 g Ag.
0,3810 g verloren beim 5stündigen Erwärmen auf 115—120° 0,0278 g H_2O.

Ber. für $C_6H_2O_4N_2Ag_2 + 2H_2O$ (417,92):		Gefunden:
Ag	51,65	51,57 %
H_2O	8,62	8,40 „

Äthan-tricarbonsäure-triazid,

$$\begin{array}{l} N_3.CO.CH_2 \\ \quad\quad | \\ N_3.CO.CH.CO.N_3 \end{array}$$

Eine Lösung von Äthantetracarbonsäuretrihydrazid-Diammonium in wenig Wasser wird mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung vorsichtig mit Natriumnitrit behandelt. Unter starker Gasentwicklung entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Umschwenken zu Öltröpfchen verdichtet. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung und dann durch Barytwasser geleitet. Es entstand etwas Silberazid und ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat. Das abgeschiedene ölige Azid wird mit Äther aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum als fast farbloses, dickflüssiges Öl zurück, das beim Erwärmen äußerst heftig explodiert. Die Substanz zersetzt sich nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator.

Eine bessere Ausbeute an Azid erhält man, wenn man die salzsaure Lösung des Diammoniumsalzes vor dem Eintragen des Nitrits mit Äther überschichtet.

Äthan-tricarbonsäure-trianilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO.CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Scheidet sich aus der frisch bereiteten ätherischen Lösung von Äthantricarbonsäuretriazid nach halbstündigem Trocknen bei 0° über Chlorcalcium auf Zusatz von Anilin beim Verdunsten des Äthers in weißen Flocken aus. Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder in Flocken ausgefällt, welche bei 217—218° schmolzen. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und zweimal mit kleinen Mengen absolutem Alkohol ausgekocht. Die reine Substanz schmilzt bei 223—224°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol.

0,1164 g gaben 11,4 ccm N bei 18° und 749,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (387,19):		Gefunden:
N	10,85	11,09 %

Äthan-tricarbonsäure-tri-p-toluidid,

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

Wird analog durch Umsetzung des Azids mit p-Toluidin in ätherischer Lösung in hellbraunen Flocken erhalten und aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die feinen, weißen Krystalldrusen zeigten erst nach weiterem viermaligen Umlösen aus Alkohol den konstanten Schmp. 230°. Das Toluidid ist in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Chloroform schwer löslich; in Wasser ist es unlöslich.

I. 0,1470 g gaben 0,3914 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.
0,1540 g gaben 18,6 ccm N bei 20° und 751 mm.
II. 0,1289 g gaben 0,3450 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,1510 g gaben 18,6 ccm N bei 21° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{27}O_3N_3$ (429,23):	Gefunden: I.	II.
C	72,69	72,62	72,99 %
H	6,84	6,45	6,61 „
N	9,79	9,98	10,08 „.

Bernsteinsäuredihydrazid
(aus Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid).

5 g Tetrahydrazid wurden mit 20 ccm Wasser 4 Stunden lang auf 130° in der Bombe erhitzt. Beim Öffnen war bedeutender Druck wahrnehmbar; vorgelegtes Barytwasser wurde durch die entweichende Kohlensäure stark getrübt. Beim Eindunsten der alkalischen gelben Lösung schied sich ein weißer, blätterig-krystalliner Körper aus, der durch Abpressen auf Ton von anhaftendem gelben Öle (Trihydraziddiammoniumsalz) befreit und aus heißem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Blätter schmolzen bei 167—168°, waren in Wasser spielend, in verdünntem Alkohol leicht und in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Sie reduzierten ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des von Schöfer und Schwan[1]) auf anderem Wege dar-

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

gestellten Succindihydrazids sowie auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1450 g gaben 46,6 ccm N bei 12° und 765 mm.

	Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146,12):	Gefunden:
N	38,35	38,24 %

Zur weiteren Identifizierung wurde die Substanz noch in die Dibenzalverbindung übergeführt, die nach dem Umkrystallisieren bei 225° schmolz.[1])

Auch bei vierstündigem Erhitzen des Äthantetracarbonsäuretetrahydrazids oder des Trihydraziddiammoniumsalzes mit Wasser auf nur 100° wurde Succindihydrazid erhalten.

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 92, 98 (1915).

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1916.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 93 und 94.

Autorenregister.

Bauer, C., s. O. Fischer u. C. Bauer.
Biehler, F., s. M. Busch u. F. Biehler.
Blom, A. V., zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins 94, 77.
Bruhns, G., über das Kaliumdichromat als Urmaß 93, 73, 312.
Busch, M., Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen 93, 25, 32, 49, 59, 339, 363, 378, 387; 94, 1, 13, 24, 34, 49, 53.
Busch, M., stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern I 93, 25, 339.
Busch, M., u. F. Biehler, Semicarbazone gemischter Dithiokohlensäureester 93, 343.
Busch, M., u. W. Cornelius, Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern 93, 32.
Busch, M., u. M. Starke, Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester 93, 49; über Alkylidenhydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern 93, 59.
Cäsar, W., s. Th. Curtius u. W. Cäsar.
Chur, M., s. O. Fischer u. M. Chur.
Cornelius, W., s. M. Busch u. W. Cornelius.
Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 94, 85, 93, 97, 120, 273, 299, 309, 323, 331, 339, 364.
Curtius, Th., gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- u. Aminosäureresten 94, 85; die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide 94, 273.
Curtius, Th., u. W. Cäsar, Hydrazid u. Azid der Methyl- u. der Isoamylmalonsäure 94, 299.
Curtius, Th., u. G. Grandel, Hydrazid u. Azid der Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure u. der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure 94, 339.
Curtius, Th., u. A. Laurent, Anlagerung von Hippenylisocyanat an Glycinester 94, 93.

Curtius, Th., u. C. Marangolo, Hydrazid u. Azid der α-Xylylmalonsäure 94, 331.
Curtius, Th., u. O. F. Mott, Hydrazid u. Azid der Benzylmalonsäure 94, 323.
Curtius, Th., u. G. Petridis, Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an Säureamide u. Glycinester 94, 120.
Curtius, Th., u. H. Rechnitz, Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd u. Umwandlung von Propionaldiazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin 94, 309.
Curtius, Th., u. H. Thiemann, Hydrazide u. Azide der symmetrischen Äthantetracarbonsäure 94, 364.
Curtius, Th., u. W. Zimmerli, Anlagerung von Hippenylisocyanat u. p-Bromhippenylisocyanat an l-Asparaginsäureester 94, 97.

Diepolder, E., s. E. Steinhäuser u. E. Diepolder.
Dilthey, W., über Pyryliumverbindungen 94, 53.
Dilthey, W., u. E. Last, über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren 94, 49.
Döhle, W., s. B. Rassow, W. Döhle u. E. Reim, sowie B. Rassow u. W. Döhle.
Dubsky, J. V., Wasserstoffsuperoxyd als Verseifungsmittel 93, 137; die Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung 142.

Elbs, K., u. H. Lerch, über Dehydrodivanillin 93, 1.

Fischer, O., u. C. Bauer, Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins 94, 1; Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins 13.
Fischer, O., u. M. Chur, Darstellung des N-Methyl-α-pyridons u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des Pyridons 93, 363.
Fischer, O., u. H. Guthmann, Darstellung u. Eigenschaften der α-Halogenderivate des Chinolins u. Toluchinolins 93, 378.
Fischer, O., u. F. Hammerschmidt, über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins 94, 24.
Fischer, O., u. W. Kern, über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin) 94, 34.
Freund, M., u. E. Speyer, über die Umwandlung von Thebain in Oxycodeinon u. dessen Derivate 94, 135.

Grandel, G., s. Th. Curtius u. G. Grandel.

