

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1921 . Apr.-Okt..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**



**BAND 210.**

---

**LEIPZIG, 1921.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



**URNAL**

FÜR

**PRAKTISCHE**

**C H E M I E**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN**

**VON**

**J. BREDT, TH. CURTIUS,  
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,  
F. FOERSTER, B. RASSOW**



**BAND 102.**

**MIT EINER TAFEL.**

---

**LEIPZIG, 1921.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.**

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten  
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

---

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“  
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius  
Barth, Leipzig, Dörrienstr 16, senden.

# Inhalt

zu Band 102.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(April 1921.)

	Seite
<b>Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.</b>	
J. Tröger und A. Berndt: Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids . . . . .	1
<b>Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.</b>	
F. Mauthner: Die Synthese des Pikamars . . . . .	36
F. Mauthner: Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons . . . . .	41
Jakob Meisenheimer und Bruno Wieger: Über N-Vinylbenzimidazol . . . . .	45
<b>Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbertechnik der Technischen Hochschulen Dresden.</b>	
W. König und O. Treichel: Zur Frage der Konstitution der Cyanine . . . . .	68

### Viertes bis siebentes Heft.

(Juni 1921.)

	Seite
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
158. Theodor Curtius und Friedrich Wilhelm Haas: Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure . . .	85
159. Ernst Müller und Leonhard Herrdegen: Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile . . .	113
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.</b>	
Hartwig Franzen und Erwin Engel: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 6. Mitteilung: Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden . . . . .	156
Hartwig Franzen und Fritz Helwert: Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid . . . . .	187
E. Salkowski: Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsuperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure . . . . .	194

### Achtes bis zehntes Heft.

(Juli 1921.)

Walther Dilthey: Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. II. (Mitbearbeitet von G. Bauriedel, B. Burger, G. Geisselbrecht, F. von Ibach, F. Kiefer, A. Seeger, O. Simon, R. Taucher, J. Winkler) . . . . .	209
A. Heiduschka und A. Steinruck: Beiträge zur Chemie des Fettes von Caballus equus . . . . .	241
E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen . . . . .	267
Alexander St. Pfau: Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode . . . . .	276
D. Balarew: Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System . . . . .	283

Hans Meyer und Alice Hofmann-Meyer: Über Pyro- kondensationen in der Pyridinreihe . . . . .	287
L. Smith: Über die Wirksamkeit einiger Fraktionsaufsätze bei Destillationen im Vakuum. Einige Laboratoriums- aufzeichnungen . . . . .	295

### Elftes und zwölftes Heft.

(Oktober 1921.)

#### Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

160. E. Knoevenagel(†) und G. Oelbermann: Unter- suchungen aus der Citralreihe. Zur optischen Kon- stitutionsbestimmung von Verbindungen der Citral- reihe. (Hierzu Tafel I) . . . . .	305
Alfred Eckert und Gertrud Endler: Einige Derivate des 2-Methylantrachinons . . . . .	332
A. Eckert und F. Seidel: Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren . . . . .	338
Alfred Eckert: Über Octochloranthrachinon . . . . .	361
Alfred Eckert: Notiz über Pentabrombenzol . . . . .	362
Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen: Über die Dar- stellung von Brommethyl . . . . .	363
Autorenregister . . . . .	365
Sachregister . . . . .	368
Formelregister . . . . .	370





Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf  
Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure,  
des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils  
und des Acetamids;

von

J. Tröger und A. Berndt.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen  
Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 28. Januar 1921).

Wie aus zahlreichen Mitteilungen zu ersehen, die der eine von uns mit verschiedenen Mitarbeitern über die außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit von Arylsulfonacetonitrilen,  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , veröffentlicht hat, ist es in diesen Verbindungen hauptsächlich die Methylengruppe, die zu vielfachen Reaktionen Veranlassung gibt. Nach dem sehr umfangreichen Material, das sich in der Literatur über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Methylenverbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen vorfindet, muß man annehmen, daß die durch Umsetzung jener Nitrile mit Diazoniumsalzen entstehenden Reaktionsprodukte als Hydrazone  $\text{RSO}_2\text{C}(\text{N.NHR})\text{CN}$  und nicht als wahre Azoverbindungen aufzufassen sind. Für diesen Hydrazonecharakter spricht die Salzbildung, die sich in sehr vielen Fällen durch gelindes Erwärmen mit 5 prozent. wäßrigem Ätzalkali erreichen läßt und meist zu gut krystallisierenden Alkalisalzen führt, aus denen sich durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen auch Hydrazonsalze von Schwermetallen bereiten lassen. Gelingt es, Alkalisalze in der beschriebenen Weise darzustellen, so reagieren deren wäßrige Lösungen neutral, die Salze sind auch in Gegenwart von überschüssigem



## 2 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

Ätzalkali beim Kochen beständig, und das CN-Radikal wird ohne weiteres nicht angegriffen. Nicht in allen Fällen kann man aber solche Alkalihydrazonsalze in fester Form aus wäßriger Lösung erhalten, während ihre Isolierung bei Ausschluß von Wasser gelingt. Löst man die nach der zweiten Methode erzielten Salze in Wasser, so werden sie mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten. Wodurch diese geringere Beständigkeit solcher Salze bedingt ist, läßt sich bisher nicht beantworten, denn von drei isomeren Hydrazonen (o-, m-, p-) kann das eine Isomere beständige Salze bilden, während bei den anderen Isomeren das Gegenteil der Fall ist. Wie oben erwähnt, setzt in den aus Arylsulfonacetonitril und Diazoniumsalz entstehenden Hydrazonen die intakt gebliebene CN-Gruppe der Verseifung einen großen Widerstand entgegen. Derartige Fälle sind schon wiederholt festgestellt worden. So beobachtete A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, daß Tetramethylbenzonnitril mit Salzsäure bei 200° unter Druck nicht verseift, bei 250° aber tiefergehend zersetzt wird. Nach V. Meyer<sup>2)</sup> ist Triphenylacetonitril mit Eisessig und Salzsäure schwierig, aber genügend verseifbar. Zuweilen gelingt die Verseifung nur bis zum Amid, so z. B., wenn man das Nitril der Triphenylacrylsäure mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Eine weitere Verseifung des CONH<sub>2</sub> zu COOH ist dann nach der Methode von L. Bouveault<sup>3)</sup> möglich. Nachdem also, wie oben erwähnt, bei der Verseifung der Nitrile RSO<sub>2</sub>.C(N.NHR)CN sich große Schwierigkeiten ergaben, wurde die Darstellung der Carbonsäure, RSO<sub>2</sub>.C(N.NHR)COOH, auf anderem Wege versucht. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Diazoniumsalz auf Arylsulfonessigester, Arylsulfonacetamid und Arylsulfonessigsäure studiert. Während bei den Arylsulfonacetonitrilen die Einwirkung von Diazoniumsalz sowohl eintritt, wenn man letzteres auf die Lösung des Nitrils in wäßriger Lauge oder auf die alkoholische Lösung des Nitrils in Gegenwart einer gesättigten wäßrigen Natriumacetatlösung einwirken läßt, ist die zweite Methode bei dem Arylsulfonessigester nicht in der angedeuteten Form anwendbar, und die erste Methode scheitert an der Un-

<sup>1)</sup> Ber. 17, 1914.

<sup>2)</sup> Ber. 28, 3199.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 368.

löslichkeit des genannten Esters in wäßriger Lauge. Glatte erfolgt hingegen eine Umsetzung zwischen Ester und Diazoniumsalz, wenn man nach Zusatz der wäßrigen Diazoniumsalzlösung zur alkoholischen Lösung des Esters durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge die freie oder bei der Umsetzung freiwerdende Mineralsäure bindet. Zum Unterschied vom Acetessigester, bei dem man bei Einwirkung von 2 oder mehr Molekülen Diazoniumsalz in Gegenwart von freiem Alkali zu Verbindungen der allgemeinen Formel  $RN_2C(N.NHR)COOC_2H_5$  gelangt, ist in dem Arylsulfonessigester die  $RSO_2$ -Gruppe durch einen Azorest nicht ersetzbar, und man erhält nur Verbindungen der allgemeinen Formel  $RSO_2.C(N.NHR)COOC_2H_5$ . Die Arylsulfongruppe verhält sich hierbei analog wie die Benzoylgruppe im Benzoylessigester, denn auch bei letzterem ist das Benzoylradikal nicht ersetzbar, und man gelangt immer nur zu Verbindungen  $C_6H_5CO.C(N.NHC_6H_5)COOC_2H_5$ , wenn man 1 bis 3 Moleküle Diazoniumsalz mit dem genannten Ester in Reaktion bringt. Die Benzoylgruppe bleibt auch fest gebunden, wenn man 1—3 Moleküle Diazoniumsalz auf freie Benzoylessigsäure in essigsaurer oder alkalihaltiger Lösung einwirken läßt. Nicht unberührt bleibt hingegen die  $COOH$ -Gruppe bei der Acetessigsäure, Benzoylessigsäure und Arylsulfonessigsäure unter den zuletzt geschilderten Bedingungen in Gegenwart von Alkali und gibt dann Veranlassung zur Bildung sog. Formazylverbindungen. Es ist anzunehmen, daß es sich in den aus Arylsulfonessigester und Diazoniumsalz entstehenden Reaktionsprodukten um Hydrazone handelt, wenngleich hierfür bisher ein experimenteller Beweis noch nicht erbracht ist. In wäßrigem Alkali sind diese Verbindungen allerdings unter Salzbildung nicht löslich, doch gelingt die letztere bei Ausschluß von Wasser, ein Verhalten, das auch bei einigen Arylsulfonacetonitrilderivaten beobachtet worden ist. Die leichte Bildungsfähigkeit und bisweilen auch große Beständigkeit der von Arylsulfonacetonitrilderivaten sich ableitenden Alkalisalze scheint für den elektronegativeren Charakter der  $CN$ -Gruppe im Vergleich zur  $COOC_2H_5$ -Gruppe zu sprechen. Auch die aus Arylsulfonacetamiden und Diazoniumsalz entstehenden Reaktionsprodukte, die Arylsulfon-, Hydrazon- und  $CONH_2$ -Rest enthalten, sind ebenfalls nur bei Ausschluß von Wasser zur

#### 4 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

Salzbildung befähigt. Auffallend ist, daß die Umsetzung zwischen den Arylsulfonacetamiden und Diazoniumsalz in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat glatt erfolgt, und daß Ersatz des Natriumacetats durch Ätznatron ganz andere Produkte liefert. Anfangs lag die Vermutung nahe, daß bei Ätzalkali Formazylverbindungen unter Ersatz der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe gegen einen Azorest entstanden seien. Diese Vermutung hat sich aber als falsch erwiesen, denn die genannten Produkte haben dieselbe unitäre Zusammensetzung wie diejenigen Verbindungen, die aus den gleichen Komponenten in essigsaurer Lösung gebildet werden: Vielleicht liegen Verbindungen vor, bei denen eine Kupplung des Diazorestes am  $\text{NH}_2$  der  $\text{CONH}_2$ -Gruppe erfolgt ist, da Benzolsulfonamid mit Diazoniumsalz in ähnlicher Weise zu reagieren vermag. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen konnte vorläufig noch nicht geschritten werden. Da auch Verseifungsversuche von Reaktionsprodukten, die aus Diazoniumsalzen einerseits und Arylsulfonessigestern bzw. Arylsulfonacetamid andererseits erhalten sind, mancherlei experimentelle Schwierigkeiten boten und zu faßbaren Produkten in bemerkenswerter Menge bisher nicht geführt haben, so ist schließlich noch die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Arylsulfonessigsäuren, von der oben schon die Rede war, studiert worden. Arbeitet man hierbei nach der oben erwähnten Acetatmethode, so erfolgt erst nach sehr langem Stehen eine Umsetzung unter starker Gasentwicklung. Es handelt sich um ein schwefelfreies Reaktionsprodukt, und dasselbe Produkt erhält man, ob man von der Benzol- oder p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht. Auch hier ist die Frage nach der Konstitution der entstandenen Verbindung noch offen, nur so viel steht fest, daß eine Formazylverbindung nicht vorliegt. Solche entstehen aber, wenn man auf die alkoholische Lösung der Arylsulfonessigsäure Diazoniumsalz reagieren läßt, und die Mineralsäure des letzteren mittels Alkali bindet. Diese Formazylverbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{RSO}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHR})\text{N} : \text{NR}$  sind intensiv farbige Verbindungen, die meist in guter Ausbeute entstehen, aber schwierig zu reinigen sind. Nur bei den von der Benzolsulfonessigsäure sich ableitenden Formazylverbindungen ist es in zwei Fällen gelungen, die Reaktionsprodukte durch Umkrystallisieren zu

reinigen und so zu einheitlichen chemischen Individuen zu gelangen. Für die übrigen Produkte ließ sich entweder kein geeignetes Krystallisationsmittel finden oder das umkrystallisierte Produkt erwies sich als ein Gemisch. Ein solches Gemisch wäre denkbar, wenn neben der Formazylverbindung  $\text{RSO}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NHR})(\text{N}_2\text{R})$  eine Verbindung  $\text{RSO}_2 \cdot \text{CH}(\text{N} \cdot \text{NHR})$  entstände, d. h. einmal Carboxyl durch den Azorest, einandermal durch H ersetzt wäre. Die Bildung der oben genannten Formazylverbindungen bot wenig oder keine Aussicht, daß man durch Verseifung der in dieser Arbeit beschriebenen Nitrile, Ester und Amide zu Hydrazonen von Arylsulfonessigsäuren würde gelangen können; aus diesem Grunde ist schließlich von weiteren Verseifungsversuchen Abstand genommen.

Um Platz zu sparen, wurden bei den im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen immer nur bei der ersten Substanz in jeder Gruppe die beiden möglichen Formulierungen durch Namen und Formel angegeben. Der Leser wird die Hydrazonformel bei den Homologen ohne Mühe ergänzen.

#### Experimenteller Teil.

Benzolsulfonbenzoloazonitril bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonformylcyanids,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CN}$ . Man gibt zu dem in wäßriger Natronlauge gelösten Benzolsulfonacetonitril unter Eiskühlung die äquivalente Menge Benzoldiazoniumchloridlösung und säuert mit Essigsäure an, um das in Natronlauge lösliche Reaktionsprodukt völlig zur Abscheidung zu bringen. Gereinigt wird das anfangs etwas klebrig sich ausscheidende Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man gewinnt es so in goldgelben, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $160^\circ$ . In etwas besserer Ausbeute und auch in reinerem Zustande gewinnt man diese Verbindung, wenn man die von Bülow beim Acetessigester benutzte Methode anwendet, d. h. die Diazoniumsalzlösung auf die alkoholische Lösung des Nitrils in Gegenwart einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung einwirken läßt. Das erhaltene Produkt ist in diesem Falle nicht klebrig, sondern mikrokristallinisch.

6 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

- I. 0,1140 g gaben 0,2454 g CO<sub>2</sub> und 0,0376 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1442 g gaben 18 ccm N bei 14° und 756 mm.  
 III. 0,1610 g gaben 0,1300 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	58,95	58,72	—	— %
H	3,86	3,68	—	— "
N	14,74	—	14,8	— "
S	11,23	—	—	11,09 "

In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in Alkohol löslich, aus Alkalicarbonat macht sie CO<sub>2</sub>, aus Alkaliacetat Essigsäure frei, von warmem Ammoniak und Ätzalkali wird sie gelöst. In hohem Maße ist diese Verbindung zur Salzbildung befähigt, so daß gerade bei ihr die Fähigkeit, Salze zu bilden, unmöglich zu übersehen war; ein Umstand, der sich bei den analogen Verbindungen nicht immer in derselben auffälligen Weise bemerkbar macht. Das Natriumsalz drängt sich einem förmlich auf, man kann die Bedingungen zu seiner Darstellung einhalten wie man will, man gelangt ohne große Mühe zu diesem vorzüglich krystallisierenden Salze. Am besten löst man zur Bereitung des Natriumsalzes die obige Verbindung in wäßriger 5 prozent. NaOH durch gelindes Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich das Na-Salz in gelben quadratischen Blättchen ab. Auch mit kalter NaOH geht die obige Azoverbindung in Lösung und scheidet nach kurzer Zeit das Salz aus, das scheinbar durch den Überschuß von Lauge ausgesalzen wird, da das Salz in reinem Wasser relativ leicht löslich ist. Sein Krystallwasser verliert es bei 105°, bei höherem Erhitzen erfolgt Zersetzung.

Natriumsalz, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O, gelbe, quadratische Blättchen, die wäßrige Lösung reagiert neutral.

- I. 0,1240 g Salz verloren bei 105° an H<sub>2</sub>O 0,0128 g.  
 II. 0,1716 g Salz verloren 0,0178 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,0516 g Salz verloren 0,0054 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H <sub>2</sub> O	10,50	10,32	10,37	10,46 %

Die Na-Bestimmung wurde am H<sub>2</sub>O-haltigen Salze ausgeführt.

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 7

- I. 0,0728 g lufttrockenes Salz gaben 0,0152 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 II. 0,2426 g gaben 0,0504 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 III. 0,0516 g gaben 0,0106 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Na	6,70	6,76	6,73	6,65 %.

Ein Versuch, ob die Pseudosäure in zwei isomeren Modifikationen auftreten könne, hatte ein negatives Ergebnis, da sowohl  $\text{CO}_2$  als auch Mineralsäure das Na-Salz unter Bildung des Ausgangsmaterials zerlegt.

Kaliumsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{SK}$ , analog dem Na-Salz mit 5 Prozent. KOH in Form hellgelber, wetzsteinförmiger Schüppchen, die oft zu Sternen zusammengelagert sind, erhalten.

- I. 0,1882 g Salz verloren 0,0072 g  $\text{H}_2\text{O}$  u. gaben 0,0350 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 II. 0,1886 g Salz verloren 0,0068 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1824 g Salz verloren 0,0064 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 IV. 0,1198 g Salz gaben 0,0304 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 V. 0,1158 g Salz gaben 0,0300 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{H}_2\text{O}$	5,28	5,21	4,91	4,83	—	— %.
K	11,46	11,37	—	—	11,39	11,63 „.

Bleisalz,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2\text{Pb}$ , entsteht als eigelber, amorpher Niederschlag aus Na-Salz und Bleiacetat.

0,1494 g Salz gaben 0,0588 g  $\text{PbSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:
Pb	26,79	26,8 %.

Silbersalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{SAg}$ , hellgelb, amorph, analog dem Bleisalz bereitet.

0,0814 g Salz gaben 0,0222 g Ag.

Berechnet:		Gefunden:
Ag	27,53	27,27 %.

Benzolsulfon-m-toluolazoacetonitril,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{CN}$ . Zur Gewinnung sind beide Wege geeignet, man läßt die m-Toluoldiazoniumsalzlösung entweder auf die Lösung des Benzolsulfonacetonitrils in Natronlauge oder auf die alkoholische Lösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken. Ausbeute und Reinheit der Verbindung ist auf dem zweiten Wege größer. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in derben, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 153—154°.

8 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

- I. 0,1284 g gaben 0,2832 g CO<sub>2</sub> und 0,0528 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2062 g gaben 0,1620 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	60,20	60,15	— %
H	4,85	4,60	— "
S	10,70	—	10,78 "

Natriumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O, hellbraune, quadratische Schüppchen. Auch von diesem Salz ausgehend, ließen sich Isomere vom obigen Hydrazon nicht erlangen.

- 0,1320 g Salz verloren 0,0142 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0270 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
H <sub>2</sub> O	10,08		10,70 %
Na	6,44		6,62 "

Kaliumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SK. Die Darstellung dieses Salzes gelang mit 2—15 prozent. wäßriger Kalilauge nicht. Als eigelbe amorphe Fällung erhält man dasselbe, wenn man das obige Hydrazon mit der für 1 K berechneten Menge Kaliumäthylat in Lösung bringt und das Salz durch Äther abscheidet. In kaltem Wasser löst sich das Salz mit stark alkalischer Reaktion anfangs klar, doch trübt sich die Lösung bereits nach einigem Stehen unter Abscheidung des Ausgangsmaterials.

- 0,1240 g Salz gaben 0,0310 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
K	11,60		11,22 %

Bleisalz, (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Pb, hellgelber, amorpher Niederschlag.

- 0,1214 g gaben 0,0542 g PbSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
Pb	25,79		25,43 %

Silbersalz, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SAg, aus dem Na-Salze mit AgNO<sub>3</sub> als grünlichgelbe, amorphe Fällung erhalten.

- 0,1338 g gaben 0,0348 g Ag.

Berechnet:		Gefunden:	
Ag	26,58		26,01 %

Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, analog der m-Verbindung erhalten, am besten nach der Acetatmethode. Gelbe bzw. braunrote Schuppen, aus Alkohol, Schmp. 154°.

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 9

0,1448 g gaben 17,5 ccm N bei 8° und 762 mm.  
0,1146 g gaben 0,0856 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,37	14,77 %
S	10,71	10,27 „

Kalium- und Natriumsalz sind bei dieser Verbindung nur bei Ausschluß von Wasser in der oben beschriebenen Weise erhältlich. Da die Alkalisalze durch Wasser hydrolytisch gespalten werden, konnte ein Blei- oder Ag-Salz nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Natriumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa, ledergelb bis schmutzig fleischfarben, amorph.

0,0984 g gaben 0,0214 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,17	7,04 %

Kaliumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SK, kanariengelbe Kryställchen.

0,1178 g gaben 0,0296 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,60	11,28 %

Benzolsulfon-p-toluolazoacetonitril, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Diese Verbindung wird analog dem o- und m-Isomeren nach beiden Methoden erhalten und bildet nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne ziegelrote, derbe, prismatische Nadeln vom Schmp 172°. Über die Alkalisalze sind auch bei dieser Verbindung isomere Modifikationen nicht zu erhalten.

0,1426 g gaben 0,8128 g CO<sub>2</sub> und 0,0572 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,20	59,82 %
H	4,35	4,49 „

Natriumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O, wird mit 15 prozentiger wäßriger NaOH in glänzenden, goldgelben quadratischen Kryställchen erhalten. Die wäßrige Lösung zeigt neutrale Reaktion.

0,1214 g verloren 0,0126 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0230 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	10,08	10,38 %
Na	6,49	6,14 „



10 Träger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

Kaliumsalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$ , entsteht nur bei Ausschluß von Wasser, citronengelbe, amorphe Fällung. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

0,1324 g gaben 0,0336 g  $K_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,60	11,39 %.

Bleisalz,  $(C_{15}H_{12}O_3N_3S)_2Pb$ , ockergelber, amorpher Niederschlag.

0,1316 g gaben 0,0488 g  $PbSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	25,79	25,33 %.

Silbersalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SAg$ , hellgelbe, amorphe Fällung.

0,1104 g gaben 0,0292 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	26,58	26,45 %.

Benzolsulfon-o-methoxybenzolazonitril,  
 $C_{15}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CN$ . Ist unter Anwendung von diazotiertem o-Anisidin nach beiden Methoden zu erhalten. Kleine rostbraune Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 165°.

0,1264 g gaben 14 ccm N bei 15° und 764 mm.

0,1374 g gaben 0,1028 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33	13,20 %.
S	10,39	10,28 „.

Natriumsalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$ , mit 10 Prozent. wäßriger NaOH in feinen seidenglänzenden, hellbraunen Nadelchen entstehend. Reagiert in wäßriger Lösung neutral, ist wasserfrei.

0,0706 g gaben 0,0142 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,83	6,51 %.

Aus dem Natriumsalze konnten isomere Formen des Hydrazons nicht gewonnen werden.

Kaliumsalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$ , nur bei Ausschluß von Wasser zu erhalten. Orangegelbe amorphe Fällung, deren wäßrige Lösung stark alkalisch reagiert.

0,1172 g gaben 0,0282 g  $K_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,07	10,80 %.

Bleisalz,  $(C_{15}H_{13}O_3N_3S)_2Pb$ , grünlichgelbe, amorphe Fällung.

0,1362 g gaben 0,0488 g  $PbSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	24,80	24,37 %.

Silbersalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SAg$ , hellgelbe, amorphe Fällung.

0,1196 g gaben 0,0304 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	25,57	25,42 %.

Benzolsulfon-p-methoxybenzylazoacetonitril,  $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ , nach beiden Methoden gewonnen, hellgelbe voluminöse kleine Nadeln, aus Alkohol, Schmp.  $159^\circ$ .

0,0580 g gaben 0,1294 g  $CO_2$  und 0,0234 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,14	57,09 %
H	4,13	4,41 „

Bei dieser Verbindung glückte die Darstellung der Alkalisalze nur bei Ausschluß von Wasser, die wäßrigen Lösungen reagieren stark alkalisch.

Natriumsalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SNa$ , gelb, amorph.

0,1042 g gaben 0,0208 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,83	6,46 %.

Kaliumsalz,  $C_{15}H_{12}O_3N_3SK$ , gelb, amorph.

0,1036 g gaben 0,0254 g  $K_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,07	11,0 %.

Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetonitril,  $C_{16}H_{16}O_3N_3S$  =  $C_6H_5SO_2CH[N_2C_6H_3(CH_3)_2]CN$ , nach beiden Methoden, am besten nach der Acetatmethode, ausgehend von diazotiertem as,m-Xylidin, gewonnen. Braunrote, bei  $164$ — $165^\circ$  schmelzende Blättchen (aus Alkohol).

0,1564 g gaben 0,3532 g  $CO_2$  und 0,0698 g  $H_2O$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,34	61,59 %
H	4,79	4,99 „

Natriumsalz,  $C_{16}H_{14}O_3N_3SNa$ , mit 10 Prozent wäßriger Natronlauge in gelbbraunen, glänzenden, feinen Nadelchen erhalten, in Wasser leicht löslich; krystallwasserfrei.

12 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

0,1602 g gaben 0,0322 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,87	6,51 %.

Kaliumsalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{SK}$ , nur bei Ausschluß von Wasser entstehend, braungelbe, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Fällung.

0,1164 g gaben 0,029 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
K	11,14	11,18 %.

Bleisalz,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2\text{Pb}$ , dunkelgelb, amorph.

0,1348 g gaben 0,0486 g  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	24,92	24,63 %.

Silbersalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{SAg}$ , hellgelbes Pulver.

0,1042 g gaben 0,0268 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	25,70	25,72 %.

Benzolsulfon-p-äthoxybenzylazoacetonitril,  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CN}$ , mittels diazo-  
 tiertem Phenetidin nach beiden Methoden in schönen rubin-  
 roten Nadeln (aus Alkohol) erhalten, Schmp. 173 °.

0,1026 g gaben 0,2184 g  $\text{CO}_2$  und 0,0456 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1222 g gaben 0,0904 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 10,15 % S.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,86	58,05 %
H	4,56	4,97 „
S	9,72	10,15 „

Natriumsalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$ , nur bei Ausschluß von Wasser zu erhalten, amorphe braune Fällung, in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich.

0,1024 g gaben 0,0198 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,54	6,26 %.

Kaliumsalz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O}$ , mit 5 prozentiger Kalilauge gibt die obige Verbindung das Salz erst in öligem Zustande. Auf Wasserzusatz geht es in Lösung und krystallisiert dann in kaffeebraunen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 13

0,1194 g gaben 0,0106 g H<sub>2</sub>O und 0,0261 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	8,98	8,88 %
K	9,7	9,81 „

Bleisalz, (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>Pb, aus dem Kaliumsalz als braun-gelbe, amorphe Fällung erhalten.

0,1246 g gaben 0,0436 g PbSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	23,99	23,9 %

Silbersalz, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>SAg, grünlichgelbes Pulver.

0,1172 g gaben 0,0286 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	24,75	24,41 %

Im Anschluß an die Derivate des Benzolsulfonacetonitrils mögen hier diejenigen des p-Toluolsulfonacetonitrils noch angeführt sein. Im Gegensatz zu den Benzolverbindungen sind diese Toluolverbindungen durchweg von hellerer Färbung und bietet die Darstellung der Hydrazonsalze mehr Schwierigkeiten, ja in einzelnen Fällen ist nicht einmal bei Wasserausschluß ein Alkalisalz zu erhalten.

p-Toluolsulfonbenzoloazoacetonitril, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CN, aus p-Toluolsulfonacetonitril und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung gewonnen. Goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 144°.

0,0756 g gaben 9 ccm N bei 11° und 758 mm.

0,1044 g gaben 0,0814 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,05	14,27 %
S	10,70	10,71 „

Alkalisalze ließen sich nicht in fester Form bereiten, auch nicht bei Ausschluß von Wasser, vermutlich wegen ihrer Leichtlöslichkeit. Daß aber auch hier Salzbildung erfolgt, ergibt sich daraus, daß obige Verbindung in verdünnter Alkalilauge beim gelinden Erwärmen sich löst und eine solche Lösung auch bei starkem Verdünnen klar bleibt, beim Ansäuern aber die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht.

p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetonitril, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)CN, ist nach der Acetatmethode unter

14 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

Anwendung von o-Toluoldiazoniumchlorid und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Weingeist in kleinen prismatischen, voluminösen, grüngelben Nadeln vom Schmp. 152° erhalten worden.

0,1428 g gaben 0,3202 g CO<sub>2</sub> und 0,0616 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0848 g gaben 9,4 ccm N bei 11° und 756 mm.  
 0,1242 g gaben 0,0976 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,34	61,17 %
H	4,79	4,89 "
N	13,42	13,25 "
S	10,22	10,13 "

Alkalisalze konnten auch bei dieser Verbindung nicht in fester Form erhalten werden. Das Kaliumsalz entstand mit wäßriger KOH nur als öliges Produkt. Auch Ausschluß von Wasser führte nicht zum Ziele.

p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetonitril, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, wurde in alkalischer Lösung bereitet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbbraunen, bei 135° schmelzenden Prismen erhalten.

0,0648 g gaben 7,2 ccm N bei 12° und 758 mm.  
 0,0994 g gaben 0,0732 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,42	13,27 %
S	10,22	10,11 "

Natriumsalz, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2 H<sub>2</sub>O, mit wäßriger NaOH in Form gelber, knollenartiger Gebilde, die aus haarfeinen Nadeln bestehen, erhalten.

0,1924 g verloren 0,0188 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0378 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	9,70	9,77 %
Na	6,20	6,36 "

p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetonitril, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Nach der Acetatmethode trat in der Kälte nur eine gelbe Färbung der Reaktionsflüssigkeit ein, beim längeren Stehen erfolgte nur eine geringe Abscheidung des Reaktionsproduktes. Als dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt wurde, erfolgte die Abscheidung der neuen Verbindung in Form schöner gelber, prismatischer Nadeln vom Schmp. 154°. Zu

der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man die Komponenten in alkalischer Lösung aufeinander einwirken läßt, das hierbei entstehende dunkelrote Öl durch Zufügen von Wasser in Lösung bringt, dann mit Essigsäure ansäuert und aus Alkohol krystallisiert.

0,1142 g des auf dem ersten Wege erhaltenen Produktes gaben 0,0844 g BaSO<sub>4</sub>.

0,0644 g des auf dem zweiten Wege bereiteten Produktes gaben 7,2 ccm N bei 11° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,42	13,37 %
S	10,22	10,15 „

Natriumsalz, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O, das dunkelrote Öl, das bei der zweiten Darstellungsweise erhalten wird, ist das Na-Salz der obigen Verbindung. Beim Stehen geht es in dunkelrote Krystalle über. Um das Natriumsalz ganz rein zu erhalten, digeriert man das obige Hydrazon bei gelinder Wärme mit konzentrierter NaOH und gibt allmählich zu dem ölig abgeschiedenen Salze so viel Wasser, bis die ölige Abscheidung verschwindet, und auch beim Erkalten kein Öl mehr abgeschieden wird. Man gewinnt so nach einigem Stehen das Natriumsalz in Form von schönen kanariengelben, quadratischen Schüppchen.

0,2280 g verloren 0,0226 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0432 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	9,70	9,9 %
Na	6,20	6,18 „

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzylazoacetonitril,  
C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)CN, am besten durch Kupplung in alkalischer Lösung erhalten. Gelbe prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 176°.

0,0626 g gaben 6,8 ccm N bei 12° und 757 mm.

0,1326 g gaben 0,0932 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,76	12,90 %
S	9,72	9,65 „

Natriumsalz, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>SNa + 2H<sub>2</sub>O, dieses Salz scheidet sich erst ölig ab, das Öl verschwindet aber bei vorsichtigem Wasserzusatz, und eine solche Lösung scheidet dann

## 16 Träger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

beim Stehen das Salz in Form eines aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmagmas ab.

0,1386 g verloren 0,0136 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0264 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	9,86	9,81 %
Na	5,98	6,16 „

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzozolacetonitril, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, analog der Orthoverbindung mittels diazotiertem p-Anisidin bereitet. Eigelbe, bei 145° schmelzende Schüppchen (aus Alkohol).

0,0884 g gaben 9,4 ccm N bei 12° und 757 mm.

0,0964 g gaben 0,0666 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,76	12,69 %
S	9,72	9,49 „

Das Natriumsalz konnte mit wäßriger NaOH nur in öligem Zustande erhalten werden, während die Darstellung des Kaliumsalzes mit mäßig konzentrierter Kalilauge gelingt. Die anfangs auftretenden öligen Abscheidungen bringt man durch vorsichtigen Wasserzusatz in Lösung. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich dann das Salz in äußerst feinen gelben Nadeln ab.

Kaliumsalz, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>SK + H<sub>2</sub>O, Darstellung und Eigenschaften siehe oben.

0,0632 g verloren 0,0080 g H<sub>2</sub>O und gaben 0,0142 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	4,68	4,75 %
K	10,13	10,08 „

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzozolazoacetonitril, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CN, in alkalischer Lösung mit diazotiertem p-Phenetidin bereitet, eigelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 143°.

0,0832 g gaben 8,4 ccm N bei 12° und 757 mm.

0,1026 g gaben 0,0694 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,24	12,19 %
S	9,33	9,29 „

Aus wäßriger Lösung schied sich das Na-Salz immer nur ölig, nicht fest ab. Auch bei Ausschluß von Wasser gelang es nicht, das Salz in fester Form zu erhalten.

p-Toluolsulfon-as, m-xylo-lazoacetonitril,  $C_{17}H_{17}O_2N_2S$ , wurde durch Kupplung in alkalischer Lösung mit diazotiertem as, m-Xylidin gewonnen. Hellgelbe Krystallschuppen, aus Alkohol, Schmp.  $151^\circ$ .

0,0744 g gaben 8 ccm N bei  $12^\circ$  und 757 mm.

0,1124 g gaben 0,0794 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,84	12,83 %
S	9,78	9,70 „

Die Alkalisalze dieses Hydrazons ließen sich weder in wäßriger Lösung, noch bei Ausschluß von Wasser in fester Form gewinnen.

Versuche, welche eine Verseifung der im vorstehenden beschriebenen Hydrazone hinsichtlich der in diesem enthaltenen CN-Gruppe bezweckten, haben zu einem positiven Ergebnis nicht geführt. Entweder wurde diese CN-Gruppe nicht angegriffen oder das Ausgangsmaterial wurde mehr oder weniger zerstört. So wurde z. B., als das aus p-Toluolsulfonacetonitril und p-Toluoldiazoniumsalz sich ergebende Produkt längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, das nicht angegriffene Ausgangsmaterial zurück erhalten. Ein anderer Versuch, bei dem Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril 50 Stunden mit 20 Prozent alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ließ keine Verseifung der Cyangruppe erkennen. Als dasselbe Nitril 50 Stunden mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (3 : 2) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnte gleichfalls eine Verseifung nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls negativ verlief 50 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-o-methoxybenzoloazoacetonitrils mit 20 Prozentiger alkoholischer Kalilauge sowie 24 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-as, m-xylo-lazoacetonitrils mit Eisessig und konzentrierter HCl im Rohr bei Wasserbadtemperatur. Als der letztgenannte Rohrinhalt 6 Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt wurde, war eine tiefergehende Zersetzung erfolgt. 6 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitrils mit Eisessig und HCl im Rohr auf  $120^\circ$  führte nicht zum Ziele. 24 stündiges Erhitzen des Benzolsulfon-p-äthoxybenzoloazoacetonitrils mit konzentrierter HCl im Rohr bei Wasserbadtemperatur hatte das Nitril nicht angegriffen,



18 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

während 6stündiges Erhitzen im Rohr auf 160° eine teilweise Zersetzung des Nitrils unter Kohleabscheidung herbeiführt. Wie in der Einleitung erwähnt, bietet die Literatur verschiedene Beispiele für schwer verseifbare Nitrile. Nachdem durch die oben in Kürze angedeuteten Vorversuche sich die Schwierigkeit der Verseifung der CN-Gruppe in den beschriebenen Verbindungen ergeben hatte, wurde der Versuch gemacht, auf anderem Wege zu Arylsulfonarylazoessigsäuren zu gelangen, und zwar zunächst durch Verseifung der Ester solcher Säuren. Bei Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- bzw. p-Toluolsulfonessigsäureäthylester nach der oben beschriebenen Acetatmethode konnte jedoch, so vielseitig auch die Versuchsbedingungen gewählt wurden, eine Reaktion nicht erreicht werden. Eine solche gelang erst, wenn man die bei dem Kupplungsprozesse anwesende freie Mineralsäure durch vorsichtigen Natronlaugezusatz unschädlich macht. Alle bisher dargestellten Ester sind feste, gut krystallisierende, gelb, rotgelb oder grün-gelb gefärbte Produkte, die im Gegensatz zu den oben beschriebenen Nitrilen mit wäßrigen Ätzalkalien nicht mehr Salze zu bilden vermögen, deren Salze aber, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, bei Ausschluß von Wasser erhalten werden können.

Benzolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester, bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureäthylesters,  $C_{16}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)COOC_2H_5$ , bzw.  $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)COOC_2H_5$ . Diesen Ester erhält man, wenn man zu der mit Eis gekühlten alkoholischen Lösung des Benzolsulfonessigsäureäthylesters die berechnete Menge Benzoldiazoniumchloridlösung und dann Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugibt. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung als kanariengelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe, bei 140° schmelzende Prismen.

0,2138 g gaben 0,4542 g CO<sub>2</sub> und 0,1002 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1260 g gaben 9 ccm N bei 19° und 756 mm.  
 0,1432 g gaben 0,0998 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,83	57,95 %
H	4,82	5,24 "
N	8,43	8,31 "
S	9,64	9,57 "

Natriumsalz,  $C_{10}H_{15}O_4N_2SNa$ , ist nur bei Ausschluß von Wasser erhältlich, wenn man den Ester in der berechneten Menge Natriumäthylat löst und das Salz dann mit Äther ausfällt. Man erhält es so als hellgelbe, amorphe Fällung.

0,2428 g gaben 0,0482 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,49	6,48 %

Benzolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester,  $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)COOC_2H_5$ , analog mit p-Toluoldiazoniumchlorid bereitet. Dunkelgelbe, prismatische Nadeln, Schmp. 128°.

0,1358 g gaben 0,2918 g  $CO_2$  und 0,0618 g  $H_2O$ .

0,0882 g gaben 6 ccm N bei 11° und 756 mm.

0,1682 g gaben 0,1122 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,96	58,62 %
H	5,20	5,09 „
N	8,09	8,18 „
S	9,25	9,16 „

Benzolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester,  $C_{17}H_{18}O_4N_2S$ , kleine hellgelbe, prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 102°.

0,0936 g gaben 6,2 ccm N bei 11° und 756 mm.

0,1068 g gaben 0,0714 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	7,94 %
S	9,25	9,18 „

Benzolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester,  $C_{17}H_{18}O_4N_2S$ , rotgelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 120°.

0,1058 g gaben 7,2 ccm N bei 12° und 756 mm.

0,1268 g gaben 0,0848 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,09	8,10 %
S	9,25	9,18 „

Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester,  $C_{17}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$ , das mittels diazotiertem p-Anisidin gewonnene, leicht klebrig werdende Reaktionsprodukt lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rotbraune, prismatische Krystalle vom Schmp. 147°.

20 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

0,1150 g gaben 0,2368 g CO<sub>2</sub> und 0,0520 g H<sub>2</sub>O.

0,1204 g gaben 7,8 ccm N bei 12° und 761 mm.

0,1226 g gaben 0,0784 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,35	56,15 %
H	4,97	5,06 „
N	7,73	7,67 „
S	8,84	8,78 „

Benzolsulfon-o-methoxybenzoldazoessigsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, grüngelbliche, seidenglänzende Blättchen, aus Alkohol, Schmp. 143°.

0,0986 g gaben 0,5 ccm N bei 13° und 761 mm.

0,1162 g gaben 0,0746 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,73	7,88 %
S	8,84	8,82 „

Benzolsulfon-p-äthoxybenzoldazoessigsäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, auch diese mit diazotiertem p-Phenetidin gewonnene Verbindung zeigt in unreinem Zustande leicht Neigung zum Klebrigwerden, verliert aber diese Eigenschaft nach dem Krystallisieren aus Alkohol. Hieraus erhält man den Ester in Form kleiner, bei 134° schmelzender Prismen.

0,0874 g gaben 0,1838 g CO<sub>2</sub> und 0,0432 g H<sub>2</sub>O.

0,0764 g gaben 4,8 ccm N bei 13° und 753 mm.

0,1442 g gaben 0,0884 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,44	57,37 %
H	5,31	5,53 „
N	7,44	7,48 „
S	8,51	8,42 „

Benzolsulfon-as,m-xylolazoessigsäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, feine rötlichgelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. 146°.

0,1446 g gaben 0,3168 g CO<sub>2</sub> und 0,0728 g H<sub>2</sub>O.

0,1068 g gaben 7 ccm N bei 12° und 764 mm.

0,1158 g gaben 0,0744 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	59,77 %
H	5,56	5,63 „
N	7,78	7,89 „
S	8,89	8,82 „

Natriumsalz,  $C_{18}H_{10}O_4N_2SNa$ , bei Ausschluß von Wasser als rotgelbe, amorphe Fällung erhalten.

0,1918 g gaben 0,0356 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,98	6,01 %

In analoger Weise sind mit Hilfe des p-Toluolsulfonessigsäureesters die nachstehend verzeichneten Verbindungen gewonnen.

p-Toluolsulfonbenzolaesoessigsäureäthylester,  
 $C_{17}H_{18}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_5)COOC_2H_5$ , mittels Benzoldiazoniumchlorid erhalten. Orangegelbe Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 134°.

0,1446 g gaben 0,3052 g  $CO_2$  und 0,0674 g  $H_2O$ .

0,2068 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 755 mm.

0,1716 g gaben 12 ccm N bei 18° und 753 mm.

0,0924 g gaben 0,0612 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,96	58,92 — — — %
H	5,20	5,34 — — — „
N	8,09	— 8,17 8,12 — „
S	9,25	— — — 9,10 „

p-Toluolsulfon-p-toluolaesoessigsäureäthylester,  
 $C_{18}H_{20}O_4N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_7H_7)COOC_2H_5$ , mittels p-Toluoldiazoniumchlorid erhält man die Verbindung als ein nach einiger Zeit fest werdendes Öl. Dunkel orangefarbene Kristalle, aus Alkohol, Schmp. 129°.

0,1555 g gaben 0,3420 g  $CO_2$  und 0,0800 g  $H_2O$ .

0,1142 g gaben 7,4 ccm N bei 12° und 758 mm.

0,1448 g gaben 0,0928 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,00 %
H	5,55	5,75 „
N	7,78	7,74 „
S	8,89	9,00 „

p-Toluolsulfon-m-toluolaesoessigsäureäthylester,  
 $C_{18}H_{20}O_4N_2S$ . In rohem Zustande etwas klebrig. Hellbraune Prismen, aus Alkohol, Schmp. 155°.

0,0924 g gaben 6 ccm N bei 13° und 764 mm.

0,1432 g gaben 0,0934 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,78	7,79 %
S	8,89	8,96 „

22 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

p-Toluolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester,  
 $C_{18}H_{20}O_4N_2S$ , feine, gelbe Prismen, aus Alkohol, Schmp. 132°.

0,1538 g gaben 0,3394 g  $CO_2$  und 0,0808 g  $H_2O$ .

0,1244 g gaben 8 ccm N bei 15° und 758 mm.

0,1064 g gaben 0,0674 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,24 %
H	5,55	5,88 "
N	7,78	7,59 "
S	8,89	8,85 "

Natriumsalz,  $C_{18}H_{19}O_4N_2SNa$ , bei Ausschluß von Wasser  
als hellgelbe, amorphe Fällung entstehend.

0,2264 g gaben 0,0422 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,93	6,03 %

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäure-  
äthylester,  $C_{18}H_{20}O_6N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)COOC_2H_5$ ,  
mittels diazotiertem o-Anisidin gewonnen. Das Rohprodukt  
ist eigelb, löst sich in Alkohol mit dunkelroter Farbe und  
krystallisiert aus dieser Lösung in dunkelgrün schillernden,  
zugespitzten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 157°.

0,1842 g gaben 0,3368 g  $CO_2$  und 0,0902 g  $H_2O$ .

0,0968 g gaben 6 ccm N bei 12° und 762 mm.

0,1164 g gaben 0,0720 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,44	57,29 %
H	5,32	5,48 "
N	7,45	7,44 "
S	8,51	8,49 "

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäure-  
äthylester,  $C_{18}H_{20}O_6N_2S$ . Grünbraune, seidenglänzende Pris-  
men, aus Alkohol, Schmp. 144°.

0,1042 g gaben 6,5 ccm N bei 12° und 762 mm.

0,2494 g gaben 0,1546 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,49 %
S	8,51	8,51 "

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthyl-  
ester,  $C_{19}H_{22}O_6N_2S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)COOC_2H_5$ , die  
mittels diazotiertem p-Phenetidin bereitete Verbindung ist in

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 23

rohem Zustande ein gelber, klebrig werdender Niederschlag. Aus Alkohol erhält man sie in lackglänzenden, rotbraunen, bei 140° schmelzenden Schüppchen.

0,1908 g gaben 0,4080 g CO<sub>2</sub> und 0,1002 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0846 g gaben 5 ccm N bei 11° und 758 mm.  
 0,1424 g gaben 0,0856 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,46	58,34 %
H	5,64	5,87 „
N	7,18	7,09 „
S	8,20	8,25 „

p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoessigsäureäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)). Ziegelrote Prismen, aus Alkohol, Schmp. 159°.

0,1505 g gaben 0,3362 g CO<sub>2</sub> und 0,0775 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1044 g gaben 6,5 ccm N bei 16° und 756 mm.  
 0,1018 g gaben 0,0630 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,96	60,94 %
H	5,88	5,76 „
N	7,49	7,32 „
S	8,55	8,50 „

Natriumsalz, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SNa, bei Ausschluß von Wasser als fleischfarbene, amorphe Fällung entstehend.

0,1506 g gaben 0,0254 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,81	5,46 %

Die vorstehenden Angaben zeigen, daß die angeführten Ester nur bei Ausschluß von Wasser Salze zu bilden vermögen. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Hydrazonsalze handelt, ähnlich, wie wir es bei den weiter oben angeführten Nitrilen annahmen. Verseifungsversuche der vorgenannten Ester, bei denen diese 48 Stunden mit 10 Prozent alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt wurden, ließen eine Einwirkung der Lauge erkennen, doch gelang es bisher nicht, einheitliche Spaltungs- oder Verseifungsprodukte in nennenswerter Menge zu isolieren. Um die Frage zu entscheiden, ob, wenn man statt der Ester die Amide als Ausgangsmaterial bei der Verseifung wählt, günstigere Resultate erzielt werden; wurde die Einwirkung von Diazoniumsalzen

24 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

auf Benzol- und p-Toluolsulfonacetamid studiert. Hierbei ergab sich die auffallende Erscheinung, daß man sowohl nach der Acetatmethode als auch durch Abstumpfen der Mineralsäure mit Alkali physikalisch grundverschiedene Verbindungen von derselben unitären Formel erhält. Mit gewissem Vorbehalt nehmen wir an, daß die nach der Acetatmethode erhaltenen Produkte die Hydrazonstruktur besitzen. Hierfür spricht ihre Farbe und die Salzbildung bei Ausschluß von Wasser. Es mögen zunächst diese Verbindungen hier angeführt sein.

Benzolsulfonbenzoldiazoacetamid, bzw. Phenylhydrazon des Benzolsulfonglyoxylsäureamids,  $C_{14}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_5)CONH_2$ , bzw.  $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)CONH_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Benzolsulfonacetamid unter Anwendung von gelinder Wärme in einer hinreichenden Menge Alkohol, versetzt nach dem Erkalten mit einer gesättigten wäßrigen Natriumacetatlösung, eventuell hierbei sich abscheidendes Amid durch weiteren Alkoholzusatz wieder lösend und fügt nunmehr die gut gekühlte Benzoldiazoniumchloridlösung zu. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit gelb, dann rotgelb und schließlich scheidet sich beim Stehen ein klebriges Reaktionsprodukt ab, das man nach dem Sammeln, Auswaschen und Trocknen an der Luft aus Alkohol in glänzenden gelbbraunen, bei  $158^\circ$  schmelzenden Schüppchen gewinnt.

0,1282 g gaben 0,2602 g  $CO_2$  und 0,0488 g  $H_2O$ .  
 0,0946 g gaben 11 ccm N bei  $14^\circ$  und 765 mm.  
 0,1024 g gaben 0,1228 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,44	55,37 %
H	4,29	4,25 „
N	13,86	13,92 „
S	10,56	10,38 „

Natriumsalz,  $C_{14}H_{13}O_3N_3SNa$ , bei Ausschluß von Wasser gebildet, orangefarbene, amorphe Fällung.

0,1446 g gaben 0,0302 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,08	6,76 %

Benzolsulfon-m-toluoldiazoacetamid,  $C_{15}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_7H_7)CONH_2$ , mittels m-Toluoldiazoniumsalz erhält man unter gleichen Bedingungen wie oben erst eine Grün-

färbung der Flüssigkeit, dann eine braune Fällung. Aus Alkohol krystallisiert, bildet das Amid feine rotbraune, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 152°.

0,1492 g gaben 0,3088 g CO<sub>2</sub> und 0,0658 g H<sub>2</sub>O.

0,1058 g gaben 11 ccm N bei 19° und 756 mm.

0,1236 g gaben 0,0902 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,46 %
H	4,73	4,82 „
N	13,25	13,19 „
S	10,09	10,02 „

Natriumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>SNa, bei Ausschluß von Wasser als eigelbe, amorphe Fällung entstehend.

0,1232 g gaben 0,0242 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,78	6,36 %

Benzolsulfon-o-toluolazoacetamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Bei Darstellung dieser Verbindung entstand beim Zusammengeben der Komponenten nur eine Gelbfärbung in der Flüssigkeit. Als auch nach längerem Stehen und Zusatz von Kochsalz keine Fällung entstand, wurde die Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert, die gelbgefärbte Ätherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, der Äther verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so das Reaktionsprodukt in Form feiner hellgelber, bei 181° schmelzender Nadeln. Bei einem zweiten Versuche schienen günstigere Bedingungen getroffen zu sein, da sich das Reaktionsprodukt beim längeren Stehen in Form schöner ziegelroter Krystalle abgeschieden hatte, die nach dem Reinigen aus Alkohol die hellgelben, prismatischen Nadeln von obigem Schmelzpunkte lieferten. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch der bei den beiden Versuchen erhaltenen Produkte.

0,1333 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 755 mm.

0,1276 g gaben 0,0932 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,25	13,02 %
S	10,09	10,03 „

Benzolsulfon-p-toluolazoacetamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Beim Zusammengeben der Komponenten färbt sich die Flüssig-



26 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

keit gelb, beim Stehen erfolgt dann eine gelbe krystallinische Abscheidung, die aus Alkohol ziegelrote, prismatische, bei 195° schmelzende Nadeln lieferte.

0,1028 g gaben 11,5 ccm N bei 12° und 765 mm.  
0,1918 g gaben 0,1414 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,25	18,48 %
S	10,09	10,18 „

Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid,  
 $C_{15}H_{15}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CONH_2$ , man erhält mittels diazotiertem p-Anisidin erst eine rotgelbe Färbung, dann schließlich eine gelbe krystallinische Abscheidung. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol gewinnt man schöne glänzende, rotgelbe, quadratische Schüppchen vom Schmp. 151°.

0,1936 g gaben 0,8824 g CO<sub>2</sub> und 0,0770 g H<sub>2</sub>O.  
0,1152 g gaben 12,5 ccm N bei 20° und 755 mm.  
0,1924 g gaben 0,0922 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,05	53,89 %
H	4,50	4,48 „
N	12,61	12,56 „
S	9,60	9,56 „

Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid,  
 $C_{15}H_{15}O_4N_3S$ , scheidet sich beim längeren Stehen der Reaktionsflüssigkeit in gelben Nadeln ab. Goldgelbe, bei 162° schmelzende Nadeln nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,1136 g gaben 0,2248 g CO<sub>2</sub> und 0,0448 g H<sub>2</sub>O.  
0,0864 g gaben 9 ccm N bei 11° und 768 mm.  
0,1224 g gaben 0,0842 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,05	53,98 %
H	4,50	4,41 „
N	12,61	12,65 „
S	9,60	9,45 „

Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid,  
 $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_6H_5SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CONH_2$ , auf Zusatz von diazotiertem p-Phenetidin entsteht erst eine Gelbfärbung, dann eine rötliche Abscheidung. Aus Alkohol erhält man beim Reinigen hellgelbe, quadratische Schüppchen vom Schmp. 174°.

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 27

0,1142 g gaben 0,2308 g CO<sub>2</sub> und 0,0508 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0822 g gaben 8,3 ccm N bei 11° und 767 mm.  
 0,1262 g gaben 0,0844 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,33	55,13 %
H	4,90	4,97 "
N	12,10	12,24 "
S	9,22	9,18 "

Benzolsulfon-*as,m*-xylolazoacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S  
 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)CONH<sub>2</sub>. Diese Verbindung schied sich  
 als feinflockiger, gelber Niederschlag ab. Goldgelbe, bei 204°  
 schmelzende prismatische Nadeln, aus Alkohol.

0,1478 g gaben 0,3116 g CO<sub>2</sub> und 0,0674 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1020 g gaben 11 ccm N bei 17° und 765 mm.  
 0,1462 g gaben 0,1026 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,00	57,52 %
H	5,14	5,10 "
N	12,69	12,77 "
S	9,66	9,63 "

Analog den vorgenannten Verbindungen sind die ent-  
 sprechenden Derivate der *p*-Toluolreihe bereitet.

*p*-Toluolsulfonbenzolazoacetamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S =  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CONH<sub>2</sub>, beim längeren Stehen als ziegel-  
 roter Niederschlag erhalten. Rotbraune, glänzende Prismen,  
 aus Alkohol, Schmp. 134°.

0,1542 g gaben 0,3116 g CO<sub>2</sub> und 0,0672 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0806 g gaben 10 ccm N bei 12° und 763 mm.  
 0,0984 g gaben 0,0722 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,37 %
H	4,73	4,87 "
N	13,25	13,57 "
S	10,09	10,01 "

*p*-Toluolsulfon-*p*-toluolazoacetamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S  
 = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(N<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)CONH<sub>2</sub>. Beim längeren Stehen erhält  
 man die Verbindung als hellroten Niederschlag. Glänzende,  
 braunrote Schüppchen, aus Alkohol, Schmp. 170°.

0,1354 g gaben 0,2882 g CO<sub>2</sub> und 0,0618 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1204 g gaben 12,5 ccm N bei 10° und 768 mm.  
 0,1186 g gaben 0,0832 g BaSO<sub>4</sub>.

28 Träger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,08	58,07 %
H	5,14	5,10 "
N	12,69	12,65 "
S	9,66	9,63 "

p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetamid,  $C_{16}H_{17}O_3N_3S$ .  
Beim Zusammengeben der Komponenten entsteht erst eine grüne Färbung, nach längerem Stehen ein gelbbrauner Niederschlag. Kleine gelbbraune Schüppchen, aus Alkohol, Schmelzpunkt  $158^\circ$ .

0,0742 g gaben 7,8 ccm N bei  $12^\circ$  und 768 mm.  
0,1080 g gaben 0,0762 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69	12,56 %
S	9,66	9,69 "

p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetamid,  $C_{16}H_{17}O_3N_3S$ .  
Das Reaktionsprodukt scheidet sich in gelben Nadeln aus, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei  $169^\circ$  schmelzen.

0,2048 g gaben 21,5 ccm N bei  $18^\circ$  und 755 mm.  
0,1136 g gaben 0,0794 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69	12,52 %
S	9,66	9,60 "

p-Toluolsulfon-p-methoxybenzoldazoacetamid,  
 $C_{16}H_{17}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OCH_3)CONH_2$ . Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, dann rot, allmählich scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Rubinrote Nadeln, aus Alkohol. Schmp.  $151^\circ$ .

0,1522 g gaben 0,3094 g  $CO_2$  und 0,0684 g  $H_2O$ .  
0,1004 g gaben 10 ccm N bei  $16^\circ$  und 768 mm.  
0,1246 g gaben 0,0848 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,33	55,44 %
H	4,90	5,02 "
N	12,10	11,90 "
S	9,22	9,34 "

Natriumsalz,  $C_{16}H_{16}O_4N_3SNa$ , bei Wasserausschluß als gelbbrauner, amorpher Niederschlag entstehend.

0,1374 g gaben 0,0264 g  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,22	6,22 %

p-Toluolsulfon-o-methoxybenzylazoacetamid,  
 $C_{18}H_{17}O_4N_3S$ , erst erfolgt Gelbfärbung, dann tritt eine rote Ab-  
 scheidung ein. Blutrote Schüppchen, aus Alkohol, Schmp. 162°.