Hammerschmidt, Fr., s. O. Fischer u. Fr. Hammerschmidt.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile. 14. Mitteilung. Die Verwendung der Flechten als Nahrungs- u. Futtermittel 93, 254; 15. Mitteilung 94, 227.
Hinsberg, O., über β-Naphtolsulfid u. Iso-β-naphtolsulfid (III. Abhandlung) 93, 277; über das Schwefelatom 302; über Valenzzentren 94, 179.
Hübner, R., s. R. von Walther u. R. Hübner.

Last, E., s. W. Dilthey u. E. Last.
Laurent, A., s. Th. Curtius u. A. Laurent.
Lerch, H., s. K. Elbs u. H. Lerch.

Marangolo, C., s. Th. Curtius u. C. Marangolo.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 93, 119.
Mott, O. E., s. Th. Curtius u. O. E. Mott.
Müller, A., Carvonstudien 93, 10.

Niementowski, St. von, u. E. Sucharda, Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins u. dessen Überführung in Kynurensäure 94, 193.

Paal, C., u. A. Schwarz, Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin 93, 106.

Petridis, G., s. Th. Curtius u. G. Petridis.

Philipow, O., die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen 93, 162.

Rassow, B., Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig 93, 183, 184, 214.

Rassow, B., u. W. Döhle, über neue Derivate des Benzothiazols 93, 184.

Rassow, B., W. Döhle u. E. Reim, über neue Derivate des Benzothiazols u. seiner Homologen 93, 183.

Rassow, B., u. E. Reim, neue Derivate des o- und p-Toluthiazols 93, 214.

Reim, E., s. B. Rassow, W. Döhle u. E. Reim, sowie B. Rassow u. E. Reim.

Rechnitz, H., s. Th. Curtius u. H. Rechnitz.

Savelsberg, M., über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal) 93, 271.

Schwarz, A., s. C. Paal u. A. Schwarz.

Speyer, E., s. M. Freund u. E. Speyer.

Starke, M., s. M. Busch u. M. Starke.

Steinhäuser, E., u. E. Diepolder, über Derivate des Pyridins u. Chinolins 93, 387.

Sucharda, E., s. St. von Niementowski u. E. Sucharda.

Thiemann, H., s. Th. Curtius u. H. Thiemann.

Walther, R. von, u. R. Hübner, Umsetzung der Aldehyde u. Ketone in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren 93, 119.

Zimmerli, W., s. Th. Curtius u. W. Zimmerli.

Sachregister.

Acetaldehyd C_2H_4O.
Acetonitril C_2H_3N.
Acetophenon C_8H_8O.
Acetursäure $C_4H_7O_3N$.
Affinitätsabsättigung, die A. der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) II. Mitteilung 93, 142.
Aldehyde. Umsetzung der A. u. Ketone in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) 95, 119; Kondensation von 2-Aminopyridin mit A.n (O. Fischer) 93, 391.
Alkylidenhydrazone s. Dithiokohlensäure.
α-Aminonitrile, Umsetzung der Aldehyde u. Ketone in α-A. u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 119.
Aminosäure, gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- u. A.-resten (Th. Curtius) 94, 85.
Aminothiobiazolthiomethan $C_5H_5N_3S_2$.
Aminothiophenolsulfosäuren $C_6H_7O_3NS_2$.
Anilinothiobiazolthiol $C_8H_7N_3S_2$.
Anthranil s. Diacetyldimethoxydehydrodianthranil.
Apoolivorsäure $C_{23}H_{28}O_7$.
Asparaginsäureester, Anlagerung von Hippenylisocyanat u. p-Bromhippenylisocyanat an l-A. (Th. Curtius) 94, 97.
Äthantetracarbonsäure $C_6H_6O_8$.
Äthantetraurethan $C_{22}H_{40}O_8N_4$.
Äthantricarbonsäure $C_5H_6O_6$.
Äthylidentrimethylen s. Kohlenwasserstoffe.
Äthylmalonsäure $C_5H_8O_4$.
Atomgewichte. A. für 1917 (W. Ostwald) 94, 271.
Azide s. Carbonsäureazide.

Baryum s. Xanthogensäure.
Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal $C_{22}H_{18}O_2N_2$.
Benzalbiphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}N_2$.
Benzalhydrazone s. Dithiokohlensäure.
„Benzimid", über Laurents „B." (M. Savelsberg) 93, 271.
Benzothiazol C_7H_5NS.
Benzothiazolmethensulfid $C_8H_7NS_2$.
Benzoyldithiocarbazinsäure $C_8H_8ON_2S_2$.
Benzoylhydrazone s. Dithiokohlensäure.
Benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_4$.
Benzylmethylendiurethan $C_{14}H_{20}O_4N_2$.
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.
Biphenylenhydrazin $C_{12}H_{10}N_2$.
Blei s. Xanthogensäure.
Buttersäureamid C_4H_9ON.
Butyronitril C_4H_7N.

Carbazol $C_{12}H_9N$.
Carbonsäureazide, die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der C. (Th. Curtius) 94, 273.
Carvacrol $C_{10}H_{14}O$.
Carvenon $C_{10}H_{16}O$.
Carvon $C_{10}H_{14}O$.
Carvonstudien (A. Müller) 93, 10.
Cetrarinin (O. Hesse) 94, 259.
Chinolin C_9H_7N.
Chinon s. Naphtochinon.
Chlorterpanon $C_{10}H_{17}OCl$.
Chlorterpenon $C_{10}H_{15}OCl$.
Chrom s. Xanthogensäure.
Cinnamalbiphenylenhydrazon $C_{21}H_{16}N_2$.
Cornicularin (O. Hesse) 94, 259.
Cyclobutanon C_4H_6O.

Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_6$.
Dehydrodivanillinsäure $C_{16}H_{14}O_6$.
Dehydrothebain $C_{19}H_{19}O_3N$.

Diacetyldimethoxydehydrodianthranil $C_{20}H_{18}O_5N_2$.
Diaminonaphtalin $C_{10}H_{10}N_2$.
Dicarbonsäuren, über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf D. (W. Dilthey u. E. Last) 94, 49.
Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$.
Dihydrooxycodeinon $C_{18}H_{21}O_4N$.
Dihydrooxycodeon $C_{17}H_{19}O_4$.
Dihydrooxythebainon $C_{19}H_{23}O_3N$.
Dimethoxynaphtalin $C_{12}H_{12}O_2$.
Dimethylanilin $C_8H_{11}N$.
Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N$.
Dioxybenzol $C_6H_6O_2$.
Dioxynaphtalin $C_{10}H_8O_2$.
Diphenylsemicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Diphenyltriazolonthioessigsäure $C_{16}H_{13}O_2N_3S$.
Dipyridylamin $C_{10}H_9N_3$.
Dithiocarbaminsäure CH_3NS_2.
Dithiocarbazinsäure $CH_4N_2S_2$; s. a. Benzoyldithiocarbazinsäure.
Dithiokohlensäure CH_2OS_2.

Eisen s. Xanthogensäure.

Ferrosulfat s. Urmaß.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse). 14. Mitteilung: Die Verwendung der Fl. als Nahrungs- u. Futtermittel 93, 254; 15. Mitteilung 94, 227.
Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure $C_9H_{11}O_7NS_2$.
Fumarprotocetrarsäure (O. Hesse) 94, 261.
Futtermittel s. Nahrungsmittel.

Glutaraldehyd $C_5H_8O_2$.
Glutazin $C_5H_6O_2N_2$.
Glycinester, Anlagerung von Hippenylisocyanat an Gl. (Th. Curtius) 94, 93. S. a. Glycylhippenylisocyanat.
Glycylhippenylcarbaminsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$.
Glycylhippenylisocyanat $C_{11}H_{11}O_3N_3$.
Glycylhippenylureidoessigsäure $C_{13}H_{16}O_5N_4$.
Glyoxalin $C_3H_4N_2$.

Harnstoff, gemischte Ketten aus H.-, Methylendiamin- u. Aminosäureresten (Th. Curtius) 94, 85.
Hippenylisocyanat $C_8H_5O_2N_2$.
Hippenylureido-N-aminosuccinimid $C_{13}H_{15}O_4N_5$.
Hippenylureidobernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_5N_3$.
Hippenylureidoessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$.
Hippursäure $C_9H_9O_3N$.
Hydrazide s. Carbonsäureazide.
Hydrazone, stereochemische Studien an H.n von Dithiokohlensäureestern (M. Busch) 93, 25, 339.

Isoamylformaldehyd $C_5H_{10}O$.
Isoamylmalonsäure $C_8H_{14}O_4$.
Iso-μ-methylbenzothiazol C_8H_7NS.
Iso-μ-methyl-p-toluthiazol C_9H_9NS.

Jod s. Urmaß.

Kaliumdichromat, über das K. als Urmaß (G. Bruhns) 93, 73, 312.
Katalyse s. Platin.
Ketone, Umsetzung der Aldehyde u. K. in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 119.
Ketotetramethylen C_4H_6O.
Knallgaskatalyse, K. mit kolloidalem Platin (C. Paal u. A. Schwarz) 93, 106.
Kobalt s. Xanthogensäure.
Kohlenhydrate, die K. der isländischen Flechte (O. Hesse) 94, 262.
Kohlenwasserstoffe, die Konstitution der K. Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen (O. Philipow) 93, 162.
Kolloid s. Platin.
Kupfer s. Xanthogensäure.
Kynurensäure $C_{10}H_7O_3N$.
Kynurin C_9H_7ON.
Kynursäure s. Oxalylanthranilsäure.

Lichenidin $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Lichenin $C_6H_{10}O_5$.
Lichenoin $C_{12}H_{20}O_{10}$.
Lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_3$.
Lichestronsäure (O. Hesse) 94, 258.
Lobarsäure $C_{24}H_{16}O_7$.

Magnesiumhalogenide, über die Einwirkung von Aryl-M.n auf Dicarbonsäuren (W. Dilthey u. E. Laet) 94, 49.
Malonsäure $C_3H_4O_4$.
Methoxydiphenylnaphtochinoxalin $C_{25}H_{18}ON_2$.
Metuoxy-N-methylchinolon $C_{11}H_{11}O_2N$.
Methoxynaphtalin $C_{11}H_{10}O_2$.
Methoxynaphtophenanthrazin $C_{25}H_{16}ON_2$.
Methylaminobenzolsulfosäure $C_7H_9O_3NS$.
Methylaminothiophenolsulfosäure $C_7H_9O_3NS_2$.
Methylcyklobuten C_5H_8.
Methyldianisylpyrylchlorid $C_{20}H_{19}O_3Cl$.
Methyldiphenylpyrylchlorid $C_{18}H_{15}OCl$.
Methylencyklobutan C_5H_8.
Methylendiamin, gemischte Ketten aus Harnstoff-, M.- u. Aminosäurereaton (Th. Curtius) 94, 85.
Methylmalonsäure $C_4H_6O_4$.
N-Methyl-α-pyridon C_6H_7ON.
Methyl-p-toluidinsulfosäure $C_8H_{11}O_3NS$.

Nahrungsmittel, die Verwendung der Flechten als N.- u. Futtermittel (O. Hesse) 93, 254.
Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
β-Naphtol-azo-thiobiazolthiomethan $C_{13}H_{10}ON_4S_2$.
Naphtolsulfid $C_{20}H_{14}O_2S$.
Naphtolsulfon $C_{20}H_{14}O_4S$.
Naphtoxthinsulfon $C_{20}H_{12}O_3S$.
Naphtylendiamin $C_{10}H_{10}N_2$.
Nickel s. Xanthogensäure.
Nitrile s. α-Aminonitrile.
Nitrohippursäure $C_9H_8O_5N_2$.
Nitrohippurylaminoessigsäure $C_{11}H_{11}O_6N_3$.
Nivalsäure $C_{20}H_{22}O_6$.

Olivetorinol $C_{19}H_{24}O_6$.
Olivetorsäure $C_{21}H_{28}O_7$.
Olivetrolsäure $C_{19}H_{22}O_4$.
Olivorsäure $C_{22}H_{24}O_6$.
Oxalsäure s. Urmaß.
Oxalylanthranilsäure $C_9H_7O_4N$.
Oxybromchinolin C_9H_6ONBr.
Oxychinaldin $C_{10}H_9ON$.
Oxychinolindicarbonsäure $C_{11}H_7O_5N$.
Oxycodein $C_{18}H_{21}O_4N$.
Oxycodeinon $C_{18}H_{19}O_4N$.
β-Oxy-α,β-Naphtyläther $C_{20}H_{14}O_2$.
Oxythebainon $C_{18}H_{21}O_4N$.

Parmatsäure (O. Hesse) 94, 324.
Pentandiharnstoff $C_7H_{12}O_2N_4$.
Pentantetracarbonsäure $C_9H_{12}O_8$.
Pentantetraurethan $C_{17}H_{32}O_8N_4$.
Permanganatlösung s. Urmaß.
Pertransäure (O. Hesse) 94, 240.
Phenylacetaldehyd C_8H_8O.
Phenyl-7-chalkon $C_{21}H_{16}O$.
Phenyldithiocarbazinsäureessigester $C_{11}H_{14}O_2S_2$.
Phenylsemicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Platin, Knallgaskatalyse mit kolloidalem P. (C. Paal u. A. Schwarz) 93, 106.
Propionaldehyd C_3H_6O.
Propionsäurenitril C_3H_5N.
Propylidendiurethan $C_9H_{16}O_4N_2$.
Proto-α-lichesterinsäure $C_{18}H_{20}O_5$.
Pyrazolin $C_3H_6N_2$.
Pyridin C_5H_5N.
Pyridon C_5H_5ON.
Pyryliumverbindungen, über P. (W. Dilthey) 94, 53.

Quecksilber s. Xanthogensäure.

Reaktionsgeschwindigkeit s. Katalyse.
Ringäquivalenz, Thiophen u. der Begriff der R. (O. Hinsberg) 93, 302.
Rubidinsäure (O. Hesse) 94, 243.

Salazinsäure $C_{20}H_{24}O_{15}$.
Säureamide, Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an S. u. Glycinester (Th. Curtius) 94, 120.
Säuremessung s. Urmaß.
Saxatilsäure s. Parmatsäure.
Schwefelatom, über das Schw. (O. Hinsberg) 93, 302; die Valenzen des Schwefels 305, 309.
Semicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern (M. Busch) 93, 25, 339.
Sulfoharnstoff CH_4N_2S.

Sulfonsäuren, dreiwertige Metallsalze der S. (J. V. Dubsky) 98, 160.

Terpanon s. Chlorterpanon.
Terpenon s. Chlorterpenon.
Tetrahydro-7-oxythebaon $C_{17}H_{20}O_4$.
Tetramethylendicarbonsäure $C_8H_8O_4$.
Thebain $C_{19}H_{21}O_3N$.
Thiazole s. Benzothiazol u. Toluthiazol.
Thiobiazoldithiol $C_2H_2N_2S_3$.
Thiophen C_4H_4S.
Thiosulfatlösung s. Urmaß.
Titrierung s. Urmaß.
Toluthiazol C_8H_7NS.
Toluthiazolmethensulfid $C_9H_8NS_2$.
Tolylacetaldehyd $C_9H_{10}O$.
Triazolonthiole s. Dithiokohlensäure.
Trioxybenzonaphtyridin $C_{12}H_8O_3N_2$.
Trioxynaphtalin $C_{10}H_8O_3$.
Trioxypyridin $C_5H_5O_3N$.
Triphenyl-2,4,6-pyranol-2 $C_{23}H_{18}O_2$.
Triphenyl-2,4,6-pyridin $C_{23}H_{17}N$.
Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid $C_{23}H_{17}OCl$.