0,0968 g gaben 10 ccm N bei 16° und 765 mm.

0,1064 g gaben 0,0724 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,10	12,28 %
S	9,22	9,84 „

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzylazoacetamid,  
 $C_{17}H_{19}O_4N_3S = C_7H_7SO_2CH(N_2C_6H_4OC_2H_5)CONH_2$ , entsteht beim  
 längeren Stehen als gelber Niederschlag. Blutrote Schüppchen,  
 aus Alkohol, Schmp. 164°.

0,1232 g gaben 0,2546 g  $CO_2$  und 0,0594 g  $H_2O$ .

0,1064 g gaben 10,5 ccm N bei 15° und 768 mm.

0,1046 g gaben 0,0656 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,51	56,38 %
H	5,26	5,39 „
N	11,68	11,82 „
S	8,86	8,61 „

p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoacetamid,  $C_{17}H_{19}O_3N_3S$   
 $= C_7H_7SO_2CH(N_2C_8H_9)CONH_2$ . Man erhält diese Verbindung  
 als gelben, flockigen Niederschlag, und nach dem Krystalli-  
 sieren aus Alkohol in braungelben, bei 200° schmelzenden  
 Prismen.

0,1226 g gaben 0,2654 g  $CO_2$  und 0,0612 g  $H_2O$ .

0,1016 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 767 mm.

0,1196 g gaben 0,0816 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,13	59,15 %
H	5,51	5,58 „
N	12,17	12,23 „
S	9,27	9,37 „

Die Verseifungsversuche der vorstehend beschriebenen  
 Amide sind über ein orientierendes Stadium nicht hinaus-  
 gekommen. Beim Erhitzen mit wäßrigem Ätzalkali trat weder  
 Salzbildung noch Ammoniak auf. Bei Einwirkung von alko-  
 holischer Kalilauge scheint das Auftreten von Ammoniak nach  
 längerem Erhitzen für eine teilweise Verseifung zu sprechen,  
 doch konnten hierbei nur geringe Mengen der resultierenden  
 Produkte isoliert werden.

### 30 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

Nachstehend mögen noch einige Verbindungen angeführt sein, die aus Benzol- bzw. Toluolsulfonacetamid und Diazoniumsalzen in alkoholischer Lösung entstehen, wenn man die Mineralsäure mit Natronlauge bindet. Diese Produkte sind mit denjenigen, die nach dem Acetatverfahren entstehen, nicht identisch. Sie sind viel intensiver farbig, haben andere Schmelzpunkte, erwiesen sich aber nicht, wie anfangs vermutet wurde, als Formazylverbindungen, denn sie haben dieselbe prozentuale Zusammensetzung, wie die nach dem Acetatverfahren gewonnenen Verbindungen. Vielleicht handelt es sich in ihnen um Verbindungen  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CONH.N:NR}$ . Diese Annahme ist bisher noch durch keinerlei Beweis gestützt. Vielleicht läßt sich diese Frage durch eine reduzierende Spaltung beantworten, was bisher noch unterblieben ist. Die in der alkalischen Flüssigkeit entstandenen Produkte zeigen bedeutend höhere Schmelzpunkte als diejenigen, die nach der Acetatmethode entstanden sind, so daß der Verdacht, diese Methode liefere weniger reine Produkte als die Acetatmethode, hinfällig wird.

Verbindung,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Versetzt man die gut gekühlte alkoholische Lösung des Benzolsulfonacetamids mit o-Toluoldiazoniumchloridlösung, so beobachtet man nur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit. Setzt man nunmehr genau diejenige Menge Natronlauge zu, um die vom Diazoniumsalz herrührende Mineralsäure zu binden, so tritt schon beim ersten Tropfen Lauge eine rote Fällung ein, die sich auf weiteren Zusatz von Lauge vermehrt. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in ponceauroten, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $190^\circ$ .

0,1018 g gaben 0,2114 g  $\text{CO}_2$  und 0,0484 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,0970 g gaben 11,5 ccm N bei  $20^\circ$  und 756 mm.  
 0,0970 g gaben 0,0684 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,65 %
H	4,79	5,82 "
N	13,25	13,74 "
S	10,09	9,69 "

Verbindung,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ , aus p-Toluolsulfonacetamid und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Alkali entstehend. Braunrote, prismatische Blättchen vom Schmp.  $160^\circ$ .

Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw. 31

0,0524 g gaben 5,8 ccm N bei 9° und 753 mm.  
0,1290 g gaben 0,0892 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,25	18,28 %
S	10,09	9,51 „

Verbindung, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus p-Toluolsulfonacetamid und o-Toluoldiazoniumchlorid. Ziegelrote Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 178°.

0,0700 g gaben 0,1476 g CO<sub>2</sub> und 0,0828 g H<sub>2</sub>O.  
0,1096 g gaben 0,0762 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,01	57,58 %
H	5,14	5,24 „
S	9,67	9,55 „

Verbindung, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, aus p-Toluolsulfonacetamid und diazotiertem o-Anisidin, dunkelrote, irisierende Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 200°.

0,0788 g gaben 7,8 ccm N bei 9° und 753 mm.  
0,0890 g gaben 0,0582 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,10	12,67 %
S	9,22	8,98 „

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonessigsäure. In alkoholischer Lösung tritt beim Zusammengeben der Komponenten nur dann eine Fällung ein, wenn man die Mineralsäure durch Zusatz von NaOH bindet. Es wäre hierbei zunächst die Bildung eines Hydrazons RSO<sub>2</sub>C(N.NHR)COOH zu erwarten. Analoge Verbindungen sind aber bisher weder bei der Acetessigsäure, noch bei der Benzoylessigsäure erhalten worden. In essigsaurer Lösung erhält man aus 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. Diazoniumsalz Gemische von Hydrazonen und Formazylverbindungen. So entsteht bei der Acetessigsäure ein Gemisch von CH<sub>3</sub>COCH(N.NHR) und CH<sub>3</sub>COC(N.NHR)N<sub>2</sub>R. Analog verhält sich die Benzoylessigsäure. Wählt man bei der Acetessigsäure nach Zusatz von 2 oder 3 Mol. Diazoniumsalz zur Bindung der freien Mineralsäure Alkalicarbonat oder Natronlauge, so entsteht nur die Formazylverbindung CH<sub>3</sub>COC(N.NHR)N<sub>2</sub>R. Ebenso ist es bei der Benzoylessigsäure. Nach v. Pechmann

32 Tröger u. Berndt: Einw. v. Diazoniumsalzen usw.

werden bei Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Hydrazone der allgemeinen Formel  $R.NH.N \begin{matrix} \swarrow x \\ \searrow y \end{matrix}$  die Reste x und y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten, gleichzeitig dabei durch den Rest  $N_2R$  ersetzt, wenn x oder y =  $COOH$ ,  $COOC_2H_5$ , oder ein Säureradikal  $COR$  darstellt. Nach Bamberger können solche Hydrazone einen der Acetessigester-spaltung analogen Prozeß erfahren. Genannter Autor will hingegen für die durch  $N_2R$  ersetzbaren Radikale  $COOC_2H_5$  und  $COC_6H_5$  eine Ausnahme gemacht wissen. So ist z. B. bei Einwirkung von 2 oder 3 Mol. Diazoniumsalz auf Acetessigester in Gegenwart von Alkali nur  $CH_3CO$ , nicht aber  $COOC_2H_5$  durch  $N_2R$  vertretbar. Im Benzoylessigester hingegen wird unter den gleichen Bedingungen  $COOC_2H_5$ , nicht aber  $COC_6H_5$  durch  $N_2R$  ausgetauscht. Es bestanden somit verschiedene Möglichkeiten für die Umsetzung der Arylsulfonessigsäure mit Diazosalz. Die Versuche zeigten zunächst, daß  $RSO_2$  nicht durch  $N_2R$  sich ersetzen ließ, daß sich somit  $RSO_2$  analog dem  $COC_6H_5$  verhält. Ferner wurde festgestellt, daß Verbindungen  $RSO_2C(N.NHR)COOH$  bzw.  $RSO_2CH(N.NHR)$  bei Umsetzung von Arylsulfonessigsäuren mit Diazoniumsalz in Gegenwart von Alkali nicht oder nur schwierig zu entstehen scheinen. Bisher konnte nur ermittelt werden, daß entweder Formazyilverbindungen oder Gemische solcher mit Hydrazonen gebildet werden.

Formazyilverbindung,  $C_{21}H_{20}O_2N_4S = C_6H_5SO_2C(N.NHC_7H_7)N_2C_7H_7$ . Diese Verbindung erhält man, wenn man 2 oder mehr Mol. o-Toluoldiazoniumsalz zu der alkoholischen Lösung der Benzolsulfonessigsäure gibt und dann die Mineralsäure durch allmählichen Alkalizusatz bindet. Das unter Gasentwicklung gebildete Reaktionsprodukt bildet einen dunkelroten, amorphen Niederschlag, der aus Alkohol in dunkelroten Blättchen vom Schmp.  $161^\circ$  erhalten wird.

0,1714 g gaben 0,4048 g  $CO_2$  und 0,0770 g  $H_2O$ .  
 0,1574 g gaben 19 ccm N bei  $10^\circ$  und 755 mm.  
 0,0924 g gaben 0,0528 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,23	64,43 %
H	5,10	5,27 „
N	14,28	14,46 „
S	8,16	7,85 „

Dieselbe bei 161° schmelzende Verbindung entstand bei einer zweiten Versuchsreihe. Doch spielt sich der Prozeß unter scheinbar gleichen Bedingungen nicht immer in derselben Weise ab, denn bei einem dritten Versuche entstanden braune glänzende, bei 188° schmelzende Blättchen, in denen es sich möglicherweise um ein Hydrazon von der Zusammensetzung  $C_6H_5SO_2CH(N.NHC_7H_7)$  handeln könnte.

Gefunden C = 61,18% (ber. 61,31%), H = 6,48% (ber. 5,1%).

Formazylverbindung,  $C_{21}H_{20}O_4N_4S = C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_4OCH_3)_2N_2C_6H_4OCH_3$ , erhält man als blutroten Niederschlag, wenn man nach Zusatz von diazotiertem o-Anisidin zur alkoholischen Lösung der Benzolsulfonessigsäure die Mineralsäure mit NaOH bindet. Auch hierbei beobachtet man eine Gasentwicklung. Feine, grünrot irisierende, bei 197° schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

0,1184 g gaben 0,2584 g  $CO_2$  und 0,0504 g  $H_2O$ .

0,0960 g gaben 11 ccm N bei 16° und 749 mm.

0,1284 g gaben 0,0896 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,48	59,53 %
H	4,72	4,76 „
N	18,20	18,46 „
S	7,54	7,45 „

Weitere Versuche zwecks Darstellung analoger Formazylverbindungen boten allerlei Schwierigkeiten. Teils konnte für die entstandenen Reaktionsprodukte kein geeignetes Krystallisationsmittel gefunden werden, oder es entstanden beim Krystallisieren Gemische, die sich nicht trennen ließen. Der erste Fall trat ein bei Einwirkung von diazotiertem Anilin, p, (m)-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin auf Benzolsulfonessigsäure und bei den Produkten, die aus p-Toluolsulfonessigsäure und diazotiertem m- bzw. p-Toluidin, o- bzw. p-Anisidin erhalten wurden. Die hierbei entstehenden Produkte waren gelb, blutrot, ponceaurot bzw. hellbraun gefärbt, zuweilen etwas klebrig, aber nicht in Form einheitlicher krystallinischer Verbindungen zu erhalten. Das aus diazotiertem as, m-Xylidin und Benzolsulfonessigsäure erhaltene rote Reaktionsprodukt gab beim Krystallisieren aus Alkohol-Chloroform ein Gemisch von rotbraunen Blättchen und hellgelben Würfeln, das durch fraktionierte



Krystallisation nicht zu trennen war. Das aus Benzoldiazoniumchlorid und p-Toluolsulfonessigsäure gewonnene ledergelbe, allmählich dunkelrot werdende Produkt gab beim Krystallisieren aus Alkohol-Chloroform neben wetzsteinförmigen Krystallen einen amorphen Körper als Nebenprodukt. Das rotgelbe Reaktionsprodukt aus p-Toluolsulfonessigsäure und o-Toluoldiazoniumchlorid lieferte aus Alkohol-Chloroform hellgelbe Prismen neben dunkelrotgelben, prismatischen Krystallen. Das bordeauxrote Produkt aus p-Toluolsulfonessigsäure und diazotiertem p-Phenetidin gab aus Alkohol-Chloroform nur wenige kleine, verästelte braune Nadeln neben ganz hellgelben größeren, balkenähnlichen Krystallgebilden. Das aus diazotiertem *as*, m-Xylidin und p-Toluolsulfonessigsäure gebildete rotbraune Produkt gab beim Krystallisieren aus Alkohol neben rotbraunen Prismen rotbraune, bei 202° schmelzende Nadeln.

Zum Schluß mögen einige Versuche hier noch Erwähnung finden, bei denen die Einwirkung des Diazoniumsalzes auf die Arylsulfonessigsäure in Gegenwart von Natriumacetat erfolgte. Es handelt sich hierbei um S-freie Verbindungen, so daß man zu derselben Verbindung gelangt, wenn man von Benzol- oder p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht.

Als Benzolsulfonessigsäure in Alkohol mit 2 oder mehr Molekülen Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von essigsaurem Natrium versetzt wurde, trat anfangs nur eine gelbgrüne Färbung ein, die allmählich nachdunkelte und erst nach langem Stehen (48 Stunden) schied sich unter Gasentwicklung ein brauner Niederschlag ab. Beim Krystallisieren aus Alkohol resultierten feine braune Nadeln vom Schmp. 135°. Zu dem gleichen Körper gelangt man, wenn man von p-Toluolsulfonessigsäure ausgeht.

- I. 0,1618 g gaben 0,4196 g CO<sub>2</sub> u. 0,0712 g H<sub>2</sub>O, entspr. 70,73% C und 4,92% H.
- II. 0,0930 g gaben 0,2418 g CO<sub>2</sub> u. 0,0434 g H<sub>2</sub>O, entspr. 70,93% C und 5,22% H.
- III. 0,0982 g gaben 16 ccm N bei 8° u. 760 mm, entspr. 19,7% N.
- IV. 0,0959 g gaben 16 ccm N bei 14° u. 757 mm, entspr. 19,76% N.

Um was für eine Verbindung es sich in diesem bei 135° schmelzenden Produkte handelt, hat bisher noch nicht ermittelt werden können, da eine Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>CH(N.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

den Schmp. 119—120° besitzt und 69,64% C, 5,36% H sowie 25,0% N verlangt. Eine Verbindung  $C_6H_5N_2C(N.NHC_6H_5)N_2C_6H_5$  zeigt den Schmp. 162° und verlangt 69,51% C, 4,99% H und 25,61% N. Wenn man sich in der Formazylverbindung den  $RSO_2$ -Rest als Sulfinssäure abgespalten und somit durch OH ersetzt denkt, was wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so würde man zu einer Verbindung  $OH.C(N.NHC_6H_5)N_2C_6H_5$  kommen, die 65,02% C, 5,0% H und 23,93% N verlangt. Es kann sich deshalb nach den obigen Analysen auch nicht um eine solche Verbindung handeln. Die Frage nach der Zusammensetzung und Konstitution dieses S-freien Reaktionsproduktes muß daher vorläufig unbeantwortet bleiben. Ein analoges, ebenfalls S-freies Produkt, das aus Alkohol in feinen braunen, bei 146° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde, konnte aus Benzolsulfonessigsäure und o-Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung erhalten werden.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der  
Universität Budapest.

Die Synthese des Pikamars;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 28. Januar 1921.)

Im Jahre 1833 entdeckte Reichenbach<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Buchenholzteers eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{16}O_3$ , die er Pikamar nannte. A. W. Hofmann<sup>2)</sup> isolierte aus den hochsiedenden Anteilen des Buchenholzteers eine Substanz, für die er die Konstitutionsformel eines Dimethylpropylpyrogallols aufstellte. Später zeigte Niederist<sup>3)</sup> an dem Originalpräparate Reichenbachs seine Identität mit der von Hofmann isolierten Verbindung. Die Lage der Propylseitenkette wurde durch Will<sup>4)</sup> bestimmt, indem er die Substanz alkylierte und durch Oxydation daraus Trimethylgallussäure erhielt. Unbestimmt blieb bei der Konstitutionsformel von Hofmann die Gegenwart der Propylgruppe, da diese nur auf Grund des analytischen Befundes abgeleitet wurde, aber ebenso einer Isopropylgruppe entsprechen kann.

Vor kurzem beschäftigte ich mich mit der Synthese des Elemicins<sup>5)</sup> und die Fortsetzung dieser Untersuchung führte mich jetzt zur Synthese des Pikamars. Als Ausgangskörper wählte ich das in der letzterwähnten Arbeit bereits aus Dimethylpyrogallol und Allylbromid dargestellten 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther (I):

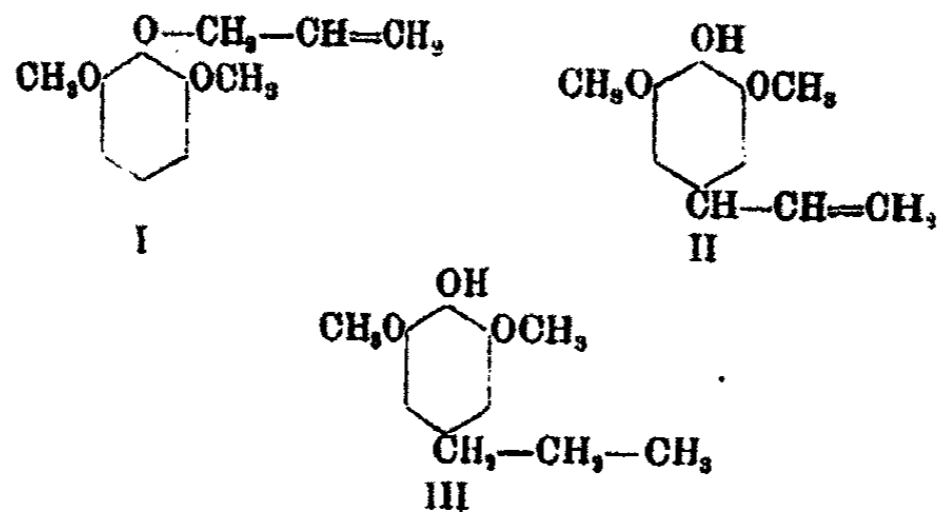
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 8, 224 (1833).

<sup>2)</sup> Ber. 8, 66 (1875); 11, 329 (1878); 12, 1871 (1879).

<sup>3)</sup> Monatsh. 4, 487 (1883).

<sup>4)</sup> Ber. 21, 2020 (1888).

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 414, 250 (1917).



Diese Verbindung lagert sich<sup>1)</sup> beim Erhitzen in 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (II) um, für das eine verbesserte Darstellungsweise ausgearbeitet wurde. Die Lage der Allylseitenkette war mit Bestimmtheit dadurch festgestellt, daß die Verbindung nach der Methylierung bei der Oxydation nur Trimethylgallussäure lieferte. Durch Acetylierung wurde letztere Verbindung in das Acetylderivat übergeführt und hierauf der katalytischen Reduktion nach der Methode von Paal unterworfen. Nach dem Verseifen des Acetylproduktes entstand so das 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (III), welches sich in allen Eigenschaften mit Hofmanns Pikamar identisch erwies. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Pikamars endgültig als 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol festgestellt.

#### Experimenteller Teil.

##### 4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol.

Der zur Darstellung nötige 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurde nach der früher angegebenen Weise<sup>2)</sup> dargestellt. Die Gewinnung des daraus entstehenden 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols wurde wesentlich verbessert durch die Anwendung der von Claisen<sup>3)</sup> vorgeschlagenen tertiären Basen bei der Umlagerung.

100 g 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurden mit 66 g Dimethylanilin versetzt, das Gemisch langsam erwärmt und

<sup>1)</sup> Claisen, Ann. Chem. 401, 21 (1913).

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 418, 69 (1919).

38 Mauthner: Die Synthese des Pikamars.

dann  $\frac{3}{4}$  Stunden lang in ruhigem Sieden erhalten, wobei die Temperatur bis  $216^{\circ}$  stieg. Nachdem wurde das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt, öfter gut mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Dimethylanilins durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit 10 Prozent. Natronlauge versetzt, wobei das schwer lösliche Natronsalz des 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols ausfällt. Letzteres wurde auf Tonteller gepreßt und mit Äther gründlich ausgewaschen. Das Natronsalz wurde in heißem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Produkt im Vakuum destilliert.

30 g 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 20 g Acetylchlorid versetzt und eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei das Produkt bald erstarrte und hierauf abgesaugt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und bis zur beginnenden Krystallisation mit Wasser versetzt.

0,1628 g gaben 0,3926 g  $\text{CO}_2$  und 0,1005 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ :		Gefunden:
C	66,10	65,92 %
H	6,80	6,87 „

Das Acetylprodukt schmilzt bei  $43\text{--}44^{\circ}$  und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (Pikamar).

Zuerst wurde versucht, das 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol durch katalytische Reduktion nach Skita<sup>1)</sup> zu hydrieren, jedoch ohne Erfolg, da die Substanz stets das Palladiumsol ausflockte. Etwas besser ging die Reduktion nach dem Verfahren von Paal, konnte jedoch auch nicht vollständig durchgeführt werden. Schließlich wurde das Acetylderivat wie folgt reduziert: 0,1 g kolloidales Palladium, nach Paal in 25 ccm Wasser gelöst, wurden nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff in die Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff gesättigt.

<sup>1)</sup> Ber. 42, 1627 (1909).

Hierauf wurde eine alkoholische Lösung (70 ccm) von 5 g Acetylprodukt in die Ente eingelassen, unter  $\frac{3}{4}$  Atmosphären Überdruck bis zur Aufnahme der theoretisch nötigen Wasserstoffmenge geschüttelt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Schon während der Reduktion schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest konnte durch Einengen der alkoholischen Lösung gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Das 4-Acetoxy-3,5 dimethoxypropylbenzol schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von Hofmann<sup>1)</sup> bei 87°.

0,1325 g gaben 0,8650 g CO<sub>2</sub> und 0,1070 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	65,50	65,27 %
H	7,50	7,79 „

Zur Darstellung des Bromderivats wurde 1 g der Verbindung in 20 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1,4 g Brom, in Tetrachlormethan (20 ccm) gelöst, versetzt. Nach einwöchigem Stehen (bei Winterszeit) wurde das Lösungsmittel abdestilliert; der Rückstand erstarrte bald. Das Produkt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Schmp. 101—102°, entsprechend der Angabe Hofmanns.

0,1575 g gaben 0,2261 g CO<sub>2</sub> und 0,0563 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	39,39	39,14 %
H	4,04	3,97 „

25 g des Acetylderivats wurden zur Verseifung in 200 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung langsam 10 prozent. Natronlauge hinzutropfen gelassen, wobei sich das schwer lösliche Natronsalz ausschied. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde lang erwärmt und dann so viel Wasser hinzugefügt, daß bei Siedehitze das Natronsalz vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft

<sup>1)</sup> A. u. O.

40 Mauthner: Die Synthese des Pikamars.

und das zurückbleibende Öl destilliert. Das 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (Pikamar) siedete bei 285°, wie auch von Hofmann angegeben wurde.

0,1439 g gaben 0,3560 g CO<sub>2</sub> und 0,1050 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>:

C 67,8  
H 8,1

Gefunden:

67,47 %  
8,10 „

Durch die vollständige Übereinstimmung der Eigenschaften des synthetischen und aus dem Buchenholzteer isolierten Produktes folgt auch ihre Identität.

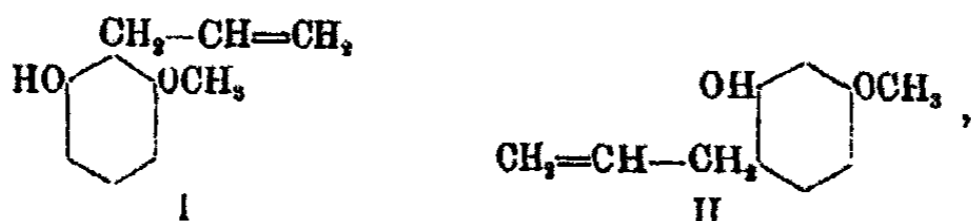
Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 28. Januar 1921.)

Vor kurzem zeigte Claisen<sup>1)</sup> die Darstellung der Allylderivate der Phenole und die beim Erhitzen dieser Verbindungen eintretende intramolekulare Umlagerung, wobei das Allylradikal von der Hydroxylgruppe in den Benzolkern tritt. Da mir durch Anwendung dieser Reaktion die Synthese mehrerer Pflanzenstoffe gelang<sup>2)</sup>, schien es auch von Interesse, den Verlauf der Reaktion beim Monomethylresorcinn und Monomethylhydrochinon zu untersuchen. Aus Allylbromid und Monomethylresorcinn entstand das Allyläthermonomethylresorcinn, bei dessen Erhitzen durch Umlagerung ein Oxymethoxyallylbenzol gebildet wird. Die Allylseitenkette kann bei der Umlagerung zwei Stellungen einnehmen:



nämlich entsprechend Formel I und II, da nach früheren Erfahrungen bei unbesetzter Orthostellung die Umlagerung vornehmlich in diese Stellung erfolgt. Durch Alkylierung des Monomethylallylresorcins entstand das Dimethylallylresorcinn, bei dessen Oxydation die von Tiemann und Parrisius<sup>3)</sup> zuerst dargestellte Dimethyl- $\beta$ -resorcylsäure gebildet wird. Hiernach entspricht das bei der Umlagerung des Allyläthermonomethylresorcins entstehende 2-Oxy-4-methoxyallylbenzol der Formel II.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 401, 21 (1913); 418, 69 (1919).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 414, 250 (1917) und die vorangehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Ber. 13, 2378 (1880).



Aus Monomethylhydrochinon und Allylbromid entstehendes Allyläthermonomethylhydrochinon lagert sich beim Erhitzen in Oxymonomethylallylbenzol um, dessen Konstitution, da keine andere Umlagerungsmöglichkeit vorhanden ist, die eines 6-Oxy-8-methoxyallylbenzols ist.

### Experimenteller Teil.

#### Allyläthermonomethylresorcin.

Zur Darstellung wurden 60 g Monomethylresorcin in 200 ccm Aceton gelöst, mit 50 g Allylbromid versetzt und 55 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 8 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Dann wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und öfters ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde viermal mit verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Siedep. 125–126° bei 15 mm. Ausbeute 80%.

0,1539 g gaben 0,4139 g CO<sub>2</sub> und 0,1041 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	73,17	73,35 %
H	7,31	7,51 „

Der Allyläther bildet ein farbloses Öl von schwachem Geruch.

#### 2-Oxy-4-methoxyallylbenzol.

Zur Umlagerung des vorher beschriebenen Allyläthers wurden 52 g der Verbindung mit 35 g Dimethylanilin langsam erwärmt und  $\frac{3}{4}$  Stunde lang in ruhigem Sieden erhalten. Dann wurde das Öl mit Äther verdünnt und viermal mit 10 Prozent Schwefelsäure zur Entfernung des Dimethylanilins durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die alkalische Lösung angesäuert und das Phenol mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, wobei der größte Teil bei 143 bis 144° unter 15 mm Druck übergeht.

0,1531 g gaben 0,4210 g CO<sub>2</sub> und 0,1008 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	73,17	73,22 %
H	7,31	7,31 „

2,4-Dimethoxyallylbenzol.

21 g des Monomethyläthers wurden in 74 ccm 10 Prozent. Natronlauge gelöst, mit 20 ccm Dimethylsulfat versetzt und langsam am Rückflußkühler erwärmt. Es wurden noch zweimal je 74 ccm Natronlauge und 20 ccm Dimethylsulfat zu der Lösung hinzugefügt. Dann wurden noch 100 ccm Natronlauge zugegeben und eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf ausgeäthert, die ätherische Lösung öfter mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Farbloses Öl, das bei 125—126° unter 14 mm Druck siedet.

0,1549 g gaben 0,4226 g CO<sub>2</sub> und 0,1119 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	74,15	74,35 %
H	7,86	8,02 „

Zur Konstitutionsbestimmung wurden 5 g des Produktes in 200 ccm vorher über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und mit aufgesetztem Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade im Laufe einer Stunde 20 g gepulvertes Kaliumpermanganat nach und nach hinzugefügt. Das Aceton wurde dann größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Natriumbisulfatlösung versetzt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung wurde mit Äther erschöpft, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure schmolz bei 108° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Tiemann und Parrisius<sup>1)</sup> dargestellten Dimethyl-β-resorcylsäure. Hieraus folgt, daß sämtliche Derivate die Substituenten in der gleichen Weise wie die β-Resorcylsäure enthalten.

Allyläthermonomethylhydrochinon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 120 g Monomethylhydrochinon in 400 ccm Aceton gelöst, mit 100 g Allyl-

<sup>1)</sup> A. s. O.

#### 44 Mauthner: Über Allylderivate des Resorcins usw.

bromid versetzt und dann 115 g gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach achtstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde die Lösung mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge öfter durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde im Vakuum destilliert und siedete bei 119—120° unter 13 mm Druck. Ausbeute 60%.

0,1627 g gaben 0,4350 g CO<sub>2</sub> und 0,1070 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	73,17	72,89 %
H	7,81	7,30 „

#### 6-Oxy-3-methoxyallylbenzol.

Die Umlagerung wurde wie bei dem isomeren Resorcinderivat durchgeführt. Es resultierte ein farbloses Öl, daß bei 144—145° unter 13 mm Druck siedet.

0,1557 g gaben 0,4195 g CO<sub>2</sub> und 0,1029 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	73,17	73,41 %
H	7,81	7,34 „

#### 3,6-Dimethoxyallylbenzol.

Zur Alkylierung des Phenols wurden 30 g der obigen Verbindung in 110 ccm 10 prozent. Natronlauge gelöst, mit 30 ccm Dimethylsulfat versetzt und am Rückflußkühler erwärmt. Dieselbe Operation wurde noch zweimal mit je 110 ccm Natronlauge und 30 ccm Dimethylsulfat wiederholt. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und diese Lösung öfters mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert, wobei ein farbloses Öl bei 126° unter 14 mm Druck überging.

0,1558 g gaben 0,4232 g CO<sub>2</sub> und 0,1112 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	74,15	74,06 %
H	7,86	7,91 „

## Über N-Vinylbenzimidazol;

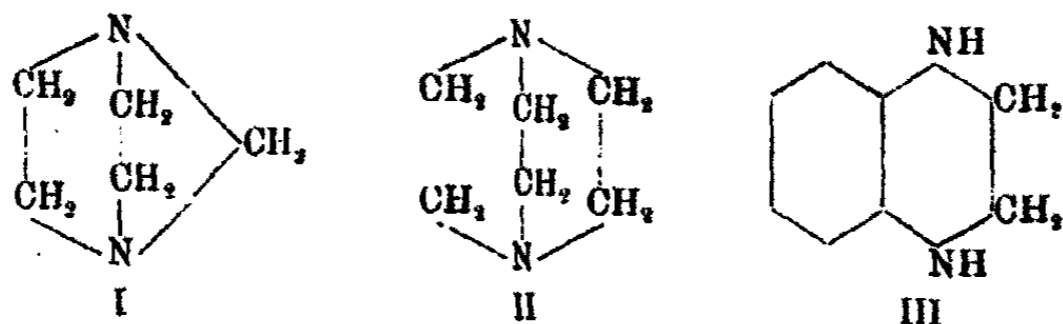
von

Jakob Meisenheimer und Bruno Wieger.<sup>1)</sup>

[Aus den chemischen Instituten der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin und der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind ein Teil einer Untersuchungsreihe, welche die Darstellung asymmetrischer spiegelbildisomerer Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs zum Ziele hat.<sup>2)</sup> Die Absicht war, zwei in 1,3- oder 1,4-Stellung stehende Stickstoffatome eines Fünf- oder Sechsrings durch eine Brücke von Kohlenstoffatomen nochmals untereinander zu verknüpfen und Stoffe vom Typus I oder II



zu gewinnen.

Es wurde zunächst versucht, Tetrahydro-chinoxalin (III) als Ausgangsmaterial zu verwenden und an einem seiner Stickstoffatome eine Seitenkette von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen anzufügen. Es entstanden indessen bei der Einwirkung von Äthylen-bromid, Äthylen-chlorobromid, Glykol-chlorhydrin, Propylen-chlorobromid oder  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-acetal stets unerquickliche harzige Produkte, aus denen einheitliche Stoffe nicht zu isolieren waren. Der Versuch, einen glatteren Reaktionsverlauf dadurch zu erzielen, daß

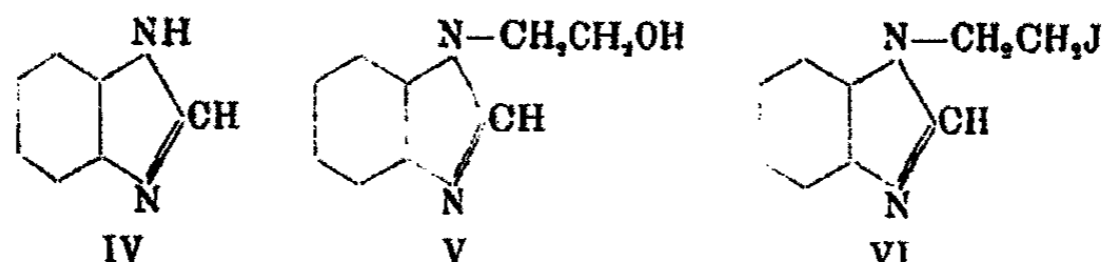
<sup>1)</sup> Vgl. dessen Inauguraldissertation, Universität Berlin 1917.

<sup>2)</sup> J. Meisenheimer, Ann. Chem. 420, 190 (1920).

46 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

man zunächst eine der beiden Iminogruppen durch Acetylierung oder Benzoylierung ausschaltete, hatte auch keinen Erfolg, weil es nicht gelingt, Monoacetyl- oder Monobenzoyl-tetrahydro-chinoxalin darzustellen; man bekommt stets die Disubstitutionsprodukte. Zur Gewinnung von unsymmetrischen Tetrahydro-chinoxalinabkömmlingen wird man wohl vom o-Nitranilin ausgehen müssen.

Mehr Aussicht auf Erfolg versprach das Benzimidazol (IV), da in ihm die beiden Stickstoffatome nicht gleichartig



gebunden sind und demnach eine verschieden große Reaktionsfähigkeit erwarten lassen. In der Tat gelingt es ziemlich leicht, das Benzimidazol durch Behandlung mit Glykolchlorhydrin oder besser durch Addition von Äthylenoxyd in Benzimidazolyl-N-äthanol (V) umzuwandeln. Die Alkylierung mit Glykolchlorhydrin geht am besten, wenn man das Benzimidazol mit überschüssigem Chlorhydrin einige Tage bei Zimmertemperatur mit wäßrigem Alkali schüttelt; ziemlich glatt verläuft die Alkylierung auch beim Erhitzen von Benzimidazol und Glykolchlorhydrin in Toluollösung, wesentlich schlechter beim 24 stündigen Erhitzen beider Stoffe für sich auf 100° oder kurzem Kochen (130—140°).<sup>1)</sup> Bei weitem die besten Ausbeuten an Benzimidazolyl-N-äthanol erhält man, wenn man Äthylenoxyd in Gegenwart von wenig Wasser an das Imidazol anlagert. Bei 100° vollendet sich die Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung fast momentan, man erhält eine rot gefärbte Schmelze und ziemlich viel Nebenprodukte. Bei 20° erfordert die Reaktion 24 Stunden, aber die Nebenprodukte treten sehr zurück, die Ausbeute an Äthanol steigt auf 80%. Hält man die Temperatur noch tiefer, so erhält man so gut wie gar keine Nebenprodukte, aber es bleibt stets viel Imidazol unverändert, was sehr lästig ist.

<sup>1)</sup> Dissertation S. 18 und 41.

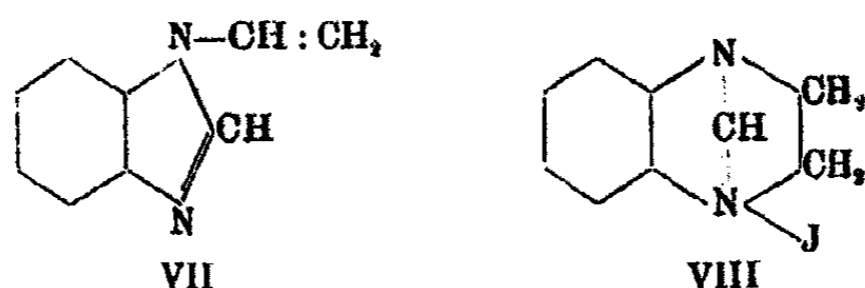
Das reine Benzimidazolyl-N-äthanol siedet unter 10 mm Druck bei 237—238°. Es krystallisiert gut aus Benzol und schmilzt bei 107—108°. Von seinen Salzen sind das Chloroplatinat und das Pikrat schwer löslich; das Chlorhydrat krystallisiert in leicht wasserlöslichen Nadeln.

Wie schon erwähnt, bilden sich meist neben dem Benzimidazolyl-N-äthanol noch andere Stoffe in größerer oder geringerer Menge, welche die Reindarstellung sehr erschweren können. Wenn es auch nicht gelang, diese Nebenprodukte krystallisiert zu fassen, so konnten sie doch einigermaßen charakterisiert werden. Das eine davon siedet wenig unterhalb des Äthanols, etwa bei 225—230° unter 10 mm Druck; es besitzt deutlich basische Eigenschaften, bildet mit Pikrinsäure ein in Alkohol leicht lösliches, flockiges Pikrat und stellt einen hellgelben, sehr zähflüssigen Sirup dar, der die Krystallisation des Äthanols in hohem Maße erschwert. Sein Stickstoffgehalt ist wesentlich niedriger als der des Äthanols (14,5 bis 15,5 anstatt 17,3%). Das Pikrat, das roh zwischen 140 und 180° schmilzt, kann durch langwieriges Umlösen aus Alkohol auf einen Schmelzpunkt von 160—170° gebracht werden. Bringt man die destillierte Substanz mit Pikrinsäurelösung zusammen, so färbt sie sich an der Oberfläche intensiv zinnoberrot. Die dunkelrote Färbung, die das nicht gereinigte Benzimidazolyl-äthanol mit Pikrinsäure stets gibt, ist also auf Beimengung dieser Substanz zurückzuführen. — In geringerer Menge entstehen, wenigstens wenn man die Alkylierung bei nicht zu hohen Temperaturen vornimmt, andere Nebenprodukte, die im Vakuum oberhalb 260° sieden. Ihre Abtrennung gelingt leicht durch Destillation, auch bilden sie keine Pikrate.

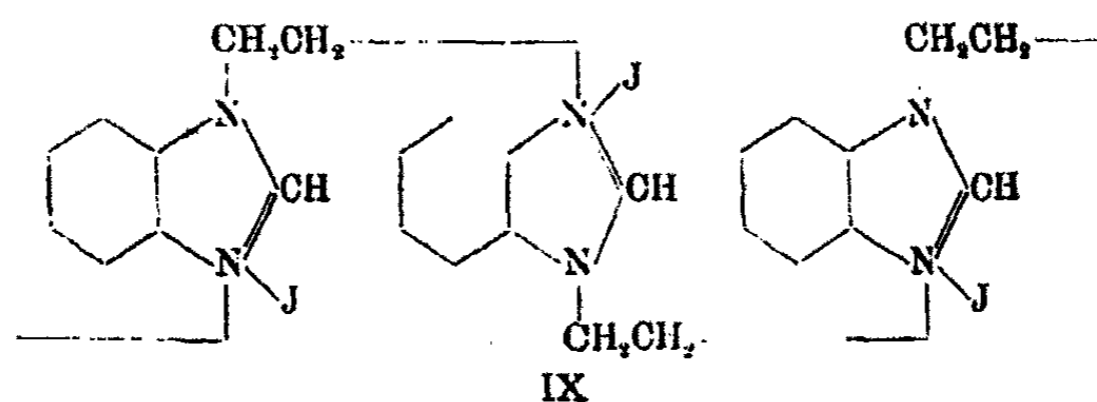
Das Benzimidazolyl-N-äthanol läßt sich sehr glatt durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in das jodwasserstoffsäure Salz des Benzimidazolyl-N-äthyljodids (VI) umwandeln. Dieses Jodhydrat sowohl als das entsprechende Pikrat sind verhältnismäßig beständige Salze, die sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren lassen. Beim Kochen mit alkoholischem Alkali spaltet die zugrunde liegende Base, das Benzimidazolyl-N-äthyljodid, Jodwasserstoff ab und verwandelt sich in N-Vinylbenzimidazol (VII). Es findet also nicht intramolekulare

48 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

Alkylierung statt (zu VIII), sondern einfache Jodwasserstoff-  
abspaltung unter Bildung einer Äthylendoppelbindung, wie das



in ähnlichen Fällen<sup>1)</sup> schon öfter beobachtet wurde. Erhitzt man das Benzimidazolyl-N-äthyljodid für sich auf dem Wasserbade, so wandelt sich die zunächst klare, schwach gelblich gefärbte flüssige Base im Laufe einiger Stunden in eine vollständig feste Masse um, aus der man mit kochendem Alkohol geringe Verunreinigungen herauslösen kann. Es hinterbleibt ein weißer, pulveriger Rückstand, der dieselbe Zusammensetzung wie die Ausgangsbasis besitzt, das Jod aber quantitativ in ionogener Bindung enthält. Man könnte geneigt sein, in diesem Stoff das gewünschte Ringsystem VIII zu erblicken, die Eigenschaften zeigen aber mit Sicherheit, daß es sich um ein durch intermolekulare Alkylierung entstandenes Polymeres davon handelt, etwa von der Formel IX. Das Salz selbst ist amorph und ebenso die anderen dargestellten Salze, das Chlorid, Bromid und Pikrat. — Zweifellos stehen der



Bildung eines Ringsystems VIII starke räumliche Hinderungsgründe entgegen; es gilt für diesen Fall das gleiche, was früher über die Möglichkeit der Bildung von Chinuclinen gesagt ist.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer, Ann. Chem. 420, 196 und 220 (1920).

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 221.

## Versuche.

## Tetrahydro-chinoxalin

wird durch Reduktion von käuflichem Chinoxalin mit Natrium und Alkohol nach der Vorschrift von V. Merz und C. Ris<sup>1)</sup> dargestellt. Am besten läßt man zweiprozentige Lösungen des Chinoxalins in absolutem Alkohol zu einem sehr großen (10—12 fachen) Überschuß fein geschnittenem Natrium hinzufügen und erhält durch Erhitzen und Nachgeben von Alkohol die Reaktion in stürmischem Gang, bis alles Natrium verbraucht ist. Dann wird der Alkohol zu zwei Dritteln abdestilliert, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die ausgefallenen roten Flocken abfiltriert. Treibt man nun den Rest des Alkohols ab, so scheidet sich das Tetrahydrochinoxalin als dunkles Öl auf der Natronlauge ab, welches beim Erkalten erstarrt. Die Kruste wird in Äther aufgenommen, die wäßrige Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge getrocknet und destilliert. Unter 14 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 153 und 154° als rasch erstarrendes Öl über. Durch Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Äthergemisch (2:1) erhält man das Tetrahydrochinoxalin völlig rein in schneeweißen, geruchlosen, bei 97,5° schmelzenden Krystallen. Die Ausbeute beträgt so 60—65% der Theorie, während Merz und Ris nur 40% angeben.

## Dibenzoyl-tetrahydro-chinoxalin.

Zu einer Lösung von 0,5 g (1 Mol) Tetrahydrochinoxalin in 8 ccm Aceton läßt man aus einem kleinen Tropftrichter eine Lösung von 1 g (2 Mol) Benzoylchlorid in 5 ccm Aceton tropfenweise unter dauerndem Schütteln zufließen. Nach anfänglicher Trübung beginnt die Ausscheidung feiner, glitzernder Blättchen, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Ist alles Benzoylchlorid zugegeben, so kocht man kurz auf und saugt nach dem Abkühlen auf 0° ab. Mit wenig gekühltem Aceton nachgewaschen und getrocknet zeigt die Fällung den Schmp. 190—195°. Aus der Mutterlauge läßt sich nach teil-

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1196 (1887).



## 50 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

weisem Verdampfen des Lösungsmittels eine zweite Fraktion gewinnen, die bei 195—197° schmilzt. Beide Fällungen zusammen wiegen 1,4 g. Durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt man anhaftenden Chlorwasserstoff und etwa beigemischtes Tetrahydro-chinoxalin-chlorhydrat und erhält so bereits ein völlig reines farbloses Produkt vom Schmp. 201—202°. Ausbeute 1,05 g (85% der Theorie). Zur Analyse wurde es nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1541 g gaben 11,25 ccm N bei 18,7° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (342,2):	Gefunden:
N	8,19
	8,37 %.

Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201,5°. Löslich in etwa 60 Teilen kochendem und 500 Teilen kaltem Alkohol, viel schwerer in Wasser und Äther.

### Benzimidazol

wird nach den Angaben von E. Wundt<sup>1)</sup> aus o-Phenylen-diamin und Ameisensäure in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien entsteht direkt ein farbloses, bei 170° schmelzendes Benzimidazol, welches für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Sollte man ein weniger reines Produkt bekommen, so läßt es sich durch Umkrystallisieren aus Xylol, das bei seiner Siedetemperatur etwa die Hälfte seines Gewichts Benzimidazol zu lösen vermag, gut reinigen. Die Verluste betragen dabei nur 2—3%, während Umkrystallisieren aus Alkohol, obwohl die Löslichkeit in der Hitze darin geringer ist, einen bedeutend höheren Verlust bedingt.

### Benzimidazol-pikrat.

Man versetzt eine Lösung von 1,2 g reinem Benzimidazol in 300 ccm heißem Wasser nach und nach unter ständigem Kochen mit 2,3 g (1 Mol) Pikrinsäure und bringt den entstandenen Niederschlag durch Zugabe von noch 150 ccm Wasser in Lösung. Beim Erkalten schießen an den Wandungen des Gefäßes und an der Oberfläche der Lösung feine, goldgelbe Nadeln an, die unter Umständen bis zu 2 cm Länge anwachsen.

<sup>1)</sup> Ber. 11, 826 (1878).

0,1617 g gaben 28,4 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_7H_6N_2 \cdot C_6H_5O_7N_2$ (347,1):	Gefunden:
N	20,17
	20,88 %

Auch aus Alkohol läßt sich das Pikrat sehr gut umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°.

#### Benzimidazolyl-N-äthanol.

##### 1. Alkylierung des Benzimidazols mit Glykolchlorhydrin in alkalisch-wäßriger Lösung.

5 g staubfein gepulvertes Benzimidazol werden mit 5 ccm Wasser befeuchtet, mit der doppelten berechneten Menge (84 ccm) n-Natronlauge versetzt und nach Zugabe von 5 g ( $1\frac{1}{2}$  Mol) Glykolchlorhydrin auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 stündigem Schütteln stellt der Rohrinhalt eine weiße Emulsion dar, die nach weiterem 24 stündigen Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Eine herausgenommene Probe darf unter dem Mikroskop nur feine Schuppen des Äthanol, keine unveränderten Benzimidazolkörnchen erkennen lassen. Letzteres ist leicht der Fall, wenn das Ausgangsmaterial nicht genügend fein gepulvert war. Zeigt die Probe die Beendigung der Reaktion an — anderenfalls ist abermals 24 Stunden zu schütteln —, so wird das Äthanol durch ein gehärtetes Filter abgesaugt (was sehr langsam geht) und mit wenig Aceton-Äthergemisch (1 : 3) nachgewaschen. Die 2,7 g betragende Menge Äthanol, die zwischen 97 und 100° schmilzt, ergibt aus Benzol umkrystallisiert 2,3 g reine Base, was einer Ausbeute von 33% der Theorie entspricht.

Sowohl die Aceton-Ätherwaschflüssigkeit, wie die Benzolmutterlauge werden abgedampft und die Rückstände mit dem alkalischen Filtrat zur Weiterverarbeitung vereinigt. Dieses wird bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Salzsäure versetzt, darauf zur Entfernung des überschüssigen Glykolchlorhydrins mit Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung im Vakuum bei 80° zur Trockne gebracht. Den Rückstand löst man in wenig Alkohol, macht mittels festem gepulverten Ätznatron schwach alkalisch und dampft abermals im Vakuum bei 40° zur völligen Trockne. Durch dreimaliges Ausziehen des halbfesten Rückstandes mit je 10—15 ccm kaltem

## 52 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbeuzimidazol.

absoluten Alkohol trennt man vom Kochsalz ab. Die alkoholische Lösung, die außer den Nebenprodukten den Rest des Äthanol enthält, wird nunmehr mit einer heißen Lösung von 3 g Pikrinsäure in Alkohol versetzt, wodurch nur das Äthanol als Pikrat ausgefällt wird, während die Nebenprodukte in Lösung bleiben. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Pikratfällung wiegt über 6 g und ist noch ziemlich unrein; Schmp. 190—195°. Aus Alkohol umkrystallisiert bleiben 5 g reines Pikrat vom Schmp. 203—204°. Gesamtausbeute (einschließlich der oben isolierten 2,3 g freier Base) 60—65% der Theorie.

Aus der Mutterlauge der ersten Pikratfällung kann durch weitere Zugabe von Pikrinsäure das flockige, zwischen 140 und 180° schmelzende Pikrat des im theoretischen Teil erwähnten, ähnlich wie das Äthanol siedenden Nebenproduktes in beträchtlichen Mengen erhalten werden.

### 2. Alkylierung des Benzimidazols mit Glykolchlorhydrin in Toluollösung.

Kocht man 10 g Benzimidazol mit 10 g Glykolchlorhydrin in 100 ccm Toluol am Rückflußkühler, so scheiden sich bald Öltröpfchen ab, die im wesentlichen aus Benzimidazolyl-N-äthanolchlorhydrat bestehen, aber auch noch unverändertes Benzimidazol einschließen. Nach 2 Stunden gießt man von dem Öl ab und wiederholt dies noch öfter. Die Reaktion geht in etwa 6 Stunden zu Ende. Das aus dem Chlorhydrat wie oben mit Ätznatron in Freiheit gesetzte Äthanol wird durch Vakuumdestillation einer ersten Reinigung unterzogen; man erhält als Hauptfraktion 10 g vom Siedep. 215 bis 245° unter 15 mm Druck. Die völlige Reinigung gelingt nur über das Pikrat, man erhält 50—60% Ausbeute<sup>1)</sup>

Die Mutterlauge des Pikrats liefert beim Einengen reichliche Mengen eines flockigen, bei 150—170° schmelzenden Pikrats. Das schon wiederholt erwähnte Nebenprodukt, das diesem Pikrat zugrunde liegt, ist vermutlich durch Alkylierung des Benzimidazols an beiden Stickstoffatomen und irgendwelche weiteren Umwandlungen des primären Produktes entstanden; durch eine Bestimmung des mit Silbernitrat titrierbaren Chlors

<sup>1)</sup> Nähere Angaben findet man in der Dissertation S. 17 u. 39.

haben wir uns überzeugt, daß rund 33% zuviel Chlor in Reaktion getreten sind.

### 3. Benzimidazolyl-N-äthanol aus Benzimidazol durch Anlagerung von Äthylenoxyd.

In eine 20 cm lange und 6—8 cm weite Pulverflasche werden 12,5 g feinst gepulvertes Benzimidazol eingewogen und mit 4—5 ccm Wasser benetzt. Zur Einfüllung des Äthylenoxyds stellt man die Flasche in eine Kältemischung. Das Röhrchen, in welchem sich 5 g Äthylenoxyd (geringer Überschuß) befinden, kühlt man auch mit Kältemischung vor, öffnet es und läßt es mit der Öffnung nach oben in die schräg gehaltene Flasche zu dem Benzimidazol hinabgleiten. Danach ist die Flasche mit einem gut passenden Gummistopfen zu verschließen und der Stopfen durch einen Kupferdraht an der Randverdickung der Flasche sorgfältig zu befestigen. Die so hergerichtete Flasche wird in ein Wasserbad von 18—20° gestellt und von Zeit zu Zeit etwas umgeschwenkt. In dem Maße, wie allmählich das Äthylenoxyd verdampft, schreitet die Reaktion vorwärts und geht — sehr langsam — das Benzimidazol in Lösung. Die Umsetzung ist zu Ende, wenn keine festen Teile mehr erkennbar sind und der Flascheninhalt in eine gleichmäßige, hellbraune, ziemlich dickflüssige Masse verwandelt ist (1—2 Tage). Es ist unbedingt erforderlich, daß das Benzimidazol möglichst vollständig verbraucht wird, da die Abtrennung dieses Stoffes sehr große Schwierigkeiten macht. Ist die Reaktion in dieser Weise vollendet, so ist in der Flasche kein Überdruck vorhanden. Der massive Stopfen wird jetzt mit einem doppelt durchbohrten vertauscht, durch dessen eine Bohrung eine Capillare bis auf den Boden der Flasche reicht. Die zweite Bohrung trägt ein Kniestück, das man an die Pumpe anschließt. Das überschüssige Äthylenoxyd wird im Vakuum bei 40—50° abgepumpt. Die noch warme Schmelze füllt man in einen Fraktionierkolben mit weitem Ansatzrohr um und spült mit heißem Alkohol nach. Die Vakuumdestillation bei 10—12 mm Druck ergibt folgende Fraktionen:

Vorlauf bis 225° . . . . .	1 g
Hauptfraktion 225—240° . . . . .	13 g
Nachlauf 240—250° . . . . .	2 g

## 54 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

Der Rückstand im Kolben ist sehr gering. Die Hauptfraktion erstarrt nach einigen Tagen völlig, und zwar in einzelnen, deutlich erkennbaren Rosetten. Der Vorlauf behält meist dauernd beträchtliche Mengen öligere Anteile, während der Nachlauf manchmal erst nach Wochen vereinzelte Kristalle auszuscheiden beginnt. Eine völlige Reinigung durch fraktionierte Destillation gelingt nicht, wie folgender Versuch zeigt: die weitere Fraktionierung von 30 g der Hauptfraktion lieferte 22,5 g einer engeren Fraktion von 235—238°. Diese Menge, erneut der Destillation unterworfen, gab folgende drei Fraktionen:

- I. 235—236°. Schmp. 95—97°. 0,1801 g gaben 24,6 ccm N bei 17° und 772 mm.
- II. 236—237°. Schmp. 98—99,5°. 0,1511 g gaben 21,1 ccm N bei 17° und 771 mm.
- III. 237—238°. Schmp. 97—99°. 0,1868 g gaben 26,7 ccm N bei 17° und 769 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> :		I.	II.	III.
N	17,28	16,04	16,37	16,72 %.

Alle drei Fraktionen haben also einen zu niedrigen Stickstoffgehalt, sie sind durch das ein wenig niedriger als das Äthanol siedende Nebenprodukt verunreinigt (vgl. S. 47).

Zur Gewinnung des reinen Äthanol ist die Überführung in die Pikrate notwendig. Die Hauptfraktion wird mit der berechneten, Vor- und Nachlauf nur mit der halben berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung gefällt. Man erhält insgesamt 30—35 g Pikrat von etwas wechselndem Schmelzpunkt, zwischen 180 und 200°. Die völlige Reinigung des Pikrats gelingt durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol. Wenn man von ziemlich unreinem Pikrat ausgeht, so scheidet die tiefrote Lösung nach Erkalten auf etwa 50° manchmal flockiges Pikrat aus, das sich auf die schönen Nadeln der reinen Substanz aufsetzt; es muß dann mehr Alkohol verwendet werden. — Aus den Mutterlaugen kann auch hier wieder das Pikrat des Nebenproduktes gewonnen werden.

### Benzimidazolyl-N-äthanol aus seinem Pikrat.

In einem Schütteltrichter übergießt man 100 g reines Pikrat mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und verrührt mit einem

Glasstabe zu einem gleichmäßigen Brei. Darauf gibt man 150 g Nitrobenzol zu und schüttelt anhaltend kräftig, bis in der Masse keine Krystalle mehr erkennbar sind. Die untere, tief dunkel gefärbte wäßrige Schicht wird abgelassen, die Nitrobenzolschicht, welche die Pikrinsäure enthält, zweimal mit je 10 ccm halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, um die letzten Reste suspendierter Äthanolchlorhydratlösung völlig zu sammeln. Die wäßrige Lösung, sowie die Waschlösungen müssen zur Entfernung des gelösten Nitrobenzols 2—3 mal mit je 100 ccm Äther geschüttelt werden, die Ätherauszüge wäscht man dann wieder mit etwas Salzsäure.

Sämtliche wäßrigen Lösungen werden zusammengegeben und im Vakuum bei 80° abgedampft. Durch Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol und Zugabe von alkoholischem Natron bis zur schwach alkalischen Reaktion wird die Base in Freiheit gesetzt. Vom ausgeschiedenen Chlornatrium wird abfiltriert, nachdem man durch einen Tropfen Salzsäure neutrale Reaktion bewirkt hat, und der Alkohol abdestilliert. Die Vakuumdestillation gibt 35—40 g reines, unter 10 mm Druck siedendes Äthanol, das innerhalb 24 Stunden völlig erstarrt und dann bei 106° schmilzt.

- I. 0,1135 g gaben 0,2769 g CO<sub>2</sub> und 0,0642 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1281 g gaben 18,75 ccm N bei 14° und 759 mm  
 II. 0,1739 g gaben 0,4231 g CO<sub>2</sub> und 0,0981 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1534 g gaben 23,2 ccm N bei 17° und 748 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> (162,1):	I.	II.
C	66,61	66,58	66,37 %
H	6,23	6,33	6,31 „
N	17,30	17,18	17,27 „

Die erste Analyse ist mit erstarrtem, nicht weiter gereinigtem Destillat, die zweite mit einem aus Benzol umkrystallisierten Präparat ausgeführt. Das Äthanol löst sich leicht in siedendem Benzol und Wasser, viel schwerer in kaltem; auch Toluol eignet sich gut zum Umkrystallisieren. In Alkoholen und Aceton ist es sehr leicht, in Äther wenig löslich. Der Schmelzpunkt steigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol auf 107—108°.

Pikrat. 1,6 g reines Äthanol werden in 60 ccm Alkohol heiß gelöst und schnell mit der heißen Lösung von 2,3 g Pikrin-

## 56 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

säure in 100 ccm Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisiert das Pikrat in blaßgelben Nadeln aus, die bei  $204^{\circ}$  schmelzen. Aus Wasser kann es in bedeutend schöneren Krystallen, in bis zu 10 cm langen prismatischen, flachen Spießen erhalten werden.

0,1340 g gaben 0,2268 g  $\text{CO}_2$  und 0,0417 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1524 g gaben 23,1 ccm N bei  $16^{\circ}$  und 770 mm.

Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$  (391,15): Gefunden:

C	46,04	46,16 %
H	3,33	3,48 „
N	17,90	17,91 „

Das Pikrat löst sich in etwa 100 Teilen kochendem Wasser und in rund 40 Teilen heißem Alkohol; in kaltem Alkohol ist es wenig, in kaltem Wasser erheblich leichter löslich als das Benzimidazolpikrat.

Chlorhydrat. 1 g Äthanol löst man in 6,2 ccm n-Salzsäure und läßt die Lösung im Exsiccator langsam eindunsten. Kurz vor der völligen Verdunstung des Wassers erstarrt das Ganze zu seidenweichen langen Nadeln. Die auf Ton abgepreßten Krystalle schmelzen bei  $178-181^{\circ}$ , sind nicht zerfließlich und lassen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren.

0,1480 g verbrauchten 7,35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung.

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$  (198,6): Gefunden:

Cl	17,87	18,22 %
----	-------	---------

Derbe weiße Nadeln vom Schmp.  $183-184^{\circ}$ .

Chloroplatinat. Versetzt man eine Lösung von 1 g Äthanol in 10 ccm verdünnter Salzsäure mit 130 ccm einer einprozentigen Lösung von Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure, so krystallisiert bei längerem Stehen das Platindoppelsalz in schön ausgebildeten Prismen von orangeroter Farbe fast vollständig aus. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $189-190^{\circ}$ .

0,4858 g gaben 0,1295 g Pt.

Ber. für  $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$  (734,2): Gefunden:

Pt	26,59	26,66 %
----	-------	---------

### Benzimidazolyl-N-äthyljodid-jodhydrat.

10 g (1 Mol) Äthanol werden in einem 100 ccm-Rundkolben mit aufgeschliffenem Steigrohr mit 1 g rotem Phosphor und 45 g (4 Mol) rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,99)

im Laufe einer Stunde zum Sieden erhitzt und dann gekocht. Nach etwa 8 stündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit im Kolben farblos geworden und die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt wird jetzt mit 30 ccm siedendem Wasser verdünnt und heiß von dem nicht umgesetzten Phosphor durch ein Asbestfilter in ein auf dem Wasserbad stehendes Absaugkölbchen hineingesaugt. Reaktionskolben und Filter werden mit zusammen 30 ccm heißem Wasser portionsweise ausgespült. Das Filtrat beginnt beim Abkühlen bald feine weiße oder schwach gelbliche Nadeln abzuscheiden. Um die Bildung eines zusammenhängenden schwer auswaschbaren Krystallkuchens zu vermeiden, sorgt man während der schnell fortschreitenden Krystallisation für dauernde Bewegung des Filtrats, das bei Abkühlung auf Zimmertemperatur bereits einen dicken Krystallbrei darstellt. Die Abkühlung ist bis auf  $-20^{\circ}$  fortzusetzen. Die Krystallmasse wird scharf abgesaugt, einmal mit 4 ccm Eiswasser gedeckt und zum Schluß mit 50 ccm Alkohol-Äthergemisch (1:2) nachgewaschen. In trockenem Zustande beträgt diese erste Krystallisation 20—23 g und stellt ein bereits reines Produkt (erste Analyse) dar. Auch die aus der auf ein Viertel eingeeengten Mutterlauge sich abscheidenden Krystalle (zweite Analyse) sind noch fast völlig rein. Die Ausbeute erreicht nahezu die Theorie.

I. 0,1516 g gaben 0,1774 g AgJ.

II. 0,2271 g gaben 0,2647 g AgJ.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> J.HJ (399,9):		I.	II.
J	63,46	63,25	63,01 %.

Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aceton oder Äther läßt sich das Salz gut reinigen, beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt. Das reine Salz beginnt bei  $170^{\circ}$  zu erweichen und schmilzt bei  $174-175^{\circ}$  unter Gelbfärbung. Zur Darstellung der

#### Freien Base

suspendiert man 10 g des Jodhydrats in 50 ccm absolutem Alkohol und gibt vorsichtig alkoholisches Natron hinzu, bis eine Probe schwach alkalische Reaktion anzeigt. Dabei geht das Jodhydrat in Lösung. Von dem ausgeschiedenen Jodnatrium wird abfiltriert. Man destilliert im Vakuum bei  $40^{\circ}$



den Alkohol vollständig ab und extrahiert dreimal mit je 150 ccm kochendem Äther. Ein vierter Ätherauszug hinterließ nach dem Abdampfen keinen Rückstand. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden vollständig, zuletzt im Vakuum vom Äther befreit, es hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes dickflüssiges Öl in quantitativer Ausbeute. Eine Reinigung desselben ist wegen seiner Unbeständigkeit nicht möglich. Zwar ist die vom Äther völlig befreite, frisch dargestellte Base restlos wieder in Äther löslich; auch verändert sie sich durch einstündiges Kochen ihrer alkoholischen Lösung nur wenig durch eine geringe Dunkel-färbung und Spuren einer weißen Ausscheidung, aber beim Aufbewahren wird sie in 2—3 Wochen milchig undurchsichtig und allmählich fest. Diese Veränderung der freien Base besteht in einer unten noch näher zu beschreibenden Umsetzung. Die Behandlung des Ätherrückstandes mit Pikrinsäure zeigt, daß er noch die unveränderte jodhaltige Base enthält. Die Umwandlung in das

#### Pikrat

geschieht am zweckmäßigsten, indem man die ätherische Lösung der Base mit der berechneten Menge (5,6 g) alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat fällt sofort in fettglänzenden, goldgelben Blättchen aus, so daß die ganze Masse breiartig erstarrt. Diese Fällung (11,2 g) ist bereits völlig rein und schmilzt bei 196—197° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge kann man durch weitere Zugabe von Äther eine zweite Fällung (1,1 g) erzielen, die nur 2° niedriger schmilzt. Demnach ist die Gesamtausbeute annähernd quantitativ.

Das jodhaltige Pikrat läßt sich mehrfach ohne Veränderung aus etwa 100 Teilen kochendem Alkohol umkrystallisieren und mit Vorsicht auch aus der dreifachen Menge Wasser. Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet es eine Veränderung, die sich in einem Sinken des Zersetzungspunktes und Freiwerden von Jodwasserstoff verrät.<sup>1)</sup>

0,1655 g gaben 20,25 ccm N bei 17° und 746 mm.

0,2015 g gaben 0,0953 g AgJ.

Ber. für $C_6H_6N_2J.C_6H_5O_7N_3$ (501,1):	Gefunden:
N	13,98
J	25,93
	18,93 %
	25,56 „

<sup>1)</sup> Über eine ähnliche Beobachtung vgl. J. Meisenheimer, Ann. Chem. 420, 226 (1920).

Einfacher erhält man dasselbe Pikrat, wenn man das Jodhydrat der Base in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 197°.

#### Vinyl-benzimidazol.

10 g Benzimidazolyl-N-äthyljodid-jodhydrat (1 Mol) werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 18,6 ccm (2 Mol) Natriummethylatlösung, die 0,062 g Natrium im ccm enthält, 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfänglich schwach gelblich gefärbte Lösung bräunt sich während des Siedens ein wenig. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab und verjagt den Rest im Vakuum bei 40° vollständig. Der Rückstand, der eine halb feste, mit Jodnatrium durchsetzte Masse darstellt, wird über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Trennung der Vinylbase vom Jodnatrium wird das getrocknete Reaktionsprodukt 5 mal mit je 100 ccm siedendem absoluten Äther extrahiert, wobei die Vinylbase in Lösung geht. Vom Äther befreit stellt sie ein gelb bis braun gefärbtes, dickflüssiges Öl dar. Die Destillation im Vakuum liefert bei 12 mm Druck nach einem sehr geringen Vorlauf eine bei 144—146° siedende Hauptfraktion und einen Rückstand, der bis 200° nicht mehr flüchtig ist. Die Hauptfraktion (3,2 g) ist ein wasserklares oder manchmal schwach milchig getrübbtes Öl mit schwach aminartigem Geruch und in der Kälte von sirupartiger Konsistenz. Die Fraktion 144—146° wurde analysiert.

0,1619 g gaben 0,4448 g CO<sub>2</sub> und 0,0838 g H<sub>2</sub>O.

0,1747 g gaben 29,2 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (144,1):		Gefunden:
C	74,94	74,97 %
H	5,60	5,78 "
N	19,44	19,19 " .

Das farblose Öl dunkelt an der Luft und im Licht rasch, hält sich dagegen im Vakuum eingeschmolzen lange Zeit unverändert. Bei Behandlung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wird Benzimidazolyl-N-äthyljodid zurückgebildet, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lagert die Base Wasser an unter Bildung des Äthanols.

## 60 Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol.

**Pikrat.** 0,5 g reine Base werden in 10 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 8 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat fällt sofort citronengelb in fast quantitativer Ausbeute nieder. Es schmilzt bei  $194-195^{\circ}$  unter Zersetzung und läßt sich sehr gut ohne Veränderung des Schmelzpunktes aus Alkohol umkrystallisieren, aus welchem Lösungsmittel es sich in moosblattähnlichen Krystallanhäufungen abscheidet. Mit Vorsicht ist es auch aus Wasser umkrystallisierbar, kommt jedoch aus der wäßrigen Lösung in unscheinbaren Flocken heraus. Durch anhaltendes Kochen seiner wäßrigen Lösung erleidet das Pikrat eine Veränderung insofern, als sich aus der so behandelten Lösung beim Erkalten auf Zimmertemperatur neben den Flocken vereinzelt Nadeln ausscheiden; ferner schmilzt das jetzt auskrystallisierte Pikrat unterhalb  $194^{\circ}$ . Diese Veränderung der Vinylbase, die offenbar durch Wasseraufnahme bedingt ist, bewirkt man schneller durch Kochen der wäßrigen Pikratlösung mit wenig verdünnter Salzsäure. Eine quantitative Umwandlung in das Äthanolpikrat gelang jedoch nicht.

0,1869 g gaben 22,6 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 742 mm.

Ber. für $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (373,1):	Gefunden:
N	18,77
	18,69 %

**Chloroplatinat.** Aus einer Lösung von 0,5 g Vinylbase in überschüssiger verdünnter Salzsäure fällt nach Zusatz von 70 ccm einer einprozentigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure in der Kälte das hellorange gefärbte Platindoppelsalz fast vollständig krystallinisch aus. Die Fällung wird quantitativ durch Zusatz von Alkohol und Äther.

0,1281 g Vinylbase gaben 0,3092 g Platinsalz, das sind 99,6% der Theorie.

Zur Umkrystallisation trägt man 0,5 g Chloroplatinat in 200 ccm siedendes Wasser ein und filtriert sofort nach kurzem Aufkochen. Das Salz krystallisiert bei allmählicher Abkühlung in haarfeinen, hellgelben Nadelchen. Der Zersetzungspunkt des Rohproduktes liegt bei schnellem Erhitzen zwischen  $190$  und  $195^{\circ}$ , das umkrystallisierte Präparat verändert sich bei dieser Temperatur kaum, sondern zersetzt sich erst zwischen  $240$  und  $245^{\circ}$ .

Meisenheimer u. Wieger: N-Vinylbenzimidazol. 61

0,1267 g gaben 0,0354 g Pt.

Ber. für $(C_8H_8N_2)_3 \cdot H_2PtCl_6$ (698,2):	Gefunden:
Pt 27,95	27,94 %.

Verhalten des Benzimidazolyl-N-äthyljodids beim Erhitzen für sich.

10 g reines Benzimidazolyl-N-äthyljodid werden wie oben beschrieben auf freie Base verarbeitet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl erhitzt man auf dem Wasserbade. Bereits nach einer Stunde wird aus dem helldurchsichtigen Öl eine milchig trübe, undurchsichtige Masse, die bald eine feste Kruste bildet. Nach 3 stündigem Erhitzen übergießt man die Masse mit 100 ccm Alkohol und kocht unter Rückflußkühlung. Hierbei gehen die öligen Bestandteile in Lösung, während die festen Anteile zu einer lockeren Masse zerfallen. Der schwer abfiltrierbare schleimige Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute 6 g, d. i. 90 % der Theorie.

Die alkoholische Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand abermals, erst 6 Stunden im Wasserbade, dann eine Stunde im Ölbad, auf 150° erhitzt. Dabei findet keine sichtbare Veränderung mehr statt.

Das weiße amorphe Pulver ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus viel heißem Wasser läßt es sich umlösen, fällt jedoch amorph wieder aus, in konzentrierter Salzsäure ist die Löslichkeit größer. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt unter Freiwerden von Jod Zersetzung ein. Durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure findet allmählich Ersatz des Jods durch Chlor statt. Das Chlorid hat dieselben unangenehmen Eigenschaften. Es läßt sich auch aus dem Benzimidazol durch Erhitzen mit Äthylen-chlorid auf 150°, ebenso das Bromid mit Äthylen-bromid direkt erhalten. Rein gewonnen wurde nur das Jodid, wie aus folgenden Halogenbestimmungen hervorgeht:

0,2031 g Jodid gaben 0,1752 g AgJ.

0,2002 g Bromid gaben 0,1628 g AgBr.

0,2094 g Chlorid gaben 0,1609 g AgCl.

62 Meisenheimer u. Wiegler: N-Vinylbenzimidazol.

Berechnet für $C_9H_8N_2J(Br, Cl)$ :		Gefunden:
J	46,66	46,68%
Br	35,52	34,61 „
Cl	19,63	19,01 „

Pikrat aus dem amorphen Jodid. 0,1 g des Jodids löst man in 100 ccm siedendem Wasser und versetzt mit 90 ccm einer einprozentigen wäßrigen Pikrinsäurelösung. Es fällt sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der sich schlecht filtriert und sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Ausbeute 0,08 g. Das Pikrat ist ebenfalls bis  $360^\circ$  unschmelzbar. Durch stundenlanges Kochen der 0,08 g mit einem Liter Alkohol gehen sie allmählich in Lösung. Nach 3 tägigem Stehen haben sich an den Gefäßwandungen Ausscheidungen gebildet, die man mit einer Gummifahne abstreift. Dieses Präparat wurde analysiert.

0,0995 g gaben 15,5 ccm N bei  $17^\circ$  und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (373,1):		Gefunden:
N	18,77	19,23%

Polymere Base. 1 g amorphes Jodid versetzt man mit 2 g frisch gefälltem Silberoxyd und 20 ccm Wasser. Nach kurzem Schütteln zeigt eine herausgenommene Probe schwache aber deutliche alkalische Reaktion, die jedoch durch längeres Schütteln nicht vermehrt wird und bald gänzlich verschwindet. Nach 24stündigem Schütteln in der Maschine wird die stark schäumende Flüssigkeit vom Jodsilber und unveränderten Silberoxyd abdekantiert und durch ein mehrfaches Filter filtriert. Das bräunliche Filtrat gibt mit Salz- und Pikrinsäure die bekannten amorphen, unschmelzbaren Fällungen, während es zur Trockne gebracht eine braunschwarze, unansehnliche Kruste hinterläßt.

Wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, dürfte die hier beschriebene Substanz ein kompliziertes, durch Zusammentritt mehrerer Moleküle entstandenes Umwandlungsprodukt vorstellen.

Frl. Dr. Angermann, die mich bei der Überprüfung und Nacharbeitung der oben beschriebenen Versuche aufs beste unterstützt hat, sage ich herzlichen Dank.

## Zur Frage der Konstitution der Cyanine;

von

**W. König und O. Treichel.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbertechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Die Struktur der von Williams<sup>1)</sup> 1856 entdeckten, als photographische Sensibilisatoren wichtigen blauen Cyanine und der analogen, von Spalteholz<sup>2)</sup> zuerst synthetisierten roten Isocyanine — welche beiden Gruppen zusammen mit verschiedenen später entdeckten, ebenfalls von Chinoliniumsalzen derivierenden Farbstoffen nach einem Vorschlag O. Fischers<sup>3)</sup> zweckmäßig unter der Bezeichnung „Chinocyanine“ vereinigt werden — war bis jetzt immer noch nicht als vollkommen klargelegt anzusehen. Zwar schien bereits vor 8 Jahren, nachdem sich zahlreiche Forscher<sup>4)</sup> mit dem Problem befaßt hatten, die Entscheidung insbesondere durch A. Kaufmanns<sup>5)</sup> Forschungen endgültig zugunsten des erstmalig von dem einen von uns<sup>6)</sup> vorgeschlagenen Formelpaares Ia und Ib mit zwei intakten Chinolinringen gefallen zu sein, gleichzeitig hatte aber W. König<sup>7)</sup> im Gegensatz zu seiner früheren Anschauung der Meinung Ausdruck verliehen, daß eine andere, kurz vorher von A. Kaufmann<sup>8)</sup> vorübergehend in Betracht

<sup>1)</sup> Jahresb. 1856, 582; 1860, 785.

<sup>2)</sup> Ber. 16, 1847 (1883).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 204; 100, 86.

<sup>4)</sup> Hoogewerff u. van Dorp, Rec. de trav. chim. 2, 28; 3, 317; A. W. Hofmann, Jahresb. 1862, 351; Mietho u. Book, Ber. 37, 2008, 2821 (1904); Book, Ber. 38, 3804 (1905); Decker, Ber. 24, 692 (1891); Vongerichten, Ber. 41, 3054 (1908); Decker u. Kaufmann, dies. Journ. [2] 84, 219.

<sup>5)</sup> Ber. 44, 690 (1911); 45, 1404 (1912).

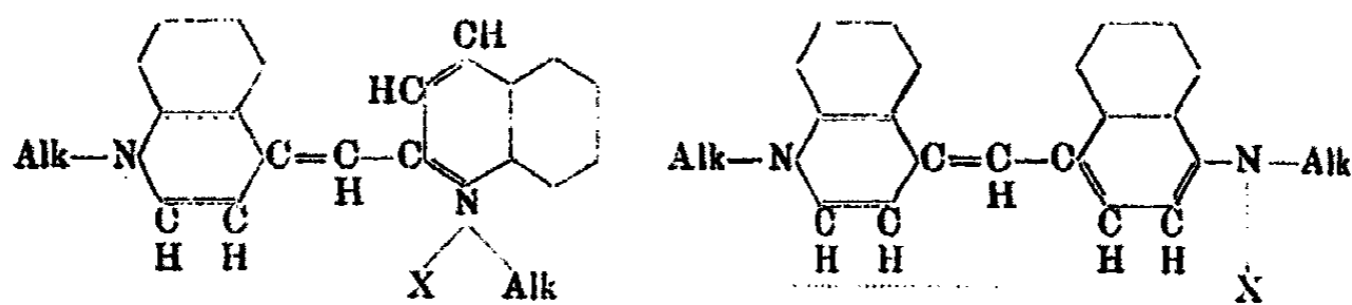
<sup>6)</sup> Dies. Journ. [2] 73, 100.

<sup>7)</sup> Dies. Journ. [2] 86, 166.

<sup>8)</sup> Ber. 44, 690 (1911).

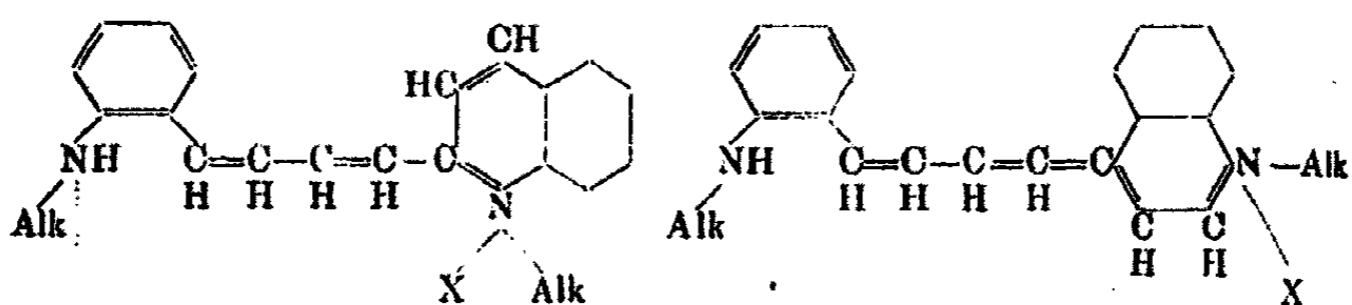
64 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

gezogene Struktur mit einem aufgesprengten Pyridinkern gemäß den Formelbildern II a und II b aus verschiedenen Gründen den Vorzug verdiente.



I a. Rotes Isocyanin

I b. Blaues Cyanin (Lepidincyanin)



II a. Isocyanin

II b. Lepidincyanin

Diese Gründe waren die folgenden:

1. Die Bildung nach II konstruierter Farbstoffe erklärte sich ungezwungen aus der durch Rosers und Kaufmanns Untersuchungen gestützten Annahme heraus, daß die Pseudobasen der Chinoliniumsalze, die Chinolanole, als o-Alkylaminozimtaldehyde reagieren könnten.

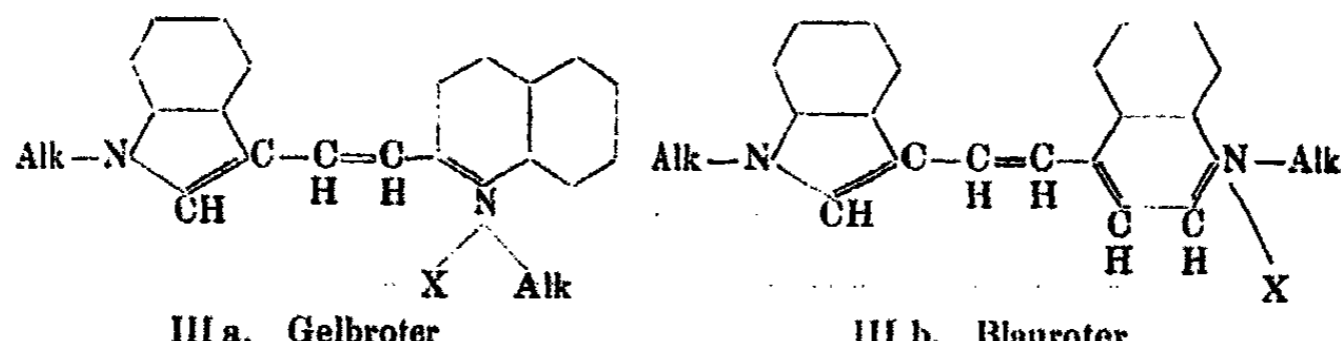
2. Die „offene“ Formulierung brachte die Analogie zum Ausdruck, welche bezüglich des äußeren Habitus und der Säureempfindlichkeit zu bestehen schien zwischen den Cyaninen und den von dem einen von uns<sup>1)</sup> gewonnenen Kondensationsprodukten aus p-Dimethylamidobenzaldehyd und Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen, die ebenfalls rote bzw. violettblaue Farbstoffe darstellen.

3. Die leichte Entfärbung durch Säuren, welche für die beiden in Rede stehenden Chinocyaningruppen von jeher als besonders charakteristische Erscheinung angesehen worden ist, ließ sich ungezwungen auf die Ausschaltung der orthoständigen auxochromen Monoalkylaminogruppe zurückführen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 86, 172. Die Farbstoffe sind dort nur kurz erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben worden.

Für die Kettenformel sprachen ferner

4. das gegenüber Alkalien und Säuren ganz abweichende Verhalten der von dem einen von uns<sup>1)</sup> dargestellten Chinolin-Indolfarbstoffe, welchen zweifellos die mit der Ringformel (I) der Cyanine beinahe völlig übereinstimmende Struktur (IIIa) bzw. (IIIb)<sup>2)</sup> zukommt:



III a. Gelbroter

III b. Blauroter

gegen Säure wenig empfindlicher, alkaliunechter Farbstoff,

sowie endlich

5. die Existenz der von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> beschriebenen Cyanine aus den Halogenalkylaten des Benzothiazols und dessen  $\alpha$ -Methylderivats, bei welcher Verknüpfung der heterocyclischen Ringe durch ein  $\gamma$ -C-Atom naturgemäß ausgeschlossen war.

Um die endgültige Entscheidung über die beiden zur Wahl stehenden Formelpaare zu treffen, hatte der eine von uns bereits im Jahre 1912 spektrographische Untersuchungen als wichtigstes Hilfsmittel bezeichnet.<sup>4)</sup> Im Jahre 1914 sind dann diese Arbeiten von uns in Angriff genommen worden, konnten aber — infolge unserer  $4\frac{1}{2}$  jährigen Einberufung zum Heeresdienst — erst 1919 zu einem gewissen Abschluß geführt werden.<sup>5)</sup> Das Resultat desselben sei vorweg genommen: Es besteht in der Ausscheidung der Kettenformel II für die in Rede stehenden Chinocyanine, mit anderen Worten, in einer starken Festigung der Kaufmann-Königschen Ringformel I.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 85, 514.

<sup>2)</sup> Solche am Stickstoff alkylsubstituierte Farbstoffe sind erst neuerdings dargestellt worden. Hierüber wird später berichtet werden.

<sup>3)</sup> Ber. 20, 2264 (1887).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 86, 174.

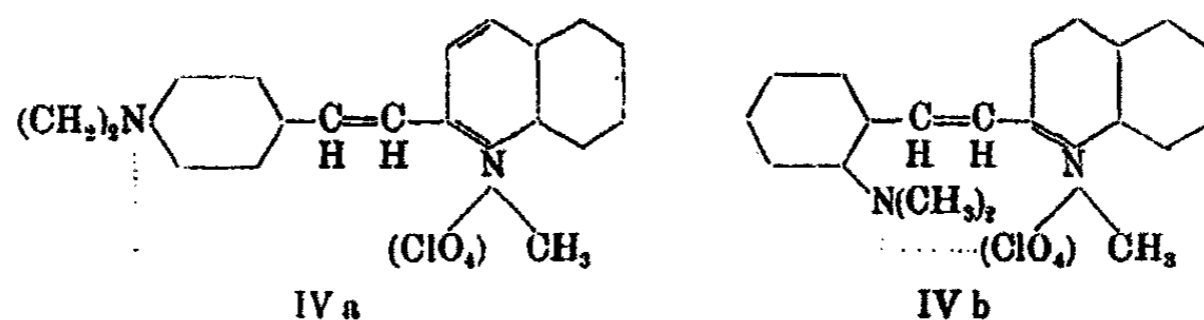
<sup>5)</sup> Vgl. die Dr. Ing.-Dissertation von O. Treichel, „Beiträge zur Konstitution der Chinocyanine“, Dresden 1919.



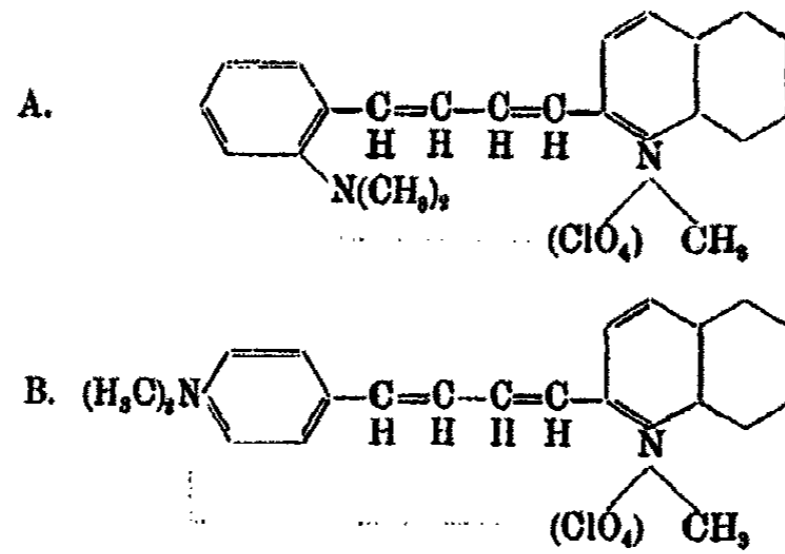
66 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

Gewonnen wurde dieses nach obigem zunächst überraschende Ergebnis auf folgendem Wege:

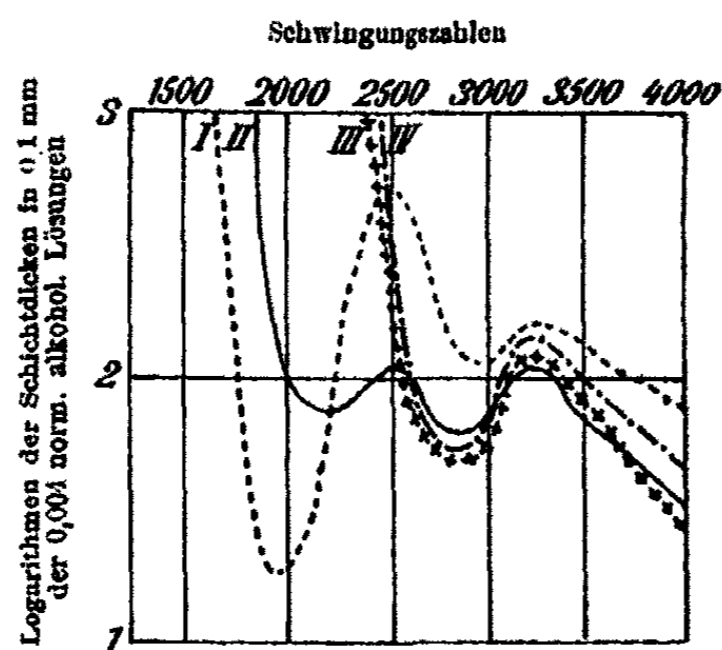
Da die offenen Formeln IIa und IIb die Iso- und Lepidincyanine als Kondensationsprodukte von Monoalkylaminzimaldehyden mit Chinaldinium- bzw. Lepidiniumsalzen erscheinen ließen, wurde zunächst versucht, die entsprechenden Dialkylamidverbindungen durch Kondensation des noch unbekanntes o-Dimethylaminozimaldehyds mit den genannten Cyclammونیumsalzen herzustellen, um sie spektroskopisch und chemisch mit den echten Cyaninen vergleichen zu können. Die Erreichung dieses Zieles scheiterte indessen an der bisher noch nicht überwundenen Schwierigkeit, den erwähnten Aldehyd durch Kondensation des o-Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd zu gewinnen. Die Lösung des Problems gelang aber indirekt auf Grund folgender Tatsachen: Zunächst wurde festgestellt, daß das durch Umsetzung von p- bzw. o-Dimethylaminobenzaldehyd mit Chinaldiniumsalzen erhaltene Farbstoffpaar IVa und IVb



zwar in chemischer und spektroskopischer Hinsicht gewisse Verschiedenheiten aufwies, daß es jedoch in mit Mineralsäuren entfärbten alkoholischen Lösungen innerhalb der Versuchsfehler identische Ultraviolettabsorptionskurven ergab, d. h. sowohl bei der p- wie bei der o-Verbindung gelingt es, durch überschüssige Säure die auxochrome Wirkung der Dimethylaminogruppe völlig zu vernichten, so daß in beiden Fällen nur das gleiche, holochinoid gebaute „Skelett“ oder — wie man auch sagen kann — das Chromogen dieser Farbstoffe in die Erscheinung tritt (vgl. Fig. 1). Aus diesem Ergebnis dürfte dann der Analogieschluß gezogen werden, daß das nachstehend skizzierte Farbstoffpaar A und B, von dem nur B synthetisiert werden konnte, in mineralaurer Lösung ebenfalls dasselbe Absorptionsspektrum zeigen würden.



Beim Vergleich der Absorptionskurve des mit Mineralsäure entfärbten Farbstoffs B mit der Kurve des gleicherweise entfärbten analogen Isocyanins<sup>1)</sup> hätte sich dann — da er-



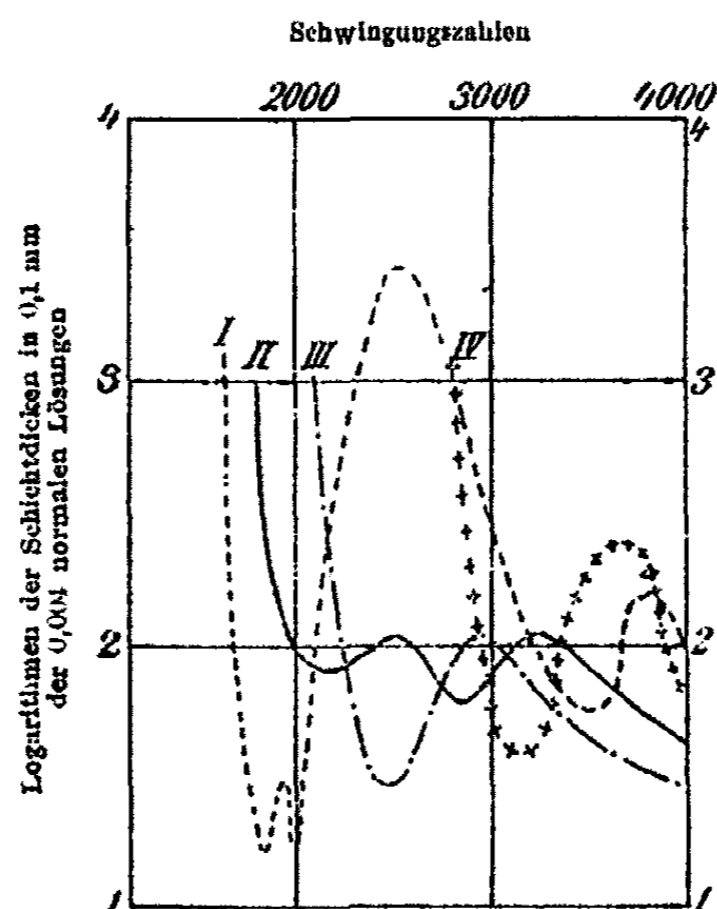
- I. - - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.  
 II. ————— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.  
 III. x x x x x = I, durch HCl entfärbt.  
 IV. - . - . - = II, durch HCl entfärbt.

Fig. 1.

fahrungsgemäß eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms die Absorption im allgemeinen so gut wie gar nicht verändert — die fast völlige Identität dieser Kurven heraus-

<sup>1)</sup> Zu den spektroskopischen Vergleichen wurden in allen Fällen die leicht ganz rein herzustellenden, gut kristallisierten Perchlorate der Farbbasen verwendet.

stellen müssen, falls wirklich das Isocyanin nach der Kettenformel IIa gebaut wäre. Unsere Spektrogramme (vgl. Fig. 2 III und IV) beweisen jedoch das Vorhandensein sehr großer Unterschiede: Das mit Säuren entfärbte Isocyanin ist im Ultraviolett beträchtlich durchlässiger als das entsprechende saure Salz des Cinnamylidenderivats. Ferner gewährt die Absorptionskurve des Farbstoffs aus o-Dimethylamido benzaldehyd



- I. - - - - = Methylisocyaninperchlorat in Alkohol.
- II. ——— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat in Alkohol.
- III. - . - . - = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat, durch HCl entfärbt.
- IV. + + + + = I (Isocyanin) durch HCl entfärbt.

Fig. 2.

und Chinaldiniummethylperchlorat einen total anderen Anblick als die des einsäurigen Isocyaninperchlorats (vgl. Fig. 2 I u. II), während man auf Grund zahlreicher, später im Zusammenhang zu veröffentlichender Beobachtungen an „konjugiert-homologen“, d. h. durch Mehrgehalt von streptostatisch konjugierten Vinylengruppen sich unterscheidenden Verbindungen eine weitgehende

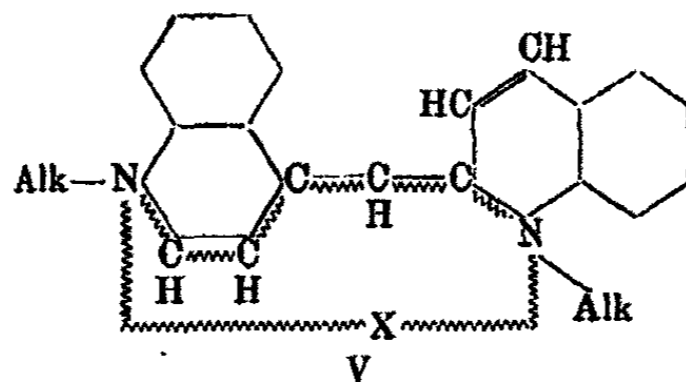
Ähnlichkeit der Schaulinien dieser beiden Farbstoffe bei Annahme der offenen Struktur für das Isocyanin erwarten müßte. Überdies war auch schon bei der Herstellung der sauren Vergleichslösungen, wobei natürlich quantitativ gearbeitet werden mußte, aufgefallen, daß der Cinnamylidenfarbstoff doch ungleich mehr Säure zur Entfärbung verlangt, als das Isocyanin; und schließlich hat sich auch aus Untersuchungen, die von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen in dankenswerter Weise angestellt wurden, ergeben, daß die Benzylidenfarbstoffe (Formel IVa) als Sensibilisatoren nicht brauchbar sind, woraus man wohl schließen darf, daß dies auch bei den Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffen der Fall sein würde.

So zeigen denn diese chemischen und spektroskopischen Befunde einwandfrei, daß die Isocyanine und die Dimethylaminocinnamylidenfarbstoffe nach verschiedenen Grundrissen aufgebaut sind, daß also die cyclische Formel Ia als der richtige Ausdruck für die ersteren gelten muß. Da bei den blauen Lepidincyaninen, die sich nur durch Mehrgehalt einer konjugierten Vinylengruppe von ihren roten Vettern unterscheiden, die Verhältnisse, wie qualitative Versuche zeigten, genau ebenso liegen, so ist gleichzeitig auch deren Konstitution zugunsten des Strukturbildes Ib entschieden.

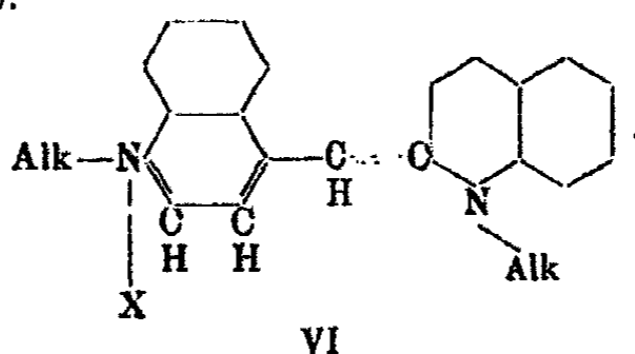
Selbstverständlich bedürfen diese Formeln im Sinne der modernen, mit Partialvalenzen arbeitenden Anschauungen noch einer feineren Ausgestaltung, die sich etwa durch das Bild V für das Isocyanin wiedergeben läßt, worin die geschlängelten Linien Beträge von Valenzabsättigung darstellen, die zwischen Null und dem Normalwert einer Wasserstoffvalenz schwanken können, und für die außerdem die Beziehung gilt, daß die Summe von je zwei derartigen Teilvalenzen an einem und demselben Atom stets einer Wasserstoff- (oder Chlor-)valenz gleichkommt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Derartige Formulierungen sind auf der Grundlage der A. Werner'schen, von Kauffmann ausgebauten Anschauungen zuerst von dem leider auf dem Felde der Ehre gebliebenen K. Gebhard (dies. Journ. 84, 561), dann auch von dem einen von uns (dies. Journ. 88, 208) angewandt worden.

70 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.



Der Vorzug dieses Symbols besteht einerseits darin, daß es den „merichinoiden“<sup>1)</sup> Zustand, der charakteristisch für jeden wirklichen Farbstoff ist, andeutet, andererseits darin, daß es außer der bisher immer für die Isocyanine benutzten Formel I auch die zweite mögliche Grenzformel VI als Sonderfall umschließt:



Zwar meint A. Kaufmann<sup>2)</sup>, es komme infolge der von ihm konstatierten pyrogenen Abspaltung von Jodäthyl aus dem durch Umsetzung des 2-Phenylchinolinjodmethylats mit Chinaldiniumäthyljodid gebildeten Farbstoff nur die Formel Ia in Frage; die kürzlich im Chem. Zentralbl.<sup>3)</sup> referierten Befunde der englischen Forscher Mills und Wishart, welche sich neuerdings mit den Cyaninen befaßt und durch oxydativen Abbau die Ringstruktur dieser Farbstoffe ebenfalls erhärtet haben, sprachen jedoch mit gleicher Beweiskraft für die tautomere Formel VI. Die Wahrheit liegt also tatsächlich in der Mitte, d. h. das Anion hat, wie dies in der Nebenvalenzformel V zum Ausdruck kommt, Beziehungen zu den beiden Stickstoffatomen. Welchen von den zwei Grenzzuständen sich

<sup>1)</sup> Die Beziehungen des Anions zu den p-ständigen C-Atomen der beiden Benzolkerne, die von sehr wesentlichem Einfluß auf die Erzeugung der Farbe sind, sind in der Formel — um das Bild nicht zu unübersichtlich zu gestalten — vernachlässigt.

<sup>2)</sup> Ber. 45, 1406 ff. (1912).

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1920, II, 413 (Journ. Chem. Soc. 117, 579).

ein bestimmtes Cyanin mehr oder minder nähert, wird jeweils von den Substituenten, in zweiter Linie auch vom Anion abhängen.

Nachdem so die Ringformel für die Iso- und Lepidincyanine festgelegt worden ist, erübrigt es noch, die oben für die Kettenformel angeführten Gründe, mit Ausnahme des durch Vorstehendes bereits erledigten Grundes Nr. 2, einer kurzen Revision zu unterziehen.

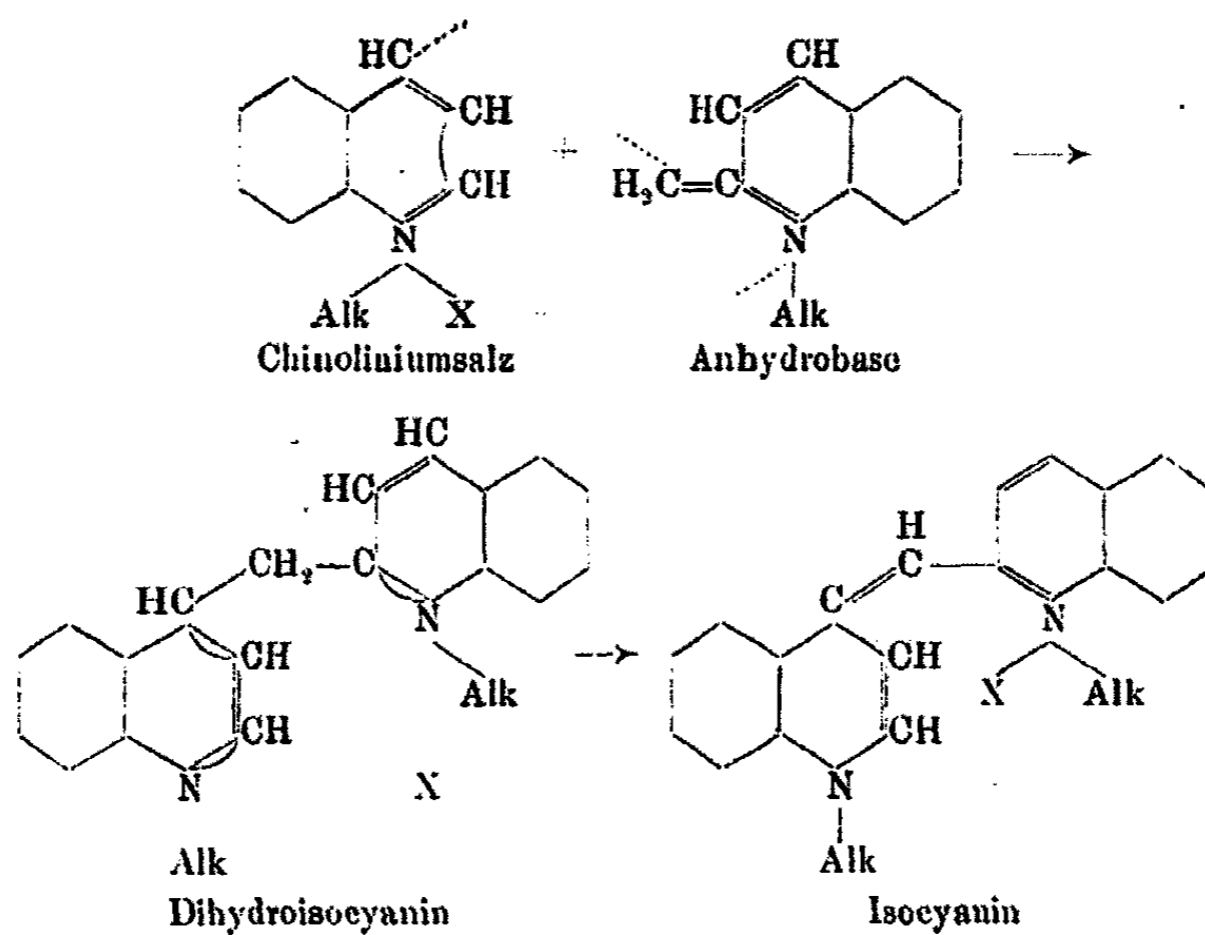
ad 1. Bezüglich der Bildung der Cyanine könnte man zwar immer noch die von A. Kaufmann<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht vertreten, daß sich an der Aldehydform der Chinolanoie eine 1,4-Addition des Methylchinoliniumsalzes unter nachfolgender Ringschließung und Dehydrierung abspiele, auf Grund der von Vongerichten<sup>2)</sup> festgestellten Tatsache, daß die von n-Alkyl- $\alpha$ - oder - $\gamma$ -methylebinolanolen derivierenden Anhydrobasen sich mit Chinoliniumsalzen unmittelbar in Cyanine umzusetzen vermögen, dürfte es indessen richtiger sein, den Vorgang als Analogon einer Diazokuppelung aufzufassen, wobei das quaternäre Chinoliniumsalz dem Diazoniumsalz, das aus jenem entstehende Chinolanol dem Syndiazohydrat, die „Isobase“ einem in Orthostellung kuppelnden tertiären Amin entsprechen würde.<sup>3)</sup> So könnte man beispielsweise die Isocyaninbildung durch nachstehendes Schema veranschaulichen: (Siehe die folgende Seite!)

ad 3. Die sehr große Säureempfindlichkeit der Iso- und Lepidincyanine und die wesentlich geringere der Benzyliden- und Cinnamylidenfarbstoffe ist offenbar verschiedenartig zu deuten. Bei letzteren wird zweifellos die auxochrome Dimethylaminogruppe ausgeschaltet; da sie aber wegen der direkten Bindung an den Benzolkern in ihrer Basizität beeinträchtigt ist, wird die Hydrolyse zunächst noch eine Rolle spielen und nur durch viel überschüssige Säure praktisch völlig zurückgedrängt werden können, wozu, wie ein Versuch lehrte, in 0,004 n. alkoholischer Lösung etwa 20 Mol Salzsäure

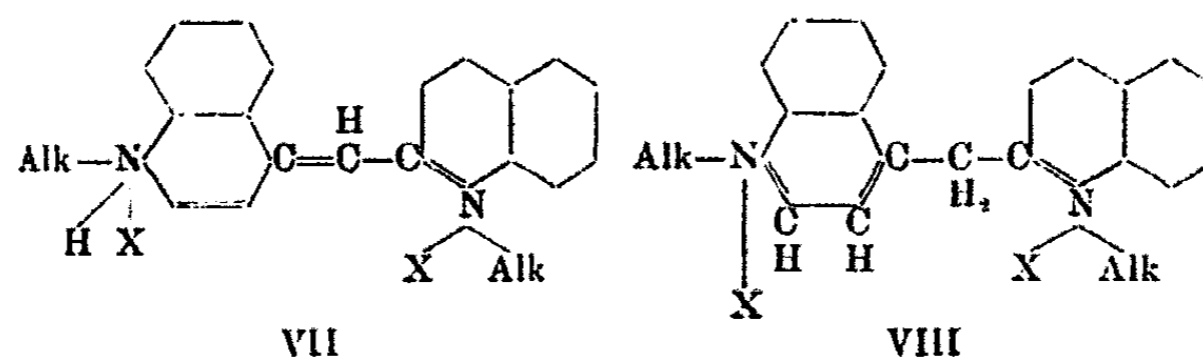
<sup>1)</sup> Ber. 45, 1408 (1912).

<sup>2)</sup> Ber. 44, 3060 (1911).

<sup>3)</sup> Diese Auffassung wird gestützt durch die von dem einen von uns (K.) gemachte Beobachtung, daß die Anhydrobasen der Chinolanoie mit Diazoverbindungen zu kuppeln vermögen, worüber später ausführlicher berichtet werden wird.



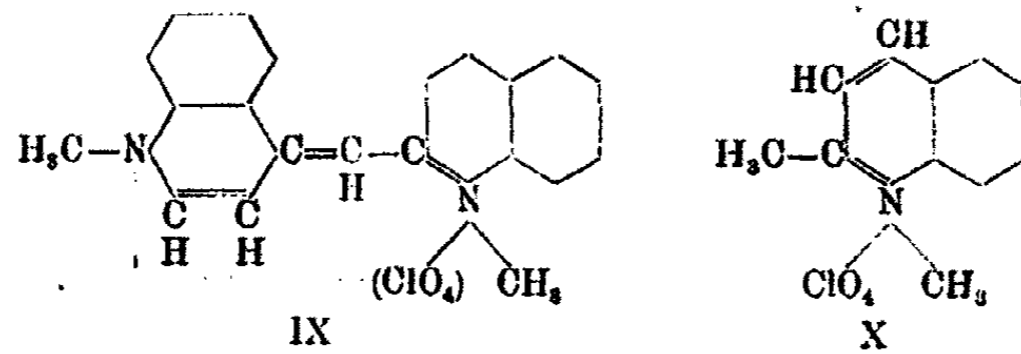
erforderlich sind. Die momentane Entfärbung der Chinocyanine durch bereits 1 Mol Mineralsäure wird man sonach nicht auf dieselbe Ursache zurückführen können. Denn wenn die sauren Salze etwa die Formel VII hätten, so wäre eher eine größere, als eine geringere hydrolytische Dissoziation vorauszusehen als bei den Cinnamylidenverbindungen. Die Säureadditionsprodukte der Cyanine müssen deshalb, wie dies auch A. Kaufmann<sup>1)</sup> bereits vermutet hat, als Dialkylatsalze von Dichinolylmethanen (z. B. der Formel VIII) aufgefaßt werden.



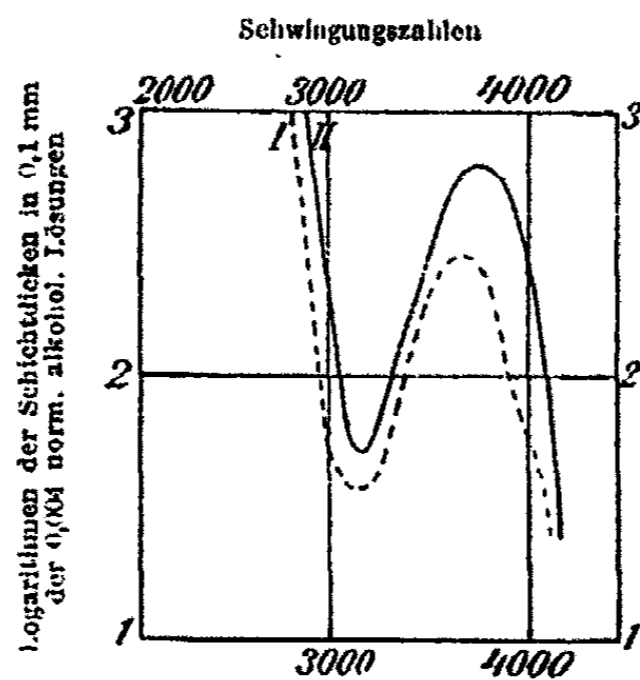
Die völlige Berechtigung dieser Annahme fällt ohne weiteres in die Augen, wenn man die Ultraviolettabsorptions-

<sup>1)</sup> Ber. 45, 1408 (1912).

kurve des durch überschüssige Salzsäure entfärbten Isocyaninperchlorats IX



vergleicht mit der des n-Methylethylidenequinolinderivats (X) (vgl. Fig. 3). Beide Kurven sind einander sehr ähnlich. Die



- I. - - - - = durch HCl entfärbtes Methylisocyaninperchlorat.  
 II. - - - - = Methylethylidenequinolinderivat.

Fig. 3.

Maxima der Absorption stimmen fast genau überein, nur ist die „Persistenz“ der Hauptbande etwas verschieden: Der Boden der Kurve liegt bei dem zwei Chinolinkerne enthaltenden entfärbten Isochinolin — wie dies von vornherein zu erwarten war — bei geringeren Schichtdicken, als bei dem einfachen Chinolinderivat.

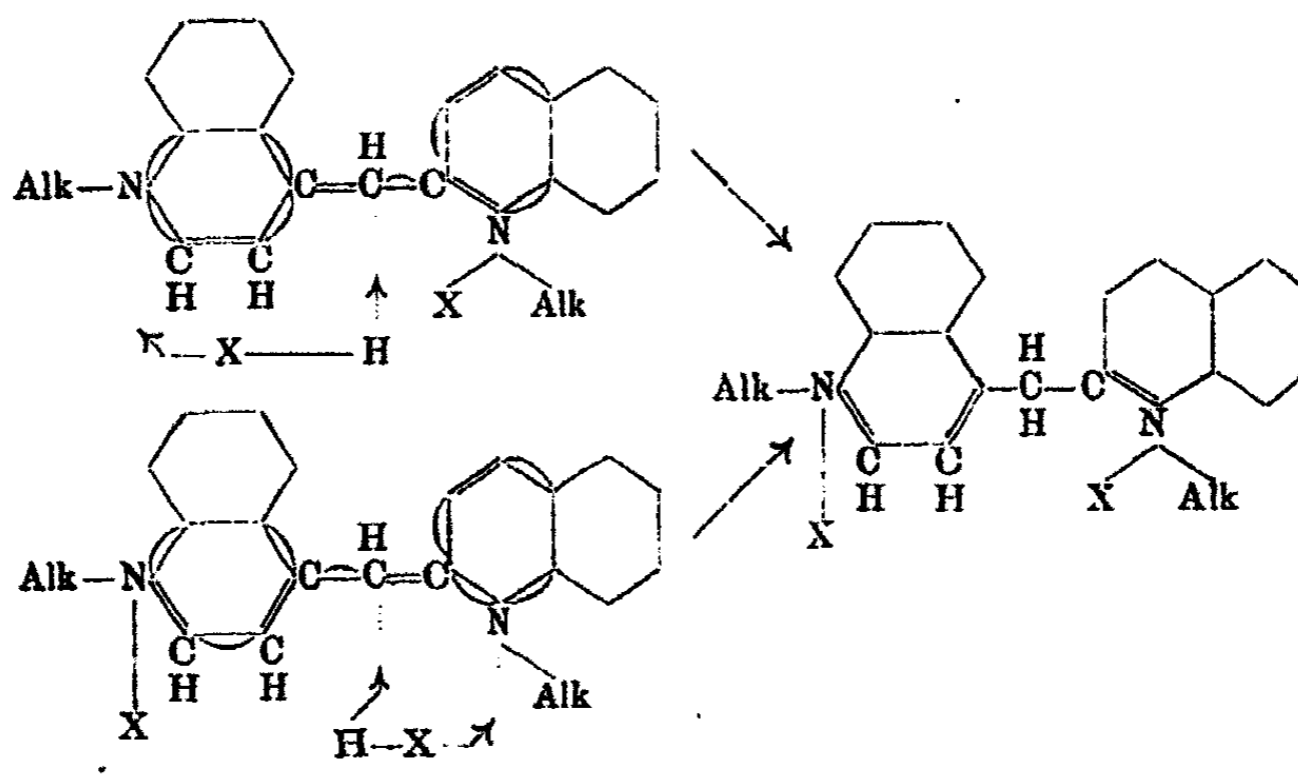
Den grundsätzlichen Unterschied, den die Cinnamylidenfarbstoffe bei der Säureaddition gegenüber den Cyaninen erkennen lassen, kann man demnach auch in die Worte prägen: „Bei jenen wird die eine auxochrome Aminogruppe außer



74 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

Gefecht gesetzt, bei diesen ein wesentlicher Bestandteil des Chromophors.“

Ihre ungezwungene Erklärung findet diese auffallende Addition von Mineralsäuren an die Cyanine, wenn man sich — etwa durch ähnliche Überlegungen, wie sie Thiele<sup>1)</sup> für die Ableitung der Partialvalenzformel des Anthracens angestellt hat — darüber klar wird, daß das zwischen den Pyridinkernen stehende Methinkohlenstoffatom befähigt sein muß, unter Umständen Restaffinitäten zu betätigen. Seine beiden Nachbar-C-atome sind ja genötigt, an den unmittelbar, bzw. an den durch Vermittlung einer Vinylengruppe angeschweißten Benzolkern Valenzbeträge abzugeben, was zur Folge haben muß, daß seine eigene Affinität nicht mehr vollen Ausgleich nach beiden Seiten hin findet. An diesem Kohlenstoffatom kann sich also — zunächst wohl in Form einer sehr lockeren Additionsverbindung — die Säure anlagern. Andererseits ist klar, daß, je nachdem man den Grenzzustand I oder VI für das Cyanin der Betrachtung zugrunde legt, immer entweder an der einen oder der anderen cyclisch gebundenen Aminogruppe Restvalenz auftritt, welche das Anion jenes addierten Säuremoleküls zu binden bestrebt sein wird. Der Vorgang ist somit seinem Wesen nach mit einer 1,6- bzw. 1,4-Addition verwandt (vgl. nachstehendes Schema).