Umlagerungen, U. von Hydrazonen (M. Busch) 98, 72.
Urmaß, über das Kaliumdichromat als U. (G. Bruhns) 98, 73. 312.
Usnetinsäure $C_{24}H_{28}O_6$.

Valenz, die Affinitätssättigung der Haupt- u. Neben-V.en in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) II. Mitteilung 98, 142; s. a. Ringäquivalenz.
Valenzzentren, über V. (O. Hinsberg) 94, 179.
Vanillin s. Dehydrodivanillin.
Vanillinsäure s. Dehydrovanillinsäure.
Verseifung, Wasserstoffsuperoxyd als V.-mittel (J. V. Dubsky) 98, 137.
Vinyltrimethylen s. Kohlenwasserstoffe.

Wasserstoffsuperoxyd, W. als Verseifungsmittel (J. V. Dubsky) 98, 137.
Wismut s. Xanthogensäure.

Xanthogensäure, Salze der Methyl-X. u. deren Pyridinanlagerungsprodukte (J. V. Dubsky) 98, 145; das Salz mit Kupfer 145; mit Nickel 146; mit Zink 148; mit Quecksilber 150; mit Eisen 151; mit Kobalt 152; mit Chrom 153; mit Wismut 154; mit Blei 156. Versuche zur Anlagerung von Pyridin an die Salze der Äthyl-X. 157; Versuch mit Kupfersalz 157; mit Nickelsalz 157; mit Baryumsalz 158; mit Wismutsalz 158; mit Zinksalz 159. Anlagerung von Ammoniak an Salze der X. 159.
Xylylmalonsäure $C_{11}H_{12}O_4$.
Xylylmethylendiurethan $C_{13}H_{22}O_4N_2$.

Zink s. Xanthogensäure.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2OS_2 Dithiokohlensäure, stereochemische Studien an Hydrazonen von Estern der D. (M. Busch) 93, 25; Diphenylsemicarbazone von Estern der D. 32; Diphenylcarbazon des Methylbenzylesters 33; des Benzyl-Methylesters 34; des Benzyl-p-nitrobenzylesters 35; des Äthyl-p-nitrobenzylesters 37; des Methyl-o-nitrobenzylesters 38; des o-Nitrobenzyl- und p-Nitrobenzylesters 40; des Methylpikrylesters 42; des Methylenesters 43; des Methylacetäthylesters 46; des Essigesters 48. — Benzoylhydrazone gemischter Ester der D. 49, 53. Benzoylhydrazon des Methyläthylesters 54; des Methylbenzylesters 55; des p-Nitrobenzylesters 56. — Über Alkylidenhydrazone von gemischten Estern der D. 59, 67; Benzalhydrazone des Methylbenzylesters der D. 67; m-Nitrobenzalhydrazon des Methyläthyl- u. des Methylbenzylesters der D. 68, 69; Benzalhydrazone des Methyl-p-nitrobenzylesters der D. 69. — Semicarbazone gemischter Ester der D. 343; Methylester der Semicarbazid-D. 343; Benzylester 344; p-Nitrobenzylester 345; Semicarbazon des p-Nitrobenzylesters der D. 346; des Methylbenzylesters 347; des Benzylmethylesters 348; des Methyl-p-nitrobenzylesters 349; des p-Nitrobenzylmethylesters 349; Phenylsemicarbazone von Estern der D. 352; Methylester u. Benzylester der D. 352; Phenylsemicarbazon des Methylbenzylesters der D. 353; des Benzyl-Methylesters 353. — Derivate der Thiosemicarbazid-D. 354; S-Methylthiosemicarbazon des Dimethylesters der D. 358; Methylester u. Benzylester der Phenylthiosemicarbazid-D. 360.

CH_3NS_2 Dithiocarbaminsäure, Kaliumsalz u. Methylester der D. (M. Busch) 93, 58.

CH_4N_2S Sulfoharnstoff, Darst. von s-Di-o-tolyl-S. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 225.

$CH_4N_2S_2$ Dithiocarbazinsäure, Essigester der Phenyl-D. (M. Busch) 93, 47; Kaliumsalz der D. (M. Busch) 93, 59; Methylester der D. 60; Benzylester u. p-Nitrobenzylester der D. 61; Ester der Alkyliden-D. 62; Methylester der Benzal-D. 63; Benzylester u. p-Nitrobenzylester der Benzal-D. 64; Methylester der Anisal-D. 64; Methyl-, Äthyl- u. Benzylester der m-Nitrobenzal-D. 65, 66; Chlorhydrat des Methylesters der D. 354.

C_2-Gruppe.

C_2H_3N Acetonitril, Darstellung von α-Phenylamino-o-nitrophenyl-A. (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 121; α-Phenylamino-o-oxyphenyl-A. 122; α-Phenylaminophenyl-A. 123; p-Tolylamino-o-nitrophenyl-A. 124.

C_2H_4O Acetaldehyd, A. aus Methylmalonsäurediazid (Th. Curtius u. W. Cäsar) 94, 303.

— 2 III —

$C_2H_2N_2S_2$ Thiobiazoldithiol, Monomethyläther des Th. (M. Busch) 93, 355; Disulfid 355; Dimethyläther 355; Methyl-p-nitrobenzyläther 356.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Hydrazid u. Azid der Methyl- u. Isoamyl-M. (Th. Curtius) 94, 299; Dihydrazid der Dimethyl- u. der Methylbenzyl-M. 309; Dihydrazid u. Azid der Äthyl-M. 309; Hydrazid u. Azid der Benzyl-M. 323; Hydrazid u. Azid der m-Xylyl-M. 331.

$C_3H_4N_2$ Glyoxalin, Darstellung von 3-Phenyl-4-dimethyl-2,5-dioxo-G. (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 135.

C_3H_5N Propionsäurenitril, Darstellung von α-Phenylamino-P. (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 123; α-Phenylamino-α-äthyl-P. 125.

C_3H_6O Propionaldehyd, Pr. aus Propylidendiurethan (Th. Curtius u. H. Rechnitz) 94, 313; Darstellung des Propionaldazins 315; Überführung des letzteren in den Körper $C_{24}H_{44}N_6$ 320.

$C_3H_6N_2$ Pyrazolin, Darstellung von 4-Methyl-5-äthyl-P. (Th. Curtius u. H. Rechnitz) 94, 317.

— 3 III —

$C_3H_6N_2S_2$ Aminothiobiazolthiomethan, Darstellung von A. (M. Busch) 93, 357.

C_4-Gruppe.

C_4H_4S Thiophen, Th. u. der Begriff der Ringäquivalenz (O. Hinsberg) 93, 302.

C_4H_6O Ketotetramethylen (Cyclobutanon), Darstellung von K. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 359; Phenylhydrazon u. Semicarbazon des K.s 361, 362.

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, Dihydrazid der B. (Th. Curtius u. H. Thiemann) 94, 381.

Methylmalonsäure, Dihydrazid der M. (Th. Curtius u. W. Cäsar) 94, 299; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal u. Diacetonverbindung 301, 302; Diazid der M. 302; Dianilid u. Di-p-toluidid der M. 302, 303; Acetaldehyd aus dem Diazid der M. 303; Dihydrazid der Di-M. 308.

C_4H_7N Butyronitril, Darstellung von α-Phenylamino-α-äthyl-n-B. (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 126; α-Phenylaminoiso-B. 126; Nitrosophenyliminoiso-B. 129.

— 4 III —

$C_4H_7O_2N$ Acetursäure, Äthylester der A. (Th. Curtius) 94, 116; Hydrazid 117; Acetonderivat des letzteren 117; Versuche zur Darstellung von Aceturazid 118.