<sup>1)</sup> Ann. Chem. 306, 141.

Vielleicht kann man aus dieser eigenartigen Säureanlagerung sogar noch einen viel allgemeineren Schluß ziehen, nämlich den, daß an den Gliedern der konjugierten chromophoren Kette eines wahren Farbstoffs abwechselnd positive und negative Restvalenzen durch die Wechselwirkung des Anions mit den am Ende der Kette befindlichen Atomen induziert werden, dergestalt, daß ungeradzahlige Kohlenstoffatome positiv, geradzahlige negativ werden.

ad 4. Die Frage, warum die mit den Cyaninen nahezu gleichkonstituierten Chinolin-Indolfarbstoffe (IIIa und b) sich gegen Säuren und Alkalien ganz anders verhalten — gegen erstere sind sie viel resistenter, mit letzteren bilden sie Pseudo- bzw. Anhydrobasen — behält nach wie vor ihre volle Berechtigung. Im Gange befindliche Untersuchungen werden hoffentlich Klarheit hierüber bringen. Vorläufig kann man nur vermuten, daß die Alkaliunechtheit dieser Farbstoffe darin begründet liegt, daß bei ihnen zwischen den beiden heterocyclischen Ringen im Gegensatz zu den Cyaninen zwei streptostatische, also leicht zugängliche Methingruppen vorhanden sind, von denen die eine, bei freier Koordinationsstelle, positive Restvalenz betätigen und demzufolge Hydroxylionen fixieren kann. Mit anderen Worten: Bei diesen Indolfarbstoffen vermag sich leicht die Pseudobase zu bilden, wodurch die Konjugation der beiden Benzolkerne unterbrochen wird, was dann zur Vernichtung der Farbe führt. Bei den Cyaninen dagegen finden die Hydroxylionen keinen so bequemen Ruhepunkt und müssen deshalb in der 2. Sphäre verharren, wo sie selbstverständlich im Wettbewerb mit den vorhandenen Säureanionen stehen. Daher die Alkaliunechtheit der Cyanine.

ad 5. Der gegen die  $\gamma$ -Ringformel der Cyanine schwerst-wiegende Einwand, daß es nach A. W. Hofmann echte Benzothiazolcyanine gäbe, ist durch die vorstehenden Erörterungen zunächst ebenfalls noch nicht beseitigt. Wir hatten deshalb als wichtigen Programmpunkt unserer Arbeit das nähere Studium dieser schwefelhaltigen Cyanine ins Auge gefaßt, haben aber nach kurzen, unten noch zu berührenden Vorversuchen darauf verzichtet, weil Otto Fischer<sup>1)</sup> gelegentlich seiner vorjährigen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 204 (1919); 100, 86 (1920).

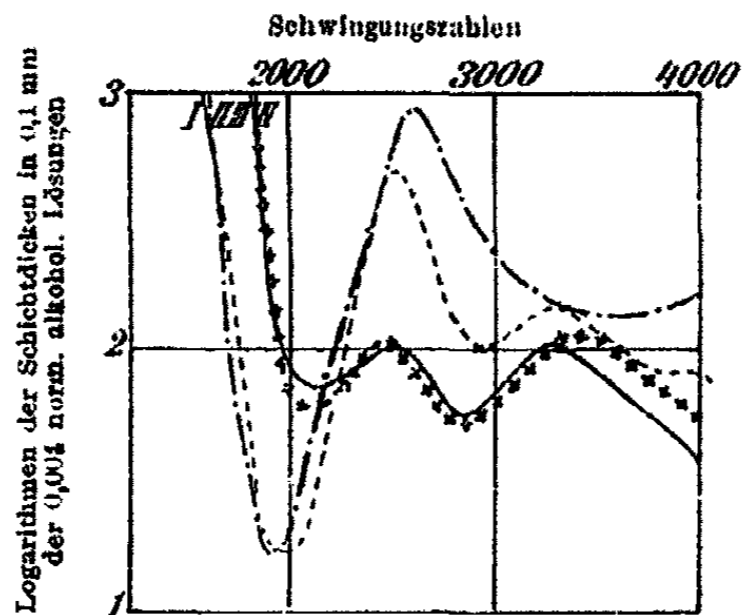
wortvollen Beiträge zur Chemie der Chinocyanine die Bearbeitung jener Thiazolfarbstoffe für sich und seine Mitarbeiter in Anspruch genommen hat und zu erwarten war, daß diese Fischerschen Untersuchungen an dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit nicht nur nichts ändern, sondern es aller Wahrscheinlichkeit nach stützen würden. Der genannte Forscher hat ja gezeigt, daß die Gruppe der Chinocyanine wesentlich vielgestaltiger ist, als man früher angenommen hat. Die A. W. Hofmannschen Farbstoffe können somit einer ganz anderen Untergruppe angehören. Gestützt wird diese Vermutung durch die Eigenschaften eines analog den Hofmannschen Angaben aus Benzothiazolmethylperchlorat und  $\alpha$ -Methylbenzothiazolmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit Natronlauge — allerdings nur in sehr geringer Menge — gewonnenen gelbstichigroten Farbstoffe, der gegen Säuren viel unempfindlicher<sup>1)</sup>, gegen Alkalien dagegen etwas weniger beständig ist als ein Isocyanin. Vielleicht muß man ihn in Rücksicht auf seinen Farbton in die Gruppe der „Pseudoisocyanine“ (nach der Fischerschen Nomenklatur) einreihen. In die der „Pseudodicyanine“, wie dies O. Fischer vermutet hat, dürfte er kaum gehören, weil er sonst blau sein und aus Methylbenzothiazolmethylperchlorat allein durch Formaldehyd und Alkali usw. entstehen müßte. Beides ist aber nicht der Fall.

Bei Gelegenheit der vorstehend geschilderten Untersuchungen ist außer den erwähnten noch eine ganze Reihe anderer Kondensationsprodukte von Dimethylamidobenz- und zimmtaldehyden mit  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methylcyclammoniumsalzen dargestellt worden. Ihre spektroskopische Untersuchung lieferte zwar für die Konstitutionsbestimmung der Cyanine kein neues Moment; die Absorptionskurven einiger dieser Farbstoffe seien aber doch hier mitgeteilt (vgl. die Fig. 4—6), weil sich aus ihnen einige bemerkenswerte, teilweise sogar allgemeineren Charakter tragende Schlüsse ziehen lassen, nämlich

1. daß die o-Dimethylamidoverbindungen in viel geringerem Grade wahre Farbstoffe sind als die p-Verbindungen, deren

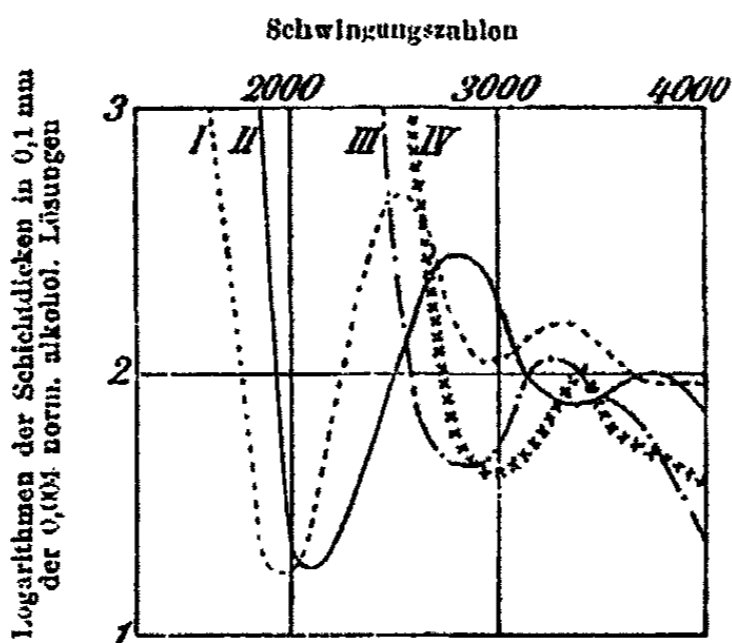
<sup>1)</sup> Er läßt sich z. B. aus kongosauer reagierenden Lösungen waschrecht auf tannierte Baumwolle fixieren.

Absorptionskurve einen viel „selektiveren“ Charakter besitzt (vgl. Fig. 4 I und III, II und IV);



- I. - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- II. - · - · = p-Dimethylaminobenzyliden- $\mu$ -methylbenzothiazolmethylperchlorat.
- III. ——— = o-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- IV. + + + + = o-Dimethylaminobenzyliden- $\mu$ -methylbenzothiazolmethylperchlorat.

Fig. 4.

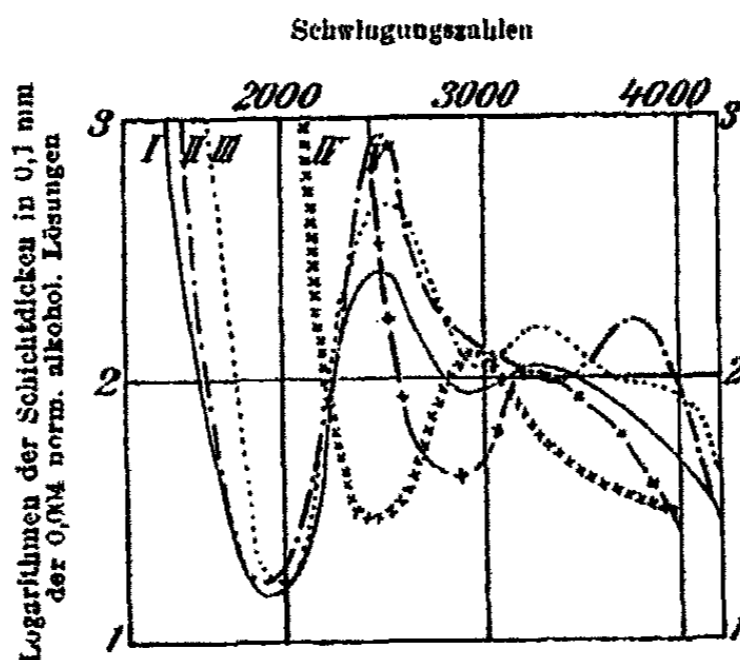


- I. - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.
- II. ——— = p-Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -phenylpyridinmethylperchlorat.
- III. - · - · = I, entfärbt durch HCl.
- IV. x x x x = II, entfärbt durch HCl.

Fig. 5.

78 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

2. daß der Rest des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenylpyridins, bei welchem kein unmittelbarer Konnex des Stickstoffs mit dem Benzolkern besteht, an Stelle des Chinaldinrestes in einen solchen Farbstoff eingeführt, die Absorption stark hypsochrom beeinflusst (vgl. Fig. 5 I und II, III und IV);



- I. ————— = p-Dimethylaminocinnamylidenchinaldinmethylperchlorat.  
 II. - - - - - = p-Dimethylaminobenzylidenepidinmethylperchlorat.  
 III. . . . . = p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinmethylperchlorat.  
 IV. x x x x x = I, entfärbt durch überschüssige HCl.  
 V. - + - + - = III, entfärbt durch überschüssige HCl.

Fig. 6.

3. daß der Ersatz einer cyclisch gebundenen Vinylengruppe durch ein Schwefelatom — der bekanntlich zahlreiche physikalische Eigenschaften der betreffenden Verbindungen kaum berührt — auch den Charakter der Absorption nur unwesentlich verändert. Die Hauptbande ist höchstens etwas schmaler, und das Maximum nur ganz wenig nach längeren Wellen verschoben (vgl. Fig. 4 I und II, III und IV), und

4. daß eine streptostatisch eingefügte Vinylengruppe das Maximum der Hauptabsorption, ohne daß die Form der Kurve wesentlich geändert wird, nach längeren Wellen und geringeren Schichtdicken verschiebt. Dieser auxochrome Effekt ist seinem absoluten Betrage nach weitgehend von der Konstitution des betreffenden Substanzenpaares abhängig. Bei wirklichen Farb-

stoffen ist er geringer als bei Nichtfarbstoffen<sup>1)</sup> (vgl. Fig. 6 I und III, IV und V).

### Experimenteller Teil.

#### A. Präparatives.

##### 1. Ausgangsmaterialien.

Für die Darstellung der vorerwähnten Dimethylaminobenz- und cinnamylidenfarbstoffe wurden an Aldehyden benutzt: 1. käuflicher p-Dimethylaminobenzaldehyd, 2. o-Dimethylaminobenzaldehyd, dargestellt nach Bamberger<sup>2)</sup> aus Anthranil und 3. p-Dimethylaminozimtaldehyd, dessen Reindarstellung nach Möhlau und Adam<sup>3)</sup> unerwartet schwierig war. Die Kondensation des Dimethylaminobenzaldehyds mit Acetaldehyd wurde deshalb von Herrn W. Schramek eingehend studiert mit dem Ergebnis, daß eine sichere Vorschrift ermittelt wurde. Näheres hierüber, sowie über interessante Nebenprodukte der Reaktion wird später mitgeteilt werden. Hier sei nur erwähnt, daß reiner p-Dimethylaminobenzaldehyd tiefgelbe Blättchen vom Schmp. 141°, nicht 133°, wie in der Literatur angegeben ist, darstellt, und daß er sich im Vakuum der Quecksilberluftpumpe fast unzersetzt destillieren läßt.

o-Dimethylaminozimtaldehyd konnte, wie bereits erwähnt, bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da nur geringe Mengen des kostbaren o-Dimethylaminobenzaldehyds zur Verfügung standen, und die Umsetzung außerordentlich träge verlief.

Die als zweite Komponenten der Kondensationsprodukte benötigten Cyclammoniumsalze gelangten fast durchweg in Form der sehr leicht rein zu gewinnenden, gut krystallisierten Perchlorate zur Umsetzung. Ihre Darstellung erfolgte nach dem von dem einen von uns früher angegebenen Verfahren.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Auch bei mehreren anderen Gruppen von Substanzen ist dieser Effekt eingehend studiert worden. Hierüber wird — wie bereits S. 68 erwähnt — später zusammenfassend berichtet werden.

<sup>2)</sup> Ber. 37, 972 (1904).

<sup>3)</sup> Z. f. Farbenchemie 1906, 402.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 85, 520.

## 80 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

Auf diese Weise wurden außer dem bereits l. c. beschriebenen Chinaldinmethylperchlorat dargestellt:

1. das Lepidinmethylperchlorat (Schmp. 153°).

0,1379 g gaben 0,0768 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4NCl$ :	Gefunden:
Cl 13,77	13,69 %. <sup>1)</sup>

2. Das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyridinmethylperchlorat (aus dem nach M. Scholtz<sup>2)</sup> durch innere Kondensation des Cinnamylidenacetoxims gewonnenen  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyridin; farblose Nadeln vom Schmp. 178°).

0,2276 g gaben 0,1154 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4NCl$ :	Gefunden:
Cl 12,51	12,54 %.

3. Das Benzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 149°).<sup>3)</sup>

0,1943 g gaben 0,1129 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_8O_4NSCl$ :	Gefunden:
Cl 14,20	14,38 %.

4. Das  $\mu$ -Methylbenzothiazolmethylperchlorat (Schmp. 126°).

0,2314 g gaben 0,1266 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4NSCl$ :	Gefunden:
Cl 13,45	13,50 %.

### 2. Farbstoffe.

Die Darstellung erfolgte in fast allen Fällen durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin als Katalysator. Die Umsetzung vollzog sich besonders glatt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, weniger gut mit der o-Verbindung; noch langsamer verlief sie mit p-Dimethylamidozimtaldehyd. Chinaldiniumsalze reagierten im allgemeinen wesentlich schneller als die Lepidiniumverbindungen. Die  $\mu$ -Methylbenzothiazoliumsalze sowie das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyridinmethylperchlorat ähnelten in bezug auf die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung den ersteren. In einigen Fällen erwies

<sup>1)</sup> Die Aufschließung für die Halogenbestimmung erfolgte durchweg mittels der Sodaschmelze.

<sup>2)</sup> Ber. 28, 1727 (1895).

<sup>3)</sup> Diese drei Salze sind von Dipl.-Ing. R. Taud † dargestellt und analysiert worden.

sich Essigsäureanhydrid als ein noch besseres Kondensationsmittel als Piperidin.

p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat  
(Formel IVa).

Der Farbstoff bildet sich in ganz glatter Reaktion in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Piperidin. Er stellt, aus Eisessig krystallisiert, prächtig blauglänzende, rote Platten vom Schmp. 274° dar, welche tannierte Baumwolle fuchsinrot anfärben. Die wäßrige Lösung wird durch überschüssige Säure entfärbt, desgleichen durch ganz konzentrierte Natronlauge, wobei eine gelbe Farbbase entsteht.

0,1800 g gaben 0,0482 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_3Cl$ :	Gefunden:
Cl            9,12	9,21 %.

Mit 1 Mol. konzentrierter Überchlorsäure gibt der Farbstoff ein in schwach bräunlichen Nadeln krystallisierendes zweisäuriges Salz vom Schmp. 231°, das in Wasser aufgelöst zum größten Teil hydrolysiert wird.

0,1041 g gaben 0,0614 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{27}O_6N_2Cl_2$ :	Gefunden:
Cl            14,52	14,58 %.

Das p-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinäthyljodid wird analog erhalten, wenn man beispielsweise 5 g Chinaldinjodäthylat, 2,5 g Dimethylaminobenzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin in 50 ccm Alkohol löst und ca. 1 Stunde kocht. Der Farbstoff krystallisiert dann in prächtig blauglänzenden Prismen aus, deren Schmp. bei 249° liegt.

0,1698 g gaben 0,0926 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_3J$ :	Gefunden:
J            29,53	29,57 %.

p-Dimethylaminobenzyliden-lepidinmethylperchlorat. Dieser aus Nitrobenzol in prachtvoll grünschillernden Prismen vom Schmp. 233° krystallisierende Farbstoff zeigt sowohl in alkoholischer Lösung wie auf tannierter Baumwolle violette Färbung und verhält sich im übrigen fast genau so wie die vorerwähnten Verbindungen.

0,1186 g gaben 0,0444 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_4N_3Cl$ :	Gefunden:
Cl            9,12	9,25 %.

p-Dimethylaminobenzyliden- $\mu$ -methylbenzothiazolmethylperchlorat. Die Komponenten kondensieren sich bereits beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen in geringem Grade; vervollständigt wird die Umsetzung leicht durch etwas Piperidin. Man erhält schließlich rote verfilzte, blauschimmernde Nadeln vom Schmp. 245°. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist rot. Ausbeute ca. 60%.



82 König u. Treichel: Zur Frage d. Konst. d. Cyanine.

0,1234 g gaben 0,0464 g AgCl.

Berechnet für  $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$ :  
Cl 8,99

Gefunden:  
9,27 %.

0,1020 g gaben 0,0636 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:  
S 8,12

Gefunden:  
8,56 %.

p-Dimethylaminobenzyliden- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -phenylpyridinmethylperchlorat. Das Reaktionsgemisch wird beim Erhitzen im Wasserbade tief gelb und scheidet beim Erkalten derbe, mit etwas Harz vermischte Krystalle aus, die durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Äther und nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbrote Nadeln vom Schmp. 189° übergehen. Ausbeute ca. 25%. Tannierte Baumwolle wird orange angefärbt.

0,064 g gaben 0,024 g AgCl.

Berechnet für  $C_{22}H_{23}O_4N_2Cl$ :  
Cl 8,56

Gefunden:  
9,01 %.

o-Dimethylaminobenzyliden-chinaldinmethylperchlorat  
(Formel IV b).

Die Umsetzung wird ähnlich wie bei der p-Verbindung durchgeführt, verläuft aber insofern viel weniger glatt, als Harze entstehen. von denen der gebildete Farbstoff nur durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser zu befreien ist. Er wird in etwa 50 Prozent. Ausbeute in Gestalt roter Nadeln vom Schmp. 186° erhalten. Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist gelbrot. Die Farbkraft ist wesentlich geringer als bei der p-Verbindung.

0,1083 g gaben 0,041 g AgCl.

Berechnet für  $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$ :  
Cl 9,12

Gefunden:  
9,36 %.

o-Dimethylaminobenzyliden- $\mu$ -methylbenzothiazolmethylperchlorat. Bei der Darstellung des Farbstoffs zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen wie im vorhergehenden Falle. Man erhält auch hier durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser die Substanz schließlich ganz rein in Gestalt roter Blättchen vom Schmp. 184°, die in Lösungen wie auf tannierter Pflanzenfaser gelbroten Farbton aufweisen.

0,1173 g gaben 0,0432 g AgCl.

0,1215 g gaben 0,0758 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für  $C_{18}H_{19}O_4N_2SCl$ :  
Cl 8,99  
S 8,12

Gefunden:  
9,10 %  
8,57 „

p-Dimethylaminocinnamyliden-chinaldinmethylperchlorat. Erhitzt man äquimolekulare Mengen p-Dimethylaminocinnamaldehyd und Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart

von Piperidin, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten so gering, daß die Bildung des roten Cyanins, welches aus Chinaldiniumsalzen mit Alkalien allein entsteht — es ist nach O. Fischer<sup>1)</sup> das einfachste Pseudoisocyanin — in den Vordergrund rückt. Man tut daher in diesem Falle besser, Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel zu nehmen. Kocht man z. B. 0,3 g des erwähnten Aldehyds mit 0,44 g des Chinaldiniumsalzes in etwa 20 ccm Essigsäureanhydrid, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvoll grünglänzende Krystalle aus, die mit Äther gewaschen gleich ganz rein sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 243°. Die Ausbeute beträgt ca. 35%. Die alkoholischen Lösungen, wie auch die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle sind violettblau.

0,0647 g gaben 0,0232 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{23}O_4N_2Cl$ :		Gefunden:
Cl	8,56	8,85 %.

*p*-Dimethylaminocinnamyliden-*μ*-methylbenzothiazolmethylperchlorat. Die Darstellung kann mit Piperidin oder besser mit Essigsäureanhydrid erfolgen. Man erhält grünlich schillernde Kryställchen, die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe lösen. Schmp. 244°. Die Ausfärbung auf tannierter Baumwolle ist ebenfalls blauviolett.

0,087 g gaben 0,0302 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4N_2SCl$ :		Gefunden:
Cl	8,42	8,57 %.

Methylisocyaninperchlorat (Formel IX). Der Farbstoff wurde analog der für das Äthylrot von Miethé und Bock<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt durch Umsetzung von 2 Mol Chinolin- und 1 Mol Chinaldinmethylperchlorat in alkoholischer Lösung mit 2 Mol Natriumhydroxyd. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man ihn in Gestalt prächtig grünblau schimmernder, in Alkohol mit blautichigroter Farbe löslicher Nadelchen, die schwer löslich in Pyridin und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser sind und nach den Ergebnissen der Analyse  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2O$  enthalten. Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt; er zersetzt sich oberhalb 210°. Er kann übrigens, wie die anderen Cyanine, auch so gewonnen werden, daß man das Gemenge der Chinolinium- und Chinaldiniumsalze in gleichen Mengen heißen Pyridins und Alkohols löst und nach Zusatz von 1 Mol Piperidin längere Zeit kocht, wobei er sich nach einiger Zeit ausscheidet. Die Ausbeute läßt jedoch bei diesem Verfahren zu wünschen übrig.

0,1023 g Farbstoff gaben nach dem Erhitzen auf 180° 0,0995 g Subst.

0,1002 g Farbstoff gaben 0,035 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl, \frac{1}{2}H_2O$ :		Gefunden:
$H_2O$	2,21	2,75 %
Cl	8,70	8,64 „

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 100, 186.

<sup>2)</sup> Ber. 37, 2008 (1909).

**B. Spektroskopisches.**

Die Ermittlung der oben wiedergegebenen Absorptionskurven geschah, soweit das sichtbare Spektrum in Betracht kam, mit dem Zeisschen Gitterspektroskop durch okulare Beobachtung, im ultravioletten Gebiet dagegen in der bereits früher<sup>1)</sup> von dem einen von uns mitgeteilten Weise unter Benutzung des sehr handlichen kleinen Ultraviolettspektrographen von Gehrcke und Reichenheim und des l. c. abgebildeten, von Zeiss konstruierten sehr praktischen Absorptionsgefäßes. Als Lichtquelle wurde eine Zeissche Mikrobogenlampe mit Kohlenelektroden verwandt, von denen die Kathode mit einem Docht aus 3 Teilen gepulvertem Ferromolybdän, 1 Teil Molybdänoxyd, 1 Teil Holzkohlenpulver und etwas Borax nebst konzentriertem Wasserglas als Bindemittel versehen war. Als Plattenmaterial diente die Agfa-Chromo-Isorapidplatte, als Entwickler Orthol. Die Spektrogramme wurden mit 0,004 norm. Lösungen hergestellt und in der üblichen Weise in die logarithmischen Absorptionskurven umgewertet.

Nachschrift: Die vorliegende Arbeit lag bereits druckfertig vor, als ich durch das Chem. Zentralbl. 1921, I, 28 Kenntnis von der neuesten Publikation von Mills und Evans über Cyaninfarbstoffe<sup>2)</sup> erhielt. Die beiden Forscher haben auf Grund ganz ähnlicher Überlegungen wie in der vorstehenden Mitteilung o-Aminocinnamylidenchinaldiniumsalze synthetisiert und gezeigt, daß sie sich nach verschiedenen Richtungen hin von den Isocyaninen unterscheiden. Damit ist noch ein neuer indirekter Beweis für die cyclische Struktur dieser Farbstoffe erbracht. W. König.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 224.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 117, 1035.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

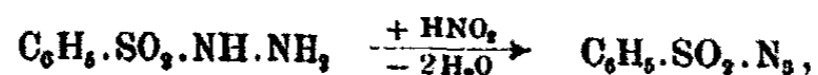
158. Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure;

von

Theodor Curtius und Friedrich Wilhelm Haas.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. März 1921.)

Hydrazide und Azide aromatischer Sulfonsäuren haben Curtius und Lorenzen<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit dargestellt. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sulfonhydraziden konnten nur die Sulfonchloride Verwendung finden, da die Sulfonsäureester im Gegensatz zu den Carbonsäureestern mit Hydrazinhydrat keine Hydrazide lieferten, sondern dadurch entweder verseift oder gleichzeitig zu Sulfinsäuren reduziert wurden. Mit salpetriger Säure gaben die Sulfonhydrazide in normaler Weise die zugehörigen Sulfonazide, z. B.:



die aber im Gegensatz zu den Carbonaziden beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser auch unter Druck nicht angegriffen wurden.

Außer dem Hydrazid und Azid der Benzolsulfonsäure haben Curtius und Lorenzen<sup>3)</sup> auch die entsprechenden Derivate der  $\beta$ -Naphtalinsulfonsäure näher untersucht.

Die Sulfonsäurehydrazide zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Hydrazide der Carbonsäuren. Bei längerem Erhitzen mit Wasser, leichter beim Kochen mit Alkalien zer-

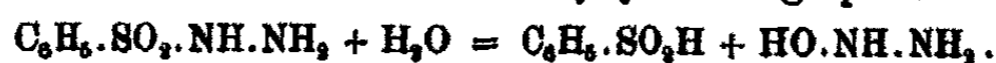
<sup>1)</sup> Friedrich Wilhelm Haas, „Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1915. Druck von W. Klohe und C. Silber.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 160 (1898).

<sup>3)</sup> Ebenda S. 179.

## 86 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

fallen sie, wie bereits Curtius und Lorenzen<sup>1)</sup> zeigten, unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Sulfinssäuren. Raschig<sup>2)</sup> untersuchte später diese Reaktion beim Benzolsulfonhydrazid genauer. Dieses wird nach seiner Ansicht durch Alkalien zunächst in Benzolsulfinssäure und Oxyhydrazin gespalten:



Das nicht existenzfähige Oxyhydrazin geht unter Austritt von 1 Mol. Wasser weiter in Diimid über, welches letzteres endlich in je 1 Mol. Stickstoff und Wasserstoff zerfällt:



In der Tat erhielt so Raschig neben fast der berechneten Menge Benzolsulfinssäure ein brennbares Gas, das aus einem Gemisch von halb Stickstoff und halb Wasserstoff bestand.

Der eine von uns<sup>3)</sup> vermutete, daß das bei dieser Reaktion intermediär entstehende Diimid die Eigenschaften einer Säure besitze und so vielleicht durch Zusatz von Silbernitrat zu der in Zersetzung begriffenen Hydrazidlösung als Silbersalz faßbar sei, ähnlich wie Nitrosylsilber aus einer aufschäumenden salpetrigsauren Hydroxylaminlösung durch Silbernitrat abgeschieden wird.<sup>4)</sup> Die in diesem Sinne mit Benzol- und  $\beta$ -Naphthalinsulfonhydrazid angestellten Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Ziele.<sup>5)</sup>

Wir haben darum aus Benzylsulfonsäurechlorid und Hydrazinhydrat das bisher noch nicht bekannte Benzylsulfonhydrazid,



dargestellt und an dieser Verbindung, welche die Sulfogruppe nicht unmittelbar an den Benzolkern, sondern an ein fettes Radikal gebunden enthält, nochmals die Möglichkeit geprüft, das lange gesuchte Diimid zu isolieren.

Benzylsulfonhydrazid ist ein weißer, in Blättchen krystallisierender Körper, der in kaltem Wasser nur wenig, in heißem leichter, jedoch nur unter allmählicher Zersetzung löslich ist. Im wesentlichen ist das Verhalten dieses Hydrazids dem des

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 168 und 180 (1898).

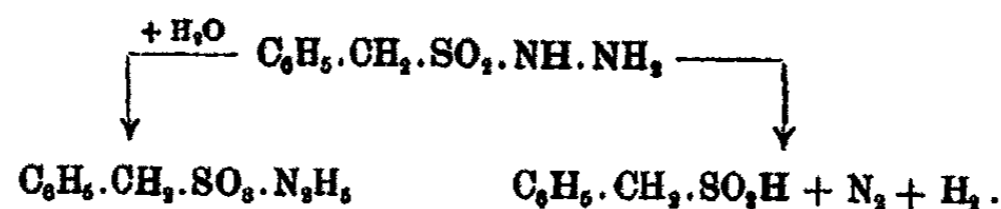
<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 23, I, 972 (1910); Chem.-Ztg. 34, 568 (1910).

<sup>3)</sup> Curtius.

<sup>4)</sup> W. Wislicenus, Ber. 26, 772 (1893).

<sup>5)</sup> Curtius.

Benzolsulfonhydrazids analog. Bei längerem Kochen mit fast absolutem Alkohol bildet sich das Diammoniumsalz der Benzylsulfonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot N_2H_5$ ; eine nicht unbedeutende, gleichzeitig auftretende Gasentwicklung läßt darauf schließen, daß außerdem noch Benzylsulfinsäure neben Stickstoff und Wasserstoff entsteht:

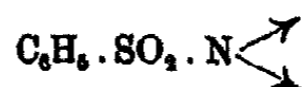


Erhitzt man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzylsulfonhydrazid, bis anhaltende Gasentwicklung eintritt, und versetzt dann mit Silbernitrat, so fällt ein Salz aus, das sich sehr schnell schwärzt. Das möglichst rasch isolierte Produkt enthielt außer Stickstoff auch Kohlenstoff und Schwefel. Aus der heißen, nur wenig Gas entwickelnden, stark alkoholischen Lösung des Hydrazids und alkoholischem Silbernitrat erhält man dagegen eine weiße, beständigere Fällung. Aber auch diese enthält kein Diimidsilber, sondern stellt eine Verbindung von 2 Mol. Benzylsulfonsäurehydrazid mit 1 Mol. Silbernitrat



dar. Die Bildung eines derartigen Silbersalzes ist bisher bei den Sulfonsäurehydraziden nicht beobachtet worden.

Da nun damals Curtius und Rissom<sup>1)</sup> die merkwürdige Beobachtung machten, daß sich das Azid der Benzolsulfonsäure in Toluollösung bei anhaltendem Kochen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, so war es von Interesse, auch das Azid der halbfetten Benzylsulfonsäure darzustellen und sein Verhalten gegenüber Toluol, p-Xylol, Naphtalin, Anilin usw. zu untersuchen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß Benzolsulfonazid dabei wie das entsprechende Carbonsäureazid, das Benzazid, zwar 1 Mol. Stickstoff verliert, aber nicht die Curtiussche Umlagerung erleidet. Statt der erwarteten, dem Phenylisocyanat,  $C_6H_5 \cdot N:CO$ , analogen Verbindung,  $C_6H_5 \cdot N:SO_2$ , wird ein „starrer“ Rest



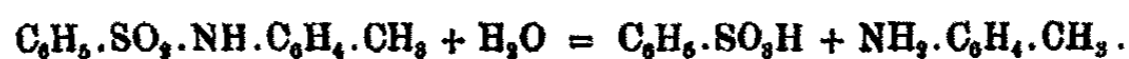
<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 26, III, 134 (1913); Chem.-Ztg. 37, 214 (1913).

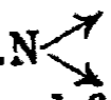
88 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

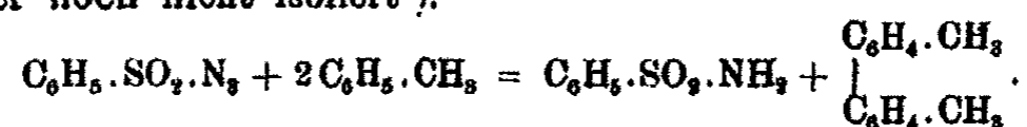
gebildet, der sich dann glatt an den Kohlenwasserstoff addiert. Aus Benzolsulfonazid und Toluol entstand so ein Gemisch von o- und p-Toluidid der Benzolsulfonsäure,



wie sich aus der hydrolytischen Spaltung des Anlagerungsproduktes durch Säuren in Benzolsulfonsäure einerseits und in o- und p-Toluidin andererseits ergab:



Daneben aber holte sich der starre Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}$   zwei Wasserstoffatome aus Kernen des Lösungsmittels, so daß stets auch Benzolsulfamid entstand. Der dieser Sulfamidbildung entsprechende „Antikörper“, hier vermutlich ein Ditolyl, wurde bisher noch nicht isoliert<sup>1)</sup>:



Wir konnten das feste, gut krystallisierende Benzylsulfonazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}_3$ , zunächst aus Benzylsulfonhydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure in normaler Weise gewinnen. Durch die Untersuchungen von Forster und Fierz<sup>2)</sup> über die allgemeine Darstellung organischer Azidoverbindungen durch Umsetzung von Stickstoffnatrium mit den betreffenden Halogenderivaten ist die Gewinnung vieler Azide, die bis dahin aus den Hydraziden bereitet werden mußten, sehr vereinfacht worden. Diese Reaktion gelingt nun bei den Sulfochloriden besonders leicht, da diese sich in wäßrig-alkoholischer Lösung sofort umsetzen und die Sulfonazide durch Wasser rein ausgefällt werden. Wir stellten so große Mengen Benzylsulfonazid dar. Durch Alkalien wird Benzylsulfonazid beim Erwärmen

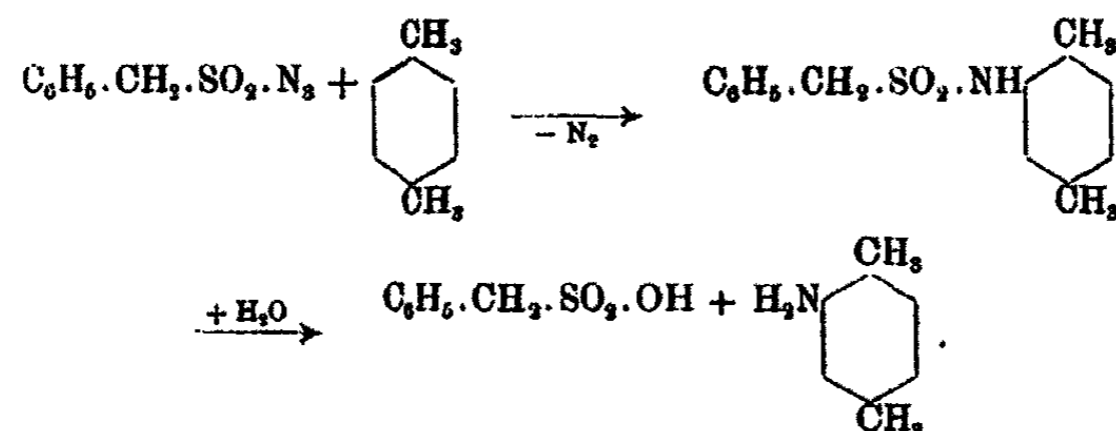
<sup>1)</sup> Eine Übersicht in bezug auf meine Arbeiten über die sogenannten starren Säureazide habe ich in meinem noch nicht gedruckten zusammenfassenden Vortrag vor der Deutschen Chem. Gesellschaft in Berlin am 11. Mai 1918 gegeben. Vorliegende Arbeit mit F. W. Haas bildet einen der experimentellen Bausteine dazu.

Th. Curtius.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 93, 72, 669, 1070, 1174, 1859, 1865 (1908) und folgende Jahrgänge.

schnell in benzylsulfonsaures und stickstoffwasserstoffsäures Alkali gespalten.

Wir versuchten weiter durch Einwirkung von Toluol auf Benzylsulfonazid zu analogen Derivaten zu gelangen, wie sie Curtius und Rissom<sup>1)</sup> aus Benzolsulfonazid und Toluol erhalten hatten. Da aber kochendes Toluol Benzylsulfonazid kaum unter Stickstoffentwicklung angreift, gingen wir zur Anwendung höher siedender Kohlenwasserstoffe über. Wir wählten dabei das p-Xylol, um Komplikationen durch die Bildung von isomeren Produkten zu vermeiden, denn aus p-Xylol und Benzylsulfonazid konnte sich nur ein Anlagerungskörper bilden, welcher bei der Hydrolyse neben Benzylsulfonsäure ausschließlich p-Xylidin liefern mußte:



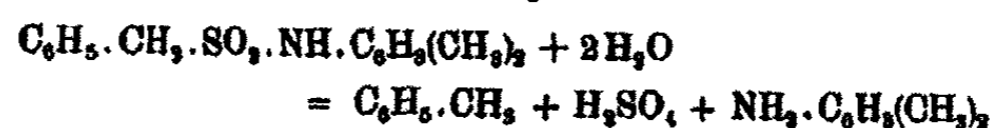
Der Versuch verlief ganz in der erwarteten Weise. Bei längerem Kochen von Benzylsulfonazid mit p-Xylol wurde zunächst genau 1 Mol. Stickstoff aus der Verbindung eliminiert. Das krystallinische Anlagerungsprodukt vom Schmp. 124° wurde zur Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich über der salzsauren Lösung eine Ölschicht, welche als Toluol identifiziert wurde. Beim Öffnen des Rohres entwich reichlich Schwefeldioxyd. Die salzsaure Flüssigkeit, in welcher nur kleine Mengen Schwefelsäure sich gebildet hatten, gab beim Eindampfen einen dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand, der keine unzersetzte Benzylsulfonsäure mehr enthielt. Nach dem Übersättigen mit Natron destillierte im Wasserdampfströme p-Xylidin über. Dieses wurde als salzsaures Salz vom Schmp. 228° charakterisiert. Auffallend ist hierbei nur der Zerfall der Benzylsulfon-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 26, III, 134 (1913); Chem.-Ztg. 37, 214 (1913).

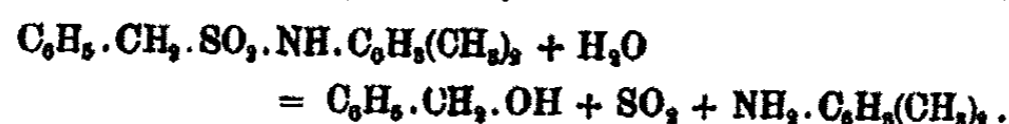


90 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

säure in Toluol und Schwefeldioxyd. Man sollte nämlich annehmen, daß nach der Gleichung:

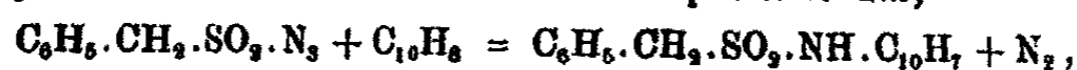


sich nur Schwefelsäure bilden würde. Das Auftreten von schwefliger Säure läßt dagegen die Entstehung von Benzylalkohol (bzw. von Benzylchlorid) an Stelle von Toluol erwarten:

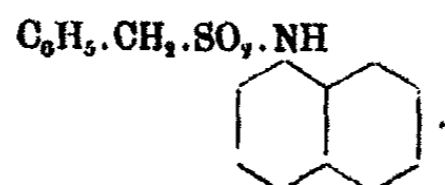


Es ist uns aber nicht gelungen, bei dieser Reaktion Benzylchlorid neben Toluol zu isolieren; möglicherweise wurde das Chlorid auch durch das metallische Natrium zerstört, über das wir die kleine Menge Toluol zur Reinigung abdestillierten.

Benzylsulfonazid wurde sodann ganz analog mit viel überschüssigem Naphtalin bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Das überschüssige Naphtalin wurde mit Wasserdampf entfernt und der dunkle Rückstand durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle gereinigt. Der so erhaltene krystallinische Körper stellte das erwartete Additionsprodukt dar,

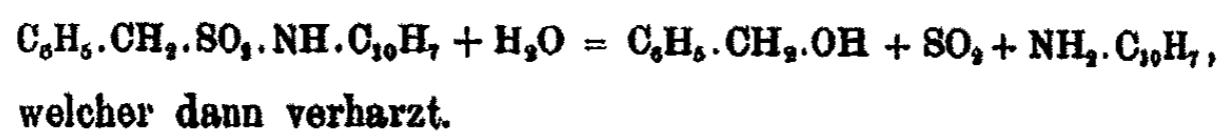


und zwar, wie die nähere Untersuchung ergab, ausschließlich die  $\alpha$ -Verbindung von der Konstitution:

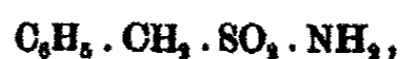


Zum Vergleich haben wir die bisher noch nicht beschriebene Verbindung auch aus  $\alpha$ -Naphtylamin und Benzylsulfonchlorid dargestellt. Beide Proben zeigten beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr dasselbe Verhalten. Nach dem Erkalten hatte sich in den Röhren das in Salzsäure schwer lösliche  $\alpha$ -Naphtylaminchlorhydrat ausgeschieden und außerdem ein harziges Produkt; ein flüssiger Kohlenwasserstoff (Toluol) war nicht entstanden. Dieses harzige Produkt, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte, verdankt seine Entstehung sehr wahrscheinlich zunächst sich bildendem Benzylalkohol (bzw. Benzylchlorid), welcher bekanntlich leicht der-

artige Zersetzungsprodukte liefert. Im übrigen entwich beim Öffnen der Bomben wieder reichlich Schwefeldioxyd, und im salzsauren Röhreninhalt war etwas Schwefelsäure enthalten. Da hier keine nachweisbaren Mengen von Toluol entstehen, aber trotzdem reichlich Schwefeldioxyd sich bildet, kann die Hydrolyse nur in dem Sinne erfolgen, daß zunächst Benzylalkohol erhalten wird.

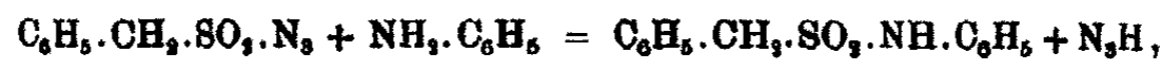


Bei diesen beiden Reaktionen von Benzylsulfonazid mit Kohlenwasserstoffen entstehen kaum irgendwelche Nebenprodukte. Nur bei der Einwirkung von p-Xylol ließen sich allerdings nur sehr geringe Mengen von Benzylsulfonamid,



nachweisen. Dementsprechend blieb auch ein Rückstand, als wir das entstandene Additionsprodukt, das Benzylsulfon-p-xylylid, aus der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Kohlenwasserstoffes erhaltenen Masse mit Natronlauge ausgezogen hatten. Die Natur dieses „Antikörpers“, der bei der Umsetzung von Anilinen mit Benzylsulfonazid nach dem Folgenden eine sehr bedeutsame Rolle spielt, konnte hier nicht festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid verlaufen zwei Reaktionen nebeneinander. Nach der ersten entsteht unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff das bisher noch nicht beschriebene Benzylsulfonanilid,



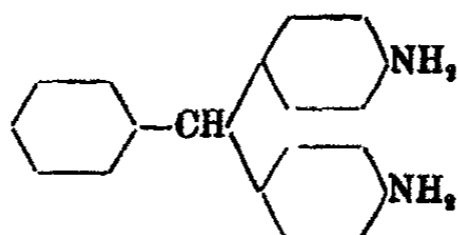
das zur Identifizierung auch aus Benzylsulfonchlorid und Anilin dargestellt wurde. Bei der zweiten Reaktion bildet sich unter Verlust von 1 Mol. Stickstoff wieder der starre Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ , der sodann zwei Wasserstoffatome aufnimmt und damit das schon bekannte Benzylsulfonamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , vom Schmp. 102° liefert.

Die Bildung der Sulfamide aus den Sulfaziden kommt vermutlich derart zustande, daß der starre Rest,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ , sich die beiden Wasserstoffatome aus zwei verschiedenen Mole-

92 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

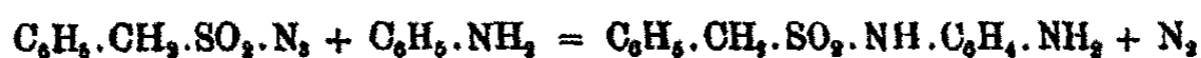
külen des auf das Azid einwirkenden Mediums, also hier aus 2 Mol. Anilin, herholt. Der dadurch entstehende sogenannte „Antikörper“ würde beim Anilin ein Benzidin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , darstellen. Bisher ist es nur einmal gelungen, eine kleine Menge eines Benzidins und zwar bei der Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Anilin zu gewinnen. Dasselbe war jedoch nicht mit dem p-Diaminodiphenyl identisch, trotzdem das Sulfat sehr schwer löslich war.<sup>1)</sup>

Ein derartiges einfaches Benzidin konnten wir in obigem Falle nicht auffinden. Dagegen entstanden sehr beträchtliche Mengen einer prächtig krystallisierenden Base, welche sich merkwürdigerweise als das bekannte p,p-Diaminotriphenylmethan

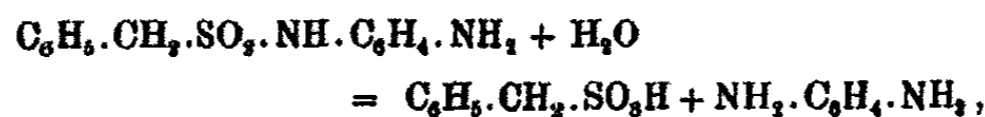


herausstellte.

Als dritte Reaktion, welche analog der Einwirkung von Anilin auf Benzolsulfonazid<sup>2)</sup> die eigentliche Hauptreaktion darstellen sollte, war nach der Gleichung:



die Bildung von o- bzw. p-Benzylsulfonphenylendiamin zu erwarten. Eine derartige Substanz, die bei der Hydrolyse o- bzw. p-Phenylendiamin liefern mußte,



konnten wir aber überhaupt nicht beobachten.

Bemerkenswerter Weise entweichen bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid neben Stickstoffwasserstoff auch Stickstoffammonium und Schwefeldioxyd. Das Stickstoffammonium dürfte wohl durch Zerfall von Stickstoffwasserstoff infolge der hohen Temperatur entstanden sein nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Curtius.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 27, III, 213 (1914); Chem.-Ztg. 38, 332 (1914).

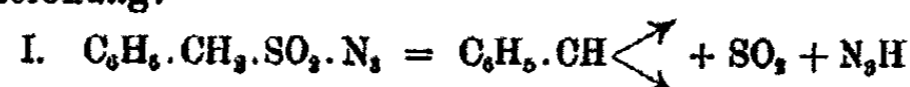
Schwefeldioxyd wurde bisher nur bei der Hydrolyse der fertigen Anlagerungsprodukte mit konzentrierter Salzsäure gefunden (vgl. S. 90). Im vorliegenden Falle entsteht es aber zweifellos bereits unter dem Einfluß des basischen Anilins.

Die Bildung des p,p-Diaminotriphenylmethans kann man sich wohl auf folgende Weise erklären:

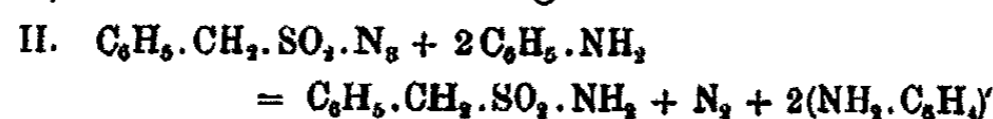
Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid verläuft neben der Reaktion, welche zur Entstehung des normalen Anilids



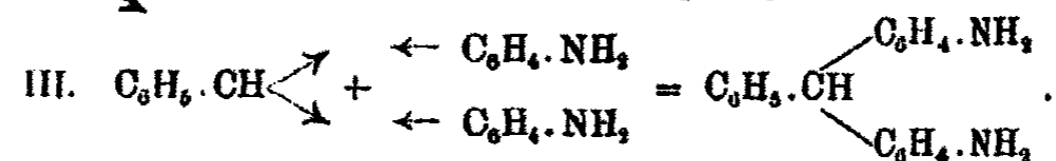
führt, noch eine zweite, bei der 1 Mol. Sulfonazid in dem Sinne der Gleichung:



unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Stickstoffwasserstoffsäure den zweiwertigen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$  entstehen läßt. Bei der Bildung des Benzylsulfonamids aus dem Azid ist anzunehmen, daß nach der Gleichung:



2 Mol. Anilin je ein Wasserstoffatom, und zwar in der p-Stellung zur Aminogruppe, verloren haben. Diese beiden Anilinreste vereinigen sich mit dem nach Gleichung I entstandenen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$  spontan zu p,p-Diaminotriphenylmethan:



Das so erhaltene p,p-Diaminotriphenylmethan war völlig identisch mit der zuerst von Böttinger<sup>1)</sup> aus Benzalchlorid und Anilin dargestellten und später von O. Fischer<sup>2)</sup> ausführlich untersuchten Base. Die Substanz krystallisierte aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol. Beim Erhitzen auf 110° ging letzteres fort, wobei der Schmp. von 106° auf 137,5° stieg. Das Chlorhydrat der Base enthielt 2 Mol. Salzsäure. Die diazotierte Lösung der Base gab mit alkalischer Resorcin-

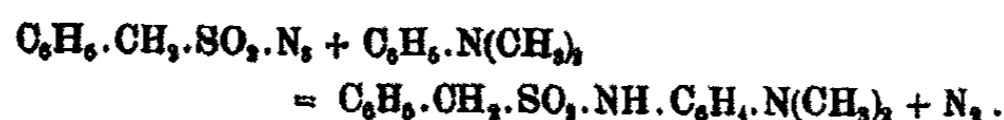
<sup>1)</sup> Ber. 11, 276, 840 (1878).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 206, 149 (1881).

94 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

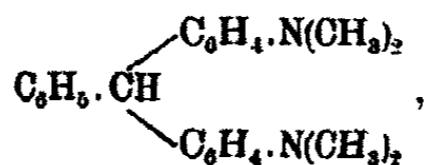
lösung einen roten sauren Farbstoff, der aber bisher nicht näher untersucht wurde.

Benzylsulfonazid wurde endlich in derselben Weise wie mit Anilin mit Dimethylanilin behandelt. Bei der tertiären Natur der angewandten Base war in diesem Falle eine einfache Anilidbildung nicht zu erwarten. In der Tat entstand vorwiegend das normale Anlagerungsprodukt im Sinne der Gleichung:



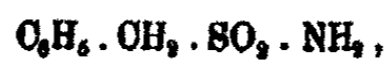
Das so erhaltene Benzylsulfonaminodimethylanilin bildete farblose Krystalle vom scharfen Schmp. 127°. Das analoge Anlagerungsprodukt aus Benzolsulfonazid und Dimethylanilin gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure hauptsächlich p-Aminodimethylanilin und nur kleine Mengen o-Aminodimethylanilin; die Trennung geschah mittels der Benzoylverbindungen, von denen die p-Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist.<sup>1)</sup> Da das von uns erhaltene Benzylsulfonaminodimethylanilin einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, welcher sich beim Umkrystallisieren nicht ändert, liegt hier wahrscheinlich nur ein Isomeres, und zwar vermutlich die p-Verbindung, vor. Die Hydrolyse unseres Benzylsulfonaminodimethylanilins ist aber bisher noch nicht ausgeführt worden.

Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzylsulfonazid fanden wir dieselben Nebenprodukte wie bei der von Anilin, nämlich Stickstoffwasserstoff, Stickstoffammonium und Schwefeldioxyd. Da hier der Stickstoffwasserstoff nicht auf Grund normaler Anilidbildung wie beim Anilin entstehen kann, so ist sein Auftreten einzig auf den Zerfall eines Teiles des Benzylsulfonazids  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}_3$  in den Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{N}_3\text{H}$  zurückzuführen. Infolgedessen entsteht auch die analoge Base wie bei der Einwirkung von Anilin, nämlich Tetramethyl-p,p-diaminotriphenylmethan



<sup>1)</sup> Curtius.

die Leukobase des Malachitgrüns. Das erhaltene Produkt zeigte alle Eigenschaften des wohlbekannten Körpers.<sup>1)</sup> Der Bildung dieser Base entsprechend konnte auch wieder das Auftreten von Benzylsulfonamid,



beobachtet werden.

### Experimentelles.

#### Benzyl-sulfon-hydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

20 g Benzylsulfonchlorid (Kahlbaum, Schmp. 93°) werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 11 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 2 Mol.) unter Eiskühlung versetzt. Der aus Benzylsulfonhydrazid und Diammoniumchlorid bestehende Niederschlag wird abgesaugt und letzteres durch Waschen mit Eiswasser ausgezogen. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von kaltem Wasser noch etwas Hydrazid aus. Erhalten 16,8 g entsprechend 83% der Theorie. Durch Lösen in heißem absoluten Alkohol und sofortiges Abkühlen erhält man schöne, weiße, silberglänzende Schuppen vom Schmp. 131–132° unter Gasentwicklung. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Benzylsulfonhydrazid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

- I. 0,1864 g gaben 0,8064 g  $\text{CO}_2$  und 0,0933 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1220 g gaben 16,6 ccm N bei 18° und 750,5 mm.  
 II. 0,2628 g gaben 36 ccm N bei 19,5° und 739,5 mm.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (186):	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,12	44,83	— %
H	5,41	5,60	— „
N	15,05	15,44	15,20 „

Die wäßrige Lösung des Hydrazids entwickelt beim Kochen lebhaft Stickstoff und Wasserstoff. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, erhält man beim Eindampfen der Lösung

<sup>1)</sup> O. Fischer, Ann. Chem. 206, 122 (1881).

Benzylsulfinsäure, die unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zerfällt.

Salzsaures Salz. Die heiß gesättigte Lösung des Hydrazids in absolutem Alkohol wird mit frisch dargestellter ätherischer Salzsäure versetzt und schnell abgekühlt. Es scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit trockenem Äther den Schmp.  $148^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung zeigt. Die Nadelchen sind in Äther nicht, in Alkohol sehr leicht löslich und spalten beim Erhitzen Salzsäure ab.

0,2976 g gaben, mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, 0,1942 g  $\text{AgCl}$ .

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  (222,5): Gefunden:  
Cl 15,98 16,14 %.

Verbindung mit Silbernitrat. Löst man Benzylsulfonhydrazid in siedendem Wasser und kühlt, nachdem sich eine Zeit lang Gas entwickelt hat, ab, so scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag aus, der Schwefel enthält und sich leicht schwärzt. Auch die nach längerem Kochen des Hydrazids in 50 Prozent. Alkohol mit Silbernitrat entstehende Fällung wird rasch schwarz. Wird dagegen das Hydrazid in absolutem Alkohol gelöst und mit absolut alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, so fällt ein farbloses, schwer lösliches Silbersalz aus, das, abfiltriert, mit Alkohol und Äther beständig bleibt und sich unter Lichtabschluß unverändert aufbewahren läßt. Es krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, welche sich beim Lösen in Wasser schwärzen.

I. 0,1726 g gaben 19,6 ccm N bei  $18,5^{\circ}$  und 763 mm.

0,0952 g gaben 0,0190 g Silber.

II. 0,1072 g gaben 12,8 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 753 mm.

0,1598 g gaben 0,0320 g Silber.

Berechnet für		Gefunden:	
$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2, \text{AgNO}_3$ (542):		I.	II.
N	12,92	13,07	13,12 %
Ag	19,90	19,96	20,09 „

Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure gab mit dieser Silbernitratverbindung Blaufärbung. Die Färbung von Eisenvitriol konnte wohl wegen der reduzierenden Eigenschaft des abgespaltenen Hydrazins nicht beobachtet

werden. Die wäßrige Lösung der Substanz gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, das im nachfolgenden beschriebene Benzalbenzylsulfonhydrazid vom Schmp. 139,5°.

Benzal-benzyl-sulfon-hydrazid,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Eine Lösung von 10 g Benzylsulfonhydrazid in verdünnter Salzsäure wird mit 6 g Benzaldehyd (der berechneten Menge) geschüttelt. Dabei scheidet sich die Benzalverbindung als weiße Masse ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther zeigte sie den Schmp. 133°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus warmem absoluten Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 139,5° unter Gasentwicklung schmolzen.

0,2079 g gaben 18,7 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ (274):	Gefunden:
N 10,22	10,32 %.

Benzyl-sulfonsaures Diammonium,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot N_2H_5$ .

Bei zweitägigem Erhitzen von 1,163 g Benzylsulfonhydrazid mit fast absolutem Alkohol entwickelten sich 70 ccm Gas (Stickstoff und Wasserstoff). Für den Austritt des gesamten Stickstoffs berechnen sich allein 140 ccm. Es hatte sich demnach nur ein Teil des Hydrazids zersetzt. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung schied sich beim Abkühlen benzylsulfonsaures Diammonium in farblosen Nadeln aus, welche gegen 150° sich zersetzten und in kaltem Wasser spielend löslich waren.

- I. 0,2764 g gaben 32,8 ccm N bei 14° und 753 mm.  
 II. 0,1024 g gaben 12,8 ccm N bei 20° und 755 mm.

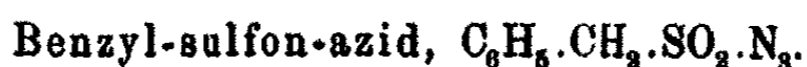
Berechnet für	Gefunden:
$C_7H_{12}O_3N_2S$ (204):	I. II.
N 13,72	13,76 14,13 %.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Benzaldehyd, so entsteht nur gelbes Benzaldazin; Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 93°. Das Filtrat vom Benzaldazin wurde mit Äther ausgeschüttelt, die saure wäßrige Flüssigkeit mit Natron neutralisiert und zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde mit Phosphorpentachlorid geschüttelt und die zer-



## 98 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

flossene Masse mit Wasser versetzt, worauf sich Krystalle von Benzylsulfonchlorid vom Schmp.  $93^{\circ}$  ausschieden. Dieses wurde mit Hydrazinhydrat in der angegebenen Weise in Benzylsulfonhydrazid zurückverwandelt.



### I. Aus Benzylsulfonhydrazid und salpetriger Säure.

10 g Hydrazid werden in Wasser und der berechneten Menge Salzsäure gelöst und bei Eiskühlung 4,5 g Natriumnitrit (ber. 3,7 g) in konzentrierter wäßriger Lösung allmählich zugefügt. Hierbei fällt das Azid sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser und krystallisiert aus heißem Alkohol um.

0,2032 g gaben 37,35 ccm N bei  $16^{\circ}$  und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (197):	Gefunden:
N 21,32	21,02 %.

### II. Aus Benzylsulfonchlorid und Stickstoffnatrium.

10 g Benzylsulfonchlorid werden in 160 g Alkohol unter kurzer Erwärmung, um Veresterung zu vermeiden, gelöst und sofort eine konzentrierte wäßrige Lösung von 8 g reinem Natriumazid (2 Mol. = 6,8 g) unter Kühlung zugegeben. Nach einigem Stehen und kräftigem Schütteln wird abfiltriert und das klare Filtrat mit 1 Liter Wasser versetzt, worauf das reine Azid sich krystallinisch abscheidet. Es wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten 9 g entsprechend 87% der Theorie.

0,1642 g gaben 0,2558 g  $\text{CO}_2$  und 0,0543 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1897 g gaben 35,2 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 761 mm.

0,1155 g gaben 0,1346 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ (197):	Gefunden:
C 42,61	42,49 %
H 3,58	3,69 „
N 21,32	21,05 „
S 16,27	16,01 „

Benzylsulfonazid bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp.  $54^{\circ}$ , welche in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sind.

Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.



In kaltem Wasser ist das Azid unlöslich. In heißem Wasser schmilzt es zu einem farblosen Öl. Die mit dem Wasserdampf übergehenden Dämpfe färben blaues Lackmuspapier rot. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löst sich Benzylsulfonazid auf und wird schnell und vollständig verseift.

0,8462 g Azid wurden mit verdünnter Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert, die Stickstoffwasserstoffsäure abdestilliert und in n/10-Natronlauge aufgefangen. Verbraucht wurden 42,85 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet:	Gefunden:
N <sub>3</sub> H	0,1847 g	0,1843 g

Toluol und Benzylsulfonazid.

Zur quantitativen Bestimmung der entweichenden Gase wurde hier und bei allen folgenden Versuchen die Zersetzung des Azids in einem Kolben mit Schlickkühler vorgenommen. Das obere Ende des Kühlers war durch ein Trockenrohr mit einem Verdrängungsapparat verbunden, in dem das Gas über Wasser aufgefangen und gemessen wurde. Wasserlösliche Gase, wie Schwefeldioxyd, Stickstoffwasserstoff und Ammoniak, konnten nach Beendigung des Versuches im Sperrwasser nachgewiesen werden.

5 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 100 g Toluol am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. In dem Verdrängungsapparat zeigte sich keine Zunahme des Volumens.

5 g Azid in 30 g Toluol wurden ebenso 9 Stunden gekocht. Erhalten wurden 110 ccm Stickstoff; für völlige Spaltung berechnen sich 568 ccm Stickstoff. Der Versuch wurde hierauf unterbrochen, die Hauptmenge des Toluols im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf behandelt. Hierbei ging der nicht angegriffene Teil des Azids mit über. Im Destillationskolben hinterblieb eine dunkle, am Glase haftende Schmiere, die mit Natronlauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert wurde. Der natronalkalische Auszug wurde mit Eis abgekühlt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei milchige Trübung eintrat, aus welcher sich beim Stehen in Eis ein gelber Niederschlag absetzte, dessen Menge jedoch zur weiteren Untersuchung zu gering war.

*p*-Xylol und Benzylsulfonazid.

5 g Benzylsulfonazid wurden in einer Lösung von 120 bis 150 g reinem *p*-Xylol (Kahlbaum) 8–10 Stunden lang im Ölbad bis nahe dem Siedepunkte erhitzt. Die Lösung färbte sich hierbei allmählich gelb bis dunkelrotbraun. Nach dieser Zeit war die Gasentwicklung beendet. Erhalten 545 ccm Gas, berechnet 568 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm. Bei weiteren drei Versuchen mit je 5 g Azid wurde jedesmal annähernd dieselbe Gasmenge gefunden. Das überschüssige *p*-Xylol wurde erst im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillationskolben blieb ein dickes Öl zurück. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade 1 Stunde digeriert. Dabei ging die Hauptmenge in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der gelbliche Niederschlag ward abgesaugt, gut mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Schmp. 120°. Das Rohprodukt wurde in wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und Wasser bis zur Trübung zugefügt. Beim Abkühlen schied sich

Benzyl-sulfon-*p*-xylidid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)_2$ ,

in schönen, weichen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die bei 124° schmolzen.

- I. 0,1708 g gaben 8,15 ccm N bei 24° und 754 mm.  
0,0978 g gaben 0,0840 g BaSO<sub>4</sub>.
- II. 0,1358 g gaben 0,1146 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> NS (275):		I.	II.
N	5,07		5,28	— %
S	11,61		11,80	11,64 „

Benzylsulfon-*p*-xylidid ist in verdünnten Säuren unlöslich, in heißem Wasser etwas, in Natronlauge oder Soda leicht löslich. Von Alkohol, Chloroform und Benzol wird es ebenfalls aufgenommen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert.

Das salzsaure Filtrat vom Benzylsulfon-*p*-xylidid wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der viel

Kochsalz enthaltende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten schieden sich kleine Mengen



in Prismen vom Schmp.  $102^\circ$  ab.<sup>1)</sup>

Zur Spaltung des Benzylsulfon-p-xylylids wurden dreimal je 1 g mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf  $110^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entwich Schwefeldioxyd. Auf der salzsauren Lösung schwamm ein leichtbewegliches Öl, das, mit Äther aufgenommen und über Natrium destilliert, eine Flüssigkeit vom ungefähren Siedep.  $106^\circ$  und den Eigenschaften des Toluols ergab. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser abfiltriert und zur Trockne verdampft. Das hierbei unrein zurückbleibende Gemisch von salzsaurem und schwefelsaurem p-Xylidin — unzersetzte Benzylsulfonsäure ließ sich nicht mehr nachweisen — wurde mit Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das milchige Destillat löste sich klar in Salzsäure auf. Beim Verdunsten im Vakuum hinterblieb ein rein weißes Chlorhydrat, das die Eigenschaften und den Schmp.  $228^\circ$  des reinen salzsauren p-Xylidins zeigte.

0,1184 g gaben 0,1088 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{11}N, HCl$ (157,5):	Gefunden:
Cl	22,54
	22,72 %.

#### Naphtalin und Benzylsulfonazid.

10 g Benzylsulfonazid wurden mit 100–120 g Naphtalin am Rückflußkühler im Ölbad allmählich auf  $170^\circ$  erhitzt. Die Stickstoffentwicklung begann schon bei  $140^\circ$  und war nach 2–3 Stunden beendet. Erhalten wurden in 4 Versuchen durchschnittlich 1100 ccm; berechnet 1136 ccm. Der braunefarbte krystalline Kuchen wurde zur Entfernung des überschüssigen Naphtalins 8–10 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Der feste, dunkle Rückstand ward nach dem Abgießen des Wassers in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt, bis

<sup>1)</sup> Otto u. Lüders, Ber. 13, 1287 (1880).

102 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

gerade Trübung eintrat, und dann unter Zusatz von wenig Tierkohle 15 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen schieden sich gelbliche Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus wenig heißem absoluten Alkohol bei 146° schmolzen. Aus dem Filtrat ward durch Zusatz von Wasser noch etwas Substanz gewonnen. Die Ausbeute an

Benzyl-sulfon- $\alpha$ -naphthalid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ ,

betrug 11,5 g oder 76,3% der Theorie. Die Substanz ist in Natronlauge sehr leicht löslich und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Sie löst sich ferner leicht schon in kaltem Alkohol, sowie in Äther oder Chloroform.

0,2470 g gaben 0,6196 g  $CO_2$  und 0,1162 g  $H_2O$ .  
 0,2888 g gaben 12,2 ccm N bei 22° und 752,5 mm.  
 0,1650 g gaben 0,1304 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):		Gefunden:
C	68,64	68,41 %
H	5,09	5,26 „
N	4,71	4,79 „
S	10,79	10,86 „

Zur Spaltung des Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalids wurden je 3 g mit je 25 ccm konz. Salzsäure im Rohr 20 Stunden auf 125—130° erhitzt. Beim Öffnen entwich Schwefeldioxyd. Der Röhreninhalt war von einer lockeren, weißen Salzmasse neben einem harzigen, länglichen Kuchen erfüllt. Ein Ring von Öl, wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzylsulfon-p-xylylid, war nicht vorhanden. Der harzige Kuchen wurde mechanisch aus der Flüssigkeit isoliert, abgepreßt und nochmals mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 125° erhitzt. Es war von neuem etwas lockere Salzmasse entstanden, das Harz aber zum größten Teil unverändert. Die salzsauren Flüssigkeiten wurden verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell Toluol, Benzylchlorid oder Benzylalkohol zu entziehen, hierauf auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich eine Salzkruste bildete, und dann im Exsiccator weiter verdunstet. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit wenig Tierkohle unter Rückfluß gekocht, filtriert und abdestilliert. Es hinterblieb wenig von

einem braun gefärbten Öl, das die Augen zu Tränen reizte (Benzylchlorid?), aber nicht näher charakterisiert werden konnte. Das durch Einengen der salzsauren Lösung erhaltene Salz wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Pottasche getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und verdunstet. Das zurückbleibende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, der milchige Inhalt der Vorlage in Salzsäure klar gelöst und im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieb reines salzsaures  $\alpha$ -Naphthylamin, das in kaltem Wasser schwer löslich<sup>1)</sup> ist und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiert.

0,0878 g gaben 6,8 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N, HCl$ (179,5):	Gefunden:
N	7,80
	7,98 %.

Das Salz zeigte dieselben Eigenschaften wie ein durch Hydrolyse von synthetischem Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalid hergestelltes Präparat. Beide Salze gaben mit Natronlauge nach dem Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Lösung reines  $\alpha$ -Naphthylamin vom Schmp. 50°.

Der bei der Spaltung als amorphe Masse im Einschlußrohr befindliche Körper bestand zum Teil aus salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin. Er wurde fein gepulvert, mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde gut getrocknet, mit wenig Tierkohle zum Sieden erhitzt und abdestilliert. Der Rückstand gab, in Ligroin gelöst, beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas eine weiße Fällung des salzsauren Amins. Bei einem zweiten Versuch wurde die amorphe Masse mit Natronlauge versetzt, das  $\alpha$ -Naphthylamin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben und wie oben identifiziert.

Benzyl-sulfon- $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -naphthalid,



(Aus Benzylsulfonchlorid und  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin.)

Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalid. 5 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 8 g  $\alpha$ -Naphthylamin (2 Mol.) innig verrieben und im

<sup>1)</sup> Zinin gibt leicht löslich in Wasser an. Dies. Journ. 27, 147 (1842).

104 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

Wasserbad auf 75° erwärmt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung schmolz die Masse schnell zusammen, wurde aber bald wieder fest. Das entstandene salzsaure  $\alpha$ -Naphthylamin ward durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und das von der Lösung getrennte Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalid mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Es ward sodann mit Eisstückchen verrieben, durch Digerieren mit Natronlauge gelöst und aus dem Filtrat mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung wieder gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem absoluten Alkohol schmolz der Körper wie der aus dem Benzylsulfonazid dargestellte bei 146°. Eine weitere Menge wurde aus dem von der Natronlauge nicht gleich aufgenommenen Rückstand gewonnen durch Lösen in wenig heißem Alkohol und Ausfällen mit 80—100 ccm Wasser als feine Emulsion. Diese wurde nunmehr nach Zusatz von etwas Natron durch Digerieren in Lösung gebracht und mit verdünnter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise wieder abgeschieden.

0,1960 g gaben 7,5 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):	Gefunden:
N 4,71	4,39 %.

Benzylsulfon- $\beta$ -naphthalid. Wurde auf gleiche Weise wie der  $\alpha$ -Körper erhalten; man muß das trockene Gemisch von Benzylsulfonchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin aber im Ölbad auf 120—130° erhitzen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe wie bei der  $\alpha$ -Verbindung. Benzylsulfon- $\beta$ -naphthalid bildet wie die  $\alpha$ -Verbindung Nadeln, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen und fast bei derselben Temperatur, bei 148,5°, schmelzen.

0,1896 g gaben 0,1524 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$ (297):	Gefunden:
S 10,79	11,04 %.

Ein Vergleich der Mischschmelzpunkte des Anlagerungsproduktes von Benzylsulfonazid an Naphthalin und der synthetisch aus Benzylsulfonchlorid und Naphthylaminen dargestellten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen ergab folgendes Resultat: Der Mischschmelzpunkt der beiden Benzylsulfon- $\alpha$ -naphthalide zeigte keine Erniedrigung, er blieb bei 146°. Der Mischschmelzpunkt der

synthetischen  $\beta$ -Verbindung mit dem aus dem Azid gewonnenen Aulagerungsprodukt ( $\alpha$ -Verbindung) fiel dagegen von  $148,5^\circ$  bzw.  $146^\circ$  auf  $120^\circ$ . In gleichem Maße fiel der Mischschmelzpunkt der synthetischen  $\alpha$ -Verbindung ( $146^\circ$ ) und der synthetischen  $\beta$ -Verbindung ( $148,5^\circ$ ) auf  $122^\circ$ .

#### Anilin und Benzylsulfonazid.

10 g Benzylsulfonazid wurden mit 130—150 g frisch destilliertem, völlig wasserfreiem Anilin am Rückflußkühler in der S. 99 beschriebenen Apparatur im Ölbad 6—8 Stunden lang erhitzt, indem man die Temperatur langsam von  $140$ — $175^\circ$  steigen ließ. Entwickelt wurden 750 ccm Gas, während bei völliger Zersetzung des Azids in Stickstoff und den starren Rest theoretisch 1186 ccm Stickstoff abgespalten werden konnten. Nach Beendigung der Gasentwicklung zeigte sich im Kühler ein weißes Sublimat, das für sich isoliert wurde. Es erwies sich als

Stickstoffammonium,  $N_2 \cdot NH_4$ .

Es sublimierte bei gelindem Erwärmen unzersetzt, entwickelte mit Natronlauge Ammoniak, war spielend in kaltem Wasser löslich und gab mit Silbernitrat explosives Silberazid, welches sich in verdünnter warmer Salpetersäure auflöste. Die 5 Liter Sperrwasser, welche beim Auffangen des Gases verwendet wurden, reagierten deutlich sauer. Es war darin trotz der großen Verdünnung Stickstoffwasserstoff durch Zusatz von Silbernitrat sofort nachzuweisen. Eine Probe gab auf Zusatz von Chlorbarium eine geringe Fällung von Bariumsulfat, die sich auf Zusatz von Brom deutlich verstärkte. Es war also Schwefeldioxyd in das Wasser gelangt. Die ganze Wassermenge wurde mit etwas Brom versetzt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Chlorbarium gefällt. Nunmehr schied sich ein kräftiger Niederschlag von Bariumsulfat ab.

Nach den weiter erhaltenen Produkten, Benzylsulfonanilid und *p,p*-Diaminotriphenylmethan, mußten sehr beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff entstanden sein (vgl. S. 93). Bekanntlich vermag letzterer bei hoher Temperatur im trockenen Zustande mehr oder weniger vollständig in Stickstoff und Stickstoffammonium zu zerfallen. Das Sublimat von Stickstoffammonium im Kühler rührt zweifellos von dieser Umsetzung

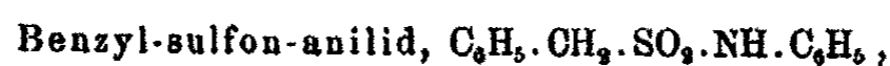


106 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

her. Die erhaltene Stickstoffmenge von 750 ccm wird also zum Teil aus Stickstoffwasserstoff durch Zersetzung entstanden sein.

Im ganzen wurden 50 g Benzylsulfonazid mit Anilin in Reaktion gebracht und jedesmal ungefähr dieselbe Gasmenge wie oben erhalten.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert und der dunkle ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging noch etwas reines Anilin mit den Wasserdämpfen über und Spuren einer Base, welche zum Erstarren neigte. Das wäßrige Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft und der krystallinische Rückstand von salzsaurem Anilin als Diazoamidobenzol bzw. als Amidoazobenzol charakterisiert. Im Kolben verblieb eine unlösliche, dicke, halbfeste Substanz, die beim Digerieren mit Natronlauge teilweise mit brauner Farbe in Lösung ging. Nach dem Abkühlen ward die alkalische Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge nochmals ebenso behandelt. Die eisgekühlten alkalischen Filtrate wurden möglichst genau mit Salzsäure neutralisiert, wobei Benzylsulfonanilid als weiße, krystallinische Masse ausfiel. Die Substanz wurde aus verdünntem heißen Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene



bildet weiße Nadeln, die bei  $102^\circ$  schmelzen. Es ist in heißem Wasser, auch in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich. Es reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Erhalten aus 10 g Benzylsulfonazid 4,8 g Anilid, entsprechend 38% der Theorie.

- I. 0,1474 g gaben 0,3400 g  $CO_2$  und 0,0720 g  $H_2O$ .  
 0,1534 g gaben 8,15 ccm N bei  $16^\circ$  und 757 mm.  
 0,1736 g gaben 0,1624 g  $BaSO_4$ .  
 II. 0,1734 g gaben 8,6 ccm N bei  $20^\circ$  und 758 mm.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{13}H_{13}O_2NS$ (247):		I.	II.
C	63,11	62,91	—	%
H	5,3	5,46	—	"
N	5,67	6,14	5,68	"
S	12,97	12,34	—	"

Benzyl-sulfon-anilid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .  
(Aus Benzylsulfonchlorid und Anilin.)

10 g Benzylsulfonchlorid wurden mit 30 g Anilin eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach der Entfernung des überschüssigen Anilins durch Destillation im Vakuum und mittels Wasserdampf wurde der Rückstand mit heißem verdünnten Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen schieden sich weiße Nadeln ab vom Schmp.  $102^\circ$ . Sie zeigten alle Eigenschaften der nach dem vorigen aus Benzylsulfonazid erhaltenen Substanz.

0,2298 g gaben 11,65 ccm N bei  $20,5^\circ$  und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$ (247):	Gefunden:
N	5,84 %.
5,67	

Hydrolyse. 1 g Benzylsulfonanilid mußte zur völligen Spaltung mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf  $110^\circ$  erhitzt werden. Beim Öffnen der Bombe entwich in das vorgelegte Wasser Schwefeldioxyd. Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds und der Schwefelsäure wurde der Rohrinhalt, auf dem ein Ring von Toluol schwamm, mit Wasser verdünnt und mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Hierbei wurde das Anilin als Tribromanilin gefällt. Dieses wurde abfiltriert und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle unkrystallisiert. Es bildete danach weiße, wollige Nadeln vom Schmp.  $118^\circ$ . Das Filtrat wurde mit Chlorbarium versetzt und das ausgefällte Bariumsulfat gewogen. Erhalten 0,8794 g  $BaSO_4$ , berechnet 0,9447 g  $BaSO_4$ .

Bei einem zweiten Versuch mit 1 g Benzylsulfonanilid wurde das auf der Salzsäure befindliche Öl nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser mit Äther ausgezogen, mit Glaubersalz getrocknet und über metallischem Natrium destilliert. Gegen  $106^\circ$  destillierte die Hauptmenge als leicht bewegliches Öl über. Es zeigte die Eigenschaften des Toluols. Die vom Toluol befreite salzsaure Lösung wurde filtriert und eingedampft, wobei ein krystallinischer Rückstand von salzsaurem Anilin neben etwas schwefelsaurem Anilin zurückblieb. Nach Zusatz von Natronlauge wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl löste sich in Salzsäure klar auf. Die salzsaure Lösung wurde im Vakuumexsiccator zur Trockne verdampft. Erhalten 0,41 g salzsaures Anilin, berechnet 0,5240 g. Das so erhaltene Salz gab in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit gelbes Diazoamidobenzol, das, mit Anilin und Eisessig erwärmt und in verdünnte Salzsäure gegossen, das charakteristische violette salzsaure Amidoazobenzol ergab.

Bei einem dritten Versuch mit 1 g Benzylsulfonanilid wurde die neben dem Schwefeldioxyd entstandene Schwefelsäure bestimmt. Zu dem Zwecke wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, mit Äther vom Toluol befreit, filtriert und mit Bariumchlorid gefällt. Erhalten

## 108 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

0,1820 g BaSO<sub>4</sub>; berechnet für den gesamten Schwefel 0,9447 g BaSO<sub>4</sub>. Von den 12,97% Schwefel, welche das Anilid enthält, waren also spontan nur 2,5% in der salzsauren Lösung in Schwefelsäure übergegangen.

### Benzyl-sulfon-amid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.

Diesen Körper erhielten wir bei der Einwirkung von Anilin auf Benzylsulfonazid, als der alkalische Auszug des Reaktionsproduktes, aus welchem durch Neutralisieren mit Salzsäure das oben beschriebene Anilid ausgefällt worden, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Die alkoholische Lösung ward mit Tierkohle entfärbt und eingeengt, worauf sich das Sulfamid in Nadeln vom Schmp. 102,5° ausschied.

0,0434 g gaben nach Casparini 0,0599 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> NS (171):	Gefunden:
S 18,74	18,96 %.

Zum Vergleich wurde Benzylsulfamid aus Benzylsulfonchlorid mit starkem wäßrigen Ammoniak dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren den gleichen Schmp. 102,5°. Auch der Mischschmelzpunkt der auf beiden Wegen gewonnenen Sulfamide war derselbe. Der Mischschmelzpunkt von Benzylsulfonanilid, das ebenfalls bei 102° schmilzt, mit Benzylsulfonamid lag dagegen bei 80°.

### p,p-Diamino-triphenyl-methan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Nachdem die vorher beschriebenen Substanzen, Benzylsulfonanilid und Benzylsulfonamid, mit Natronlauge aus dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf Benzylsulfonazid ausgezogen waren, hinterblieb ein dunkler Rückstand, der bis auf einen harzigen Rest sich beim Digerieren mit verdünnter Salzsäure auflöste. Die salzsaure Lösung ward in eiskalte Natronlauge unter Rühren tropfenweise eingetragen, wobei die Base in weißen Flocken ausfiel. Diese wurden beim Absaugen zu einem festen, grauen Kuchen zusammengepreßt. Er ward möglichst bald, da er sich am Licht violett färbte, in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser als milchige Emulsion wieder gefällt und diese mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Nach dem Ab-

filtrieren geringer Verunreinigungen ward die Lösung im Exsiccator zur Trockne gebracht. Das so erhaltene salzsaure Salz ward in Wasser und etwas Salzsäure gelöst, nochmals filtriert und wieder tropfenweise unter stetigem Umrühren in eisgekühlte Natronlauge eingetragen. Die Base schied sich als weißer, käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Eiswasser gut gewaschen unter Lichtabschluß im Exsiccator getrocknet ward. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Benzol lag der Schmelzpunkt der so erhaltenen schönen Prismen bei  $106^{\circ}$ . 10 g Azid gaben 3,2 g entsprechend 35,8% der Theorie. Die Substanz zeigte mit Natrium keine Heparreaktion und lieferte, nach Carius oder Casparini in Salpetersäure oxydiert, keine Schwefelsäure. Die Analysen führten zu der Formel  $C_{25}H_{24}N_2$ .

- I. 0,1976 g gaben 0,6150 g  $CO_2$  und 0,1198 g  $H_2O$ .  
 0,3198 g gaben 22,8 ccm N bei  $16^{\circ}$  und 752 mm.  
 II. 0,1860 g gaben 0,5782 g  $CO_2$  und 0,1120 g  $H_2O$ .  
 0,2454 g gaben 17,3 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 748 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{25}H_{24}N_2$ (352):	I.	II.
C	85,18	84,88	84,78 %
H	6,87	6,78	6,74 „
N	7,95	8,00	7,98 „

Die Substanz verlor beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  1 Mol. Benzol, das demnach als Krystallbenzol gebunden ist. Das zuerst von Böttinger<sup>1)</sup> aus Benzalchlorid mit Anilin dargestellte p,p-Diaminotriphenylmethan wird ebenfalls mit 1 Mol. Krystallbenzol beschrieben. Den richtigen Schmelzpunkt für die benzolhaltige wie für die benzolfreie Substanz hat zuerst O. Fischer<sup>2)</sup> angegeben.

0,0552 g hinterließen nach dem Erwärmen auf  $110^{\circ}$  0,0481 g.  
 Gefunden: 0,0121 g Benzol; berechnet: 0,0122 g Benzol.

Die benzolfreie krystalline Base schmolz bei  $137,5^{\circ}$  und bildete aus Äther kugelige Aggregate vom Schmp.  $139^{\circ}$ .

Molekulargewichtsbestimmung der mit 1 Mol. Benzol krystallisierten Substanz:

<sup>1)</sup> Ber. 11, 276, 840 (1878).

<sup>2)</sup> Ann. Chem 206, 149 (1881).

## 110 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

### A. Durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

- I. 0,0942 g gaben in 23,15 g Benzol 0,055° Erniedrigung.  
 II. 0,2114 g " " " 0,125° "

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> :		I.	II.
M	352	377	373

### B. Durch Siedepunktserhöhung in Äther.

- I. 0,1862 g gaben in 11,38 g Äther 0,151° Erhöhung.  
 II. 0,2528 g " " " 0,277° "

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> :		I.	II.
M	352	167	169

Die Gefrierpunktserniedrigung gibt das richtige Molekül. Sie wird durch das Krystallbenzol nicht beeinflusst, da es dieselbe Substanz wie das Lösungsmittel ist. Die Siedepunktserhöhung der ätherischen Lösung der benzolhaltigen Base ergibt aber nur die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes, da naturgemäß in der Ätherlösung das Gesamtmolekül C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> in zwei Moleküle, nämlich C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, gespalten ist.

Das so erhaltene p,p-Diaminotriphenylmethan reduzierte selbst beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung nicht. Salpetersäure färbte die Substanz bei Gegenwart von Schwefelsäure blutrot. Die Farbstoffbildung, welche die diazotierte Base mit Phenol ergibt, hat schon Mazzara untersucht.<sup>1)</sup> Wir fanden, daß die diazotierte salzsaure Lösung, in einen Überschuß von Resorcin in alkalischer Lösung eingetragen, beim Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure einen roten Farbstoff abschied, der in Benzol und Äther schwer, in Natronlauge, Alkohol und Chloroform leichter löslich war, aber nicht weiter untersucht wurde. Die von O. Fischer<sup>2)</sup> beschriebene Violettfärbung in alkoholischer Lösung bei der Oxydation mit Chloranil konnten wir an unserer Base ebenfalls sehr schön beobachten.

Salzsaures Salz. Die benzolfreie Base wurde in wenig mäßig konzentrierter heißer Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen schied sich das noch unbekannte Hydrochlorid in schönen,

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 14, 510 (1884).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 206, 151 (1881).

kleinen Nadeln ab. Das in Salzsäure schwer lösliche Salz wurde im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1152 g gaben 0,0944 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$ (347):	Gefunden:
Cl	20,26 %.
20,48	

#### Dimethylanilin und Benzylsulfonazid.

7,5 g Benzylsulfonazid wurden mit 80 g Dimethylanilin am Rückflußkühler zuerst auf dem Wasserbad, dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung im Graphitbad zum Sieden erhitzt. Erhalten wurden gegen 650 ccm Gas, berechnet 853 ccm Stickstoff. In dem Sperrwasser ließ sich schweflige Säure und Stickstoffwasserstoff nachweisen. Das überschüssige Dimethylanilin wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Zurück blieb ein helles Öl. Es wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und dann zweimal mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Ein noch anhaftender flüssiger dunkler Anteil wurde mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen. Die nunmehr farblose, krystallinische Masse ward abgepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Tafeln vom Schmp.  $93^\circ$  zeigten alle Eigenschaften des zuerst von O. Fischer<sup>1)</sup> aus Bittermandelöl und Dimethylanilin mittels Chlorzink dargestellten

Leukomalachitgrüns,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$ .

Die Ausbeute an reiner Base betrug 0,6 g.

0,1452 g gaben 11,2 ccm N bei  $16^\circ$  und 751 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2$ (330):	Gefunden:
N	8,84 %.
8,49	

Zur weiteren Charakterisierung bereiteten wir noch das schon von O. Fischer<sup>2)</sup> beschriebene Platinsalz durch Eintragen alkoholischer, mit konzentrierter Salzsäure versetzter Platinchloridlösung in die alkoholische Lösung der Base. Der weiße Niederschlag, der sich sogleich schwach grünlich färbte,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 206, 122 (1881).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 126.

112 Curtius u. Haas: Das Hydrazid u. Azid usw.

wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Beim Aufbewahren oxydiert sich das Platinsalz und wird dabei schmutziggrün. Es zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0,0602 g gaben 0,0157 g Pt.

Berechnet für  $C_3H_6N_2, H_2PtCl_6$  (739,72): Gefunden:

Pt	26,83	26,08 %
----	-------	---------

Nach mehrere Monate langem Stehen schieden sich aus dem alkoholischen Filtrat vom Leukomalachitgrün Krystalle aus, die etwas niedriger, bei  $90^\circ$ , schmolzen. Ihre Menge betrug 0,25 g. Diese Substanz erwies sich gleichfalls als Leukomalachitgrün.

Der natronalkalische Auszug des Einwirkungsproduktes von Dimethylanilin auf Benzylsulfonazid wurde auf dem Wasserbade vom Äther befreit und mit Essigsäure genau neutralisiert, wobei sich ein Öl abschied. Dieses erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Das Rohprodukt (1,9 g) vom Schmp.  $105^\circ$  ward in siedendem Äther gelöst und eine Stunde mit wenig Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich schon beim Erkalten weiße Krystalle aus. Der Rest wurde durch Eindunsten des Äthers erhalten. Schmp.  $127^\circ$ , der sich beim Umkrystallisieren aus Äther nicht änderte. Diese Verbindung zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des

Benzyl-sulfon-amino-dimethylanilins,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ .

0,1064 g gaben 0,0845 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{15}H_{18}O_2N_2S$  (290): Gefunden:

S	11,05	10,91 %
---	-------	---------

Die mit Essigsäure angesäuerte alkalische Lösung wurde nach der Trennung vom ausgeschiedenen Benzylsulfonaminodimethylamin zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Aus dem alkoholischen Auszug krystallisierte nach dem Eindunsten

Benzyl-sulfon-amid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ ,

in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $102^\circ$ . Eine Mischung der Substanz mit auf anderem Wege aus Benzylsulfonchlorid mit Ammoniak bereitetem Amid schmolz bei der gleichen Temperatur.

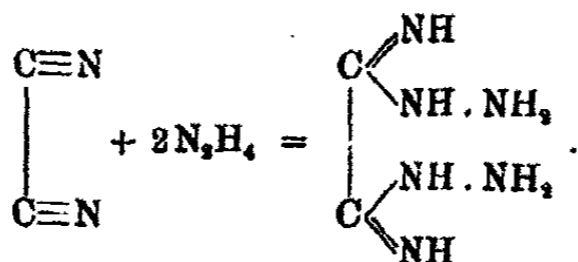
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.159. Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin  
auf Nitrile;

von

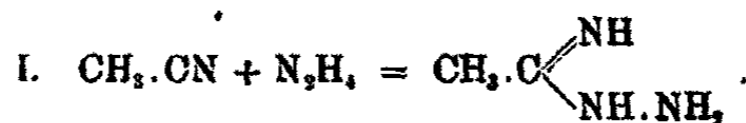
Ernst Müller und Leonhard Herrdegen.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. März 1921.)

Curtius und Dedichen<sup>2)</sup> erhielten beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat eine weiße, krystallinische Substanz, die sie als Carbohydrazimin bezeichneten, und die durch Anlagerung von 2 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen entstanden war:



Curtius und Dedichen<sup>3)</sup> haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur und unter Druck, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Nach ihrer Auffassung verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetonitril folgendermaßen: Zunächst lagert sich Hydrazin an das Nitril an unter Bildung von Methylcarbohydrazimin. Von diesem vereinigen sich darauf bei der hohen Temperatur 2 Mol. unter Austritt von Hydrazin zu Methylhydrazicarbimin

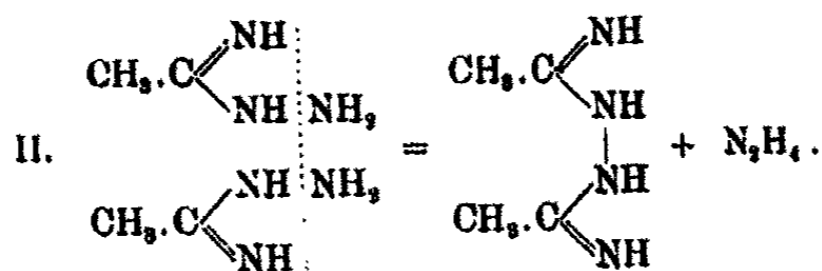


<sup>1)</sup> Leonhard Herrdegen, „Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1918. Druck von J. Hörning.

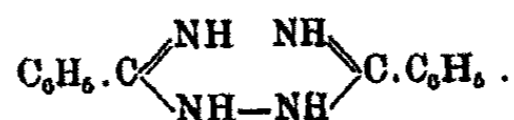
<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 245 (1894); 52, 272 (1895).

<sup>3)</sup> Ebenda.

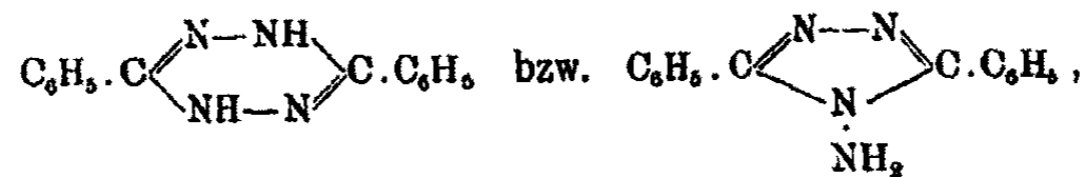




Ganz analog lieferte Hydrazinhydrat mit Benzonitril Phenylhydrazicarbimin,



Letzteres müßte identisch sein mit dem zuerst von Pinner<sup>1)</sup> aus Benzimidoäther und Hydrazin erhaltenen Dibenzylhydrazidin, ist aber in Wirklichkeit Diphenyl-Isodihydotetrazin<sup>2)</sup>, das man jetzt nach dem Vorgang von Bülow<sup>3)</sup> als Diphenyl-N-aminotriazol,



betrachtet. Die Substanz enthält somit 2 Wasserstoffatome weniger, als Curtius und Dedichen angenommen hatten. Tatsächlich hatten diese auch bei der Analyse weniger Wasserstoff gefunden, als das vermeintliche Dihydrazidin verlangt.<sup>4)</sup> Auch die aus Acetonitril dargestellte Verbindung gehört nach ihrem ganzen Verhalten in die Reihe der N-Aminotriazole.

Dedichen<sup>5)</sup> äußerte später die Vermutung, daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile diese zunächst unter Verseifung und Ammoniakabspaltung "primäre Säurehydrazide liefern und letztere darauf, wie beim Erhitzen für

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2130 (1893).

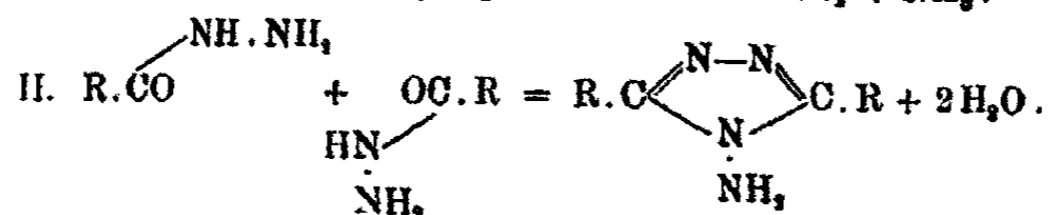
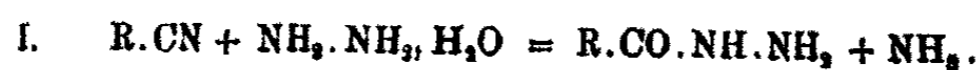
<sup>2)</sup> Pinner u. Caro, Ber. 27, 3274, Anm. 1 (1894); vgl. auch Curtius, dies. Journ. [2] 52, 272 (1895).

<sup>3)</sup> Ber. 39, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] 75, 94, 416 (1907); Busch, Ber. 40, 2093 (1907).

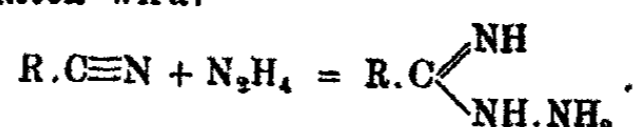
<sup>4)</sup> Curtius u. Dedichen, dies. Journ. [2] 50, 256 (1894).

<sup>5)</sup> Ber. 39, 1855 (1906).

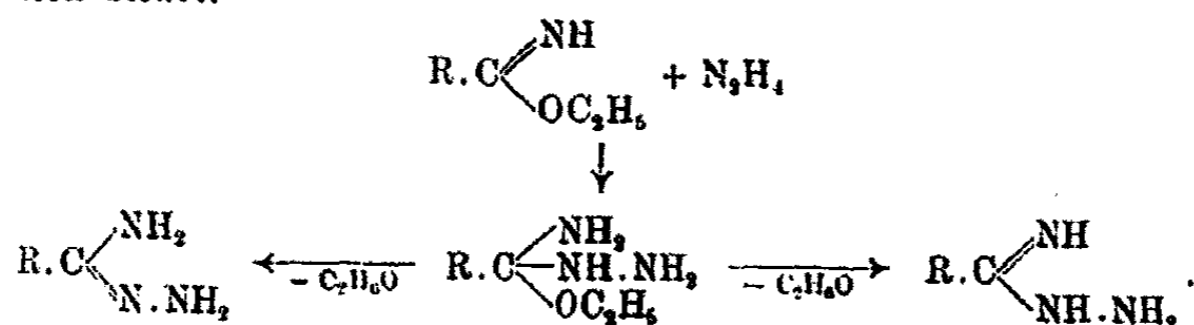
sich nach Pellizari<sup>1)</sup> und Stollé<sup>2)</sup>, in N-Aminotriazole übergehen:



Es ist aber wahrscheinlicher anzunehmen, daß hierbei nach der ursprünglichen Ansicht von Curtius und Dedichen<sup>3)</sup> und ganz, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyan<sup>4)</sup>, eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe stattfindet und so zunächst ein Carbohydrazimin oder Monohydrazidin erhalten wird:



Monohydrazidine wurden zuerst von Pinner<sup>5)</sup> dargestellt im Laufe seiner schönen und umfassenden Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. Bei dieser Reaktion entsteht wohl zunächst ein freilich nicht faßbares Additionsprodukt, aus dem sodann Alkohol austritt, wobei entweder ein Amidhydrazon oder das tautomere Imidhydrazid sich bildet:



Pinner betrachtet die Monohydrazidine auf Grund ihres gesamten chemischen Verhaltens als Amidverbindungen, weist indessen auch auf die Möglichkeit einer Tautomerie hin. Die Monohydrazidine, die einzigen direkten Einwirkungsprodukte

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 26, II, 430 (1896); Chem. Zentralbl. 1899, I, 1240.

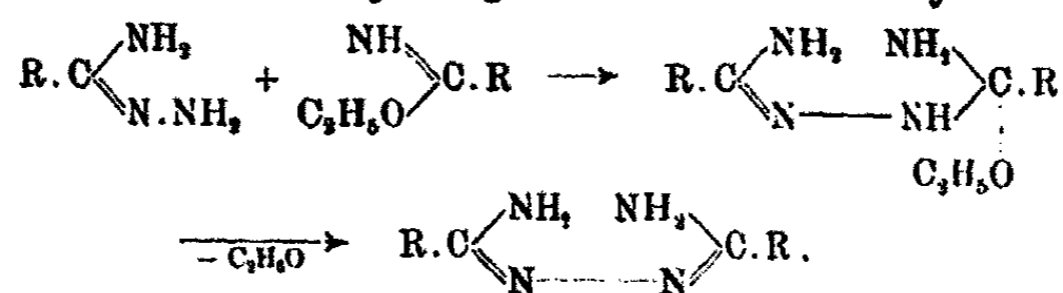
<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 246 (1894).

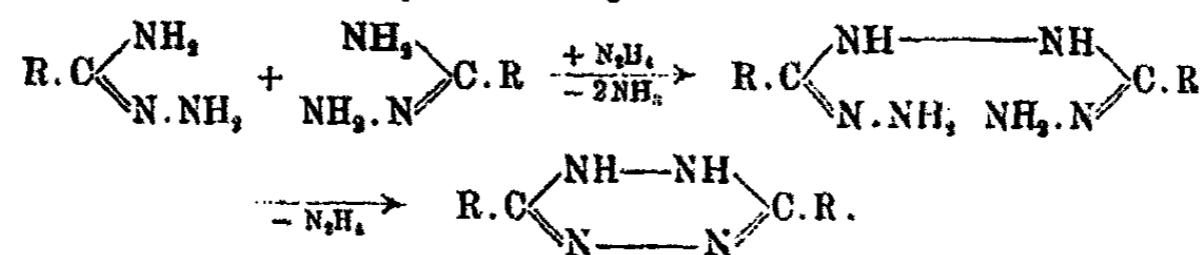
<sup>4)</sup> Ebenda S. 245.

<sup>5)</sup> Ber. 27, 984, 3273 (1894); 28, 465 (1895); 30, 1871, 2010 (1897); Ann. Chem. 297, 221 (1897); 298, 1 (1897).

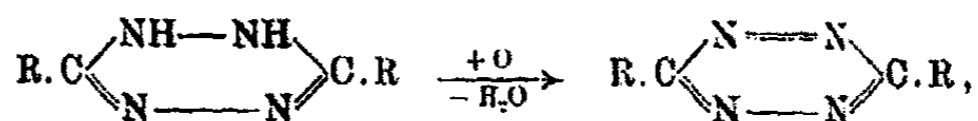
von Hydrazin auf Imidoäther, sind nun aber äußerst reaktionsfähig, so daß schon bei ihrer Entstehung ein Teil stets weiter umgewandelt wird. So bilden sich daraus mit unverändertem Imidoäther unter Abspaltung von Alkohol die Dihydrazidine,



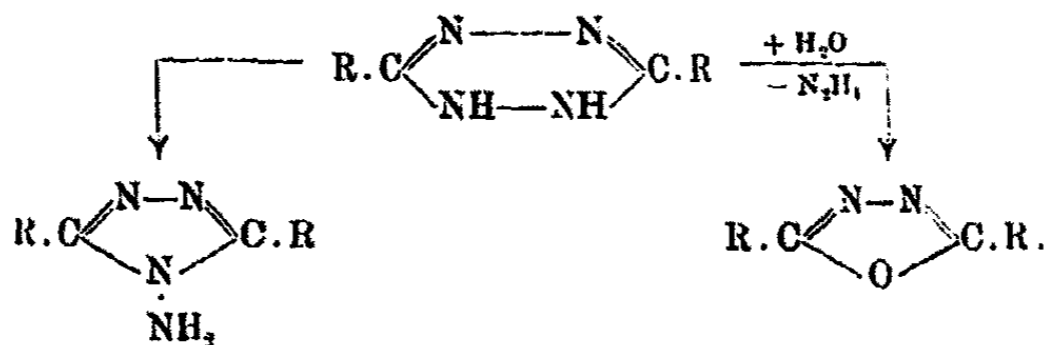
während bei Gegenwart kleiner Mengen freien Hydrazins die ringförmigen Dihydrotetrazine erhalten werden, indem 2 Mol. Monohydrazidin mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt liefern, das sofort wieder Hydrazin abgibt:



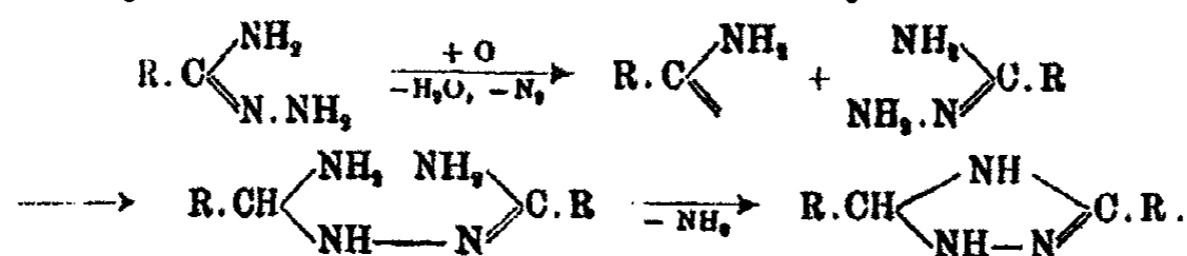
Die rötlichgelben Dihydrotetrazine, die als Hydrazoverbindungen schon durch den Sauerstoff der Luft zu den zugehörigen Azokörpern, den tief scharlach- bis blauroten Tetrazinen, oxydiert werden,



gehen weiter beim Erhitzen mit konzentrierten Säuren unter Ringverengerung einerseits in farblose, nicht mehr oxydationsfähige, isomere N-Aminotriazole (Iso-Dihydrotetrazine) über, andererseits durch Austausch der Hydrazogruppe gegen Sauerstoff in Furodiazole (Diazoxole):



Eine besonders merkwürdige freiwillige Zersetzung erfahren die Monohydrazidine endlich durch Kalilauge: Unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Stickstoff entsteht aus 1 Mol. Monohydrazidin ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt, das sich sofort mit einem zweiten Mol. unveränderten Monohydrazidins vereinigt, diese Verbindung verliert spontan Ammoniak und liefert ein Dihydrotriazol:



So stellt das Reaktionsprodukt aus salzsaurem Imidoäther, Kalilauge und Hydrazinsulfat immer ein kompliziertes Gemisch von Monohydrazidinen, Dihydrazidinen, Dihydrotetrazinen, Tetrazinen und Dihydrotriazolen dar.

Nach diesen grundlegenden Untersuchungen von Pinner durfte man auch in unserem Falle, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile, vor allem die Bildung von Dihydrotetrazinen und Tetrazinen erwarten. Daß solche tatsächlich hierbei entstehen, deutet schon eine Bemerkung in der alten Arbeit von Curtius und Dedichen an. Sie beobachteten nämlich, daß sich die wäßrige Lösung des aus Acetonitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° erhaltenen Produktes an der Luft violettrot färbte.<sup>1)</sup> Diese Erscheinung läßt sich nur durch Oxydation von vorhandenem Dimethyldihydrotetrazin zum entsprechenden Tetrazin erklären. Später fanden K. A. Hofmann und Ehrhart<sup>2)</sup>, daß Benzotrinitril beim Stehen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bald starke Rotfärbung zeigte und beim Durchleiten von Luft Diphenyltetrazin sich daraus abschied.

Wir vermuten, daß die N-Aminotriazole auch hier nicht unmittelbar aus den Monohydrazidinen sich bilden, sondern sekundär aus Dihydrotetrazinen durch Umlagerung infolge der angewandten hohen Temperatur hervorgehen. So haben Curtius, Darapsky und Müller<sup>3)</sup> schon vor längerer Zeit gefunden,

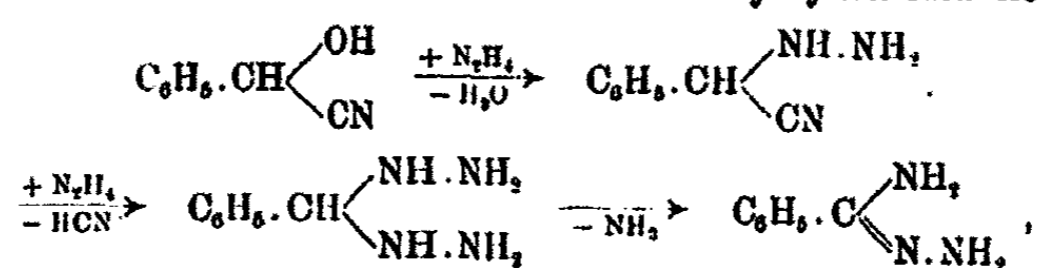
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 256 (1894).

<sup>2)</sup> Ber. 45, 2732 (1912).

<sup>3)</sup> Ber. 40, 822 (1907).

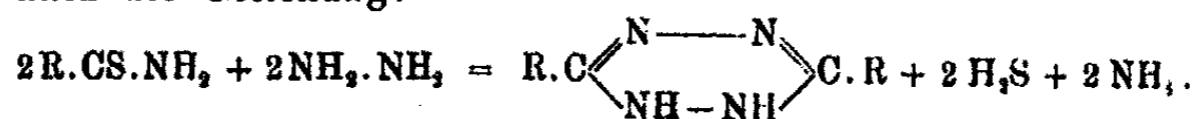
daß das unsubstituierte Dihydrotetrazin bereits beim Schmelzen sich in N-Aminotriazol umlagert; ein analoges Verhalten zeigt nach neueren Beobachtungen<sup>1)</sup> auch Dimethyldihydrotetrazin.

Einen besonderen Verlauf nimmt die von Darapsky<sup>2)</sup> untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Mandelsäurenitril; man sollte aus diesem Oxysäurenitril eigentlich die Bildung eines Hydrazinosäurenitrils erwarten, in Wirklichkeit aber erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Blausäure und Ammoniak Dibenzylhydrazidin und Diphenyldihydrotetrazin. Diese eigentümliche Reaktion ist vielleicht so zu erklären, daß das zunächst entstehende Hydrazinosäurenitril mit Hydrazin unter Austritt von Blausäure ein unbeständiges Zwischenprodukt liefert, das sofort Ammoniak verliert und so Monobenzylhydrazidin liefert,



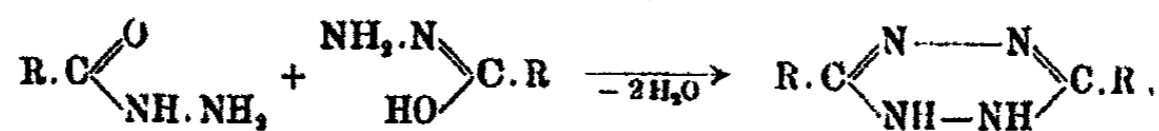
welch letzteres endlich weiter in Dibenzylhydrazidin und Diphenyldihydrotetrazin übergeht.

Dihydrotetrazine entstehen ferner, wie Junghahn<sup>3)</sup> gefunden hat, durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide nach der Gleichung:



Auch bei dieser Reaktion kann man die Zwischenbildung von Monohydrazidinen annehmen.<sup>4)</sup>

Auf anderem Wege, von Säurehydraziden ausgehend, gelangte Stollé<sup>5)</sup> zu Dihydrotetrazinen. Er erhielt zunächst aus primären Hydraziden beim Erhitzen neben N-Aminotriazolen (vgl. S. 115) auch Dihydrotetrazine,



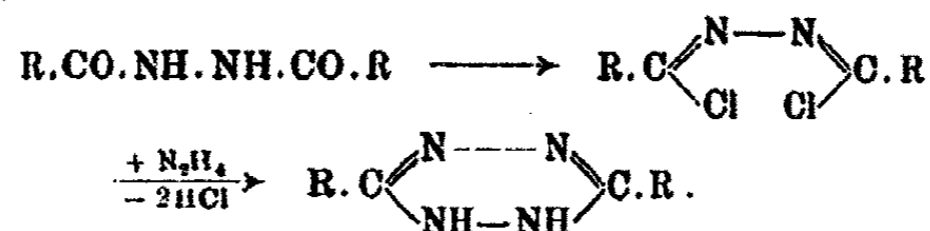
<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 48, 1624 (1915).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 186 (1918). <sup>3)</sup> Ber. 31, 812 (1898).

<sup>4)</sup> Junghahn u. Runimowicz, Ber. 35, 3932 (1902).

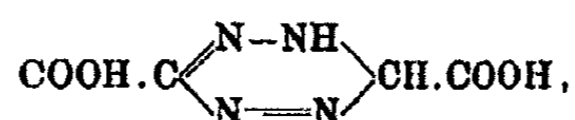
<sup>5)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903); 73, 277 (1906); 75, 416 (1907).

sowie weiter letztere allein aus Dihydraziden durch Überführung in Dihydrazidchloride und Umsetzung dieser mit Hydrazinhydrat:

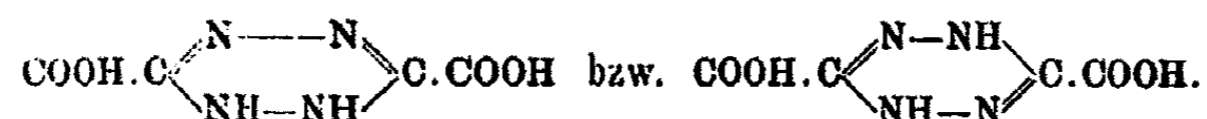


Dicarbonensäuren des Dihydratotetrazins, die wegen der eigentümlichen Bildung von Isomeren und deren Zerfall bei der Hydrolyse besonderes Interesse verdienen, gewannen Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> im Laufe ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Basen auf Diazoessigester.