C_4H_9ON Buttersäureamid, Darstellung von α-Phenylaminoiso-B. (R. von Walther u. R. Hübner) 93, 130; Nitroso-α-phenyliso-B. 131; α-asy-Phenylhydrazinoiso-B. 132; α-(Benzylidenphenylhydrazino)-Iso-B. 134; α-(o-Oxybenzylidenphenylhydrazino)-Iso-B. 134; α-(Benzoylphenylhydrazino)-Iso-B. 135; α-p-Benzolazophenylamino-Iso-B. 136.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Methylencyklobutan, die beiden Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen erwiesen als zwei Isomere, nämlich M. u. Methylcyklobuten (O. Philipow) 93, 182.

— 5 II —

C_5H_5N Pyridin, methylxanthogensaure Salze u. deren P.-anlagerungsprodukte (J. V. Dubsky) 93, 145; Versuche zur Anlagerung von P. an die Salze der Äthylxanthogensäure 157; Darstellung von 2;3,5-Tribrom-P. (O. Fischer) 93, 372; 3,5-Dibrom-2-amino-P. 373; Salze dessen 374; 3,5-Dibrom-2-acetylamino-P. 374; 3,5-Dibrom-2-benzoylamino-P. 375; Oxybenzal-2-amino-3,5-Dibrom-P. 375. — Über einige Derivate des P.s 387; Mono- u. Dichlor-P. 390; Kondensation von Amino-P. mit Aldehyden 391; Benzol-2-imido-1-methyl-1,2-dihydro-P. 394; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′,2′-dihydro-P. 395; 1-Methoxybenzol-2,2′-amino-P. 396; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′-methyl-1′,2′-dihydro-P. 397; 1-Methoxybenzol-2,2′-methylamino-P. 398; 1-Oxybenzol-2,2′-methylamino-P. 398; Darstellung von Triphenyl-2,4,6-P. (W. Dilthey) 94, 71; Methyl-4-diphenyl-2,6-P. 74.

$C_5H_6O_6$ Äthantricarbonsäure, Triazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Thiemann) 94, 380; Trianilid u. Tri-p-toluidid der Ä. 380, 381.

$C_5H_8O_2$ Glutardialdehyd, Darstellung von Gl. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 349.

$C_5H_8O_4$ Äthylmalonsäure, Dihydrazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Rechnitz) 94, 309; dessen Dihydrochlorid, Dipikrat, Dibenzal- u. Di-o-oxybenzalverbindung 310, 311; Diazid der Ä. 312; Dianilid u. Di-p-toluidid der Ä. 313.

— 5 III —

C_5H_5ON Pyridon, Darstellung des N-Methyl-α-P.s u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des P.s (O. Fischer) 93, 363.

$C_5H_5O_3N$ Trioxypyridin, Darstellung von T. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 203; Natriumsalz des T. 204; Diacetyl-T. 204.

$C_5H_6O_2N_2$ Glutazin, Darstellung von Gl. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 203.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Dioxybenzol, Darstellung von Trisazobenzol-1,6-D. (O. Fischer) 94, 12.

$C_6H_6O_8$ Äthantetracarbonsäure, Tetrahydrazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Thiemann) 94, 364; Tetrahydrochlorid, Tetrabenzal-, Tetra-o-oxybenzal- u. Tetraacetonverbindung des Hydrazids 365, 366; Tetraazid der Ä. 367; Tetraanilid u. Tetra-p-toluidid der Ä. 368; Tetraazid u. Wasser, Bildung von Glyoxal 370; Trihydrazid der Ä. 370; dessen Monodiammoniumsalz 370; Triaceton- u. Tribenzalverbindung u. Trihydrochlorid 373; Dihydrazid der Ä. 373; dessen

Dikalium-, Bis-Diammonium- u. Bis-Ammoniumsalz 375; Hydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 376, 377; Tetraacetylverbindung 378; Diimid der A. 378; dessen Disilbersalz 379.

$C_6H_8O_4$ Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure, Ester der T. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 339, 342; Dihydrazid der T. 350; dessen Dihydrochlorid, Platinchlorürdoppelsalz, Dipikrat. Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 351, 352, 353; Diamid der T. 353; Diazid 354; Dianilid u. Di-p-toluid 356; Dinzid u. Wasser 357; Diazid u. Alkohol 358.

$C_6H_{10}O_5$ Lichenin, Darstellung von L. (O. Hesse) 94, 246, 262.

$C_6H_{12}O$ Isoamylformaldehyd, I. aus Isoamylmalonsäurediazid (Th. Curtius u. W. Cäsar) 94, 307; Benzhydrazon des I.s 307.

— 6 III —

C_6H_7ON N-Methyl-α-pyridon, Darstellung des N-M.s u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des Pyridons (O. Fischer) 93, 363; Darstellung des N-M.s 363; pikrinsaures N-M. 367; salzsaures u. bromwasserstoffsaures N-M. 367, 368; Pikrolonat 368; styphninsaures N-M. 368; Hydrochinonverbindung des N-M.s 368; p-Nitrophenolverbindung 369; Mononitro-N-M. 369; 3,5-Dichlor-N-M. 371.

— 6 IV —

$C_6H_7O_3NS_2$ Aminothiophenolsulfosäure, Darstellung von A. (B. Rassow u. W. Döhle) 93, 202; Reduktion der A. 203; Darstellung der Methyl-A. 207; Disulfid der Methyl-A. 208; Reduktion der Methyl-A. 209

C_7-Gruppe.

C_7H_5NS Benzothiazol, über neue Derivate des B.s (B. Rassow u. W. Döhle) 93, 184; Darstellung des B.s 197; Anilido- u. Merkapto-B. 198; die Sulfosäuren des B.s 199; Spaltung derselben 202; Sulfosäure des Iso-μ-methyl-B.s 209; Spaltung derselben 211; Oxydation der Sulfosäure 212; Iso-μ-methyl-B. u. Kaliumhydroxyd 213.

$C_7H_{12}O_2N_4$ Pentan-1,1,5,5-diharnstoff, Darstellung von P. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 348.

— 7 IV —

$C_7H_9O_3NS$ Methylaminobenzolsulfosäure, Darstellung der p-M. (B Rassow u. W. Döhle) 93, 209.

$C_7H_9O_3NS_2$ Methylaminothiophenolsulfosäure, Darstellung der M. (B. Rassow u. W. Döhle) 93, 207; Disulfid der M. 208; Reduktion der M. 209.

C_8-Gruppe.

C_8H_8O Phenylacetaldehyd, Darstellung von Ph. (Th. Curtius u. O. E. Mott) 94, 329; Benzhydrazon u. m-Nitrobenzhydrazon des Ph.s 331.

Acetophenon, Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. Eisenchlorid auf p-Methoxy-A. (W. Dilthey) 94, 75; Biphenylenhydrazon des A. (A. V. Blom) 94, 84.

$C_8H_{11}N$ Dimethylanilin, Einwirkung von Schwefel auf D. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 197.

$C_8H_{14}O_4$ Isoamylmalonsäure, Dihydrazid der I. (Th. Curtius u. W. Cäsar) 94, 304; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal- u. Di-o-oxybenzalverbindung 305; Diazid der I. 306; Dianilid der I. 306; Isoamylformaldehyd aus dem Diazid der I. 307.

— 8 III —

C_8H_7NS Iso-μ-methylbenzothiazol, Sulfosäure des I.s (B. Rassow u. W. Döhle) 93, 209; Spaltung derselben 211; Oxydation der Sulfosäure 212; I. u. Kaliumhydroxyd 213.

Toluthiazol, neue Derivate des o- u. p-T.s (B. Rassow u. E. Reim) 93, 214; Darstellung des o-T.s 221; Sulfosäure des o-T.s 225; Darstellung des p-T.s 226; Quecksilberchloriddoppelsalz des p-T.s 228; Jodmethylat des p-T.s 229; Sulfonsäure des p-T.s 229.

$C_8H_7NS_2$ Benzothiazolmethensulfid, Darstellung des B.s (B. Rassow u. W. Döhle) 93, 197; Derivate u. Abbau des B.s 204; Oxydation des B.s 205; Sulfosäure des B.s 207; Spaltung derselben 207; Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfosäure 209.

$C_8H_7N_3S_2$ Anilinothiobiazolthiol, Benzyläther des A.s (M. Busch) 93, 361.

— 8 IV —

$C_8H_8ON_2S_2$ Benzoyldithiocarbazinsäure, Kaliumsalz der B. (M. Busch) 93, 49; Ester der B. 49; Methylester 50; Äthylester 51; Benzylester 51; Hydrazon 52; p-Nitrobenzylester 52; Hydrazon 53.

$C_8H_{11}O_3NS$ Methyl-p-toluidinsulfosäure, Natriumsalz der Mono-M. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 248.

C_9-Gruppe.

C_9H_7N Chinolin, Darstellung u. Eigenschaften der α-Halogenderivate des Ch.s u. Tolu-Ch.s (O. Fischer) 93, 378; α-Chlor-Ch. 379; 2-Chlor- u. 2-Brom-6-methyl-Ch. aus N-Methyl-p-toluchinolon 379; 6-Nitro-2-chlor-Ch. aus 6-Nitro-n-methylchinolon 381; über den Einfluß der Nitrogruppe in den α-Halogen-Ch.en auf deren Reaktionsfähigkeit 382; 5-Nitro- u. 8-Nitro-2-amino-Ch. 384; Acetyl- u. Benzoylderivat des letzteren 385, 386; 6-Nitro-2-amino-Ch. 386. — Über einige Derivate des Ch.s 387; 1-Methoxybenzol-2,2′-amino-Ch. 399; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′-methyl-1′,2′-dihydro-Ch. 400.

$C_9H_{10}O$ m-Tolylacetaldehyd, Darstellung von m-T. aus m-Xylylmethylendiurethan (Th. Curtius u. C. Marangolo) 94, 337; Benzhydrazon u. m-Nitrobenzhydrazon des m-T.s 339.

$C_9H_{12}O_8$ Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure, Ester der P. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 339; Tetrahydrazid der P. 343; dessen Tetrahydrochlorid, Platinchlorürdoppelsalz u. Tetrabenzalverbindung 344, 345; Tetraamid der P. 345; Tetraazid der P. 346; Tetraanilid der P. 347.

$C_9H_{13}N$ Dimethyltoluidin, Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin (B. Rassow u. E. Reim) 93, 221; auf Dimethyl-p-toluidin 226.

— 9 III —

C_9H_7ON Kynurin, Darstellung von K. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 222.

$C_9H_7O_3N$ Oxalylanthranilsäure (Kynursäure), Darstellung der O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 222.

$C_9H_8O_2N_2$ Hippenylisocyanat, Anlagerung von H. an Glycinester (Th. Curtius) 94, 93; Anlagerung von H. u. p-Brom-H. an l-Asparaginsäureester 97.

$C_9H_8O_4N_2$ Nitrohippursäure, Äthylester der p-N. (Th. Curtius) 94, 129; Äthylester der o-N. 130; Hydrazid der p-N. 130; Benzal- u. Acetonderivat des Hydrazids 131; Azid der p-N. 131.

$C_9H_9O_3N$ Hippursäure, Äthylester der p-Brom-H. (Th. Curtius) 94, 114. S. a. Nitro-H.

C_9H_9NS Iso-μ-methyl-p-toluthiazol, Darstellung von I. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 235; Sulfat des I.s 236; Chlorhydrat des I.s 237; Isolierung des Natriumsalzes des I.s (Formylform) 238; Isolierung des I.s 239; Silbersalz der Formylform des I.s 240; Oxydation des Baryumsalzes der Formylform des I.s zu Formylmethyl-p-toluid-o-sulfosäure 242; Darstellung der Sulfosäure des I.s 244; Quecksilberdoppelsalz der Sulfosäure 245; Kaliumsalz der Sulfosäure 245; Einführung einer zweiten negativen Gruppe in die Sulfosäure 246; Oxydation des Baryumsalzes der Sulfosäure 247.

$C_9H_9NS_2$ Toluthiazolmethensulfid, Darstellung von p-T. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 230; Jodmethylat des p-T.s 231; Oxydation von p-T. 232; Perjodid des p-T.s 232; Sulfosäure des p-T.s 233; Oxydation der Sulfosäure 234; Einwirkung konz. Salpetersäure auf p-T. 235.

$C_9H_{18}O_4N_2$ Propylidendiurethan, Darstellung von P. (Th. Curtius u. H. Rochnitz) 94, 313; Propionaldehyd aus P. 313; Versuch, aus dem Urethan Propylidendiamin bzw. Propylidenimin zu isolieren 315.

— 9 IV —

C_9H_6ONBr 4-Oxy-3-bromchinolin, Darstellung von 4-O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 226.
Niementowski u. E. Sucharda) 94, 226.

$C_9H_{11}O_7NS_2$ Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure, Baryumsalz der F. (B. Rassow u. E. Reim) 93, 248.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_6O_2$ Naphtochinon, Darstellung von 6-Oxy-1,4-N. (O. Fischer) 94, 7.

$C_{10}H_8O$ Naphtol, 5-Methoxy-1-N. (O. Fischer) 94, 15; 5-Methoxy-1-acetyl- u. chloracetyl-N. 16; 5-Methoxybenzoyl- u. 2-nitroso-N. 17; 5-Methoxy-2-amino-1-N. 18; 5-Methoxybenzolazo- u. bisbenzolazo-N. 20.

$C_{10}H_8O_2$ Dioxynaphtalin, Untersuchungen über einige D.e (O. Fischer) 94, 1; Beiträge zur Kenntnis des 1,6-D.s 1; Dibenzoyl-1,6-D. 2; Methyl- u. Äthylderivat des D.s 2; 4-Nitroso-1,6-D. 4; Diacetylderivat u. 2-Aminoderivat des Nitrosokörpers 4, 5; Triacetyl-2-amino-1,6-D. 5; 4-Nitroso-1,6-D. 7; 4-Amino-1,6-D. 7; Azofarbstoffe des 1,6-D.s 9; 4-Benzolazo-1,6-D. 10; Bisazobenzol-1,6-D. 11; Trisazobenzolderivat 12. — Beiträge zur Kenntnis des 1,5-D.s 13; Acetylderivat des 1,5-Dichlor-D.s 13; Dibenzoyl-1,5-D. 14; Methoxy- u. Äthoxyderivat des 1,5-D.s 14; Monomethyläther des D.s 15; Dioxim des 5-Methoxy-1,2-D.s 18; An-

hydrid des letzteren 19; 1,5-Monomethyl-D. als Azokomponente 19; Bisazofarbstoff 20; Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-D. 21; 2-Nitroso-1,5-D. 21; 4-Benzolazo- u. 4-p-Nitrobenzolazo-1,5-D. 22; über den Monomethyläther des 2,7-D.s 24; Monomethyl-2-D. als Azokomponente 33; über den Dimethyläther des 2,7-D.s 34.

$C_{10}H_8O_3$ Trioxynaphtalin, Darstellung von 1,4,6-Tr. (O. Fischer) 94, 8; Acetylderivat des T.s 9.

$C_{10}H_9N_3$ Dipyridylamin, Darstellung von 2,2'-D. (O. Fischer) 93, 392; Chloral-D. 391; Benzal- u. o-Oxybenzal-D. 392.

$C_{10}H_{10}O_4$ Benzylmalonsäure, Dihydrazid der B. (Th. Curtius u. O.E. Mott) 94, 323; dessen Dihydrochlorid u. Dibenzalverbindung 324; sekundäres B.-hydrazid 325; Diazid der B. 327; Dianilid der B. 328; Diurethan aus dem Azid 328.