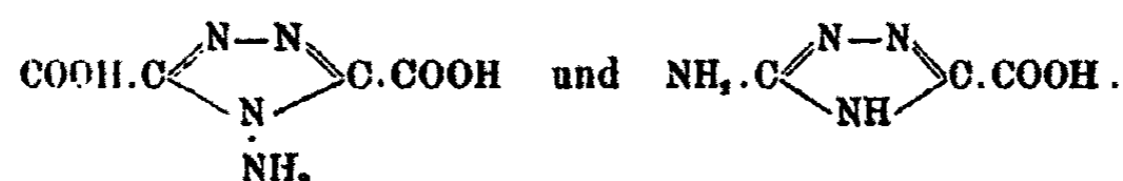
Mit konzentrierter Kalilauge, flüssigem Ammoniak oder primären Aminen liefert Diazoessigester in der Kälte Verbindungen, die sich von der bimolekularen C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-2,6-dicarbonensäure (Pseudodiazoessigsäure),



ableiten; erhitzt man dagegen den Diazoester mit konzentriertem Alkali oder starkem Ammoniak, so bilden sich die Alkalisalze bzw. das Amid der N,N-1,2- bzw. N,N-1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonensäure (Bisdiazoessigsäure):



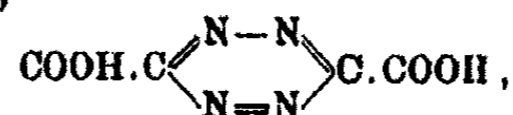
Bei fortgesetzter Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme entstehen endlich unter Ringverengerung zwei weitere Säuren, nämlich eine mit obigen Säuren isomere Dicarbonsäure des N-Aminotriazols, sowie weiter unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd eine Monocarbonensäure des C-Aminotriazols:



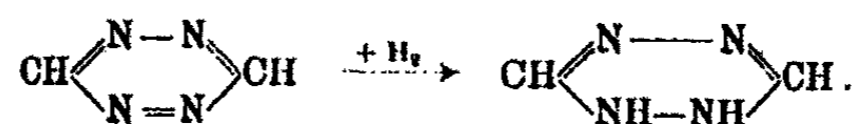
<sup>1)</sup> Vgl. die zusammenfassende Abhandlung Ber. 41, 3161 (1908); vgl. ferner Ber. 42, 3284 (1909); Müller, Ber. 42, 3270 (1909).

120 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

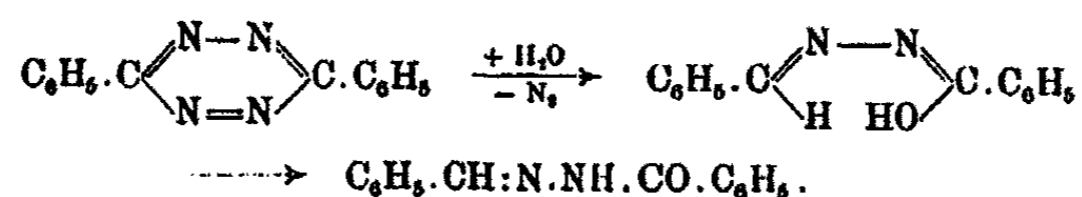
N,N-Dihydropyridindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) läßt sich durch salpetrige Säure leicht zur tiefroten 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure,



oxydieren. Aus dieser erhielten endlich Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> durch Erhitzen unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd die Stammsubstanz aller symmetrischen Tetrazine, das 1,2,4,5-Tetrazin selbst, und durch dessen Reduktion das bisher gleichfalls noch unbekannte wahre Dihydropyridin:



Die Hydrolyse diarylierter Tetrazine wurde schon von Pinner<sup>2)</sup> näher studiert. Er fand, daß Diphenyltetrazin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Stickstoff entwickelte und eine bei 206° schmelzende Verbindung lieferte, die er selbst freilich als ein Isomeres des Benzalbenzhydrazids, nämlich als s-Phenylloxymethylenbenzylidenhydrazon, ansah, während Bamberger<sup>3)</sup> sie zuerst als mit diesem identisch betrachtete:



Eingehend haben später Curtius, Darapsky und Müller<sup>4)</sup> die hydrolytische Spaltung der von ihnen aus dem Diazoessigester dargestellten Dicarbonsäuren des Tetrazins, N,N-Dihydro- und C,N-Dihydropyridins untersucht. Diese zerfallen zum Teil schon beim Erwärmen mit Wasser, völlig aber beim Kochen mit verdünnten Säuren. Dabei ergab sich die allgemeine Regel, daß eine im Molekül vorhandene Azogruppe —N=N— mit zwei doppelt untereinander gebundenen Stickstoffatomen als freier Stickstoff austritt, während zwei einfach untereinander

<sup>1)</sup> Ber. 40, 84 (1907).

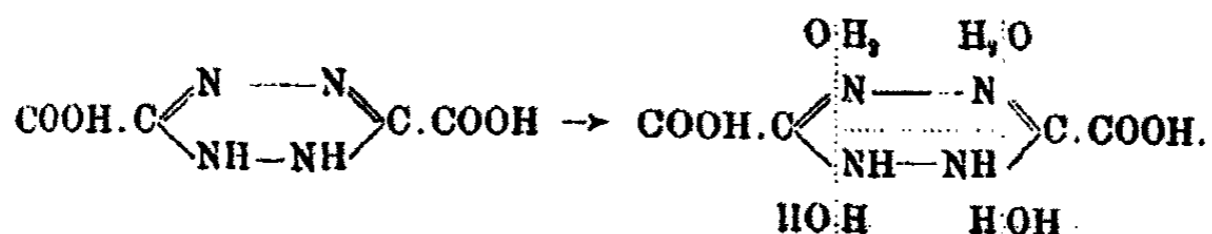
<sup>2)</sup> Ber. 27, 1007 (1894); Ann. Chem. 297, 265 (1897).

<sup>3)</sup> Ber. 33, 3197, Anm. (1900).

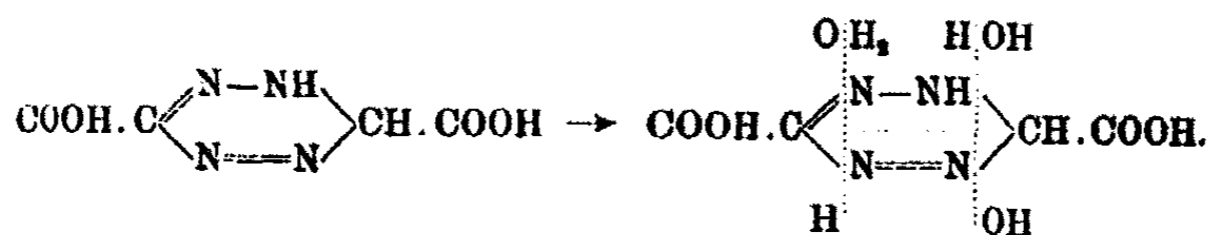
<sup>4)</sup> Ber. 41, 3165 (1908); vgl. auch Curtius, Z. f. angew. Chem. 24, I, 9 (1911).

gebundene Stickstoffatome, d. h. die Gruppen  $=N-N=$ ,  $-NH-NH-$  und  $=N-NH$ , bei vollständiger Hydrolyse als Hydrazin erhalten werden.

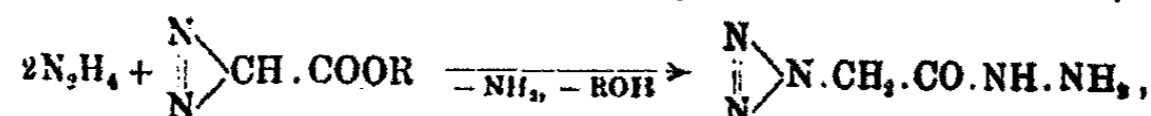
So liefert N,N-Dihydrötetrazindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazinsalz und 2 Mol. Oxalsäure, die hierbei weiter in Ameisensäure und Kohlensäure gespalten wird:



C,N-Dihydrötetrazindicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure) dagegen zerfällt bei der Hydrolyse in 1 Mol. Stickstoff, 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Glyoxylsäure nach dem Schema:



Im Jahre 1915 glaubte Lifschitz<sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril die Synthese von Pentazolen erreicht zu haben. Nach seiner Annahme verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise wie die früher von Curtius, Darapsky und Bockmühl<sup>2)</sup> untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester. Wie dort unter Austritt von Ammoniak und Alkohol Azidoacetylhydrazid erhalten wurde,



sollte hier analog unter Entwicklung von Ammoniak das Kohlenstoffatom des Tetrazolrings durch Stickstoff ersetzt werden und so unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin an die Cyangruppe das Hydrazidin der Pentazidoessigsäure entstehen:



<sup>1)</sup> Ber. 48, 410 (1915).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 844 (1908).



Wie sich aber durch die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> herausstellte, war das vermeintliche Hydrazidin der Pentazidoessigsäure in Wirklichkeit das Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyldihydrötetrazins,



Auch die zahlreichen anderen daraus dargestellten angeblichen Pentazolverbindungen von Lifschitz erwiesen sich sämtlich als Derivate dieses Tetrazins. Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tetrazolnitril tritt somit nur die Cyangruppe in normaler Weise mit Hydrazin in Reaktion, während der Tetrazolring gänzlich unverändert bleibt, wie dies übrigens bei seiner großen Beständigkeit auch von vornherein zu erwarten war.

Es lag nahe zu prüfen, wie weit überhaupt durch die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrötetrazine und Tetrazine der verschiedensten Art erhalten werden können.

Das zuerst von Curtius und Dedichen<sup>2)</sup> studierte Verhalten des einfachsten Alkylnitrils, des Acetonitrils, gegen Hydrazin hatten Curtius, Darapsky und Müller schon bei ihrer Widerlegung der Lifschitzschen Arbeit aufs neue in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen. Durch Kochen von Acetonitril mit Hydrazinhydrat wurde hauptsächlich Dimethyl-N-aminotriazol neben wenig Dimethyldihydrötetrazin erhalten. Wurde dagegen Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so entstand fast ausschließlich Dimethyldihydrötetrazin.

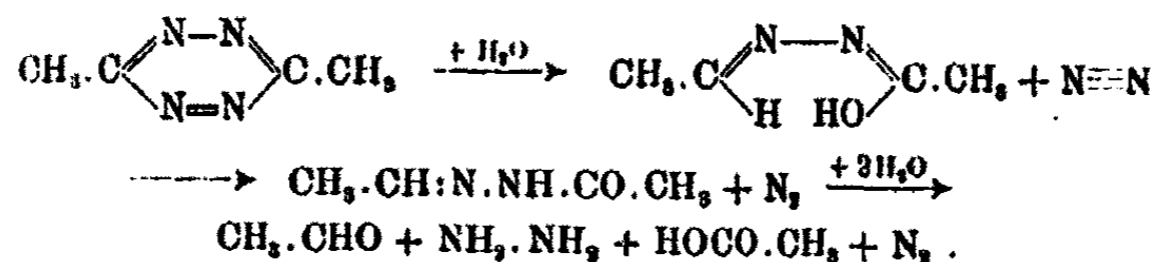
Wir haben nunmehr die Einwirkung von Hydrazin auf die verschiedensten Alkylnitrile näher studiert und zunächst Dimethyltetrazin<sup>3)</sup> in größeren Mengen dargestellt. Die Angaben über die Eigenschaften des Dimethyltetrazins konnten wir durchaus bestätigen. Neu festgestellt wurden das Absorptionsspektrum seiner ätherischen Lösung sowie die Zerfallsprodukte bei der Hydrolyse.

<sup>1)</sup> Ber. 48, 1614 (1915); Lifschitz, Ber. 49, 489 (1916).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 50, 246 (1894); 52, 272 (1895).

<sup>3)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 48, 1633 (1915).

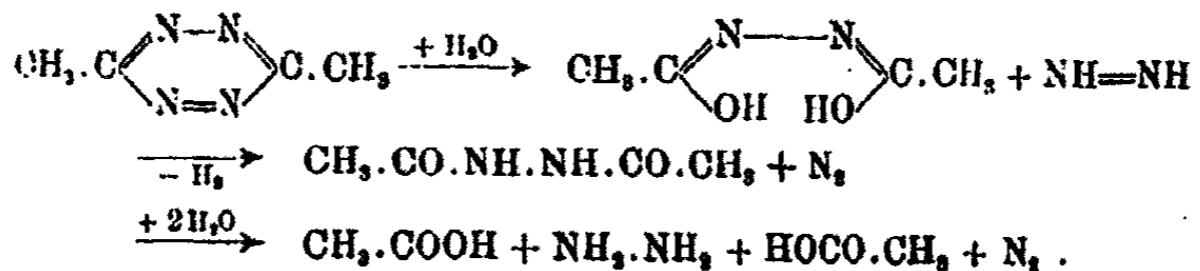
Dimethyltetrazin sollte beim Kochen mit Säuren folgendermaßen zerfallen:



Nun erhielten wir aber an Stelle von einem Mol. Stickstoff nur annähernd  $\frac{1}{2}$  Mol., statt des zu erwartenden einen Mol. Hydrazins dagegen nahezu  $1\frac{1}{4}$  Mol. Die Menge der Essigsäure war nur die Hälfte der berechneten. Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Ammoniak, das sich durch die oxydierende Wirkung von Hydrazin auf Acetaldehyd hätte bilden können<sup>1)</sup>, wurde nicht gefunden.

Den wirklichen Verlauf der Hydrolyse kann man sich folgendermaßen erklären: Dimethyltetrazin zerfällt zunächst in geringer Menge nach obigem Schema. Der so entstehende Acetaldehyd reduziert sodann noch unzersetztes Tetrazin zum Dihydotetrazin, welches letzteres bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert. Der Verlauf der Reaktion entspricht somit ganz der schon von Curtius, Darapsky und Müller<sup>2)</sup> näher untersuchten Hydrolyse des Tetrazins selbst, wobei gleichfalls weniger Stickstoff, aber mehr Hydrazin und kein Formaldehyd erhalten wurde.

Die Hydrolyse könnte aber auch so vor sich gehen, daß das Dimethyltetrazin zunächst in Diacetylhydrazid und das unbeständige Diimid gespalten wird, welches letzteres unter Stickstoffentwicklung seinen Wasserstoff an noch unverändertes Tetrazin abgibt und dieses so zum Dihydotetrazin reduziert:



Nach dieser Auffassung würde überhaupt kein Aldehyd, auch nicht vorübergehend, gebildet, nach beiden Erklärungs-

<sup>1)</sup> Vgl. Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 39, 3418 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. 40, 1178 (1907).

weisen aber entsteht intermediär ein Dihydrotetrazin, das Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> bei der Zersetzung von Ditetrazyltetrazin mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure auch als solches isolieren konnten.

Wir haben weiter die Einwirkung von Hydrazin auf Propionitril untersucht. Durch mehrtägiges Sieden des Gemisches beider Verbindungen entstand ein flüssiges Reaktionsprodukt, das nach dem Eindunsten im Vakuum neben geringen Mengen von Diäthylhydrotetrazin größere Mengen von Diäthyl-N-aminotriazol enthielt. Diäthylhydrotetrazin ward durch Oxydation mit salpetriger Säure in Diäthyltetrazin übergeführt, welches letzteres durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung in das Diäthylhydrotetrazin zurückverwandelt wurde.

Die Hydrolyse von Diäthyltetrazin verlief der von Dimethyltetrazin analog. Unter Austritt von 1 Mol. Stickstoff und Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin sollten neben 1 Mol. Propionaldehyd 1 Mol. Propionsäure entstehen. Das Experiment ergab jedoch nur etwa  $\frac{1}{4}$  Mol. Stickstoff, neben etwa je 1 Mol. Hydrazin und Propionsäure. Propionaldehyd war nicht nachzuweisen. Auch Ammoniak wurde nicht gefunden.

Durch mehrtägiges Erhitzen von n-Butyronitril und Hydrazin unter Rückfluß und nachheriges Eindunsten im Vakuum entstand eine weiße, feste Masse. Diese enthielt nur Spuren des erwarteten Dihydrotetrazins, denn bei der Oxydation mit salpetriger Säure trat unter Gasentwicklung in der wäßrigen Lösung des Dihydrokörpers nur geringe, bald wieder verschwindende Rotfärbung ein, von entstandenem Di-n-butyryltetrazin herrührend.

Auf Iso-Valeronitril wirkt wasserfreies Hydrazin beim Erhitzen nicht ein. Es bildet sich kein Dihydrotetrazin mehr. Durch Oxydation erhält man keine Rotfärbung.

Es zeigt sich somit, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrotetrazine in um so geringerem Maße entstehen, je weiter man in der homologen Reihe der Nitrile zu den höheren Gliedern aufsteigt. Da die Versuche mit den aliphatischen Nitrilen wenig befriedigende Resultate gaben,

<sup>1)</sup> Ber. 48, 1619 (1915).

haben wir weiter die Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile der aromatischen Reihe untersucht.

Beim Zusammenbringen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur tritt erst nach einigen Monaten Reaktion ein; unter Ammoniakentwicklung krystallisieren aus dem Flüssigkeitsgemisch gelbe Nadeln von Diphenyldihydrotetrazin aus. Der geringste Luftzutritt genügt zur Oxydation des Diphenyldihydrotetrazins zum bläulich rot gefärbten, in prächtigen Nadeln krystallisierenden Diphenyltetrazin. Rascher gelangt man zum Ziele durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin am Rückflußkühler. Es entsteht ausschließlich Diphenyldihydrotetrazin, das durch Oxydation mit salpetriger Säure, ja schon durch Luftsauerstoff, in Diphenyltetrazin übergeführt wird, welches Pinner<sup>1)</sup> zuerst durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther gewonnen hatte.

Daß Benzonitril auch mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und zwar schon in der Kälte Diphenyldihydrotetrazin und weiter Diphenyltetrazin liefert<sup>2)</sup>, wurde bereits S. 117 erwähnt.

Die Aufspaltung des Diphenyltetrazins beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zu Benzaldehyd nach Pinner<sup>3)</sup> wurde gleichfalls bereits S. 120 erwähnt. Wir haben die Hydrolyse, wie auch sonst, durch Kochen mit Säuren ausgeführt. Man sollte so bei normalem, völligem Zerfall je 1 Mol. Stickstoff, Hydrazin, Benzaldehyd und Benzoesäure erwarten. Es zeigte sich jedoch auch hier, daß die Spaltung teilweise in anderer Richtung verläuft. Nur je  $\frac{1}{2}$  Mol. Stickstoff und Hydrazin neben wenig Benzoesäure wurden erhalten. Geringe Mengen von Benzaldehyd konnten als m-Nitrobenzhydrazon nachgewiesen werden. Außerdem war noch Diphenylfurodiazol entstanden. Seine Bildung ist wohl so zu erklären, daß Diphenyltetrazin teilweise zunächst zu Diphenyldihydrotetrazin reduziert wird; dieses liefert sodann, wie schon Pinner<sup>4)</sup> fand, mit Säuren unter Abspaltung von Hydrazin Diphenyldiazoxol oder Diphenylfurodiazol (vgl. auch S. 116).

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2188 (1893).

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann und Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 297, 265 (1897).      <sup>4)</sup> Ebenda, S. 263.

Benzylcyanid gab, mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, durch die eintretende Rötung zu erkennen, daß sich ein Tetrazin gebildet hatte. Es gelang aber nicht, dieses aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dagegen konnte das Dibenzylaminotriazol<sup>1)</sup>, das beim Erkalten der Flüssigkeit krystallin sich ausschied, gefaßt und als solches durch die Analyse identifiziert werden. Wurde Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so trat selbst nach Monate langem Stehen keine Reaktion ein. Auch beim Erhitzen von Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr entstand nur das Aminotriazol.

Wir haben weiter die drei Tolunitrile in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Auf Ortho-Tolunitril wirkte wasserfreies Hydrazin überhaupt nicht ein.

Aus Para-Tolunitril und wasserfreiem Hydrazin schieden sich bei mehrtägigem Kochen unter Rückfluß schon in der Wärme gelbe Krystalle von Di-p-tolyldihydotetrazin<sup>2)</sup> aus. Letzteres läßt sich durch salpetrige Säure zu Di-p-tolyltetrazin<sup>3)</sup> oxydieren. Die Oxydation kann auch durch Luft sowie durch Brom in Eisessig ausgeführt werden.

Besonders glatt verläuft die Reaktion zwischen Meta-Tolunitril und Hydrazin. Wird m-Tolunitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Erkalten ausschließlich gelbe Nadelchen von Di-m-tolyldihydotetrazin. Dieses wird durch salpetrige Säure zu dem schön roten Di-m-tolyltetrazin oxydiert. Letzteres wird umgekehrt durch Reduktion mit Zinkstaub und ganz verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung in das Dihydotetrazin zurückverwandelt.

Bei eintägigem Erhitzen von wasserfreiem Hydrazin mit m-Tolunitril wird kein Di-m-tolyldihydotetrazin mehr erhalten, sondern dessen Umlagerungsprodukt, das in weißen Blättchen krystallisierende Di-m-toly laminotriazol.

Die Hydrolyse des Di-m-tolyldihydotetrazins verlief in

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 298, 22 (1897).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 14.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 17.

zwei Phasen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand zunächst neben Hydrazinchlorid Di-m-tolylfurodiazol. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurden dagegen, wie es der völlige Zerfall verlangt, je 2 Mol. Hydrazin und m-Toluylsäure erhalten.

Bei der Hydrolyse des Di-m-tolyltetrazins waren zu erwarten: Je 1 Mol. m-Tolylaldehyd, Stickstoff, Hydrazin und m-Toluylsäure. Der Aldehyd konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die übrigen Spaltungsprodukte wurden dagegen erhalten.

$\beta$ -Naphtronitril reagiert mit wasserfreiem Hydrazin in gleicher Weise wie p-Tolunitril. Das erhaltene Di- $\beta$ -naphtyldihydrötetrazin gab bei der Oxydation rotes Di- $\beta$ -naphtyltetrazin.

Di- $\beta$ -naphtyldihydrötetrazin wird beim Kochen mit Säuren nur zum kleinen Teil in  $\beta$ -Naphthoesäure und Hydrazin, zum größeren Teil aber in Di- $\beta$ -naphtylfurodiazol und Hydrazin gespalten.

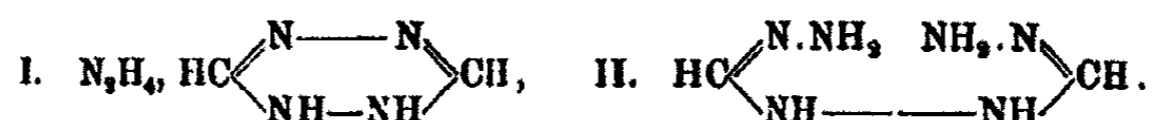
Die Einwirkung von Hydrazin auf das denkbar einfachste Nitril, die Blausäure, mußte zur Synthese des Dihydrötetrazins selbst führen, und daraus mußte das Tetrazin, die Stammsubstanz aller dieser Körper, gewonnen werden können.

Franzen und Lucking<sup>1)</sup> haben bereits versucht, aus Hydrazinhydrat und wasserfreier Blausäure das Diammoniumsalz darzustellen, konnten es aber nicht in fester Form isolieren. Wir erhielten die sehr unbeständige Verbindung beim Zusammengeben von absoluter Blausäure und wasserfreiem Hydrazin unter Turbinieren in der Kälte als schneeweiße Krystallmasse. Das Salz zersetzte sich rasch spontan und konnte deshalb nicht abgewogen und analysiert werden. Indessen ließ sich das Mengenverhältnis von Hydrazin zu Blausäure ermitteln. Es entsprach der erwarteten Formel  $N_2H_6.CN$ .

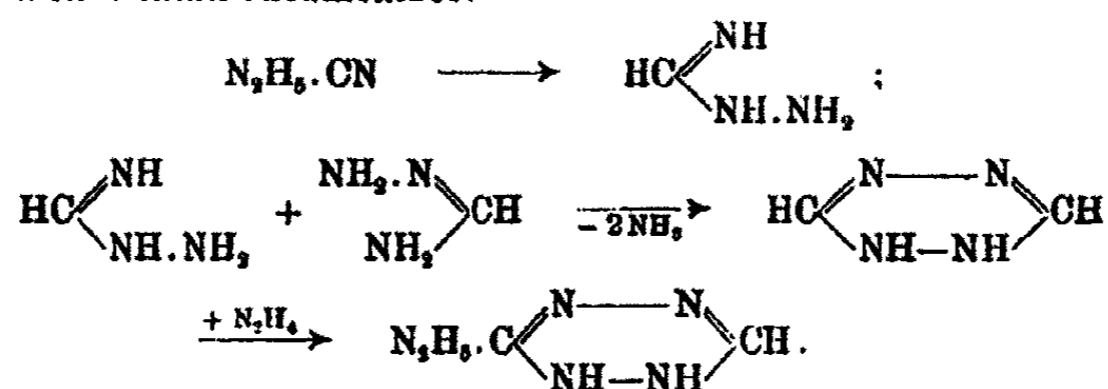
Beim Schmelzen und darauffolgenden Erwärmen des weißen Salzes bis zu 55° erhält man unter lebhafter Ammoniakentwicklung eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die im Vakuum zu einer hellgelben, festen Masse erstarrt. Die Ana-

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 70, 147 (1911).

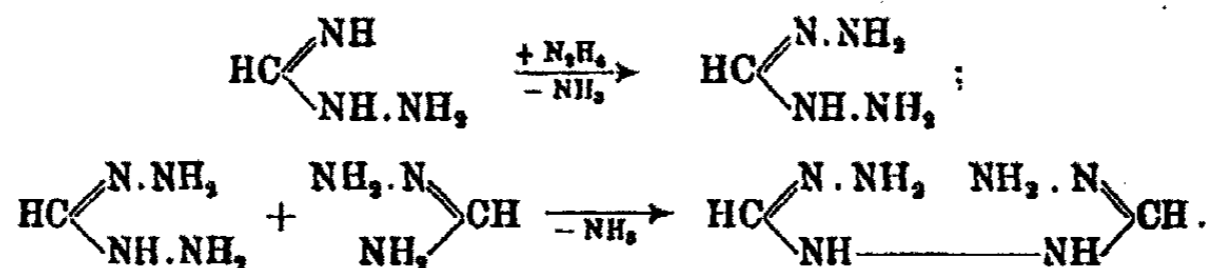
lyse lieferte die Bruttoformel  $C_2H_8N_6$ . Für die Konstitution der gelben Verbindung kommen zwei Formeln in Frage:



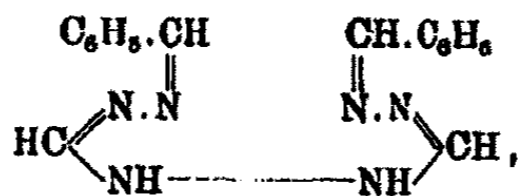
Die Entstehung eines Körpers von Formel I kann folgendermaßen erklärt werden: Das Diammoniumsalz der Blausäure lagert sich beim Schmelzen teilweise in das entsprechende Hydrazidin um, von welchem sich nunmehr zwei Mol. unter Abspaltung von Ammoniak zu Dihydotetrazin vereinigen. Der sich nicht umlagernde Teil des Diammoniumsalzes ist beim Schmelzen höchst wahrscheinlich in seine beiden Komponenten, Blausäure und Hydrazin, wieder zerfallen. Letzteres könnte sich an das freie Dihydotetrazin anlagern unter Bildung eines sauren Diammoniumsalzes:



Nach obiger Formel II wäre der erhaltene gelbe Körper Dimethinhydrazodihydrason. Seine Entstehung wäre so zu deuten: 1 Mol. Hydrazidin tritt mit Hydrazin unter Abspaltung von einem Mol. Ammoniak zu einer labilen Verbindung zusammen, die sofort mit einem zweiten Mol. Hydrazidin unter erneutem Verlust von einem Mol. Ammoniak reagiert:

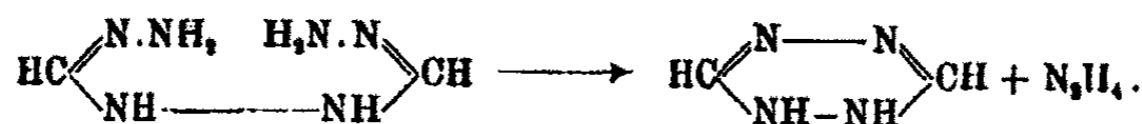


Bei genauerer Untersuchung der gelben Substanz wurde gefunden, daß sie mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt lieferte, das annähernd die Zusammensetzung des Dibenzal-Dimethinhydrazodihydrasons,



hatte. Allerdings wurden daneben auch größere Mengen von Benzaldazin erhalten.

Somit dürfte die Formel II der wahrscheinlichste Ausdruck für die Konstitution der gelben Verbindung sein. Wie nach dieser Formel zu erwarten, zerfällt die Verbindung beim Auflösen in verdünnter Säure leicht unter Ringschluß in Dihydotetrazin und Hydrazin:



Wird ferner die Substanz in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Nitrit versetzt, so entsteht sofort das prächtig rote Tetrazin<sup>1)</sup>, das mit Äther ausgezogen werden kann. Durch Reduktion der ätherischen Lösung mit Zinkstaub wurde nach Verdunsten des Äthers Dihydotetrazin<sup>2)</sup> erhalten. Eine kleine Probe davon gab leicht mit Nitrit und etwas verdünnter Essigsäure wieder Tetrazin.

Durch Erhitzen obigen Körpers  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6$  bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung entstand endlich N-Aminotriazol<sup>3)</sup>, das zur weiteren Charakterisierung mit salpetriger Säure in Triazol<sup>4)</sup> übergeführt wurde. Man wird auch hier, wie bei der Einwirkung von verdünnter Säure, zunächst Spaltung in Dihydotetrazin und Hydrazin anzunehmen haben, von denen ersteres sich sodann in N-Aminotriazol umlagert.

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther war Pinner<sup>5)</sup> anfangs der Meinung, daß der Bildung der Dihydotetrazine die von Dihydrazidinen vorausgeht, gab aber später diese Ansicht auf, da fertiges Dibenzoylhydrazidin nicht mit Hydrazin reagierte, und nahm statt dessen, wie bereits S. 116 näher ausgeführt wurde, ein anderes, freilich nur hypothetisches Zwischenprodukt<sup>6)</sup> an. Auch

<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).

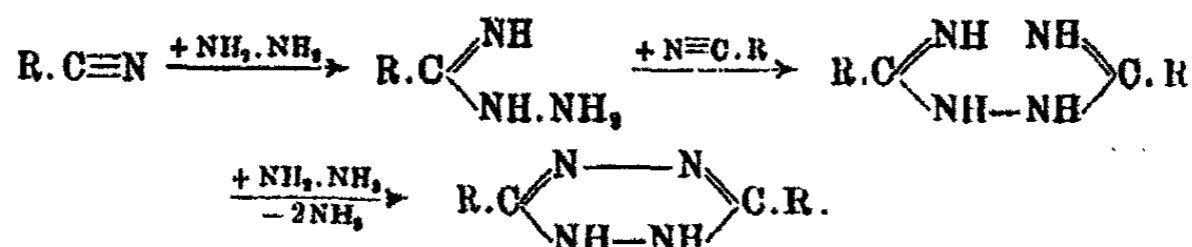
<sup>2)</sup> Ebenda S. 836. <sup>3)</sup> Ebenda S. 887.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 827, 836. <sup>5)</sup> Ber. 27, 986 (1894).

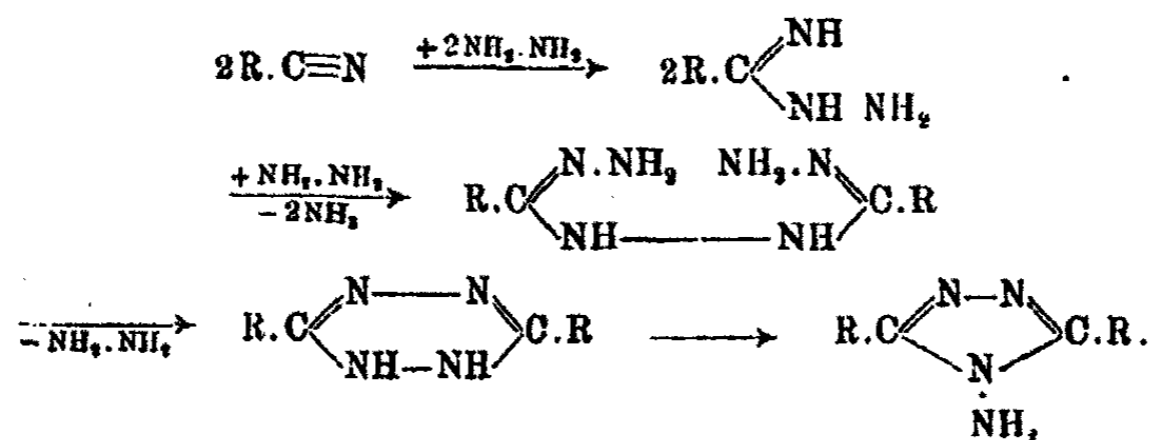
<sup>6)</sup> Ber. 30, 1873 (1897); Ann. Chem. 297, 230 (1897).



Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> betrachteten bei der ähnlich verlaufenden Reaktion zwischen Hydrazin und Nitrilen die Dihydrazidine als Zwischenstufen im Sinne des Schemas:



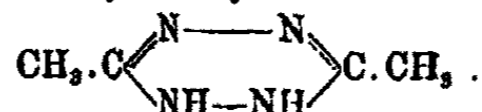
Nachdem es uns aber nunmehr bei dem einfachsten und besonders reaktionsfähigen Nitril, der Blausäure, gelungen, in obigem Dimethinhydrazodihydrizon, das so äußerst leicht in Dihyrotetrazin und weiter in N-Aminotriazol übergeht, die Stammsubstanz der von Pinner bei der Umwandlung der Monohydrazidine in Dihyrotetrazine zuletzt angenommenen Zwischenprodukte tatsächlich zu isolieren, dürfte damit die Richtigkeit der späteren Auffassung von Pinner auch experimentell bewiesen sein. Die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile wäre danach folgendermaßen zu formulieren:



#### Experimentelles.

Acetonitril,  $\text{CH}_3.\text{CN}$ , und Hydrazin.

Dimethyl-dihydro-tetrazin,

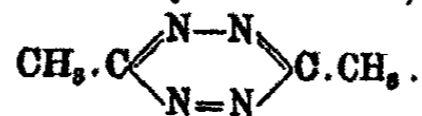


Die Darstellung erfolgte ganz nach der Vorschrift von Curtius, Darapsky und Müller<sup>2)</sup>. Die Verbindung zeigte die angegebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Ber. 48, 1621 (1915).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 1632 (1915).

## Dimethyl-tetrazin,



Wurde aus obigem Dimethyldihydrötetrazin nach den Angaben von Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> durch Oxydation mit salpetriger Säure gewonnen.

Spektrum. Die ätherische Lösung von Dimethyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum 4 Absorptionsstreifen, die sich auf folgende Wellenlängen verteilen:

1.	Streifen bei Wellenlänge $\lambda$	530—540
2.	" "	" 542—552
3.	" "	" 560—570
4.	" "	" 574—584

Hydrolyse. Dimethyltetrazin wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Zur Bestimmung des entweichenden Stickstoffs benutzten wir den von dem einen von uns<sup>2)</sup> bei der Zersetzung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoesigsäure angewandten Apparat. Dieser besteht aus einem kleinen Rundkölbchen, das die zu zersetzende Substanz enthält, und das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden kann. Durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein seitlich angesetztes schräg nach oben führendes Ansatzstück mit einem Kohlensäureapparat nach Kreuzler in Verbindung steht. In der zweiten Bohrung steckt das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, dessen oberes Ende mit einem Schiffschenschen Azotometer verbunden ist. Sobald die im Apparat befindliche Luft durch die Kohlensäure vertrieben ist, wird durch den Tropftrichter die zur Hydrolyse nötige Menge Salzsäure (zirka 25—30 ccm; spez. Gew. 1,1) eingeblasen; dann erwärmt man, bis die Gasentwicklung vorüber ist; der Rest des im Apparat noch zurückgebliebenen Stickstoffs wird durch einen Kohlensäurestrom vollständig in das Azotometer übergeführt. Es wurde nahezu die Hälfte der theoretischen Menge Stickstoff erhalten.

0,2392 g gaben 24,09 ccm N bei 12° und 752 mm.

Austritt von N<sub>2</sub> aus 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (110):

Berechnet: 25,45% N. Gefunden: 11,77% N.

<sup>1)</sup> Ber. 48, 1638 (1915).

<sup>2)</sup> Müller, Ber. 41, 3129 (1908).

Dimethyltetrazin löste sich spielend in der Säure. Nach kurzem Erhitzen schlug die Farbe von bläulich Rot in helles Gelbgrün um. Die Zersetzung war innerhalb 10 bis 15 Minuten beendet. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Abkühlen feine, weiße Kryställchen aus, die sich beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis noch vermehrten; sie wurden als salzsaures Hydrazin identifiziert. Der Hauptteil des Hydrazins, der sich noch in Lösung befand, wurde mit Benzaldehyd als Benzaldazin ausgeschüttelt. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Ammonsalze waren nicht nachzuweisen.

0,2392 g Dimethyltetrazin lieferten 0,5710 g Benzaldazin; theoretisch wären für 1 Mol. Hydrazin 0,4525 g Benzaldazin zu erwarten.

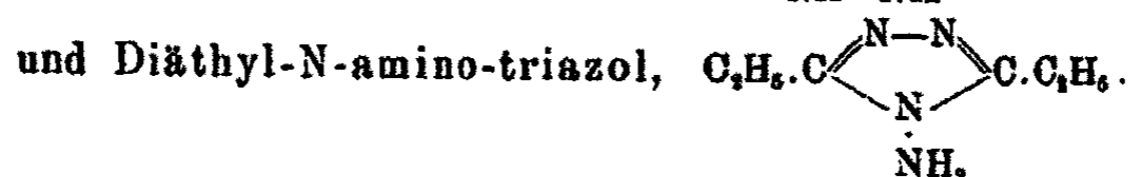
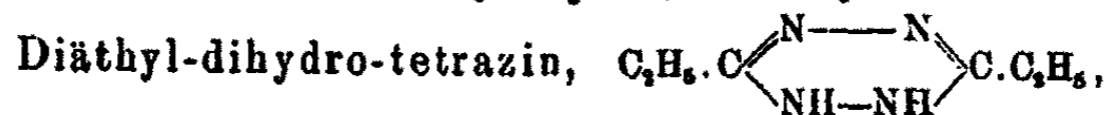
Zur Bestimmung der Essigsäure wurde das Tetrazin mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22) gespalten und die entstandene Essigsäure in etwas Wasser destilliert. Nach dem Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak wurde die Essigsäure mit Silbernitrat als essigsaures Silber gefällt. Dieses gab, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0574 g hinterließen beim Glühen 0,0372 g Ag.		
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ (166,9):		Gefunden:
Ag	64,64	64,80 %

0,1391 g Dimethyltetrazin lieferten 0,0574 g essigsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. essigsaures Silber 0,1091 g. Somit wurde nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen Menge Essigsäure erhalten.

Als besonders charakteristisch ist noch zu bemerken, daß beim Kochen von Dimethyltetrazin sowohl mit verdünnter Salzsäure wie mit verdünnter Schwefelsäure ein eigentümlicher, süßlich aromatischer, etwas den Atem nehmender Geruch auftrat.

Propionitril,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$ , und Hydrazin.



Eine Mischung von 33,03 g Propionitril (600 MM.), 19,2 g wasserfreiem Hydrazin (600 MM.) und 14,1 ccm absolutem Al-

kohol wurde  $4\frac{1}{2}$  Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde zugegeben, damit Nitril und Hydrazin eine homogene Flüssigkeit bildeten. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Lösung, die sich beim Erkalten schwach rötete, wurde beim Stehen im Vakuum fest. Das Rohprodukt bildete schwach gelb gefärbte Nadelchen, die sich in Wasser leicht lösten. Die Ausbeute betrug nur 2,6 g.

Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Benzol wurden weiße, seidenglänzende Nadelchen erhalten. Diese färbten sich beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig nicht mehr rot und waren bereits das Umlagerungsprodukt von Diäthyl-dihydrotetrazin, das Diäthylaminotriazol. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und schmilzt bei  $160^{\circ}$ . Dedichen<sup>1)</sup>, der die gleiche Verbindung aus Propionitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei  $180^{\circ}$  dargestellt hat, fand nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp.  $167^{\circ}$ .

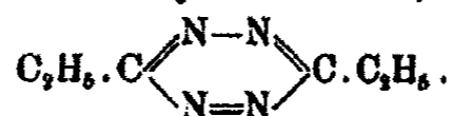
0,1084 g gaben 0,2054 g  $\text{CO}_2$  und 0,0849 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1086 g gaben 86,0 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 752,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$ (140,14):		Gefunden:
C	51,38	51,68 %
H	8,63	8,76 "
N	39,99	40,24 "

Die Benzollösung enthielt noch Diäthyl-dihydrotetrazin. Sie zeigte nämlich bei der Oxydation mit Luft oder Stickstofftrioxyd die schön rote Tetrazinfarbe.

Diäthyl-tetrazin,



Die wäßrige Lösung obigen Rohproduktes wurde mit Nitrit versetzt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rot. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther wurde der wäßrigen Lösung das entstandene Tetrazin entzogen. Beim Verdunsten der vereinigten ätherischen Auszüge hinterblieb ein rotes, zähflüssiges Öl. Es gelang nicht, durch Sublimation, durch Einstellen in Kältemischung

<sup>1)</sup> Ber. 39, 1855 (1906).

134 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

oder in flüssige Luft eine Krystallisation des Öles herbeizuführen. Bei der tiefen Temperatur der flüssigen Luft wurde das Öl nur zähflüssiger; seine rote Farbe blieb unverändert.

Die ätherische Lösung des Diäthyltetrazins zeigte im sichtbaren Spektrum zwei Absorptionsstreifen, den einen zwischen den Wellenlängen  $\lambda$  525—570, den anderen zwischen den Wellenlängen  $\lambda$  575—585.

Reduktion. Die ätherische Lösung von Diäthyltetrazin ward durch Schwefelwasserstoff nur langsam verändert. Wurde sie mit Wasser unterschichtet und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so schlug die Farbe unter Schwefelabscheidung bald von Rot in Gelb um. Die reduzierte Flüssigkeit wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem im Vakuum eingedunstet. Das so erhaltene Produkt krystallisierte selbst nach längerem Stehen nicht; es blieb immer schmierig. Mit salpetriger Säure wurde es nur zum Teil in Diäthyltetrazin zurückverwandelt; nach längerem Stehen des Produktes blieb die Rotfärbung bei der Oxydation ganz aus.

Hydrolyse. Diäthyltetrazin wurde mit Salzsäure (ca. 90 ccm vom spez. Gew. 1,1) in dem S. 131 beschriebenen Apparat zersetzt. Die Substanz löste sich beim Kochen mit der Säure unter Stickstoffentwicklung glatt auf. Ihre Farbe ging allmählich von Rot in Gelb über; nach 15—20 Minuten war die Gasentwicklung zu Ende.

I. 0,4764 g gaben 14,8 ccm N bei 15,0° und 747,5 mm.

II. 0,2650 g gaben 11,9 ccm N bei 18,0° und 757 mm.

Austritt von N<sub>2</sub> aus 1 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (188,12).

Berechnet: 20,27 % N. Gefunden: I. 3,60 % N; II. 5,14 % N.

Beim Erkalten der salzsauren Lösung schieden sich weiße Kryställchen von salzsaurem Hydrazin aus, das als Benzaldazin identifiziert wurde. Die salzsaure Lösung wurde mit Äther zur Entfernung der entstandenen Propionsäure ausgezogen und sodann im Vakuum zur Trockne gebracht; es blieb salzsaures Hydrazin zurück, das als solches gewogen und dann als Benzaldazin bestimmt wurde.

I. 0,4764 g Diäthyltetrazin gaben 0,2743 g salzsaures Hydrazin, das nach Behandeln mit Benzaldehyd 0,8277 g Benzaldazin lieferte. Für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin berechnen sich 0,2965 g salzsaures Hydrazin bzw. 0,847 g Benzaldazin.

II. 0,2650 g Diäthyltetrazin gaben 0,1271 g salzsaures Hydrazin, das nach Behandeln mit Benzaldehyd 0,3937 g Benzaldazin lieferte. Berechnet: 0,1314 g salzsaures Hydrazin bzw. 0,3976 g Benzaldazin.

Zur Bestimmung der Propionsäure wurde nach Verdunsten des Äthers der Rückstand, bestehend aus Salzsäure und Propionsäure, mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitratlösung gefällt; zur Trennung vom Chlorsilber wurde der Niederschlag mit heißem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten schied sich propionsaures Silber in feinen Nadelchen aus; sie wurden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,4764 g Diäthyltetrazin gaben bei der Hydrolyse 0,6060 g propionsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. propionsaures Silber: 0,66386 g. Somit wurde fast die theoretisch zu erwartende Menge an Propionsäure erhalten.

0,6060 g Salz hinterließen beim Glühen 0,3610 g Ag.

Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$ (180,88):	Gefunden:
Ag 59,64	59,57 %.

II. 0,2650 g Diäthyltetrazin lieferten 0,3042 g propionsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. propionsaures Silber: 0,3471 g.

0,3042 g Salz hinterließen beim Glühen 0,1810 g Ag.

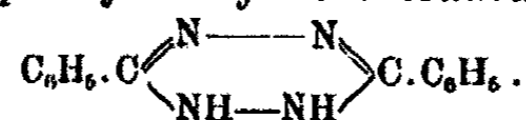
Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$ (180,88):	Gefunden:
Ag 59,64	59,50 %.

#### n-Butyronitril, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ , und Hydrazin.

3,45 g n-Butyronitril (50 MM.) wurden mit 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) unter Zusatz von 2 ccm absolutem Alkohol  $4\frac{1}{2}$  Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde beim Stehen im Vakuum fest. Es bildete ein weiße Substanz, die sich spielend in Wasser löste und bei der Oxydation mit salpetriger Säure schwach rot färbte. Das entstandene rote Produkt war in Äther löslich und sehr flüchtig. Wegen der schlechten Ausbeute wurde von der weiteren Untersuchung abgesehen.

Iso-Valeronitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CN}$ , und Hydrazin.

Eine Mischung von 4,15 g Iso-Valeronitril (50 MM.), 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) und 1,5 ccm absolutem Alkohol wurde 4 Tage am Rückflußkühler gekocht. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Reaktionsflüssigkeit wurde beim Stehen im Vakuum fest. Die erhaltene feste Substanz gab mit Natriumnitrit und Eisessig keine Rotfärbung mehr.

Benzonitril,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$ , und Hydrazin.Diphenyl-dihydro-tetrazin<sup>1)</sup>,

Eine Mischung von 15 g Benzonitril (145 MM.) und 4,65 g wasserfreiem Hydrazin (145 MM.) wurde auf dem siedenden Wasserbade  $3\frac{1}{2}$  Tage erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Gegen Ende des Erhitzens verwandelte sich die Flüssigkeit in einen aus gelben Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde abfiltriert, mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Diphenyldihydrotetrazin ist leicht löslich in Äther und Benzol; schwer löslich in absolutem Alkohol und in kaltem wie warmem Wasser. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp.  $191^\circ$ .

0,1520 g gaben 0,3959 g  $\text{CO}_2$  und 0,0709 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1178 g gaben 24,0 ccm N bei  $17^\circ$  und 751 mm.

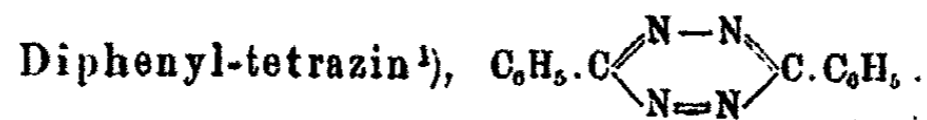
Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (236,14):		Gefunden:
C	71,16	71,04 %
H	5,12	5,22 "
N	23,73	23,57 "

Beim Durchsaugen von Luft durch die alkoholische Mutterlauge des Diphenyldihydrotetrazins schieden sich infolge Oxydation blaustichig rote Prismen von Diphenyltetrazin ab.

Diphenyldihydrotetrazin bildete sich auch schon in der Kälte aus einer Mischung von Benzonitril und Hydrazin. 3 g Benzonitril (29 MM.) und 0,93 g wasserfreies Hydrazin wurden zusammengegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach ca. 6 wöchigem Stehen entwickelte sich Am-

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 297, 258 (1897).

moniak. Zwecks besserer Einwirkung des Hydrazins auf das Nitril wurde das Gemisch mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach weiterem 6 Wochen langem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die sich schon durch die geringste Luftzufuhr infolge Oxydation zum Diphenyltetrazin schön blaustichig rot färbten.



Die wäßrige Lösung von Diphenyldihydrötetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Mit Äther wurde das entstandene Tetrazin der Flüssigkeit entzogen. Beim Verdunsten des Äthers blieben blaustichig rote Prismen von Diphenyltetrazin zurück. Dieses ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 195°.

0,1321 g gaben 0,3484 g CO<sub>2</sub> und 0,0527 g H<sub>2</sub>O.

0,1520 g gaben 82,1 cem N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (234,12):		Gefunden:
C	71,77	71,93 %
H	4,31	4,46 „
N	23,97	24,17 „

Die alkoholische Lösung von Diphenyltetrazin gab im sichtbaren Teil des Spektrums ein ganz verschwommenes Absorptionsband, in dem nur zwei Streifen bei den Wellenlängen λ 575—585 und λ 570—400 etwas deutlicher hervortraten.

Hydrolyse. 0,2006 g Diphenyltetrazin wurden durch Kochen mit 20 cem eines Gemisches gleicher Teile konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure in dem auf S. 131 beschriebenen Apparat zersetzt. Nach kurzem Erhitzen war die rote Farbe des Tetrazins verschwunden und die Substanz in Lösung gegangen. Der abgespaltene Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

0,2006 g gaben 10,0 cem N bei 13,0° und 762 mm.

Austritt von N<sub>2</sub> aus 1 Mol. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (234,12).

Berechnet: 11,93 % N. Gefunden: 5,88 % N.

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 297, 264 (1897); K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).



Es wurde also nur die Hälfte der erwarteten Menge Stickstoff erhalten.

Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes war deutlich der Geruch nach Benzaldehyd wahrzunehmen. An den kälteren Teilen des Reaktionskölbchens hatten sich kleine, weiße Kryställchen von Benzoesäure abgeschieden, die als solche durch ihren Schmp. 120—122° identifiziert wurden.

Aus der schwefelsauren Lösung fiel beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Er erwies sich als identisch mit Diphenyldiazoxol<sup>1)</sup> oder Diphenylfurodiazol.<sup>2)</sup> Schmp. 137—138°.

In dem Filtrat vom Diphenylfurodiazol wurde das entstandene Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

0,2006 g Diphenyltetrazin gaben 0,0458 g Diphenylfurodiazol; zu erwarten waren 0,1903 g Furodiazol, entsprechend 1 Mol. Somit war nur nahezu  $\frac{1}{4}$  von der theoretisch zu erwartenden Menge Furodiazol entstanden.

Erhalten wurden endlich noch 0,0944 g Benzaldazin. Aus 0,2006 g Diphenyltetrazin sollten 0,1783 g Benzaldazin gewonnen werden, entsprechend 1 Mol. Hydrazin. Somit wurde etwas mehr als die Hälfte von der theoretisch zu erwartenden Menge erhalten. Ammonsalze wurden keine gefunden.

Zum Nachweis des bei der Hydrolyse entstehenden Benzaldehyds wurde 0,1 g Diphenyltetrazin im Reagensglas mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure gekocht. An das Reagenrohr war mittels Stopfen ein rechtwinklig nach abwärts gebogenes Glasrohr angeschlossen. Sobald die Säure die zur Spaltung nötige Konzentration erreicht hatte, trat Zersetzung ein. In dem bis dahin abdestillierten Wasser war deutlich das Aufsteigen von Gasblasen (Stickstoffentwicklung) zu erkennen. Bei Beginn der Hydrolyse war im Destillationsrohr eine schwache, milchige Trübung wahrzunehmen. Das Destillat wurde in einem mit Wasser gekühlten Reagensglas aufgefangen. Es roch deutlich nach Benzaldehyd. Nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzhydrazid und Umschütteln

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 297, 263 (1897).

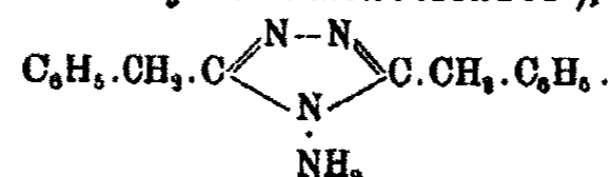
<sup>2)</sup> Stollé, dies. Journ. [2] 69, 157 (1904). •

trat zuerst Trübung und dann Ausscheidung von Benzal-  
n-nitrobenzhydrazon<sup>1)</sup> ein. Schmp. 203°.

An den Wandungen des Reagensglases, das die schwefel-  
saure Lösung der hydrolysierten Substanz enthielt, schieden  
sich beim Erkalten weiße, lange Nadeln von Benzoesäure  
ab. Schmp. 120°. Aus der Lösung selbst fiel beim Erkalten  
und nach Verdünnen mit Wasser wieder Diphenylfurodiazol  
aus. In dem Filtrat hiervon wurde das Hydrazin mit Benz-  
aldehyd als Benzaldazin nachgewiesen. Schmp. 92°.

Benzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , und Hydrazin.

Dibenzyl-N-aminotriazol<sup>2)</sup>,



Eine Mischung von 15 g Benzylcyanid (128 MM.) und 4,1 g  
wasserfreiem Hydrazin (128 MM.) wurden 8 Stunden unter  
Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Mischung, die  
vor dem Erhitzen schwach rosa war, ging allmählich in Hell-  
gelb über; es entwickelte sich reichlich Ammoniak. Beim Er-  
kalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem schwach rosa  
gefärbten Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem  
Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Aus-  
waschen mit Alkohol wurde die rosa Farbe entfernt, so daß  
eine rein weiße Krystallmasse zurückblieb, die mit salpetriger  
Säure keine Rotfärbung mehr gab. Sie bestand aus Dibenzyl-  
N-aminotriazol. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz  
schmolz bei 166,5°.

0,1274 g gaben 0,3404 g  $CO_2$  und 0,0677 g  $H_2O$ .

0,1138 g gaben 21,6 ccm N bei 22,0° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,70	72,87 %
H	6,10	5,94 „
N	21,21	21,31 „

Das alkoholische Waschwasser zeigte beim Einleiten von  
salpetriger Säure unter Kühlung eine bedeutende Zunahme

<sup>1)</sup> Curtius u. Trachmann, dies. Journ. [2] 51, 172 (1895).

<sup>2)</sup> Pinner, Ann. Chem. 298, 22 (1897).

140 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

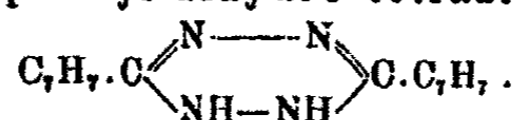
der Rotfärbung infolge Oxydation des bei der Reaktion entstandenen Dibenzoldihydrotetrazins zum zugehörigen Tetrazin. Letzteres konnte nicht krystallin erhalten werden.

10 g Benzoylanid wurden mit 2,7 g wasserfreiem Hydrazin im Rohr 3 Tage auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war ziemlich starker Druck und Ammoniakgeruch vorhanden. Aus der Mischung krystallisierte Dibenzyl-N-aminotriazol als weiße Substanz aus. Die Flüssigkeit zeigte bei der Oxydation mit salpetriger Säure Rotfärbung. Auch hier gelang es nicht, das Dibenzyltetrazin zu fassen.

Ortho-, Meta- und Para-Tolunitril,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ,  
und Hydrazin.

o-Tolunitril reagierte selbst bei noch so langem Erhitzen unter Rückfluß nicht mit wasserfreiem Hydrazin.

Di-p-tolyl-dihydro-tetrazin<sup>1)</sup>,



35,1 g p-Tolunitril (300 MM.) wurden mit 9,6 g wasserfreiem Hydrazin (300 MM.) 2 $\frac{1}{2}$  Tage unter Rückfluß im Paraffinbad zum Sieden erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Noch während des Erhitzens erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer gelben, krystallinen Masse. Diese wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,39 g. Di-p-tolyldihydrotetrazin krystallisiert aus Benzol in feinen, langen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 223°. Eine aus Eisessig umkrystallisierte Probe schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Pinner<sup>2)</sup> erst bei 235,5°. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser.

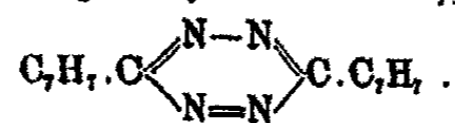
0,1088 g gaben 0,2909 g  $\text{CO}_2$  und 0,0569 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1214 g gaben 23,0 ccm N bei 16,0° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,92 %
H	6,11	5,85 „
N	21,21	21,51 „

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 298, 13 (1897).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 14.

Di-p-tolyl-tetrazin<sup>1)</sup>,



Eine wäßrige Suspension von Di-p-tolyldihydrötetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat Rotfärbung ein. Das entstandene Tetrazin wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich bläulich rote, lange, schmale Prismen mit rhombischer Begrenzung aus; die Auslöschung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von 45°. Der Körper löste sich leicht in Äther und Benzol. Er schmolz bei 232° unzersetzt.

0,1052 g gaben 20 ccm N bei 16,0° und 748 mm.

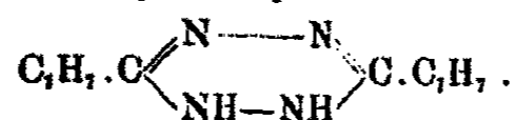
Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (262,15):	Gefunden:
N 21,87	21,68 %.

Die alkoholische Lösung von Di-p-tolyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum ein einziges Absorptionsband von der Wellenlänge λ 518—585.

Di-p-tolyldihydrötetrazin wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst. Durch die Lösung wurde unter fortgesetztem Erwärmen Luft gesaugt; dabei ging die gelbe Farbe der Lösung in Rot über, und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Di-p-tolyltetrazin.

Auch mit Salpetersäure oder mit Brom und Eisessig ließ sich Di-p-tolyldihydrötetrazin zum Tetrazin oxydieren.

Di-m-tolyl-dihydro-tetrazin.



Eine Mischung von 5,85 g m-Tolunitril (50 MM.) und 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) wurde 5 Stunden im Paraffinbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Außentemperatur wurde zwischen 100—107° gehalten. Es entwickelte sich Ammoniak. Beim Erkalten entstand ein gelber Krystallbrei, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute an Di-m-tolyldihydrötetrazin betrug 1,25 g; die Mutter-

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 298, 17 (1897).

142 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

lauge gab beim Eindunsten im Vakuum noch weitere 0,2 g. Die Substanz war leicht löslich in Äther, etwas schwerer in absolutem Alkohol oder Benzol. Aus ersterem wurden kleine, goldgelbe Nadelchen erhalten. Schmp. 194—195°; von 159° an trat allmählich tiefere Gelbfärbung und dann Rotfärbung ein.

0,1420 g gaben 0,3791 g CO<sub>2</sub> und 0,0804 g H<sub>2</sub>O.

0,004732 g gaben 0,990 ccm N bei 22,0° und 758 mm (nach Pregl).

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,81 %
H	6,11	6,33 „
N	21,21	21,27 „

Hydrolyse.

I. Versuch. 0,6183 g Di-m-tolyldihydrotetrazin wurden während 45 Minuten mit 8 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Dihydrotetrazin ging zunächst nicht in Lösung, aber seine Farbe veränderte sich von Gelb in Dunkelorange, dann allmählich in schwach Rosa und schließlich in Weiß. Gegen Ende der Spaltung löste sich auch die weiße Substanz zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. Beim Einstellen der salzsauren Lösung in Eis schied sich eine weiße, zähe Masse aus, die abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Sie löste sich in warmem Alkohol und fiel daraus auf Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder aus, wobei an der Wand des Röhrchens immer ein Teil der Substanz als Schmiere zurückblieb. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sinterte die Verbindung bei 67° und schmolz bei 72—73° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen. Der Schmelzpunkt war identisch mit dem von Di-m-tolylfurodiazol<sup>1)</sup>; die Substanz stimmte auch in ihren übrigen Eigenschaften mit diesem überein. Die salzsaure Lösung, welche das Hydrazin enthielt, wurde im Vakuum über Kali eingedunstet. Der Rückstand wurde gewogen, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Benzaldehyd das Hydrazin als Benzaldazin bestimmt.

Gefunden wurden 0,1724 g salzsaures Hydrazin, das beim Schütteln mit Benzaldehyd 0,5122 g Benzaldazin gab. Für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin berechnen sich 0,1603 g salzsaures Hydrazin, entsprechend 0,4871 g Benzaldazin.

<sup>1)</sup> Stollé, *disz. Journ.* [2] 69, 376 (1904).

An Furodiazol wurden erhalten 0,4960 g; berechnet für 1 Mol. 0,5844 g. Es wurde somit etwas mehr Hydrazin und etwas weniger Furodiazol erhalten.

II. Versuch. 0,4802 g Di-m-tolyldihydrotetrazin wurden mit 6,3 g konzentrierter Salzsäure 3½ Stunden im Rohr auf 120–130° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war kein Druck vorhanden. Die Substanz war in weiße Nadeln umgewandelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden diese von der salzsauren Lösung abfiltriert und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 110,5°. Die Substanz zeigte auch die übrigen Eigenschaften der m-Toluylsäure.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde die salzsaure Lösung, die beim Abfiltrieren der m-Toluylsäure zurückgeblieben war, eingedampft, der aus salzsaurem Hydrazin bestehende Rückstand gewogen und das Hydrazin darin weiter mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

Erhalten wurden 0,3770 g m-Toluylsäure. Berechnet für 2 Mol. m-Toluylsäure: 0,3731 g.

Gefunden wurden 0,1851 g salzsaures Hydrazin und 0,5588 g Benzaldazin. Berechnet für 2 Mol. Hydrazin: 0,2488 g salzsaures Hydrazin, entsprechend 0,7565 g Benzaldazin.

Bei der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurde somit zwar die für den völligen Zerfall erwartete Menge m-Toluylsäure, aber bedeutend weniger Hydrazin gefunden.

Di-m-tolyl-N-amino-triazol,



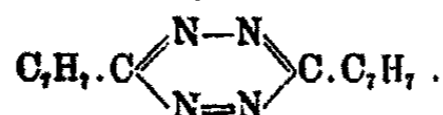
Wurde die Mischung von m-Tolunitril und wasserfreiem Hydrazin länger als 5 Stunden erhitzt, so schied sich beim Erkalten keine gelbe, sondern eine weiße, feste Krystallmasse aus, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Sie war löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. Der Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert; er schmolz bei 176–177° unter Schrumpfung und Gasentwicklung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure trat keine Spur Rotfärbung mehr ein. Die Substanz war Di-m-tolyl-N-aminotriazol.

144 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

0,0988 g gaben 0,2680 g CO<sub>2</sub> und 0,0524 g H<sub>2</sub>O.  
0,1102 g gaben 21,0 ccm N bei 22,0° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,97 %
H	6,11	5,96 "
N	21,21	21,41 "

Di-m-tolyl-tetrazin,



Eine wäßrige Suspension von Di-m-tolyldihydrötetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Die wäßrige Suspension wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs blieben schöne, rote Nadeln zurück. Sie lösten sich spielend in Äther, wenig in kaltem absoluten Alkohol, leicht in warmem; in Wasser waren sie unlöslich. Das Tetrazin schmolz bei 150—152°. 0,5 g Dihydrötetrazin gaben 0,4 g Tetrazin.

0,0977 g gaben 0,2635 g CO<sub>2</sub> und 0,0457 g H<sub>2</sub>O.  
0,1120 g gaben 21,2 ccm N bei 22,0° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (262,15):		Gefunden:
C	78,24	78,54 %
H	5,88	5,28 "
N	21,37	21,24 "

Die alkoholische Lösung des Di-m-tolyltetrazins gab im sichtbaren Spektrum ein verschwommenes Absorptionsband zwischen den Wellenlängen λ 520—580.

Reduktion. 0,2 g Tetrazin wurden in 50 ccm Äther gelöst, mit Zinkstaub versetzt und die Ätherlösung mit ca. 20 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure angesäuert. Nach kurzem, kräftigem Umschütteln der ätherischen Lösung war die rote Farbe des Tetrazins in die gelbe des Dihydrötetrazins umgeschlagen. Die Ätherlösung wurde von der Säure getrennt und erstere im Vakuum zur Trockne gebracht. Es blieb ein in gelben Nadelchen krystallisiertes Produkt zurück, das bei 195—196° schmolz und mit salpetriger Säure wieder Di-m-tolyltetrazin zurücklieferte.

**Hydrolyse.** Di-m-tolyltetrazin wurde mit einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser durch Kochen zersetzt und der entweichende Stickstoff quantitativ bestimmt.

- I. 0,2627 g gaben 15,4 ccm N bei 19,0° und 751 mm.  
 II. 0,3308 g gaben 15,5 ccm N bei 16,0° und 760 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> (262,15):		I.	II.
N	10,69	6,63	5,44 %.

Das Tetrazin löste sich beim Erwärmen in der Schwefelsäure zunächst nicht; war die Temperatur hoch genug, so schmolz es zu Öltröpfchen, die auf der Oberfläche der Säure schwammen. Im Verlauf der Hydrolyse verschwand die schön rote Farbe, und die Substanz löste sich in der Säure auf. Die heiße, hellgelbe schwefelsaure Lösung war klar und durchsichtig; beim Erkalten trübte sie sich unter Abscheidung eines weißen Niederschlags, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Er erwies sich durch seinen Schmp. 110,5° und durch die Analyse als m-Toluylsäure.

0,0717 g gaben 0,1859 g CO<sub>2</sub> und 0,0871 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (130):		Gefunden:
C	70,59	70,71 %
H	5,88	5,79 „

I. 0,2627 g Tetrazin lieferten 0,1346 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1363 g.

II. 0,3308 g Tetrazin lieferten 0,0864 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1716 g.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde bei Versuch I das schwefelsaure Filtrat von der m-Toluylsäure auf ein kleines Volumen eingeeengt und das Hydrazinsulfat mit absolutem Alkohol ausgefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Bei Versuch II wurde das Hydrazin als Benzaldazin zur Wägung gebracht.

I. 0,2627 g Tetrazin gaben 0,1711 g Hydrazinsulfat; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,1171 g Hydrazinsulfat.

II. 0,3308 g Tetrazin gaben 0,1696 g Benzaldazin; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,2629 g Benzaldazin.

Bei der Prüfung auf m-Tolylaldehyd wurde nur mit m-Nitrobenzhydrazid eine geringe Fällung erhalten, deren Menge

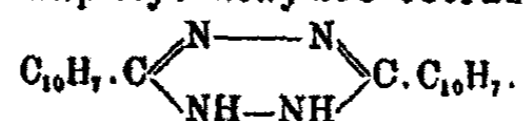


146 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte. Alle anderen Reagentien auf Aldehyde versagten gänzlich.

$\beta$ -Naphtronitril,  $C_{10}H_7.CH$ , und Hydrazin.

Di- $\beta$ -naphtyl-dihydro-tetrazin<sup>1)</sup>,



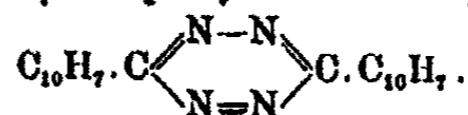
16,7 g  $\beta$ -Naphtronitril (50 MM.) wurden mit 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) auf dem Wasserbade mehrere Tage am Rückflußkühler erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Das entstandene Dihydotetrazin wurde auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden seidenglänzende, feine, gelbe Nadelchen erhalten, die bei 239—240° schmolzen. Pinner fand 246°.

0,1436 g gaben 0,4127 g  $CO_2$  und 0,0603 g  $H_2O$ .

0,1830 g gaben 27,2 ccm N bei 22,0° und 759 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_4$ (336):		Gefunden:
C	78,57	78,88 %
H	4,76	4,69 "
N	16,57	16,72 "

Di- $\beta$ -naphtyl-tetrazin<sup>2)</sup>,



Wurde eine warme konzentrierte essigsäure Lösung des Dihydotetrazins mit Natriumnitrit versetzt, so fiel sofort das Di- $\beta$ -naphtyltetrazin aus. Es wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers blieben blaustichig rote Krystalle zurück, die bei 249° unzersetzt schmolzen.

0,1254 g gaben 18,7 ccm N bei 17,0° und 754 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_4$ (334):		Gefunden:
N	16,76	17,09 %

Hydrolyse. 0,3145 g Di- $\beta$ -naphtyldihydotetrazin wurden mit 20 ccm einer Mischung gleicher Teile verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz ging mit gelber Farbe in Lösung. Bei weiterem Kochen

<sup>1)</sup> Pinner, Ann. Chem. 298, 48 (1897).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 45.

schieden sich im Kühlrohr weiße Kryställchen ab, die bei 182—183° schmolzen und sich mit  $\beta$ -Naphthoesäure als identisch erwiesen.

Beim Erkalten und Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fiel Di- $\beta$ -naphtylfurodiazol als weißer Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, getrocknet, gewogen und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 210—211°.

0,0903 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{14}ON_2$ (322):	Gefunden:
N 8,69	8,76 %.

0,3145 g Dihydotetrazin lieferten 0,1078 g Furodiazol. Berechnet für 1 Mol. Furodiazol: 0,3014 g. Erhalten wurde somit etwas mehr als ein Drittel der theoretisch zu erwartenden Menge Furodiazol.

In dem Filtrat des Furodiazols wurde das Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzaldazin ausgeschüttelt.

0,3145 g Dihydotetrazin gaben 0,1542 g Benzaldazin; zu erwarten waren 0,1947 g Benzaldazin, entsprechend 1 Mol. Hydrazin. Somit wurde etwa ein Viertel der berechneten Menge Hydrazin weniger erhalten.

#### Synthese des Tetrazins aus Blausäure und wasserfreiem Hydrazin.

Zu 6,4 g wasserfreiem Hydrazin (200 MM.) wurden unter Turbinieren und Kühlen mit Kältemischung allmählich 5,4 g (8 ccm) wasserfreie Blausäure zufließen gelassen. Hierbei entstand eine schneeweiße Krystallmasse, die sich beim Entfernen der Kältemischung spontan zersetzte. Sie schmolz zunächst unter Selbsterwärmung, wobei sich zwei Schichten bildeten, von denen die obere hellgelb, die untere tief orange gelb gefärbt war. Beide Schichten waren vollkommen klar. In der unteren trat zuerst Gasentwicklung (Ammoniak) ein, und nach kurzer Zeit begann infolge Selbsterwärmung die Blausäure zu sieden. Die Blausäureschicht verdampfte allmählich, und an den Gefäßwandungen schieden sich in reichlicher Menge weiße Kryställchen von Cyanammonium ab. Es wurde durch nachstehende Versuche näher charakterisiert:

1. Eine Probe der weißen Kryställchen wurde in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es trat keine Trübung auf: Abwesenheit von Hydrazin.

148 Müller u. Herrdegen: Einw. v. Hydrazin usw.

2. Eine zweite Probe gab mit Neßlers Reagens den für Ammonsalze charakteristischen Niederschlag.

3. Eine dritte Probe wurde in einem Bechergläschen mit Calciumhydroxyd überschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt, an dem ein Streifen rotes Lackmuspapier befestigt war. Dieser bläute sich stark infolge Ammoniakentwicklung.

4. Die wäßrige Lösung der Substanz wurde mit Silbernitrat versetzt, worauf ein weißer, käsiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, getrocknet, im Reagensglas erhitzt und die entweichenden Gase angezündet. Die pfirsichblütrote Flamme zeigte Cyangas an.

Die Gasentwicklung und Selbsterwärmung war in 3—4 Stunden beendet. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde beim Stehen im Vakuum unter nochmaliger, lebhafter Gasentwicklung fest. Es hinterließ eine hellgelbe Masse, die beim Einlassen von Luft in den Exsiccator rasch dunkelbraun wurde und verschmierte; sie wurde auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Dieses Produkt sinterte bei 102—103° und schmolz bei 111—112° unter Schwarzwerden und Gasentwicklung. Eine Probe der Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und einige Kryställchen Natriumnitrit zugegeben. Rasch auftretende Rotfärbung, die von Äther aufgenommen wurde, zeigte Tetrazinbildung an.

Um die beim Zusammenbringen von Blausäure und Hydrazin zunächst entstehende weiße Krystallmasse näher untersuchen zu können, wurde wie folgt verfahren:

Zu einer Mischung von 20 ccm Hydrazin und 40 ccm kaltem, absolutem Alkohol ließ man unter Turbinieren und Köhlen mit Kältemischung ein Gemisch von 24 ccm wasserfreier Blausäure und 24 ccm absolutem Alkohol allmählich zufließen. Es entstand eine schneeweiße Krystallmasse, die unter Eiskühlung abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Wegen ihrer Unbeständigkeit konnte die erhaltene Substanz nicht analysiert werden. Nur das Verhältnis von Hydrazin zu Blausäure ließ sich ermitteln. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der schneeweißen Masse in einem 100 ccm-Maßkölbchen mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. In je 50 ccm dieser Lösung wurde das Hydrazin als Hydrazinsulfat und die Blausäure als Cyansilber

bestimmt. Beide Niederschläge wurden auf je einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden:

1. 3,6710 g  $N_2H_4$ ,  $H_2SO_4$  = 0,9100 g  $N_2H_4$ , entsprechend  
24,79 %  $N_2H_4$ .

4,5480 g AgCN = 0,9179 g HCN, entsprechend  
20,25 % HCN.

2. 17,8243 g  $N_2H_4$ ,  $H_2SO_4$  = 4,3944 g  $N_2H_4$ , entsprechend  
24,66 %  $N_2H_4$ .

22,5924 g AgCN = 4,5598 g HCN, entsprechend  
20,18 % HCN.

Für  $(N_2H_4)_2$ , 2 HCN würden sich berechnen:  
37,2 %  $N_2H_4$  und 62,79 % HCN.

Für  $(N_2H_4)$ , HCN würden sich berechnen:  
54,4 %  $N_2H_4$  und 45,76 % HCN.

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, kam auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Blausäure. Die weiße Substanz war also das einfache Diammoniumsalz der Blausäure,  $N_2H_4$ , HCN.

Die Hauptmenge der weißen Substanz wurde in einem weiten und langen Reagensglase im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 17° schmolz die Substanz, und es bildeten sich zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten, von denen die obere dünnflüssiger war als die untere. Kühlte man sie in einer Kältemischung ab, so erstarrte die untere ölige Schicht wieder vollkommen zu einer weißen Krystallmasse. Aus der oberen Schicht krystallisierte gleichfalls eine weiße Substanz aus. Ein Teil aber blieb flüssig; er wurde abgegossen und destilliert. Durch den Siedepunkt und die Bildung von Cyansilber beim Versetzen des Destillates mit Silbernitratlösung wurde diese Flüssigkeit als Blausäure identifiziert. Der Rest der Flüssigkeit enthielt nach dem Abdestillieren der Blausäure noch etwas Alkohol.

Beim Erwärmen auf 55° mischten sich die beiden Schichten vollständig, und man erhielt eine homogene Flüssigkeit, die beim Abkühlen sich wieder in zwei Schichten trennte. Aus der gelben, homogenen Flüssigkeit entwich bei 55° Ammoniak in Strömen. Man sorgte durch Umrühren dafür, daß die Temperatur nicht durch Selbsterwärmung höher stieg als 55°. Ohne

weiter zu erwärmen, bewegte sich die Temperatur zwischen 55—57°. Nach beendeter Ammoniakentwicklung wurde die Flüssigkeit in eine Schale gegossen. Nach etwa zehnstündigem Stehen im Vakuum war der Inhalt der Schale zu einer festen, gelben Masse erstarrt.

Wurde die schneeweiße Masse, aus Hydrazin und Blausäure, nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol noch mit kaltem, trockenem Äther gewaschen, so entstanden beim Schmelzen keine zwei Schichten. Durch den Äther war die obere Schicht vollständig entfernt worden. Die Schmelze blieb immer klar und zeigte nicht die Trübungen, wie dies bei der aus zwei Schichten bestehenden Schmelze der Fall war.

Die weiße Substanz wurde in einem nicht evakuierten Exsiccator sich selbst überlassen. Sie war bald spontan zu einer gelbbraunen, öligen Flüssigkeit geschmolzen, die lebhaft Ammoniak entwickelte. Nach mehrtägigem Stehen fing die Flüssigkeit allmählich an, zu einer hellgelben, festen Masse zu erstarren. Diese wurde abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gebracht und so nochmals etwas hellgelbe, feste Substanz erhalten.

#### Untersuchung der hellgelben Substanz.

Die beim Stehen im Vakuum von der gelben, öligen Flüssigkeit zurückgebliebene feste Substanz wurde durch Abpressen auf Ton völlig getrocknet. Dann wurde sie mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, wobei ein kleiner Teil in Lösung ging; der Hauptteil blieb ungelöst. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so präparierte Substanz schmolz bei 122—124° und war von ganz hellgelber Farbe.

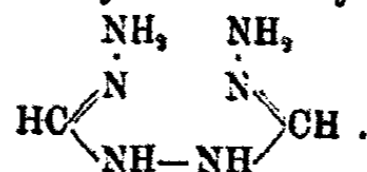
Zur Analyse ward sie im Achatmörser äußerst fein gepulvert, nochmals mit absolutem Alkohol ausgewaschen und wieder über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Analyse gab folgende Werte:

- I. 0,1205 g gaben 0,0932 g CO<sub>2</sub> und 0,0756 g H<sub>2</sub>O.  
0,0998 g gaben 63,4 ccm N bei 19° und 758 mm.
- II. 0,1246 g gaben 0,0976 g CO<sub>2</sub> und 0,0792 g H<sub>2</sub>O.  
0,0930 g gaben 57,5 ccm N bei 15,0° und 758 mm.
- III. 0,1024 g gaben 0,0801 g CO<sub>2</sub> und 0,0688 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> (116):	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	20,69	21,09	21,36	21,34 %
H	6,89	7,03	7,11	7,30 "
N	72,42	72,50	72,80	— "

In der hellgelben Substanz lag somit ein Körper von der Bruttoformel C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> vor. Wahrscheinlich war die Verbindung (vgl. S. 128)

Dimethin-hydrazo-dihydrazon,



Die gelbe Substanz zersetzte sich im Licht spontan, und selbst beim Aufbewahren in einem geschlossenen Wägegglas färbte sie sich unter starker Ammoniakentwicklung schmutzig braun. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu folgendem Versuch. In ein Wägegglas wurde eine abgewogene Menge gelber Substanz gebracht, dann wurde auf das offene Wägegläschen ein Glasdreieck und in dieses ein kleines, mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes, gewogenes Tiegelchen gestellt. Das Ganze wurde nun in einen nicht evakuierten Exsiccator gebracht. Am Rand des die Schwefelsäure enthaltenden Tiegelschieden sich weiße Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Hydrazinsulfat und Ammonsulfat erwiesen.

4,21 g Substanz verloren 0,29 g an Gewicht, davon wurden 0,18 g von der konzentrierten Schwefelsäure angenommen. Im Wägegläschen blieben 3,92 g Substanz von gelbbrauner Farbe und etwas schmieriger Beschaffenheit zurück. Durch Digerieren mit etwas verdünntem Alkohol wurde die braune Schmiere gelöst und nach dem Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol blieben 3,71 g der hellgelben, ursprünglichen Substanz vom Schmp. 124° zurück.

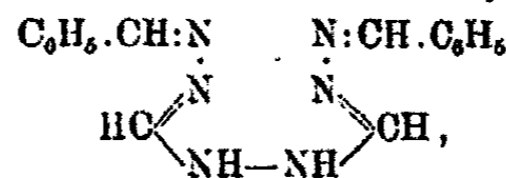
Die gelbe Verbindung zersetzte sich offenbar spontan unter Abgabe von Hydrazin und Ammoniak, welche Zerfallsprodukte dann wieder weiter zersetzend auf die Substanz einwirkten. Um daher die Verbindung unverändert aufbewahren zu können, mußten die Zersetzungsprodukte sofort entfernt werden, was am einfachsten dadurch geschah, daß man die Substanz im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure auf-

bewahrte. Die Verbindung läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Sie bildet ein an der Luft rasch verschmierendes Pulver, das sich leicht in Wasser löst; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

**Benzalverbindung.** 1 g der gelben Substanz wurde in der 20fachen Menge Wasser gelöst, die alkalische Lösung bis eben zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Die Benzalverbindung schied sich hierbei als gelbe, anfangs etwas schmierige Masse an den Wandungen des Gefäßes ab. Beim Loskratzen mit einem Glasstabe wurde sie vollkommen fest. Sie wurde abgesaugt und das Filtrat abermals mit Benzaldehyd versetzt, die erneut gebildete Benzalverbindung wieder abfiltriert und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis auf weiteren Zusatz von Benzaldehyd zum Filtrat kein Niederschlag mehr entstand. Die Benzalverbindung wurde auf einem Tonteller getrocknet und zur Entfernung von Benzaldazin so lange mit trockenem Äther ausgezogen, bis dieser vollkommen farblos ablief. Sie begann danach beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 94° zu erweichen und schmolz bei 99° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.

1 g hellgelbe Substanz gaben 2,24 g Benzalprodukt; von letzterem waren 1,9 g in Äther löslich. 0,32 g blieben ungelöst. Die Ausbeute an

Dibenzal-dimethin-hydrazo-dihydrazon,



war somit sehr gering.

Aus den erhaltenen Analysenergebnissen war die Formel der Benzalverbindung nicht ganz sicher zu ermitteln.

- I. 0,0971 g gaben 0,2198 g CO<sub>2</sub> und 0,0518 g H<sub>2</sub>O.  
0,1101 g gaben 25,3 ccm N bei 18,0° und 743 mm.
- II. 0,1002 g gaben 0,2269 g CO<sub>2</sub> und 0,0536 g H<sub>2</sub>O.  
0,1256 g gaben 28,9 ccm N bei 21,0° und 762 mm.
- III. 0,1052 g gaben 0,2416 g CO<sub>2</sub> und 0,0564 g H<sub>2</sub>O.  
0,1032 g gaben 25,1 ccm N bei 18,0° und 757 mm.
- IV. 0,0988 g gaben 0,2346 g CO<sub>2</sub> und 0,0552 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_6$ :	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	65,75	61,74	61,76	62,64	64,76 %
H	5,48	5,97	5,98	5,99	6,25 „
N	28,77	26,82	26,15	28,49	— „

#### N-Amino-triazol.

Die schneeweiße Krystallmasse aus Hydrazin und Blausäure wurde geschmolzen und so hoch erhitzt, bis sämtliches Ammoniak entwichen war und ein eingetauchtes Thermometer  $120^{\circ}$  zeigte. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde im Vakuum erkalten gelassen. Dann wurde die feste Substanz auf Ton gestrichen, um sie vollkommen trocken zu erhalten. Hierauf wurde sie in wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit trockenem Äther trat zuerst milchige Trübung ein, und nach kurzer Zeit schieden sich feine, weiße, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die sich mit dem von Curtius, Darapsky und Müller<sup>1)</sup> früher dargestellten N-Aminotriazol als identisch erwiesen. Schmp.  $83^{\circ}$ .

#### Darstellung des Dihydotetrazins.

Die hellgelbe Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, worauf Rotfärbung infolge Bildung von Tetrazin eintrat. Dieses wurde der essigsauren Lösung durch fünfzehnmaliges Ausziehen mit Äther entzogen; die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und dann mit wenig Kaliumcarbonat geschüttelt. In die so behandelte ätherische Lösung wurde nach Zugabe von 5 ccm Wasser so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis Entfärbung eingetreten war. Die entfärbte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und von neuem im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein hellgelbes, zähes Öl, das nicht fest wurde. Diesem wurde mit Benzol das Dihydotetrazin entzogen, das nur in Spuren vorhanden war. Auf Zugabe von etwas Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure

<sup>1)</sup> Ber. 40, 887 (1907).



zur Benzollösung trat sofort wenn auch schwache Rotfärbung, infolge Bildung von Tetrazin, ein.

Der in Benzol unlösliche Teil des hellgelben Öles gab beim Behandeln mit Phenylisocyanat eine feste, schwach gelblich gefärbte Verbindung. Da wir auf dem soeben beschriebenen Weg das gewünschte Dihydrötetrazin in fester Form nicht erhalten konnten, versuchten wir, auf folgende Weise zu ihm zu gelangen:

Die hellgelbe Substanz wurde in ganz verdünnter Essigsäure (1:5) gelöst, so daß die Lösung eben sauer reagierte und etwas Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich durch entstandenes Tetrazin sofort rot. Durch Ausschütteln mit Äther wurde es der Flüssigkeit entzogen. Nun wurde neues Natriumnitrit zugefügt, wobei erneut Rotfärbung eintrat, die wieder mit Äther aufgenommen wurde. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich der Äther nur noch schwach rosa färbte. Die schwach saure ätherische Lösung wurde nun mit Zinkstaub kräftig durchgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten war. Die Säure wurde durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Zinkoxyd abgestumpft und schließlich die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Die so behandelte ätherische Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedunstet. Es blieben hellgelbe Kryställchen von Dihydrötetrazin zurück, die sich mit Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure wieder in Tetrazin<sup>1)</sup> zurückverwandeln ließen.

Die ätherische Lösung des freien Tetrazins zeigte im sichtbaren Spektrum 3 Absorptionsbanden im Grün von den Wellenlängen:

- |           |                        |                    |
|-----------|------------------------|--------------------|
| 1. Bande: | Wellenlängen $\lambda$ | 510—520.           |
| 2. „      | „                      | $\lambda$ 530—543. |
| 3. „      | „                      | $\lambda$ 553—568. |

Das Dihydrötetrazin wurde in Benzol gelöst und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Zur Analyse wurden die Kryställchen auf Ton gestrichen und noch kurze Zeit ins Vakuum gebracht.

I. 0,0781 g gaben 45,5 ccm N bei 19,0° und 754 mm.

II. 0,005986 g gaben 1,190 ccm N bei 16,0° u. 754 mm (nach Pregl).

<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).

N	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_2H_4N_4$ (84):	I.	II.
	66,66	66,14	66,78 %.

Obiges Dihydrötetrazin schmolz zwischen 117—119°. Curtius und seine Mitarbeiter fanden 125—126°. Sehr wahrscheinlich war das von uns dargestellte Dihydroprodukt nicht vollkommen rein; die Ausbente war ebenfalls sehr gering, was vermuten ließ, daß die Bildung des Dihydrötetrazins nur eine Nebenreaktion darstellte, die Hauptreaktion aber in ganz anderer Richtung verlief.

Die wäßrige essigsäure Lösung, der das Dihydrötetrazin entzogen ward, wurde mit Natriumnitrit neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Eindampfrückstand wurde mehrfach mit Benzol ausgezogen und die vereinigten Benzolauszüge im Vakuum eingedunstet. Hierbei blieben weiße, seidenglänzende Nadelchen zurück, die sich mit dem schon früher in gleicher Weise<sup>1)</sup> erhaltenen Triazol als identisch erwiesen. Schmp. 120,5°.

Das von uns dargestellte Dihydrötetrazin zeigte die von Curtius, Darapsky und Müller angegebenen Eigenschaften<sup>2)</sup>. Die wäßrige Lösung wirkte stark reduzierend, indem sie leicht unter Sauerstoffaufnahme in Tetrazin verwandelt wurde. Silbernitratlösung wurde rasch unter Rotfärbung der Lösung reduziert.

<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 836 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 40, 837 (1907).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

6. Mitteilung<sup>1)</sup>:

Über die Nitrierung von substituierten Acetaniliden;

von

Hartwig Franzen und Erwin Engel.

(Eingegangen am 26. März 1921.)

In einigen früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> hat der eine von uns, zum Teil gemeinschaftlich mit verschiedenen Mitarbeitern, über den Einfluß von am Benzolkern haftenden Substituenten auf die Umsetzungsfähigkeit anderer Substituenten berichtet. So wurde z. B. der Einfluß von Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins, auf die Farbe des Benzol- und Phenolpikrats, auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat gemessen und der von Amino auf die Substitution der Wasserstoffatome im Naphtalin durch Brom untersucht.

Bei diesen Untersuchungen hatten sich verschiedene Gesetzmäßigkeiten ergeben, und zwar zum Teil in der Weise, daß gleiche Substituenten verschiedene Umsetzungen in analoger Weise beeinflussen. Um zu sehen, ob analoge Einflüsse auch bei der Umsetzung der am Benzolkern haftenden Wasserstoffatome nachzuweisen sind, haben wir eine Reihe von substituierten Acetaniliden nitriert. Diese Reaktion wurde gewählt, weil es möglich schien, o- und p-nitrierte Acetanilide und in gewissen Fällen auch p- und m-nitrierte quantitativ voneinander

<sup>1)</sup> 5. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 101, 333 (1920).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 61, 336; 98, 67 (1918); 101, 58 (1920).

zu trennen. Als Untersuchungsobjekte dienten Acetanilid, o-Methylacetanilid, o-Chloracetanilid, o-Bromacetanilid, o-Äthoxyacetanilid und m-Chloracetanilid.

Um überhaupt vergleichbare Werte zu erhalten, war es natürlich vor allen Dingen notwendig, die Nitrierung der einzelnen Acetanilide unter gleichen Bedingungen vorzunehmen. Sie wurden deshalb alle nach folgender Vorschrift nitriert:

250 MM. des feingepulverten Acetanilids werden in kleinen Mengen unter starkem Turbinieren in ein durch Kältemischung gekühltes Gemisch von 1500 MM. rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 35 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Das Reaktionsgemisch wird mit der Kältemischung 12 Stunden stehen gelassen, so daß es sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und dann unter Umrühren in 350 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Im allgemeinen war die Nitrierung nach 12 Stunden beendet; nur beim o-Bromacetanilid und beim m-Chloracetanilid mußte das Reaktionsgemisch, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, 24 Stunden stehen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten an Nitro-  
körpern in % waren die folgenden; es gaben

Acetanilid . . . . .	75 %
o-Methyl- .. . . .	81 "
o-Chlor- .. . . .	75 "
o-Brom .. . . .	67 "
o-Äthoxy- .. . . .	90 "
m-Chlor- .. . . .	95 "

Außer dem oben erwähnten Nitrierungsverfahren wurde in einigen Fällen noch ein weiteres angewandt, welches Otto N. Witt und Alfred Utermann<sup>1)</sup> zur Nitrierung von Acetanilid benutzten, und welches darin besteht, daß mit einem Gemisch von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid nitriert wird. Der Vorteil des Verfahrens soll darin liegen, daß erheblich mehr o-Nitroacetanilid gebildet wird, als bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein. Die Aus-

<sup>1)</sup> Ber. 39, 3901 (1906).

158 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

beuten an Nitrokörpern, welche nach dieser Methode erhalten wurden, waren beim

Acetanilid . . . . .	66 %
o-Methyl- „ . . . . .	60 „
o-Äthoxy- „ . . . . .	98 „

sie sind also zum Teil erheblich schlechter als bei Anwendung der anderen Methode.

Bevor zu der analytischen Behandlung des Gemisches der Nitrokörper geschritten werden konnte, mußte nachgesehen werden, welche Ursache die auftretenden Verluste haben. Daß sie nicht von einer teilweisen Verseifung der Acetanilide bzw. der Nitroacetanilide herrühren, konnte dadurch gezeigt werden, daß die reinen Nitrokörper in einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure, von annähernd der Zusammensetzung, wie es beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser entsteht, recht beträchtlich löslich sind, und daß die beim Schütteln der Nitrokörper mit dem Gemisch auftretenden Verluste von derselben Größenordnung sind, wie die bei der Nitrierung entstehenden. Ferner fragte es sich, wie die bei der Gewinnung der Nitrokörper auftretenden Verluste auf die Isomeren verteilt sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die in Betracht kommenden Isomeren, z. B. o- und p-Nitroacetanilid, in fein gepulvertem Zustande mit Wasser, einem Gemisch von Wasser und Eisessig, Wasser und Salpetersäure, Wasser, Eisessig und Salpetersäure 1 Stunde geschüttelt und der dabei auftretende Verlust bestimmt. In den meisten Fällen wurde nur das erste und das letzte Lösungsmittel untersucht. Es zeigte sich, daß manche Nitroacetanilide schon in Wasser recht beträchtlich löslich sind, daß die Löslichkeit in dem zuletzt erwähnten Gemisch noch viel größer ist, und daß der Verlust sich im allgemeinen gleichmäßig auf die Isomeren verteilt. Die Verluste brauchen also bei der Ermittlung des Prozentgehaltes an den einzelnen Isomeren nicht besonders in Rechnung gezogen zu werden.

Die meisten der als Untersuchungsobjekte dienenden Acetanilide sind schon nitriert worden; wie aus dem Schrifttum hervorgeht, entsteht fast immer ein Gemisch von Nitroacetaniliden, in denen die Nitrogruppe in o- und p-Stellung zum

Amino steht; nur das o-Äthoxyacetanilid liefert ein Gemisch von m- und p-Nitrokörpern.

Zur quantitativen Trennung von o- und p-nitrierten Acetaniliden schien ein Verfahren anwendbar zu sein, welches Otto N. Witt und Alfred Utermann<sup>1)</sup> zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid benutzten, und welches darin besteht, daß man das Gemisch der Isomeren mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 1 Vol. 50prozent. Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol behandelt. In einer solchen Lauge ist der p-Körper unlöslich und kann abfiltriert werden, während der o-Körper aus dem Filtrat durch Ansäuern zu erhalten ist.

Die Trennung der Isomeren nach dem eben erwähnten Verfahren wurde in folgender Weise durchgeführt:

Das Gemisch der Nitrokörper wurde fein gepulvert, gesiebt und eine bestimmte Menge in einer in Eis gebetteten Reibschale mit der Witt-Utermannschen Kalilauge 5 Minuten verrieben und dann auf einer Kühlnutsche abgesaugt. Die Kühlnutsche war eine kleine Glasnutsche, die mit einem Mantel, durch den fortwährend Eiswasser floß, versehen war. Diese Vorsichtsmaßregel erschien notwendig, um eine Verseifung des o-Nitroacetanilids während des Absaugens, welches mitunter eine recht erhebliche Zeit in Anspruch nahm, zu vermeiden; aus dem gleichen Grunde war die Saugflasche, in welcher das Filtrat aufgefangen wurde, ebenfalls in Eis gebettet. Der Filtrerrückstand wurde so lange mit Witt-Utermannscher Lauge nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr rotbraun, sondern rein gelb abtropfte; wenn das der Fall war, war alles o-Nitroacetanilid aus dem Gemisch herausgelöst. Das Filtrat wurde dann entfernt, der Filtrerrückstand — das p-Nitroacetanilid — mit ganz verdünnter Essigsäure nachgewaschen, im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet, gewogen und der Schmelzpunkt bestimmt. Um das o-Nitroacetanilid zu erhalten, wurde das rotbraune Filtrat so lange mit Essigsäure versetzt, bis der Farbumschlag von Rotbraun nach Gelb erfolgte, was recht gut zu sehen war, das ausgefallene o-Nitroacetanilid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und wie die p-Verbindung weiter behandelt. Im Falle des

<sup>1)</sup> Ber. 39. 3901 (1906).

m-Chloracetanilids war beim Auswaschen mit Witt-Utermannscher Lauge der Farbenumschlag nicht besonders schön zu beobachten; um zu sehen, ob die Trennung beendet war, wurde deshalb so verfahren, daß mit dem Auswaschen dann aufgehört wurde, wenn einige Tropfen des Filtrats mit verdünnter Essigsäure keinen Niederschlag mehr gaben.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden immer mehrere Trennungen ausgeführt, die untereinander recht gut übereinstimmten. Die Mengen an o- und p-Nitroacetanilid, die nach der Trennung wiedergewonnen wurden, waren zum Teil quantitativ; beim Acetanilid betrug die Menge im Mittel 97% und beim o-Acetanilid 98%. Die geringfügigen Differenzen lassen sich zwanglos auf Verluste beim Auskratzen der Nutsche usw. zurückführen. In anderen Fällen waren die Verluste erheblich höher. Die Ausbeuten waren im Mittel beim

o-Chlor-acetanilid . . . . .	90 %
o-Brom- „ . . . . .	89 „
m-Chlor- „ . . . . .	79 „

Diese Differenzen konnten nicht auf mechanische Verluste zurückgeführt werden, sondern mußten andere Ursachen haben. Um sie zu erkennen und bei der Berechnung der Ergebnisse in Rechnung ziehen zu können, wurden im Falle des o-Chloracetanilids und des o-Bromacetanilids die beiden isomeren Nitrokörper mit der Witt-Utermannschen Lauge behandelt und die bei der Wiedergewinnung der o-Verbindung und beim Anrühren der p-Verbindung entstehenden Verluste ermittelt.

Beim 6-Nitro-2-chlor-1-acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol zeigte es sich, daß im Mittel aus zwei Versuchen beim Wiederausfällen der Lösung nur 86,5% wiedergewonnen wurden. Der Körper ist also in der Mutterlauge recht beträchtlich löslich.

Beim Behandeln des 1-Acetylamino-2-Chlor-4-nitrobenzols mit einer entsprechenden Menge Lauge wurden nur 60% der angewandten Menge auf der Nutsche zurückgehalten, die restlichen 40% lösten sich in der Lauge. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zu dem intensiv gelb gefärbten Filtrat fielen 33% wieder aus. Bei der Trennung der Isomeren muß sich also ein Teil der p-Verbindung bei der o-Verbindung vorfinden, was natürlich bei der Berechnung der Resultate in

Rücksicht gezogen werden muß. Im Mittel wurden bei der Trennung des Gemisches der Isomeren gefunden:

67% o-Körper  
28 „ p- „

Die Menge des o-Körpers muß in Rücksicht auf die oben erwähnten Versuche erniedrigt und die des p-Körpers erhöht werden; Näheres findet sich im Versuchsteil.

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse beim o-Bromacetanilid. Es zeigte sich, daß beim Lösen und Wiederausfällen des 1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzols 90% wiedergewonnen werden, und daß beim Behandeln des 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzols mit der Witt-Utermannschen Lauge 90% auf dem Filter zurückbleiben, während die restlichen 10% mit gelber Farbe in Lösung gehen; beim Ansäuern des Filtrats fällt aber kein Niederschlag aus. Die Verluste bei der Trennung der beiden Nitrobromacetanilide verteilen sich also gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Im Falle des m-Chloracetanilids wurde ein etwas anderer Weg zur Ermittlung des Verlustes eingeschlagen. Es wurde ein Gemisch der beiden Isomeren von der Zusammensetzung hergestellt, wie es sich bei der Trennung ergeben hatte, dieses der Trennung mit der Witt-Utermannschen Lauge unterworfen und die dabei gefundenen Verluste in Rechnung gezogen. Näheres findet sich im Versuchsteil.

Zur Trennung des bei der Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid entstehenden Gemisches von m- und p-Nitrokörper wurde ein Verfahren benutzt, welches im D.R.P. 98637 (Frdl. 5, 67) beschrieben ist. Das Gemisch der Nitroacetanilide wurde zunächst verseift, dann die Nitroaniline in heißer 25 prozentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die weniger basische p-Verbindung abscheidet, die durch Filtration gewonnen werden kann. Aus dem Filtrat läßt sich der m-Körper durch Ammoniak ausfällen. Bei der Trennung gehen rund 22% verloren. Um zu sehen, wie sich diese auf die beiden Isomeren verteilen, wurden die reinen Körper der gleichen Behandlung wie das Gemisch unterzogen und die dabei auftretenden Verluste in Rechnung gestellt.

Unter Berücksichtigung der Korrekturen, wie sie nach dem Vorhergehenden angebracht werden müssen, liefern die

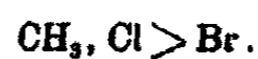


Acetanilide nach dem zuerst erwähnten Nitrierungsverfahren mit Salpetersäure und Eisessig folgende Mengen an Isomeren in %:

	o	p	m
Acetanilid . . . . .	30	70	
o-Methyl- „ . . . . .	60	40	
o-Chlor- „ . . . . .	62	38	
o-Brom- „ . . . . .	52	48	
m-Chlor- „ . . . . .	42	58	
o-Äthoxy- „ . . . . .		40	60

Wenn man die Zahlen vergleicht, so ergibt sich zunächst, daß die untersuchten Acetanilide in zwei große Gruppen zerfallen, und zwar in solche, die nur o- und p-Nitroacetanilide, und in solche, die nur m- und p-Nitroacetanilide liefern. Zu der ersten Gruppe gehören Acetanilid, o-Methyl-, o-Chlor-, o-Brom- und m-Chloracetanilid und zu der zweiten o-Äthoxyacetanilid.

Vergleicht man nun die Zahlen, welche mit Acetanilid einerseits und mit den anderen Acetaniliden der ersten Gruppe erhalten wurden, so ergibt sich, daß durch den Eintritt von Methyl, Chlor und Brom in die o-Stellung und von Chlor in die m-Stellung zum Acetylamino die Umsetzungsfähigkeit des zu dieser Gruppe o-ständigen Wasserstoffatoms mit Salpetersäure vergrößert, die des p-ständigen verkleinert wird. Vergleicht man die Stärke der Wirkung der einzelnen Substituenten, so zeigt sich, daß Methyl und Chlor annähernd gleich stark wirken; die kleinen Unterschiede in der Menge der Isomeren, die zwischen o-Methylacetanilid und o-Chloracetanilid auftreten, dürfen nicht berücksichtigt werden, da die angewandte analytische Methode zu ungenau ist. Erheblich weniger reaktionsverstärkend auf das 6-Wasserstoffatom wirkt Brom. Wir haben also die folgende Reihe:



In ganz anderer Weise ordnen sich diese drei Substituenten, wenn man ihren Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Phenolpikrats betrachtet; hier wirkt Methyl erheblich stärker als Chlor und Brom und diese beiden in annähernd gleicher Stärke. Eine auf der Hand liegende Beziehung zwischen dem Einfluß der

Substituenten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins und auf die Farbe des Phenolpikrats einerseits und dem Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome ist also anscheinend nicht vorhanden.

Tritt Äthoxyl in die o-Stellung zum Acetylamino, dann wird die Reaktionsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms so weit herabgesetzt, daß sich überhaupt kein o-Nitroacetanilid mehr bildet; auch die Umsetzungsfähigkeit des 4-Wasserstoffatoms wird geschwächt, dagegen die des 5-ständigen ganz erheblich gesteigert. Der Wirkungsgrad von Äthoxyl auf sein p-ständiges Wasserstoffatom ist also unter diesen Umständen erheblich größer als der von Acetylamino auf sein p-ständiges. Bemerkenswert ist, daß sowohl durch den Einfluß von Acetylamino, als auch durch den von Äthoxyl die Umsetzungsfähigkeit der zu ihnen gleichzeitig o- und m-ständigen Wasserstoffatome (3 und 6) so erheblich herabgesetzt wird, daß kaum 3- und 6-Nitrokörper entstehen.

An einigen Beispielen wurde auch noch untersucht, wie sich das Verhältnis der Isomeren verschiebt, wenn dem Nitrierungsgemenge wechselnde Mengen Ammonnitrat hinzugefügt werden. Aus dem Acetanilid entstehen bei Zusatz von 250 MM. des Salzes

40% o-Körper  
60 „ p- „

und bei Zusatz von 500 MM.

31% o-Körper  
69 „ p- „

Aus dem o-Methylacetanilid entstehen bei Zusatz von 250 MM. Ammonnitrat

30% o-Körper  
70 „ p- „

Durch den Zusatz von Ammonnitrat zu dem Nitrierungsgemisch wird das Verhältnis der Isomeren verschoben. 250 MM. begünstigen beim Acetanilid die Bildung von o-Körpern, so daß die Ausbeute an o-Nitroacetanilid von 30 auf 40% steigt; wird aber mehr Ammonnitrat hinzugefügt, so tritt anscheinend keine weitere Verschiebung des Verhältnisses der Isomeren ein. Beim o-Methylacetanilid bewirkt ein Zusatz von 250 MM.

164 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

Ammonnitrat eine Verschiebung des Verhältnisses der Isomeren im umgekehrten Sinne wie beim Acetanilid; während bei dem letzten Körper die Bildung des o-Nitrokörpers begünstigt wird, tritt bei der Nitrierung des zweiten mehr p-Körper auf. Ohne Zusatz von Ammonnitrat bilden sich 60% o-Körper und mit Zusatz nur 30%. Bemerkenswert ist, daß ein Zusatz von Ammonnitrat die Nitrierungsgeschwindigkeit herabzusetzen scheint; sicher ist dieses bei der Nitrierung von Acetanilid unter Zusatz von 500 MM. Ammonnitrat der Fall. Eine Erklärung für die Wirkungsweise des Ammonitrats bei der Nitrierung läßt sich vorläufig nicht geben.

Bei der Nitrierung einiger Acetanilide nach dem Verfahren von Witt und Utermann mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid wurden folgende Mengen Isomeren in % erhalten:

	o	p	m
Acetanilid . . . . .	62	38	
o-Methyl- „ . . . . .	65	35	
o-Äthoxy- „ . . . . .		69	31

Bei der Nitrierung von Acetanilid nach diesem Verfahren entsteht erheblich mehr o-Nitroacetanilid als bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein, wobei nur 30% o-Verbindung gebildet wird. Auch bei der Nitrierung von o-Methylacetanilid nach Witt und Utermann entsteht etwas mehr o-Körper, jedoch beträgt der Unterschied gegenüber dem anderen Verfahren in diesem Falle nur 5%. Wird o-Äthoxyacetanilid nach diesem Verfahren nitriert, dann tritt ebenso wie beim Acetanilid eine sehr erhebliche Verschiebung der Menge der Isomeren ein; es entsteht viel mehr p- als m-Verbindung, während bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein das Umgekehrte der Fall war. Die Nitrierung nach Witt und Utermann verläuft in einem viel weniger sauren Medium, als die mit Salpetersäure und Eisessig allein, bei welchem Verfahren mit einem recht erheblichen Überschuß von Salpetersäure gearbeitet werden muß. Amino bzw. Acetylamino kann in diesem Falle, da weniger Affinitätssteile durch Säure in Anspruch genommen werden, viel mehr die Wasserstoffatome des Kerns beeinflussen; besonders deutlich tritt dies bei der Nitrierung des o-Äthoxyacetanilids hervor; in dem

stärker sauren Medium ist der Einfluß von Äthoxyl größer als der von Acetylamino, in dem schwächer sauren der von Acetylamino. Wählt man das Medium noch saurer, nitriert man z. B. Anilin nach dem Verfahren von H. Hübner und Friedrichs<sup>1)</sup> in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht kaum noch o-Verbindung, sondern ein Gemisch des p- und m-Körpers, da in diesem Falle die richtende Kraft von Amino durch den großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure eine noch größere Verminderung erfahren hat.

Eine weitere Auswertung der Ergebnisse muß verschoben werden, bis mehr Material vorliegt, da die Verhältnisse vorläufig noch zu undurchsichtig sind; weitere Versuche sollen gelegentlich angestellt werden.

Die Erfahrungen, welche bei der Nitrierung der Acetanilide gemacht wurden, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Durch den Eintritt von Methyl, Chlor und Brom in die 2-Stellung und von Chlor in die 3-Stellung des Acetanilids wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms mit Salpetersäure vergrößert, die des 4-Wasserstoffatoms verkleinert, und zwar wirkt Brom schwächer als Methyl und Chlor, die annähernd gleichen Einfluß ausüben.

2. Durch den Eintritt von Äthoxyl in die 2-Stellung des Acetanilids wird die Umsetzungsfähigkeit des 6-Wasserstoffatoms mit Salpetersäure so weit geschwächt, daß überhaupt kein o-Nitroacetanilid entsteht, auch die des 4-Wasserstoffatoms wird geschwächt, die des 3-Wasserstoffatoms dagegen ganz erheblich gesteigert.

3. Durch Zusatz von Ammonnitrat zu dem Nitrierungsgemisch von Salpetersäure und Eisessig wird das Verhältnis der Mengen der Isomeren verschoben.

4. Bei der Nitrierung von Acetaniliden mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid tritt, verglichen mit der Nitrierung durch Salpetersäure

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1716 (1877); Ann. Chem. 208, 299 (1881).

und Eisessig allein, eine Verschiebung der Menge der Isomeren in der Weise ein, daß die richtende Kraft von Acetylamino mehr hervortritt.

Die meisten der gelegentlich dieser Arbeit untersuchten Acetanilide sind schon vorher nitriert worden, und zwar einzelne mehrmals von verschiedenen Forschern. Keine der benutzten Nitrierungsvorschriften stimmt mit der anderen überein, immer finden sich mehr oder minder große Abweichungen. Es wäre recht wichtig, wenn für gewisse im Laboratorium häufiger vorkommende Operationen allgemein anwendbare Vorschriften ausgearbeitet würden, „Normalvorschriften“, die jedenfalls in den allermeisten Fällen ausreichend sind. Durch die Anwendung von solchen Normalvorschriften würden jedenfalls allerlei Vorteile erreicht werden. Es wäre dann nicht notwendig bei einem vorkommenden Fall erst lange in der Literatur nach einer guten Vorschrift suchen zu müssen. Ferner brauchte dann nicht bei jedem neu vorkommenden Fall die angewandte Methode in allen Einzelheiten beschrieben werden, sondern es könnte einfach auf die Normalvorschrift hingewiesen werden. Schließlich wäre die Anwendung von solchen Normalvorschriften in manchen Fällen sehr wertvoll, falls Ausbeute und eventuell auftretende Menge der Isomeren immer angegeben würde, um so allmählich ein Material zu sammeln, welches für vergleichende Studien dienen kann. Solche sind natürlich nicht möglich, wenn jedesmal eine andere Vorschrift angewandt wird, wie bei der Nitrierung der Acetanilide. Ansätze zu Normalvorschriften sind ja schon allerlei in dem Schrifttum vorhanden; wir erinnern nur an die Darstellung von Estern nach der Methode von Emil Fischer und Speyer, an die Methylierung der Phenole mit Dimethylsulfat, an die Schotten-Baumannsche Reaktion usw. Eine solche Normalvorschrift ist die weiter oben angegebene Methode zur Nitrierung von Acetaniliden; sie wird sich in den allermeisten Fällen anwenden lassen.

Die zur Nitrierung der Acetanilide gelegentlich angewandte Vorschrift von Otto N. Witt und Alfred Utermann wird von den beiden Forschern mit folgenden Worten beschrieben:

„45 g Acetanilid werden in 22 g Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einige Krystalle aus, welche bei der

Reaktion wieder in Lösung gehen. Andererseits werden 23 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 und 1 g Harnstoff in 23 g Eisessig heiß gelöst. Nach dem vollständigen Erkalten wird unter Kühlung das Säuregemisch allmählich zu der Acetanilid-lösung gefügt. Dann bleibt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen. Das am nächsten oder nächstfolgenden Tage durch Zusatz von 360 g Eis ausgefallte Rohprodukt ist ganz hell und wiegt durchschnittlich 52 g, was einer Ausbeute von 87 % der Theorie entspricht.“

In dieser Vorschrift ist natürlich ein Druckfehler enthalten, da nirgends die Rede von Essigsäureanhydrid ist. Zunächst verfahren wir in der Weise, daß eine Mischung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid langsam zu einer Lösung des Acetanilids in Eisessig zutropfen gelassen wurde, wobei durch Kühlen mit Kältemischung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Angewandt wurden die von Witt und Utermann benutzten Mengen. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt zeigte scharf den Schmelzpunkt des Acetanilids. Nitrierung war also unter diesen Umständen nicht eingetreten. Die Versuche wurden dann noch in verschiedener Weise abgeändert, z. B. die Menge der Salpetersäure vermehrt, ohne jedoch eine glatte Nitrierung erzielen zu können. Erst als das Acetanilid in Essigsäureanhydrid gelöst und zu dieser Lösung die Mischung aus Eisessig und Salpetersäure hinzuge tropft wurde, trat Nitrierung ein und es wurde ein Gemisch von Nitroacetaniliden erhalten. Ähnlich gestalteten sich die Verhältnisse bei der Nitrierung des o-Acettoluids; zunächst konnte keine Nitrierung erzielt werden; erst als das Nitriergemisch von Eisessig und Salpetersäure zu der Lösung des Toluids in Essigsäureanhydrid eintropfen gelassen wurde, entstand ein Gemisch von Nitrokörpern. Anders verhielt sich die Sache bei der Nitrierung des o-Äthoxyacetanilids. In diesem Falle wurde eine glatte Nitrierung erzielt, als ein Gemisch von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in eine Lösung des Acetanilids in Eisessig tropfen gelassen wurde.

Man wird also bei der Ausführung einer Nitrierung nach Witt und Utermann im allgemeinen so zu verfahren haben, daß man das zu nitrierende Acetanilid in Essigsäureanhydrid

löst und zu dieser Lösung das Gemisch von Eisessig und Salpetersäure hinzuffießen läßt. Die Ausbeuten an Nitrokörpern, die nach diesem Verfahren erhalten wurden, waren zum Teil nicht besonders gut; sie betragen beim Acetanilid 66 % und beim o-Methylacetanilid 60 %, waren also erheblich geringer als bei der Nitrierung mit Salpetersäure allein, nach welchem Verfahren sie bei den beiden oben erwähnten Körpern 75 % bzw. 81 % betragen. Die Methode hat bei der Nitrierung des Acetanilids den Vorteil, daß mehr o- als p-Nitrokörper entsteht. Witt und Utermann erhielten auf 1 Teil p-Körper 3 Teile o-Verbindung; wir gewannen auf 1 Teil p-Körper nur 1,6 Teil o-Verbindung. Bei der Nitrierung des o-Methylacetanilids ist die Verschiebung zugunsten des o-Körpers nur recht geringfügig. Nach der Methode von Witt und Utermann wurden auf 65 % o-Körper 35 % p-Verbindung erhalten, während bei der Nitrierung mit Salpetersäure und Eisessig allein auf 60 % o-Körper 40 % p-Verbindung erhalten wurde. S. Gabriel und Arthur Thieme<sup>1)</sup> haben o-Acettoluid ebenfalls nach dem Verfahren von Witt und Utermann nitriert und dabei 58—75 % an o-Körper erhalten. Die Nitrierung von Acet-o-toluid nach dem Verfahren von Witt und Utermann dürfte jedenfalls vor dem mit Salpetersäure und Eisessig allein kaum einen Vorteil bieten, da erstens die Ausbeuten an Rohprodukt erheblich schlechter sind und zweitens das Verhältnis der Mengen der Isomeren nur ganz geringfügig zugunsten der o-Verbindung verschoben wird. Anders ist es dagegen bei der Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid; in diesem Falle tritt eine ganz erhebliche Verschiebung der Mengen der Isomeren ein. Man wird also in gewissen Fällen das Verfahren von Witt und Utermann mit Vorteil anwenden können, während es in anderen keinen solchen bietet.