$C_{10}H_{10}N_2$ Diaminonaphtalin, Darstellung von 1,8-Dinitro-2,7-D. (O. Fischer) 94, 46; Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dimethylderivat des 1,8-Dinitro-2,7-D.s 47.

Naphtylendiamin, 7-Methoxy-1,2-methenyl-N. (O. Fischer) 94, 31; 7-Oxy-1,2-methenyl-N. 32.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, C.-studien (A. Müller) 93, 10; Carvacrol aus C. 18; 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2'-on aus C. 18; Carvenon aus Dihydro-C. 21.

Carvacrol, C. aus Carvon (A. Müller) 93, 18; C. aus 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on 21.

$C_{10}H_{16}O$ Dihydrocarvon, Carvenon aus D. (A. Müller) 93, 21; 8-Chlor-Terpan-2-on aus D. 22.

Carvenon, C. aus Dihydrocarvon (A. Müller) 93, 21; C. aus 8-Chlor-Terpan-2-on 24.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_3N$ Kynurensäure, Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins u. dessen Überführung in K. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 193; Amid der K. 219; Überführung des Amids in K. 221.

$C_{10}H_9ON$ 4-Oxychinaldin, Darstellung von 4-O. aus Trioxybenzonaphtyridin (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 213.

$C_{10}H_{15}OCl$ 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on aus Carvon (A. Müller) 93, 18; Phenylhydrazon dess. u. Semicarbazon 20; Carvacrol aus 8-Chl. 21.

$C_{10}H_{17}OCl$ 8-Chlor-Terpan-2-on aus Dihydrocarvon (A. Müller) 93, 22; Phenylhydrazon u. Semicarbazon des 8-Chl.s 23; Carvenon aus 8-Chl. 24.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}O_3$ Methoxynaphtalin, Darstellung von 2-Acetoxy-7-M. (O. Fischer) 94, 24; Benzoyloxy-7-M. 25; 2-Chloracetoxy-7-M. 25; 1-Nitroso-2-oxy-7-M. 25; Dioxim des 7-M.s 26; Anhydrid des Dioxims 26; 1-Nitroso-2-amino-7-M. 28; 1-Nitroso-2-methylamino-7-M. 28; 1-Nitroso-2-äthylamino-7-M. 30; 1-Benzolazo- u. 1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-7-M. 33, 34; 1-Nitro-2-amino-7-M. 38; 1-Nitro-2-acetamino-7-M. 39; 1-Nitro-2-benzylamino-7-M. 39; 1-Nitro-2-benzalamino-7-M. 40; 1-Nitro-2-methylamino-7-M. 40; 1,2-Diamino-7-M. 42.

$C_{11}H_{12}O_4$ m-Xylylmalonsäure, Dihydrazid der m-X. (Th. Curtius u. C. Marangolo) 94, 381; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Diaceton- u. Dibenzophenonverbindung 333; sekundäres Hydrazid der m-X. 334; Diazid der m-X. 335; Dianilid u. Di-p-toluidid der m-X. 335, 336.

— 11 III —

$C_{11}H_7O_5N$ 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure, Imid der 4-O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 215; Amid der 4-O. 217; Bromderivat der 4-O. 225.

$C_{11}H_{11}O_2N$ 6-Methoxy-N-methylchinolon, Darstellung von 6-M. (O. Fischer) 93, 377.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Glycylhippenylisocyanat, Anlagerung von Gl. an Säureamide u. Glycinester (Th. Curtius) 94, 120; Darstellung von Gl. 120; Überführung in den Diglycylhippenyl-Harnstoff 121; Benzoyl- u. Acetylderivat des Harnstoffs 122.

$C_{11}H_{11}O_6N_3$ Nitrohippurylaminoessigsäure, Äthylester der p-N. (Th. Curtius) 94, 132; Hydrazid der p-N. 133; Benzalderivat des Hydrazids 133; Azid der p-N. 134.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Hippenylureidoessigsäure, Äthylester der H. (Th. Curtius) 94, 93; Hydrazid der H. 94; Benzalderivat des Hydrazids 96; Azid der H. 96; Glycyl-H. 125.

Glycylhippenylcarbaminsäure, Äthylester der Gl. (Th. Curtius) 94, 122.

$C_{11}H_{14}O_2S_2$ Phenyldithiocarbazinsäureessigester, Darstellung von Ph. (M. Busch) 93, 47.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_9N$ Carbazol, Darstellung von N-Nitroso-C. (A. V. Blom) 94, 78.

$C_{12}H_{10}N_2$ Biphenylenhydrazin, zur Kenntnis der Hydrazone des B.s (A. V. Blom) 94, 77; Darstellung von B. 78; Acetyl-B. 79.

$C_{12}H_{12}O_2$ Dimethoxynaphtalin, über 2,7-D. (O. Fischer) 94, 34; 1-Nitro-2,7-D. 35; 1-Amino-2,7-D. 36; 1-Acetamino-2,7-D. 37; 1-Benzoylamino-2,7-D. 37; Trinitro-2,7-D. 41; 1,8-Dinitro-2,7-D. 44; Diamino-2,7-D. 45.

$C_{12}H_{20}O_{10}$ Lichenoin, Darstellung von L. (O. Hesse) 94, 264.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ Lichenidin, Darstellung von l-L. (O. Hesse) 94, 247; d-L. 264.

— 12 III —

$C_{12}H_8O_3N_2$ 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin, Synthese des 1,3-10-T. u. dessen Überführung in Kynurensäure (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 193; Darstellung des 1,3,10-Tr. 205; Chlorhydrat 207; Kaliumsalz 208; Monoacetylderivat 208; Dibenzoylderivate 209; 4-Nitrobenzolazo-T. 211; Sulfosäure des T. 213; Aufspaltung des T. 213; Oxydation des T. mit Kaliumpermanganat 215.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{15}O_4N_5$ Hippenylureido-N-aminosuccinimid, Darstellung von H. (Th. Curtius) 94, 105; Benzalderivat 106.

$C_{13}H_{15}O_6N_3$ Hippenylureidobernsteinsäure, Darstellung von H. (Th. Curtius) 94, 100; Dimethylester der H. 97; Diäthylester 98; Salze 101; Dihydrazid 102; Dibenzalderivat des letzteren 103; Di-o-oxybenzal-, Diaceton- u. Dibenzoylderivat des

Hydrazids 104; Diazid der H. 107; Diisocyanat aus dem Diazid 108; Diazid u. Äthylalkohol 109; Diazid u. Anilin 110; Diazid u. p-Toluidin 112; Diisocyanat aus dem Diazid u. l-Asparaginsäurediäthylester 113; Diäthylester der p-Brom-H. 114; Dihydrazid der p-Brom-H. 115.

$C_{10}H_{16}O_6N_4$ Glycylhippenylureidoessigsäure, Darstellung der Gl. (Th. Curtius) 94, 125; Äthylester der Gl. 124; Salze 125, 126; Hydrolyse der Gl. 126; Amid der Gl. 127; Hydrazid 127; Benzalderivat des Hydrazids 128; Azid der Gl. 128.

— 13 IV —

$C_{12}H_{10}ON_4S_2$ β-Naphtolazothiobiazolthiomethan (M. Busch) 93, 353.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{20}O_4N_2$ Benzylmethylendiurethan, Darstellung von B. (Th. Curtius u. O. E. Mott) 94, 328; Überführung des B.s in Phenylacetaldehyd 329.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{22}O_4N_2$ m-Xylylmethylendiurethan, Darstellung von m-X. (Th. Curtius u. C. Marangolo) 94, 336; Überführung des m-X.s in m-Tolylacetaldehyd 337.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O_3$ Dehydrodivanillin, über D. (K. Elbs u. H. Lerch) 93, 1; Darstellung von D. mittelst Persulfat 2; Dimethyläther des D.s 3; Diphenylhydrazon des letzteren 4; Diacetylderivat des D.s 4; Oxydation des letzteren zur Säure 4; Diacetonyldiacetyl-D. 5; Di-Bromphenylhydrazon des letzteren 6; Dimethyläther des Dinitro-D.s 7; Dinitrodiacetyl-D. 7; Überführung des letzteren in ein Dianthranil 8.

$C_{16}H_{14}O_5$ Dehydrodivanillinsäure, Darstellung der D. (K. Elbs u. H. Lerch) 93, 5; Diacetyl-D. 4; Dinitrodiacetyl-D. 9.

— 16 IV —

$C_{16}H_{12}O_2N_3S$ Diphenyltriazolonthioessigsäure, Äthylester der D. (M. Busch) 93, 47.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}O_4$ Dihydrooxycodeon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 170; Oxim 171.

$C_{17}H_{20}O_4$ Tetrahydro-7-oxythebaon, Darstellung von T. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 177.

— 17 III —

$C_{17}H_{32}O_8N_4$ Pentan-1,1,5,5-tetraurethan, Darstellung von P. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 349; Überführung des P.s in Glutardialdehyd 349.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{20}O_5$ Lichesterinsäure, Darstellung der Proto-α-L. (O. Hesse) 94, 249; Darstellung der α-L. 252; Proto-L. 254; Di-L. 258; Para-L. 259.

— 18 III —

$C_{13}H_{13}OCl$ Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorid, Darstellung von M. (W. Dilthey) 94, 73; Eisenchloriddoppelsalz des M. 72; Einwirkung von Ammoniak auf das Eisensalz 74.

$C_{18}H_{19}O_4N$ Oxycodeinon, über die Umwandlung von Thebain in O. u. dessen Derivate (M. Freund u. E. Speyer) 94, 135; Darstellung von O. 156; Oxim des O.s 158; Jodmethylat 159; Jodmethylat von des-N-Methyl-O. 159; Acetyl-O. 160; Oxim des letzteren 159; Cyannor-O. 161; Benzoyl-O. 161; O.-oxydpikrat 162; Dihydro-O. 166.

$C_{18}H_{21}O_4N$ Oxycodein, Darstellung von O. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 162; Monoacetyl-O. 163.

Oxythebainon, Chlorhydrat des O.s (M. Freund u. E. Speyer) 94, 165; Oxim 166.

Dihydrooxycodeinon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 166; Jodhydrat 167; Oximchlorhydrat 167; tautomeres D. 168; Phenylhydrazon des D.s 169; Jodmethylat 169; des-N-Methyl-D. 169; Oxim u. Jodmethylat des letzteren 170; Acetylderivat des D. 171; Oximchlorhydrat des letzteren 172; Benzoyl-D. 172.

$C_{18}H_{23}O_4N$ Dihydrooxythebainon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 173; Oxim 174; Acetylderivat 175; Jodmethylat 175; des-N-Methyl-D. 175; Dihydro-des-N-Methyl-D. 176; Jodmethylat des letzteren 177; Methyläther-perchlorat des D. 178.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{14}N_2$ Benzalbiphenylenhydrazon, Darstellung von o-Nitro-B. (A. V. Blom) 94, 80; o-Oxy-B. 81; o-Methoxy-B. 81; m-Oxy-B. 82; p-Oxy-B. 82; p-Oxy-m-methoxy-B. 83.

$C_{19}H_{28}O_6$ Olivetorinol, Darstellung von O. (O. Hesse) 94, 230.

$C_{19}H_{28}O_4$ Olivetrolsäure, Darstellung der O. (O. Hesse) 94, 231.

— 19 III —

$C_{18}H_{19}O_3N$ Dehydrothebain, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 164; Jodmethylat 165.

$C_{19}H_{21}O_3N$ Thebain, über die Umwandlung von Th. in Oxycodeinon u. dessen Derivate (M. Freund u. E. Speyer) 94, 135; Dehydro-Th. 164.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}O_2$ β-Oxy-α,β-Naphtyläther, Darstellung des β-O.s (O. Hinsberg) 93, 284.

$C_{20}H_{28}O_6$ Nivalsäure, Darstellung der N. (O. Hesse) 94, 245.

— 20 III —

$C_{20}H_{12}O_2S$ Naphtoxthinsulfon, Darstellung des N.s (O. Hinsberg) 93, 281.

$C_{20}H_{14}O_2S$ Naphtolsulfid, über β-N. u. Iso-β-N. (O. Hinsberg) 93, 277; Silber- u. Zinksalz des Iso-β-N.s 277, Mono- u. Dimethyläther des Iso-β-N.s 278; die Isomerien des β-N.s u. seiner Derivate 305.

$C_{20}H_{14}O_4S$ Naphtolsulfon, über Darstellung des β-N.s (O. Hinsberg) 93, 279; Übergang in Derivate des Naphtoxthins 281; Diacetyl-β-N. 283; Dimethyläther des β-N.s 283; Iso-β-N.

285; Mono- u. Dimethyläther des Isosulfons 286; Dibenzolsulfonyl-iso-β-N. 289; p-Nitrobenzoyl-iso-β-N. 290; erstes Anhydrid des Iso-β-N.s 290; p-Nitrophenylhydrazon des Anhydrids 294; zweites Anhydrid 296; zur Konstitution des Isosulfons 298.

$C_{20}H_{18}O_6N_2$ Diacetyldimethoxydehydrodianthranil, Darstellung von D. (K. Elbs u. H. Lerch) 93, 8.

$C_{20}H_{19}O_2Cl$ Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyrylchlorid, Darst. des Eisensalzes von M. (W. Dilthey) 94, 75.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}O$ Phenyl-7-chalkon, Darstellung von Ph. (W. Dilthey u. E. Last) 94, 50; Oxim, Phenylhydrazon u. Semicarbazon 51, 52.

$C_{21}H_{19}N_3$ Cinnamalbiphenylenhydrazon, Darstellung von C. (A. V. Bloem) 94, 83.

$C_{21}H_{20}O_7$ Olivetorsäure, Verhalten der O. zu Essigsäureanhydrid (O. Hesse) 94, 228; Monoacetyl-O. 229; Verhalten der O. zu überhitztem Wasser 229.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{22}O_8N_4$ Äthantetraurethan, Darstellung von A. (Th. Curtius u. H. Thiemann) 94, 369.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{17}N$ Triphenyl-2,4,6-pyridin, Darstellung von T. (W. Dilthey) 94, 71.

$C_{23}H_{18}O_2$ Triphenyl-2,4,6-pyranol-2, Darstellung von T. (W. Dilthey) 94, 67; Pikrat von T. 69; Verhalten des Pyranols gegen alkoholisches Kali 70; gegen Ammoniak 71; T. u. Semicarbazid 72.

$C_{23}H_{24}O_7$ Apoolivorsäure, Darstellung der A. (O. Hesse) 94, 232.

$C_{23}H_{26}O_6$ Olivorsäure, Darstellung der O. (O. Hesse) 94, 232.

— 23 III —

$C_{23}H_{17}OCl$ Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid, Darstellung des Eisensalzes von T. (W. Dilthey) 94, 65.

$C_{23}H_{16}O_2N_2$ Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal, über B. (Laurents „Benzimid") (M. Savelsberg) 93, 271.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{24}O_7$ Lobarsäure, Darstellung der L. (O. Hesse) 94, 236.

$C_{24}H_{26}O_8$ Usnetinsäure, Lacton der U. (O. Hesse) 94, 237.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{16}ON_2$ Methoxy-1,2-naphtophenanthrazin, Darstellung von 7-M. (O. Fischer) 94, 44.

$C_{27}H_{16}ON_2$ Methoxy-1,2-diphenylnaphtochinoxalin, Darstellung von 7-M. (O. Fischer) 94, 43.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{24}O_{16}$ Salazinsäure, Darstellung der S. (O. Hesse) 94, 239; Acetyl-S. 241.