#### Nitrierung von Acetanilid.

1-Acetylamino-2-nitrobenzol und 1-Acetylamino-4-nitrobenzol.

##### 1. Mit Salpetersäure und Eisessig.

33,75 g (250 MM.) fein gepulvertes Acetanilid wurden in kleinen Mengen unter starkem Turbinieren in ein durch Kälte-

<sup>1)</sup> Ber. 52, 1079 (1919).

## Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen. 169

mischung gekühltes Gemisch von 65 ccm (1500 MM.) rauchender Salpetersäure und 35 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Die klare Lösung wurde mit der Kältemischung 12 Stunden stehen gelassen, so daß die Masse sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmte und dann in 350 ccm Wasser gegossen. Der dicke, gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 33 g Nitrokörper entsprechend 75 % der berechneten.

Zur Trennung der Nitrokörper wurde im allgemeinen so verfahren, daß eine bestimmte Menge des fein gepulverten und gesiebten Gemisches der Isomeren mit einer bestimmten Menge eines auf 0° abgekühlten Gemisches von 1 Vol. 50 prozent. Kalilauge, 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser (Witt-Utermanusche Lauge) in einer in Eis gebetteten Reibschale 10 Minuten lang angerieben wurde. Das Nichtgelöste wurde dann auf einer Kühlnutsche, durch welche Eiswasser floß, abgesaugt, so lange mit der Lauge nachgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr rotbraun, sondern rein gelb war, das Filtrat entfernt und der Filtrerrückstand zunächst mit ganz schwacher Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Aus dem rotbraunen Filtrat wurde das o-Nitroacetanilid mit 50 prozent. Essigsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Bei der Trennung der Nitroacetanilide wurde auf je 1 g des Gemisches der Isomeren 20 ccm Lauge angewandt.

10 g gaben	2,9 g = 29 %	o-Körper, Schmp.	93—95°
	6,9 g = 69 "	p- " "	204°
5 g gaben	1,5 g = 30 "	o- " "	94°
	3,3 g = 66 "	p- " "	205°
5 g gaben	1,4 g = 28 "	o- " "	93—95°
	3,4 g = 68 "	p- " "	205°
Im Mittel:			
	29 %	o-Körper	
	68 "	p- " "	

### 2. Mit Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von Ammonitrat.

Der Versuch wurde genau so wie der vorhergehende angesetzt, nur wurde dem Gemisch von Salpetersäure und Eis-



170 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

essig 20 g (250 MM.) fein gepulvertes Ammonitrat, die sich vollständig lösten, hinzugefügt. Ausbeute 28 g Nitrokörper entsprechend 70 % der berechneten.

5 g gaben	1,9 g =	38 %	o-Körper,	Schmp.	95°
	2,9 g =	58 "	p- "	"	205°
5 g gaben	1,9 g =	38 "	o- "	"	93°
	2,9 g =	58 "	p- "	"	205°
5 g gaben	2,0 g =	40 "	o- "	"	93-95°
	3,0 g =	60 "	p- "	"	204°

Im Mittel:

39 % o-Körper  
59 " p- "

Bei einem zweiten Versuch wurde die Menge des Ammonitrats verdoppelt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser nach 12 Stunden fiel ein feinkrystallines Pulver aus, welches den Schmp. 112° zeigte; bei einem Trennungsversuch mit Lauge ging nichts in Lösung. Das Verhalten des Körpers gegen Lauge, der Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmungen zeigten, daß unverändertes Acetanilid vorlag.

3,050 mg gaben 0,285 ccm N bei 21° und 750 mm.

2,870 mg gaben 0,267 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_8H_9ON$ :		Gefunden:	
N	10,37	10,71	10,70 %.

Bei einem weiteren Versuch wurde ein gleiches Reaktionsgemenge 36 Stunden stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser wurden 20 g eines gelben Körpers vom Schmp. 105 bis 110° erhalten, welcher, wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, im wesentlichen aus Acetanilid bestand.

Bei einem vierten Versuch blieb das Reaktionsgemenge 60 Stunden stehen. Bei der Aufarbeitung wurden 24 g eines gelben Körpers vom Schmp. 175° erhalten, der, wie Stickstoffbestimmungen zeigten, Mononitroacetanilid war.

2,750 mg gaben 0,374 ccm N bei 21° und 750 mm.

2,580 mg gaben 0,348 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_2$ :		Gefunden:	
N	15,55	15,60	15,76 %.

5 g gaben	1,3 g =	26 %	o-Körper,	Schmp.	93°
	3,2 g =	64 "	p- "	"	203°

5 g gaben 1,3 g = 26 % o-Körper, Schmp. 94°  
 3,2 g = 64 „ p- „ „ 204°

Im Mittel:  
 26 % o-Körper  
 64 „ p- „ .

3. Mit Salpetersäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid.

Eine abgekühlte Mischung von 23 g (365 MM.) mit Harnstoff entfärbter Salpetersäure (D. 1,505) und 23 g Essigsäureanhydrid wurden langsam zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 45 g (330 MM.) Acetanilid in 23 g Eisessig unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 300 ccm Eiswasser gegossen, der dicke, schwach gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 45 g eines schwach gelben Pulvers, welches unscharf bei 110° schmolz. Bei einem Trennungsversuch mit Witt-Utarmannscher Lauge ging überhaupt nichts in Lösung. Aus diesem Verhalten und aus dem Schmelzpunkt ergab sich, daß überhaupt keine Nitrierung eingetreten war.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Acetanilid in Essigsäureanhydrid gelöst und zu der Lösung ein Gemisch von Eisessig und Salpetersäure zutropfen lassen.

45 g (330 MM.) Acetanilid wurden in der Wärme in 23 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt, wobei sich ein Teil des Acetanilids wieder abschied. Zu dieser Aufschlammung wurde unter kräftigem Turbinieren ein Gemisch von 23 g Eisessig und 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) langsam hinzutropfen gelassen. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf 300 g Eis gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 40 g Nitro-körper entsprechend 66 % der berechneten.

10 g gaben 6,0 g = 60 % o-Körper, Schmp. 90°  
 3,6 g = 36 „ p- „ „ 200°  
 10 g gaben 5,9 g = 59 „ o- „ „ 92°  
 3,6 g = 36 „ p- „ „ 203°

172 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

20 g gaben 12,2 g = 61 % o-Körper, Schmp. 90°  
7,0 g = 35 „ p- „ „ 203°

Im Mittel:

60 % o-Körper

36 „ p- „

Löslichkeit von o- und p-Nitroacetanilid in Wasser, verdünnter Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und in einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure.

o-Nitroacetanilid.

4,5 g (25 MM.) fein gepulverter Nitrokörper wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,4 g = 98 %.

4,5 g (25 MM.) wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser und 3,5 ccm Eisessig, wie vorher beschrieben, behandelt. Ausbeute 4,1 g = 91 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser und 6,5 ccm Salpetersäure, wie vorher, auch behandelt. Ausbeute 4,1 g = 91 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,0 g = 89 %.

p-Nitroacetanilid.

4,5 g wurden mit 45 ccm Wasser wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,4 g = 98 %.

4,5 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,0 g = 89 %.

Die Versuche zeigen, daß sich die o- und p-Verbindung annähernd gleichmäßig in einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure lösen. Daraus ist zu schließen, daß die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser sich gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilen. Bei der Trennung entstehen nur ganz geringfügige Verluste, die sich ebenfalls gleichmäßig verteilen dürften.

Es entstehen als rund bei der Nitrierung mit

Salpetersäure und Eisessig . . . . .	30 % o-Körper, 70 % p-Körper
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von 250 MM. Ammonitrat . . . . .	40 „ o- „ , 60 „ p- „
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von 500 MM. Ammonitrat . . . . .	31 „ o- „ , 69 „ p- „
Salpetersäure, Eisessig und Essigsäure- anhydrid . . . . .	62 „ o- „ , 38 „ p- „

**Nitrierung von o-Acettoluid.**

1-Acetylamino-6-nitro-2-methylbenzol und 1-Acetylamino-4-nitro-2-methylbenzol.

**1. Mit Salpetersäure und Eisessig.**

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 37,25 g) o-Acettoluid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörpern 40 g entsprechend 81 % der berechneten Menge. Die Trennung der Isomeren wurde ebenfalls wie dort beschrieben durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 36 ccm Lauge angewandt.

5 g gaben 2,9 g = 58 % o-Körper, Schmp. 158—159°	
1,9 g = 38 „ p- „ „ 196°	
2,5 g gaben 1,5 g = 60 „ o- „ „ 157°	
1,0 g = 40 „ p- „ „ 196°	
3,0 g gaben 2,9 g = 58 „ o- „ „ 157°	
2,0 g = 40 „ p- „ „ 195—197°	

Im Mittel:  
59 % o-Körper  
39 „ p- „

**2. Mit Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz von Ammonitrat.**

Die Nitrierung wurde ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch durchgeführt, nur wurden dem Nitriergemisch 20 g (250 MM.) fein gepulvertes Ammonitrat hinzugefügt. Ausbeute an Nitrokörper 30 g entsprechend 60 % der berechneten.

4 g gaben 1,1 g = 28 % o-Körper, Schmp. 158°	
2,8 g = 70 „ p- „ „ 196°	
5 g gaben 1,4 g = 28 „ o- „ „ 159°	
3,5 g = 70 „ p- „ „ 195°	

## 174 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

5 g gaben 1,8 g = 26% o-Körper, Schmp. 158°  
3,5 g = 70 „ p- „ „ 196°.

Im Mittel:  
27% o-Körper  
70 „ p- „ .

### 3. Mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Der erste Versuch wurde, ebenso wie der erste Versuch beim Acetanilid, mit den gleichen Mengen (23 g o-Acettoluid) unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Ein Gemisch von Nitrokörpern konnte nicht gefaßt werden.

Ein weiterer Versuch wurde nach den Angaben von S. Gabriel und Arthur Thieme<sup>1)</sup> durchgeführt, aber mit der Hälfte der von diesen beiden Forschern angewandten Mengen. In diesem Falle wurde unverändertes o-Acettoluid zurückgewonnen.

Bei einem dritten Versuch wurde in ähnlicher Weise wie bei dem zweiten Versuch beim Acetanilid verfahren:

37,25 g (250 MM.) o-Acettoluid wurden unter Erwärmen in 23 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt, wobei sich ein Teil des o-Acettoluids wieder abschied. Zu dieser Aufschlammung wurde unter kräftigem Turbinieren eine Mischung von 23 g Eisessig und 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) langsam hinzutropfen gelassen. Nach 24 Stunden wurde auf 300 g Eis gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 28 g Nitrokörper entsprechend 60% der berechneten.

28 g gaben 17,5 g = 63% o-Körper, Schmp. 156°  
9,3 g = 33 „ p- „ „ 196°.

Löslichkeit von o- und p-Nitro-o-acettoluid in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Essigsäure und Salpetersäure.

#### o-Nitro-o-acettoluid.

4,9 g (25 MM.) fein gepulverter Nitrokörper wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,8 g = 98%.

<sup>1)</sup> Ber. 52, 1079 (1919).

4,9 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,6 g = 94 %.

p-Nitro-o-acettoluid.

4,9 g wurden mit 45 ccm Wasser wie oben auch behandelt. Ausbeute 4,8 g = 98 %.

4,9 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,5 g = 92 %.

Die Versuche zeigen, daß sich auch in diesem Falle die beiden Isomeren annähernd gleichmäßig in dem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure lösen, daß sich also die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser annähernd gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilen. Bei der Trennung entstehen nur ganz geringe Verluste, die sich ebenfalls gleichmäßig verteilen dürften.

Es entstehen also rund bei der Nitrierung mit:

Salpetersäure und Eisessig . . . . .	60 % o-Körper, 40 % p-Körper
Salpetersäure und Eisessig unter Zusatz	
von 250 MM. Ammonitrat . . . . .	29 „ o- „ . 71 „ p- „
Salpetersäure, Eisessig und Essigsäure-	
anhydrid . . . . .	85 „ o- „ , 35 „ p- „

Nitrierung von o-Chloracetanilid.

1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol.

Mit Salpetersäure und Eisessig.

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 42,25 g) o-Chloracetanilid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid auch durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörper 38 g, entsprechend 75 % der berechneten. Die Trennung der Isomeren wurde ebenso wie bei den Nitroacetaniliden beschrieben durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 6 ccm Lauge verbraucht.

5 g gaben 3,3 g = 66 % o-Körper, Schmp. 140°	
1,1 g = 22 „ p- „ „ 140°	
5 g gaben 3,3 g = 66 „ o- „ „ 145°	
1,1 g = 22 „ p- „ „ 135—140°	

176 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

5 g gaben 3,4 g = 68 % o-Körper, Schmp. 135–140°  
1,2 g = 24 „ p- „ „ 135°  
5 g gaben 3,4 g = 68 „ o- „ „ 140°  
1,2 g = 24 „ p- „ „ 135°

Im Mittel:  
67 % o-Körper  
23 „ p- „

Löslichkeit der beiden Nitrochloracetanilide in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure.

o-Nitro-o-chloracetanilid.

5,4 g (25 MM.) wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 4,9 g = 91 %.

5,4 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,7 g = 87 %.

p-Nitro-o-chloracetanilid.

5,4 g wurden mit 45 ccm Wasser wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,9 g = 91 %.

5,4 g wurden mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 6,5 ccm Salpetersäure und 3,5 ccm Eisessig wie vorher auch behandelt. Ausbeute 4,7 g = 87 %.

Wie die Versuche zeigen, verteilen sich die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Löslichkeit der beiden Nitro-o-chloracetanilide in verdünnt wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

o-Nitro-o-chloracetanilid.

3,3 g fein gepulverter und gesiebter Nitrokörper wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale mit 20 ccm der Witt-Utermannschen Lauge angerieben, wobei vollständige Lösung eintrat; die Lösung wurde dann durch Essigsäure gefällt, der Nitrokörper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,8 g = 85 %.

2,5 g Nitrokörper wurden, wie weiter oben beschrieben, mit 15 ccm Lauge behandelt. Ausbeute 2,2 g = 88 %.

p-Nitro-o-chloracetanilid.

2,5 g Nitrokörper wurden mit 15 ccm der Lauge behandelt, vom Ungelösten abgesaugt und das gelbe Filtrat mit Essigsäure gefällt.

Nicht gelöst . . . . . 1,5 g = 60 %  
 Aus dem Filtrat gewonnen . . . 0,8 g = 32 „ .

1,2 g Nitrokörper wurden in gleicher Weise mit 7 ccm der Lauge behandelt.

Nicht gelöst . . . . . 0,7 g = 59 %  
 Aus dem Filtrat gewonnen . . . 0,4 g = 33 „ .

Beim Ausfällen der o-Nitroverbindung aus der alkalischen Lösung entstehen recht beträchtliche Verluste und außerdem löst sich ein recht erheblicher Teil der p-Verbindung in der Witt-Utermannschen Lauge und wird zusammen mit der o-Verbindung ausgefällt. Diese beiden Umstände müssen natürlich bei der Berechnung des Resultates in Rücksicht gezogen werden.

Im Mittel wurden bei der Behandlung des Gemisches der Isomeren mit wäßrig alkoholischer Kalilauge gefunden:

67 % o-Körper  
 23 „ p- „ .

Nach den vorhergehenden Versuchen lösen sich in der Lauge rund 40% p-Körper und 60% bleiben ungelöst. Die bei der Trennung der Isomeren gefundene Menge p-Körper muß also auf

$$\frac{23 \cdot 100}{60} = 38 \%$$

erhöht werden. Es entstehen also bei der Nitrierung des o-Chloracetanilids

62 % o-Körper  
 38 „ p- „ .

1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol.

Der Körper ist schon von F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans<sup>1)</sup> durch Nitrieren von o-Chloracetanilid erhalten worden. Zur Reinigung wurde der bei der Trennung der Isomeren erhaltene p-Körper aus Methylalkohol

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3061 (1906).



## 178 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

umkrystallisiert. 1 g löst sich in 5 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in rötlichgelben Nadeln, die bei 140—141° schmelzen.

2,795 mg gaben 0,381 ccm N bei 21° und 750 mm.

2,015 mg gaben 0,244 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$ :		Gefunden:	
N	13,08	13,61	13,60 %.

### 1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol.

Der Körper ist noch nicht beschrieben worden. 1 g löst sich in 3,4 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 130—132° schmelzen.

2,860 mg gaben 0,326 ccm N bei 21° und 750 mm.

3,170 mg gaben 0,358 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Cl$ :		Gefunden:	
N	13,08	13,06	12,97 %.

### 1-Amino-2-chlor-6-nitrobenzol.

3,5 g 1-Acetylamino-2-chlor-6-nitrobenzol wurden in 50 ccm Witt-Utermannscher Lauge gelöst und die klare Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich das freie Amin allmählich in feinen Nadeln abschied. Ausbeute 1,4 g, entsprechend 50% der berechneten. Schöne gelbe Nadeln, die bei 76° schmelzen.

### Nitrierung von o-Bromacetanilid.

#### 1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol.

#### Mit Salpetersäure und Eisessig.

26,75 g (125 MM.) fein gepulvertes 1-Acetylamino-2-brombenzol wurden in kleinen Mengen unter kräftigem Turbinieren in ein durch Kältemischung gekühltes Gemisch von 32,5 ccm (750 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 17,5 ccm Eisessig so langsam eingetragen, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stunden in 350 ccm Wasser gegossen, wobei ein öliger Körper ausfiel, der nach einiger Zeit erstarrte. Ausbeute 28 g.

Bei einem Trennungsversuch löste sich nur sehr wenig in der Witt-Utermannschen Lauge; es war also anscheinend

Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen. 179

keine vollständige Nitrierung eingetreten, was durch Stickstoffbestimmungen bestätigt wurde.

2,295 mg gaben 0,157 ccm N bei 17° und 752 mm.

4,155 mg gaben 0,279 ccm N bei 18° und 754 mm.

Ber. für $C_8H_7O_2N_2Br$ :	$C_8H_7ONBr$ :	Gefunden:
N	10,81	6,54    7,98    7,81 %.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute an Nitrokörper 22 g, entsprechend 67% der berechneten. Nach den Stickstoffbestimmungen war in diesem Falle vollständige Nitrierung eingetreten.

1,365 mg gaben 0,123 ccm N bei 18° und 751 mm.

1,545 mg gaben 0,142 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N_2Br$ :	Gefunden:
N	10,81    10,48    10,56 %.

Die Trennung der Isomeren wurde wieder wie bei den Nitroacetaniliden durchgeführt. Auf je 1 g des Gemisches wurden 8 ccm Lauge angewandt.

5 g	gaben	2,3 g = 46 %	o-Körper, Schmp. 120°
		2,1 g = 42 "	p- " " 65-70°
5 g	gaben	2,3 g = 46 "	o- " " 120°
		2,2 g = 44 "	p- " " 70°
5,6 g	gaben	2,5 g = 45 "	o- " " 120°
		2,4 g = 43 "	p- " " 70°

Im Mittel:

46 % o-Körper

43 " p- " .

Löslichkeit der beiden Nitro-o-bromacetanilide in Wasser und einem Gemisch von Wasser, Eisessig und Salpetersäure.

o-Nitro-o-bromacetanilid.

6,5 g wurden mit 45 ccm Wasser 1 Stunde geschüttelt, abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 5,6 g = 86%.

6,5 g wurden wie oben mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 3,5 ccm Eisessig und 6,5 ccm Salpetersäure behandelt. Ausbeute 4,5 g = 69%.

p-Nitro-o-bromacetanilid.

6,5 g wurden wie oben mit 45 ccm Wasser behandelt.  
Ausbeute 5,7 g = 88%.

6,5 g wurden wie oben mit einem Gemisch von 35 ccm Wasser, 3,5 ccm Eisessig und 6,5 ccm Salpetersäure behandelt.  
Ausbeute 4,7 g = 72%.

Nach den Versuchen verteilen sich die Verluste beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser gleichmäßig auf die beiden Isomeren.

Löslichkeit der beiden Nitro-o-bromacetanilide in verdünnt wäßrig alkoholischer Kalilauge.

o-Nitro-o-bromacetanilid.

7 g fein gepulverter und gesiebter Nitrokörper wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale mit 55 ccm Witt-Utermannscher Lauge bei 0° angerieben, wobei vollständige Lösung mit rotbrauner Farbe eintrat, dann mit Essigsäure gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,3 g = 90%.

p-Nitro-o-bromacetanilid.

7 g Nitrokörper wurden wie vorher auch mit 55 ccm Lauge behandelt und vom Ungelösten abgesaugt. Das Filtrat war gelb gefärbt, beim Ansäuern fiel aber nichts aus. Der nicht gelöste Nitrokörper wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Ausbeute 6,3 g = 90%.

Da der Verlust von 33% beim Eingießen des Nitrierungsgemisches in Wasser sich gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilt, und da das gleiche bei dem Verlust bei der Trennung durch die Lauge der Fall ist, können beide bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben. Bei der Trennung wurden gefunden

46% o-Körper  
43% p- " "

Von beiden Körpern gehen bei der Trennung je 10% verloren, um welchen Betrag die Werte zu erhöhen sind. Es entstehen also bei der Nitrierung von o-Bromacetanilid

52% o-Körper  
48% p- " "

1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol.

Der bei der Trennung erhaltene rohe Nitrokörper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. 1 g löst sich in 6 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 128° schmelzen. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton<sup>1)</sup> geben den Schmp. 129° an.

1-Acetylamino-2-brom-6-nitrobenzol.

Der Körper ist noch nicht beschrieben. Der rohe Nitrokörper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. 1 g löst sich in 4 ccm siedendem Methylalkohol und krystallisiert daraus in gelben Nadeln, die bei 190° schmelzen.

2,465 mg gaben 0,280 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br:	Gefunden:
N 10,81	10,81 %.

Zur Verseifung wurden 3,5 g Acetylverbindung in 50 ccm Witt-Utermannscher Kalilauge gelöst und die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das Amin allmählich in schönen Nadeln ausfiel. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,5 g, entsprechend 52% der berechneten. Aus der Mutterlauge fielen nach weiteren 24 Stunden noch kleine Mengen aus. Schöne orangerote Nadeln, die bei 73° schmelzen. A. F. Hollemann<sup>2)</sup> gibt den Schmp. 74° an.

Nitrierung von o-Äthoxyacetanilid.

1-Acetylamino-2-äthoxy-5-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-äthoxy-4-nitrobenzol.

1. Mit Salpetersäure und Eisessig.

Die Nitrierung wurde mit den gleichen Mengen (250 MM., 44,75 g) o-Äthoxyacetanilid, Salpetersäure und Eisessig unter den gleichen Bedingungen wie beim Acetanilid auch durchgeführt. Ausbeute an Nitrokörper 50,0 g, entsprechend 90% der berechneten. Schmp. 142°. Aus den Stickstoffbestimmungen ergibt sich, daß ein Gemisch von Mononitrokörpern vorlag.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3061 (1900).

<sup>2)</sup> Rec. 27, 153 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 44.

## 182 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

1,585 mg gaben 0,177 ccm N bei 19° und 751 mm.

1,910 mg gaben 0,218 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_2$ :		Gefunden:	
N	12,50	12,92	12,92 %

Bei der Behandlung des Gemisches mit Witt-Utermannscher Lauge färbte diese sich nicht; ein o-Nitro-o-äthoxyacetanilid ist also höchstwahrscheinlich nicht entstanden.

Zur Trennung der Isomeren wurde im wesentlichen das im D.R.P. 98637 (Frdl. 5, 67) beschriebene Verfahren benutzt.

20 g des Gemisches der Nitrokörper wurden mit 100 ccm 50 Prozent. Schwefelsäure so lange unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten und die Farbe von Gelb nach Rotbraun umgeschlagen war, was nach 4 stündigem Erhitzen eintrat. Nach dem Erkalten wurde die mit Eis gekühlte Lösung mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 17 g, entsprechend 95% der berechneten.

1,520 mg gaben 0,204 ccm N bei 18° und 742 mm.

2,750 mg gaben 0,370 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3N_2$ :		Gefunden:	
N	15,88	15,37	15,35 %

Je 8 g des Gemisches der Nitroaniline wurden in 40 ccm 25 Prozent. Schwefelsäure heiß gelöst und die Lösung in 80 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei sich die p-Verbindung als gelber Niederschlag abschied, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das Filtrat von der p-Verbindung wurde mit Ammoniak neutralisiert, der gelbe Niederschlag der m-Verbindung mit Wasser gewaschen und getrocknet.

8 g gaben	3,5 g = 44 %	m-Körper,	Schmp. 75°
	2,5 g = 31 "	p- "	" 88°
8 g gaben	3,7 g = 46 "	m- "	" 70°
	2,7 g = 34 "	p- "	" 88°
8 g gaben	3,6 g = 45 "	m- "	" 70°
	2,7 g = 34 "	p- "	" 89°

Im Mittel:

45 % m-Körper  
38 " p- "

Beide Stoffe waren nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

2 g 1-Amino-2-äthoxy-5-nitrobenzol lösten sich in 20 ccm heißem Wasser; beim Erkalten krystallisierten hellgelbe Nadelchen, die bei 70° schmolzen. Réverdin und Düring<sup>1)</sup> geben den Schmp. 97° an.

6 g 1-Amino-2-äthoxy-4-nitrobenzol lösten sich in 80 ccm siedendem Wasser. Braungelbe Nadelchen, die bei 90° schmolzen.

Bei der Trennung der Isomeren tritt ein recht erheblicher Verlust von 22% ein. Um zu sehen, wie sich diese 22% auf die beiden Nitrokörper verteilen, wurden die beiden reinen Stoffe in der gleichen Weise wie bei der Trennung behandelt.

1 g 1-Amino-2-äthoxy-4-nitrobenzol wurden in 5 ccm 25 Prozent. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung in 10 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit 15 ccm schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,8 g = 80%.

1 g 1-Amino-2-äthoxy-5-nitrobenzol wurden unter Erwärmen in 5 ccm 25 Prozent. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 10 ccm Wasser gegossen. Die klare Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,7 g = 70%.

Bei der Trennung gehen rund 22% verloren, die sich nach den Löslichkeitsversuchen folgendermaßen verteilen. Es gehen verloren 20% p-Körper, so daß anstatt der gefundenen 33% in Wirklichkeit 20% mehr vorhanden waren, also rund  
40% p-Körper.

Es gehen verloren 30% m-Körper, so daß anstatt der gefundenen 45% in Wirklichkeit 30% mehr vorhanden waren, also rund  
60% m-Körper.

## 2. Mit Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine abgekühlte Mischung von 23 g (365 MM.) rauchender Salpetersäure (D. 1,505) und 23 g Essigsäureanhydrid wurden langsam zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 44,75 g (250 MM.) 1-Acetylamino-2-äthoxybenzol in 23 g Eisessig unter fortwährendem Rühren hinzutropfen gelassen, wobei

<sup>1)</sup> Ber. 32, 164 (1899).

## 184 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 300 ccm Eiswasser gegossen, der dicke gelbe Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 56 g, entsprechend 99% der berechneten.

Zunächst wurde durch Behandlung des Gemisches mit Witt-Utermannscher Lösung festgestellt, daß höchstwahrscheinlich kein o-Nitrokörper vorhanden war. Die Trennung der Isomeren wurde dann ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch durchgeführt. Aus 20 g des Gemisches wurden durch Verseifung mit 100 ccm 50 prozent. Schwefelsäure 16 g Nitro-o-äthoxyanilin erhalten, was einer Ausbeute von 98% entspricht.

8 g gaben	1,8 g =	23 %	m-Körper,	Schmp. 70°
	5,2 g =	65 "	p- "	" 85°
8 g gaben	1,8 g =	23 "	m- "	" 65-70°
	5,0 g =	63 "	p- "	" 85°

Nach den bei dem vorhergehenden Versuche angestellten Löslichkeitsversuchen gehen auf 2 Teile p-Verbindung 3 Teile m-Körper verloren. Es entstehen also in diesem Falle bei der Nitrierung

31 %	m-Körper
69 "	p- "

### Nitrierung von m-Chloracetanilid.

1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol und 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol.

### Mit Eisessig und Salpetersäure.

Die Nitrierung des m-Chloracetanilids wurde genau so wie die des Acetanilids mit gleichen Mengen (250 MM. = 42,25 g) m-Chloracetanilid, Salpetersäure und Eisessig durchgeführt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in 350 ccm Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfiel, welches auch bei längerem Stehen nicht erstarrte. Da die Nitrierung anscheinend noch nicht beendet war, wurde ein weiterer Versuch unter gleichen Bedingungen angesetzt, aber diesmal 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei ein dicker, rötlichgelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser

nachgewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 50 g entsprechend 95 % der berechneten.

Die Trennung der Isomeren wurde in diesem Falle wieder mit Witt-Utermannscher Lauge durchgeführt. Bemerkenswert war, daß diesmal der Farbenunterschied beim Ausziehen des Gemisches mit der Lauge nicht so deutlich war wie sonst. Die Farbe des Filtrats war zunächst nicht rotbraun, sondern orangerot und schlug dann in Gelb um, was nicht besonders scharf zu sehen war. Um nachzuweisen, daß die Trennung beendet war, wurde deshalb so verfahren, daß mit dem Auswaschen aufgehört wurde, wenn aus einigen Tropfen Filtrat auf Zusatz von Essigsäure kein Niederschlag mehr ausfiel. Die o-Verbindung löste sich verhältnismäßig schwer in der Lauge; zum Herauslösen waren auf 1 g des Gemisches 26 ccm Lauge erforderlich.

5 g gaben	2,2 g = 44 %	o-Körper,	Schmp. 112°
	1,8 g = 36 "	p- "	" 90°
10 g gaben	4,6 g = 46 "	o- "	" 112°
	3,1 g = 31 "	p- "	" 100°
10 g gaben	4,3 g = 43 "	o- "	" 115°
	3,5 g = 35 "	p- "	" 100°
7,5 g gaben	3,3 g = 44 "	o- "	" 114°
	2,7 g = 36 "	p- "	" 100°

Im Mittel:

44 % o-Körper  
35 " p- "

Die o-Verbindung zeigt von vornherein annähernd den von F. Beilstein und A. Kurbatow<sup>1)</sup> für 1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol angegebenen Schmelzpunkt von 115°. Der rohe o-Körper wurde aus Wasser umkrystallisiert; 1 g löst sich in 45 ccm siedendem Wasser und krystallisiert daraus in gelben Nadelchen, die bei 115° schmelzen.

Die p-Verbindung zeigt einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt; Beilstein und Kurbatow geben den Schmp. 141 bis 142° für 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol an. Zur Reinigung wurde die rohe p-Verbindung aus Benzol umkrystallisiert; 1 g löste sich in 7 ccm siedendem Benzol und krystallisierte daraus in braungelben Nadelchen, die bei 142° schmolzen.

<sup>1)</sup> Ann. chem. 182, 105 (1876).



## 186 Franzen u. Engel: Umsetzungsbeeinflussungen.

Bei der Trennung des Gemisches gehen rund 20 % verloren. Um zu sehen, wie sich diese 20 % auf die beiden Nitro-körper verteilen, wurde ein Gemisch der beiden in ungefähr der Zusammensetzung, wie es sich bei der Trennung ergeben hatte, hergestellt und dieses der Behandlung mit Lauge unterworfen.

4,6 g 1-Acetylamino-3-chlor-6-nitrobenzol und 3,1 g 1-Acetylamino-3-chlor-4-nitrobenzol wurden miteinander fein gepulvert und das Gemisch 5 Minuten in einer in Eis gebetteten Reibschale mit auf 0° abgekühlter Witt-Utermannscher Lauge behandelt, dann auf der Kühlnutsche abgesaugt und so lange mit der Lauge nachgewaschen, bis sich nichts mehr herauslöste; hierzu waren 200 ccm Lauge erforderlich. Aus dem Filtrat wurde durch Ansäuern mit Essigsäure die o-Verbindung ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden wieder gewonnen:

3,7 g = 80 % o-Körper, Schmp. 115°  
2,7 g = 87 % p- " " 143°.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus einem Gemisch von 3 g o-Körper und 2 g p-Körper, welche mit 130 ccm Lauge behandelt wurden:

2,4 g = 80 % o-Körper  
1,7 g = 84 % p- "

wiedergewonnen.

Da die Ausbeute bei der Nitrierung 95 % der berechneten beträgt, kann dieser kleine Verlust bei der Berechnung der wahren Ausbeute vernachlässigt werden, unter der Annahme, daß wie bei den früheren Versuchen auch, sich der Verlust gleichmäßig auf die beiden Isomeren verteilt. Bei der Trennung mit Lauge entsteht ein Verlust von rund 20 %, der sich nach den angestellten Versuchen derart auf die beiden Körper verteilt, daß etwa 20 % der o-Verbindung und 15 % der p-Verbindung verloren gehen. Die gefundenen Zahlen müssen also um diese Beträge erhöht werden. Es entstehen also bei der Nitrierung von m-Chloracetanilid:

58 % o-Körper  
42 % p- "

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung  
von o- und p-Nitroacetanilid;

von

Hartwig Franzen und Fritz Helwert.

(Eingegangen am 26. März 1921.)

Zur Trennung der bei der Nitrierung von aromatischen Aminen entstehenden isomeren Nitrokörper werden verschiedene Methoden benutzt. Es gelingt verhältnismäßig leicht, durch Krystallisation die schwer löslichen p-Nitrokörper in reinem Zustande zu erhalten, während zur Abtrennung der m-Nitrokörper vielfach ihre Eigenschaft, stärker basisch zu sein als die anderen, benutzt wird. (Die o-Nitroaniline der Benzolreihe sind meistens mit Wasserdämpfen flüchtig und lassen sich daher mit Hilfe dieser Eigenschaft rein gewinnen. Die erwähnten Trennungsmethoden sind jedoch mit recht erheblichen Verlusten verknüpft; namentlich die so vielfach angewandte Wasserdampfdestillation zur Gewinnung der o-Nitroaniline ist ein Verfahren, welches sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und die Bewältigung großer Flüssigkeitsmengen erfordert, da die Flüchtigkeit der o-Nitroaniline nicht besonders groß ist. Nun ist von Otto N. Witt und Alfred Utermann<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid angegeben worden, welches darauf beruht, daß der erste Körper in einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. 50prozent. Kalilauge, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol löslich ist, der zweite nicht. Durch Filtration läßt sich das p-Nitroacetanilid

<sup>1)</sup> Ber. 39, 8903 (1906).

188 Franzen u. Helwert: Witt-Utermannsche Methode.

gewinnen, und aus dem Filtrat krystallisiert nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur reines o-Nitroanilin aus. Von erheblicher präparativer Bedeutung wäre es, wenn sich diese Methode allgemein zur Abtrennung der o-Nitroacetanilide von den m- und p-Verbindungen benutzen ließe.

Wie sich aus der vorhergehenden Abhandlung ergibt, lassen sich eine ganze Reihe von o- und p-nitrierten Acetaniliden auf diesem Wege voneinander trennen. Um uns weiter über die Anwendbarkeit der Methode zu unterrichten, haben wir eine Reihe von nitrierten Acetaniliden und Acetnaphtaliden auf ihr Verhalten gegen Witt-Utermannsche Lauge geprüft.

Wie die Versuche und auch die der vorhergehenden Abhandlung zeigen, lösen sich alle untersuchten o-Nitroacetanilide und auch die o-nitrierten Acetnaphtalide in der Witt-Utermannschen Lauge, aber mit recht verschiedener Leichtigkeit. Es löst sich 1,0 g

1-Acetylamino-2-nitrobenzol . . . .	in 20 ccm Lauge	
„ -2-methyl-6-nitrobenzol . . . .	40 „ „	
„ -4-methyl-2- „ . . . .	83 „ „	
„ -2-chlor-6- „ . . . .	6 „ „	
„ -2-brom-6- „ . . . .	8 „ „	
„ -2-nitronaphtalin . . . .	150 „ „	
2- „ -1- „ . . . .	52 „ „	

Aus den rotbraunen Lösungen lassen sich die Acetylverbindungen durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in guter Ausbeute wiedergewinnen. Bei den Zahlen fällt auf, daß die beiden Halogennitroacetanilide sich viel leichter als die anderen in der Lauge lösen; es hat also den Anschein, als ob die saure Natur der Acetylamino-o-nitrokörper durch Chlor und Brom verstärkt wird.

In zwei Fällen wurde auch noch untersucht, ob in der Witt-Utermannschen Lauge ein Ersatz der Kalilauge durch Natronlauge möglich ist; das ist in der Tat der Fall. Durch Ammoniak läßt sich die Kalilauge jedoch nicht ersetzen.

Die untersuchten m-Nitroacetanilide, 1-Acetylamino-3-nitrobenzol, 1-Acetylamino-2-methyl-5-nitrobenzol, 1-Acetylamino-4-methyl-3-nitrobenzol sind in der gleichen Menge Lauge, in welcher sich die entsprechenden o-Körper lösen, praktisch

unlöslich. Dasselbe gilt auch, wie aus der vorhergehenden Mitteilung folgt, für das 1-Acetylamino-2-äthoxy-5-nitrobenzol.

Das gleiche gilt nicht immer von den p-Nitroacetaniliden. Praktisch unlöslich sind 1-Acetylamino-4-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-methyl-4-nitrobenzol und ferner, wie aus der vorhergehenden Abhandlung folgt, auch 1-Acetylamino-2-brom-4-nitrobenzol und 1-Acetylamino-2-äthoxy-4-nitrobenzol. Dagegen ist 1-Acetylamino-2-chlor-4-nitrobenzol, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, recht beträchtlich in der Lauge löslich; 1,0 g löst sich in 15 ccm Lauge und fällt beim Ansäuern annähernd quantitativ wieder aus. Jedoch stört dieses Verhalten bei der präparativen Darstellung der o-Verbindung wenig, da sie durch einmaliges Umkrystallisieren des aus der Lauge ausfallenden Gemisches dennoch rein erhalten werden kann. Auch 1-Acetylamino-4-nitronaphtalin ist in der Lauge recht beträchtlich löslich; 1,0 g löst sich in 812 ccm Lauge und fällt beim Ansäuern quantitativ aus. Versucht man, ein Gemisch von 1-Acetylamino-2-nitronaphtalin und des eben erwähnten Körpers, wie es bei der Nitrierung von 1-Acetylamino-naphtalin erhalten wird, mit der Witt-Utermannschen Lauge zu trennen, so fällt beim Ansäuern des Filtrats ein Gemisch beider aus, welches sich aber in diesem Falle durch Umkrystallisieren nicht reinigen läßt. Auch ist hier die Löslichkeit der beiden Nitroacetnaphtalide schon etwas zu gering, um für präparative Zwecke ausgenutzt werden zu können.

Stehen die Nitrogruppen in den Acetnaphtaliden in anderer als in o- oder p-Stellung zum Acetylamino, so sind die Nitroacetnaphtalide praktisch unlöslich in der Lauge, wenigstens trifft das für die bei der Nitrierung des 2-Acetnaphtalids neben dem 1-Nitro-2-acetylamino-naphtalin entstehenden Körper, im wesentlichen 2-Acetylamino-8-nitronaphtalin, zu, so daß sich in diesem Falle eine bequeme Trennung des o-Nitrokörpers von den anderen durchführen läßt.

Aus den Versuchen läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit das Folgende über die Anwendungsmöglichkeit der Witt-Utermannschen Trennungsmethode entnehmen:

Allgemein werden sich m-Nitroacetanilide von o-Nitroacetaniliden trennen lassen, ein Fall, der aber praktisch seltener in Betracht kommt. In den meisten

## 190 Franzen u. Helwert: Witt-Utermannsche Methode.

Fällen werden sich auch p-Nitroacetanilide von den o-Körpern trennen lassen, jedoch sind Ausnahmen bei den halogenierten o-Nitroacetaniliden zu erwarten. In der Naphtalinreihe werden sich 2- und 4-Nitroacetnaphtalide kaum trennen lassen, jedoch 2-Acetylamino-1-nitronaphtaline von den anderen 2-Acetylamino-1-nitronaphtalinen. Möglich ist, daß auch noch dadurch eine Beschränkung der Brauchbarkeit der Methode eintreten wird, daß einige o-Nitroacetylaminoverbindungen in der Lauge zu schwer löslich sind.

Wenn die Methode auch nicht ganz allgemein anwendbar ist, so läßt sie sich doch sicher in sehr vielen Fällen mit Vorteil benutzen, da sie viel rascher zum Ziele führt als die bisher üblichen und bessere Ausbeuten liefert. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sie sich, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, auch zur quantitativen Bestimmung der Isomeren in einem Gemisch verwenden.

### o-Nitroacetanilid.

5,0 g fein gepulvertes und gesiebtes o-Nitroacetanilid wurden in einer in Eis gebetteten Reibschale unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill langsam so lange mit der auf 0° abgekühlten Witt-Utermannschen Lauge versetzt, bis eben vollständige Lösung eingetreten war; hierzu waren 100 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 20 ccm Lauge.

### m-Nitroacetanilid.

5,0 g m-Nitroacetanilid wurden in gleicher Weise wie vorher mit der gleichen Menge Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,85 g, entsprechend 97 %.

### p-Nitroacetanilid.

5,0 g p-Nitroacetanilid wurden in gleicher Weise wie die m-Verbindung behandelt. Ausbeute 4,7 g = 94 %. Das Filtrat war gelb gefärbt; auf Zusatz von verdünnter Essigsäure entstand kein Niederschlag.

**1-Acetylamino-2-methyl-6-nitrobenzol.**

2,0 g wurden wie weiter oben mit der Lauge behandelt; zur völligen Lösung waren 80 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 40 ccm Lauge.

**1-Acetylamino-5-nitro-2-methylbenzol.**

2,0 g wurden wie vorher mit 80 ccm der Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,75 g = 87,5 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern einen ganz geringfügigen Niederschlag.

**1-Acetylamino-4-nitro-2-methylbenzol.**

2,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt. Ausbeute 1,85 g = 92,5 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern einen ganz geringfügigen Niederschlag.

**1-Acetylamino-4-methyl-2-nitrobenzol.**

2,0 g wurden wie vorher auch mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 165 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 88 ccm Lauge.

**1-Acetylamino-4-methyl-3-nitrobenzol.**

1,0 g wurde wie vorher auch mit 165 ccm der Lauge behandelt, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,9 g = 95 %. Das gelbe Filtrat gab beim Ansäuern keinen Niederschlag.

**2-Acetylamino-1-nitronaphtalin.**

5,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 260 ccm Lauge erforderlich.

1,0 g löst sich in 52 ccm Lauge.

**1-Acetylamino-2-nitronaphtalin.**

2,0 g wurden wie vorher mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 300 ccm Lauge erforderlich.

1,0 g löst sich in 150 ccm Lauge.

1-Acetylamino-4-nitronaphtalin.

2,0 g wurden mit 300 ccm der Lauge angerieben, dann auf einer Kühlnutsche abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das gelbe Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert, wobei ein recht beträchtlicher Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wurde.

Ungelöst blieben . . . . . 1,2 g, Schmp. 190°

Aus dem Filtrat wiedergewonnen . 0,8 g, „ 190°

1,0 g löst sich in 312 ccm Lauge.

An zwei Beispielen wurde auch noch untersucht, ob sich in der Witt-Utermannschen Lauge die Kalilauge durch Natronlauge ersetzen läßt.

o-Nitroacetanilid.

2,0 g wurden wie früher auch mit Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 40 ccm erforderlich.

1,0 g löst sich in 20 ccm Lauge.

1-Acetylamino-2-methyl-6-nitrobenzol.

2,0 g wurden wie früher auch mit der Lauge behandelt; zur vollständigen Lösung waren 160 ccm erforderlich.

1,0 g lösen sich in 80 ccm Lauge.

Weiter wurde versucht, ob sich die Alkalien durch Ammoniak ersetzen lassen.

o-Nitroacetanilid.

2,0 g wurden in der gleichen Weise wie früher auch mit 150 ccm Witt-Utermannscher Lauge, in welcher das Kali durch Ammoniak ersetzt war, behandelt, ohne daß Lösung eintrat.

2-Acetylamino-1-nitronaphtalin.

90 g fein gepulvertes 2-Acetylamino-1-nitronaphtalin werden in 120 ccm Eisessig aufgeschlämmt und unter Köhlen mit Eis und Rühren so rasch 70 g Salpetersäure (D. 1,4) hinzuffießen gelassen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Die braungelbe Lösung erstarrt bald zu einem dicken Krystallbrei,

Franzen u. Helwert: Witt-Utermannsche Methode. 193

der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit 50 Prozent Essigsäure nachgewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 100 g Nitrokörper entsprechend 89 % der berechneten.

150 g des fein gepulverten und gesiebten Gemisches der Nitrokörper werden mit 6 Liter auf 0° abgekühlter Witt-Utermannscher Lauge übergossen,  $\frac{1}{4}$  Stunde unter Köhlen mit Eiswasser geschüttelt, das Ungelöste abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das rotbraune Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 66 g entsprechend 44 %. Schmp. 119–120°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 123,5° steigt.



Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoff-  
peroxyd auf Silberlösung und das Verhalten von  
Silber zu verdünnter Schwefelsäure;

von

E. Salkowski.

[Aus der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der  
Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1921.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche, die der Mitteilung:  
„Über das Verhalten einiger Metalle zu wasserstoffsperoxyd-  
haltigen Säuren“<sup>1)</sup> zugrunde liegen, erschien es mir wünschens-  
wert, das zur Entfernung des überschüssigen  $H_2O_2$  zunächst  
gebrauchte Platinschwarz durch einen billigeren katalytisch  
wirkenden Körper zu ersetzen, da beim Sammeln des ge-  
brauchten Platins zwecks erneuter Benutzung, Auswaschen usw.  
unvermeidlich erhebliche Verluste entstehen. Es kam hier in  
erster Linie Silber in feiner Verteilung in Betracht. Zur Dar-  
stellung desselben aus Silbernitrat schien mir die Anwendung  
von alkalisiertem  $H_2O_2$  am besten geeignet, um so mehr, als  
Vanino und Seemann<sup>2)</sup> vor längerer Zeit diese Reaktion zur  
quantitativen Bestimmung des Silbers empfohlen haben. Die  
genannten Autoren sagen zwar nicht direkt, daß sich bei dieser  
Reaktion metallisches bzw. elementares Silber ausscheidet, aus  
dem Zusammenhang geht aber wohl unzweifelhaft hervor, daß  
sie dieser Ansicht sind, außerdem wird ja allgemein ange-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1916, Nr. 4.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 1971 (1899). Die Angaben der genannten Autoren  
haben wenig Beachtung gefunden; vielleicht, weil sie nur 4 Zeilen um-  
fassen und nur eine Kontrollanalyse angeführt ist. In dem viel be-  
nutzten Lehrbuch der analytischen Chemie von Treadwell sind sie,  
soviel ich sehen kann, weder im qualitativen Teil (12. Auflage), noch im  
quantitativen (5. Auflage) erwähnt.

nommen, daß Wasserstoffsperoxyd Silberoxyd in metallisches Silber überführt.<sup>1)</sup>

Es könnte befremdlich erscheinen, daß ich gerade in dieser Zeit über Silberverbindungen gearbeitet habe. Tatsächlich stammt aber die Arbeit im wesentlichen aus dem Jahre 1915, ich hatte bei derselben auch nicht allein das angegebene Ziel im Auge, sondern auch biologische Zwecke, in deren Interesse ich mich durch eigene Versuche mit den Eigenschaften des Silbers möglichst eingehend bekannt machen wollte. Es handelt sich um die damals wenig beachtete und noch nicht aufgeklärte sogenannte oligodynamische Wirkung des Silbers auf Bakterien, die inzwischen, namentlich durch die Arbeiten von Doerr<sup>2)</sup> volle Aufklärung gefunden hat und zwar durch Zurückführung dieser Wirkung auf Silberoxyd oder -suboxyd. Ich gedenke auf diesen Punkt noch einmal zurückzukommen.

Es zeigte sich nun bald, daß die Sachlage bezüglich der Darstellung des Silbers doch nicht so einfach ist, wie man wohl allgemein annimmt. Setzt man zu etwa 10 ccm Wasser nur einige Tropfen 3 prozent. Wasserstoffsperoxyd, etwas Kali- oder Natronlauge, alsdann Silbernitratlösung (ca. 3 prozent.), so entsteht ein schwarzer Niederschlag, nimmt man mehr  $H_2O_2$ , so erscheint der Niederschlag von mehr grauer Farbe und schließlich besteht er augenscheinlich aus elementarem Silber. Handelt es sich nun dabei um zufällige Farbenunterschiede oder haben die beiden Niederschläge eine verschiedene Zusammensetzung? — Zur Untersuchung dieser Frage wurde wiederholt folgendermaßen verfahren.

500 ccm Wasserstoffsperoxyd von 0,323—1,2% Gehalt wurde in einem geräumigen Gefäß mit 25 ccm 30 prozent. Natronlauge<sup>3)</sup> versetzt und in die durch Umschwenken in Bewegung gehaltene Flüssigkeit 125—150 ccm 3 prozent. Silber-

<sup>1)</sup> Diese Überführung ist übrigens, soviel ich davon gesehen habe, niemals vollständig.

<sup>2)</sup> R. Doerr, Zur Oligodynamie des Silbers. II. Biochem. Ztschr. 107, 207 (1920).

<sup>3)</sup> Jedesmal aus Natriumhydroxyd aus Natrium frisch dargestellt. Um die Beimischung von Natriumcarbonat zu vermeiden, wurden die zur Herstellung der Lauge verwendeten Stücke Natriumhydrat stets sorgfältig abgeschabt und nur solche Stücke verwendet, bei denen dies restlos tunlich erschien.

nitratlösung eingegossen. Unter starkem Aufschäumen entsteht ein im ersten Augenblick grau erscheinender, schnell schwarz werdender Niederschlag, der zum Absetzen bis zum nächsten Tage stehen gelassen, einigemal durch Dekantieren, dann auf gehärtetem Filter ausgewaschen wurde. Das Filtrat ist, entsprechend den Angaben von Vanino und Seemann, frei von Silber und auch frei von  $H_2O_2$ . Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis in dem Waschwasser mit Diphenylamin enthaltender Schwefelsäure auch nicht die geringste Spur von Nitrat mehr nachweisbar war. In einigen Fällen ist auch nur durch Dekantieren gewaschen, um jede etwa noch mögliche Beimischung von Papierfasern auszuschließen. Man kann das Trocknen des Niederschlags durch Anwendung von absolutem Alkohol und Äther beschleunigen.

Behandelt man nun den so dargestellten Niederschlag in feuchtem Zustand mit Ammoniak, so löst er sich zum Teil auf. Übergießt man ihn mit Salzsäure, so wandelt er sich in ein Gemisch von Chlorsilber und metallischem Silber um. Es schien danach wahrscheinlich, daß er aus einem Gemisch von Silber und Silberoxyd besteht, welches der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffsperoxyds entgangen war. Indessen sprach dagegen die Farbe des Niederschlags. Silberoxyd sieht bräunlich oder bräunlichgrau aus, mit einem Stich ins Rötliche, dagegen konnte die schwarze Farbe recht wohl von Silbersperoxyd herrühren. In dieser Richtung bewegten sich nun die weiteren Versuche. Wenn diese Annahme richtig war, so war zu erwarten, daß der schwarze Niederschlag beim Erhitzen Ozon abgeben werde. Das war in der Tat der Fall, wie sich beim Erhitzen von Proben des trocknen Niederschlags durch die intensive Bläuung von Jodkaliumkleisterpapier und Bräunung von Filtrierpapierstreifen zeigte, die mit einer alkalischen Lösung von m-Phenylendiamin getränkt waren. Zu meiner Überraschung verhält sich aber zur Kontrolle dargestelltes Silberoxyd beim Erhitzen ebenso. Am ehesten brauchbar zur Unterscheidung erschien mir das Verhalten zu Bleisulfid. Ein mehrfach zusammengefalteter Streifen Filtrierpapier wurde in eine Lösung von bas. Bleiacetat getaucht, dann nach leichtem Abdrücken über die Mündung einer Flasche mit Schwefelammonium gehalten. Das nunmehr braun-

schwarz gewordene Papier wurde in das die Silberverbindung enthaltende Reagensglas eingeführt, dieses mit einem Kork locker verschlossen und erhitzt. Das Papier entfärbte sich von unten her sukzessiv unter Oxydation des Bleisulfids zu Sulfat. Bei vielfachen Proben hatte ich den Eindruck, daß die Entfärbung beim Erhitzen des fraglichen Niederschlags schneller und ausgedehnter erfolgte, als beim Erhitzen einer gleichen Quantität Silberoxyd. Dabei kommt noch in Betracht, daß der fragliche Niederschlag eine mehr oder weniger große Quantität elementares Silber enthielt — wie sich später zeigte, bis zu 60 % — das für die Reaktion nicht in Betracht kommt. Volle Sicherheit ergab indessen diese Probe auch nicht.

Unter diesen Umständen konnte die Frage nur durch eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes entschieden werden. Dieser gleichzusetzen war der Gewichtsverlust beim Glühen unter der Voraussetzung, daß andere Ursachen eines Gewichtsverlustes, d. h. also Wasser und Kohlensäure auszuschließen waren. Bezüglich der Ausschließung der  $\text{CO}_2$  verweise ich auf das oben bei der Darstellung Gesagte. Besondere Sorgfalt erforderte die Entfernung des hygroskopischen Wassers, denn damit steht und fällt das Verfahren. Durch Liegenlassen im Exsiccator gelang dies nicht: stets bildete sich beim Erhitzen nicht zu kleiner Mengen in einem vorher erhitzten, dann erkalteten Reagensglas ein Hauch von Wasser oberhalb der Substanz. Es war also nötig, den Niederschlag bei erhöhter Temperatur zu trocknen und ihn dann zu glühen. Da erhob sich die Vorfrage, wie hoch und wie lange kann man Silbersperoxyd<sup>1)</sup> trocknen, ohne daß es Sauerstoff abgibt? — Die Versuche hierüber an 3 Proben ergaben folgendes: Das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  gab, wenn es vorher 4 Stunden bei  $107\text{--}110^\circ$  erhitzt war, den richtigen Gewichtsverlust, nämlich  $12,84\text{--}12,73\text{--}13,02\%$  (berechnet  $12,90\%$ ), dagegen zu wenig, nämlich  $10,12\%$ , wenn es vorher 2 Stunden auf  $130^\circ$  erhitzt war, diese Temperatur ist also zu vermeiden, weil bei derselben  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  schon Sauerstoff abgibt.

<sup>1)</sup> Käufliches, da mir keine Einrichtungen zur Selbstdarstellung zur Verfügung standen. Es war auffallenderweise mit Silbersulfat verunreinigt, von dem es durch eingehende Behandlung mit heißem Wasser befreit wurde.

Es handelte sich nun zunächst um Ermittlung des Gehaltes der einzelnen Präparate an elementarem Silber, da nur, wenn dieser bekannt war, irgendwelche Schlüsse aus dem Gewichtsverlust gemacht werden konnten. Die Feststellung des Silbergehaltes erschien mir am einfachsten durch Ammoniak erreichbar, es zeigte sich aber bald, daß sich trockenes Silberoxyd, im Gegensatz zu frisch gefälltem, auch beim Erhitzen nur unvollständig löst; es bildeten sich außerdem auf der Oberfläche der siedenden Lösung Ausscheidungen, die nicht wieder in Lösung zu bringen sind, diese lassen sich allerdings dadurch vermeiden, daß man die Erhitzung in einem sehr langen und entsprechend weiten Reagensglas vornimmt, es ist aber nicht möglich, das Ungelöste aus diesem ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Außerdem ist das Verfahren nicht unbedenklich wegen der Bildung von Bertholletschem Knallsilber, von dem ich früher einmal<sup>1)</sup>, während es sich noch in der Reaktionsflüssigkeit befand und ruhig dastand, 2 Explosionen erlebt habe, die zur Zertrümmerung der betreffenden Gläser führten.

Befriedigende Resultate wurden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (100 g aufgefüllt zu 1 Liter) im Becherglas auf dem Drahtnetz erhalten, wenn man ab und zu schüttelte, um eine möglichst innige Berührung mit der Schwefelsäure herbeizuführen. An die Anwendung der Schwefelsäure hatte ich bei der geringen Löslichkeit des Silbersulfats zunächst nicht gedacht. In der Tat muß man sie in Betracht ziehen. Um in dieser Beziehung sicher zu sein, wurde, sobald die Einwirkung vollendet schien, 80 ccm heißes Wasser hinzugesetzt und wieder erhitzt. Man darf auch die Lösung nicht zu weit einkochen, da sich sonst Silbersulfat ausscheidet, das, einmal ausgeschieden, sehr schwer oder überhaupt nicht mehr wieder vollständig in Lösung geht. Es kamen jedesmal 50 ccm der verdünnten Schwefelsäure in Anwendung, die Erhitzung dauerte 10—12 Minuten von beginnendem Sieden mit kleiner Flamme an gerechnet.

Was nun die Löslichkeit des Silberoxyds in der verdünnten Schwefelsäure betrifft, so blieb beim Erhitzen von bei

<sup>1)</sup> Ber. 15, 1739 (1882).

etwa 110° getrocknetem Silberoxyd damit stets ein geringer Rückstand, der nach einigen hierüber angestellten Versuchen geglüht, etwa 1% der angewendeten Quantität und darunter betrug. Es sind augenscheinlich besondere, hier nicht eingehaltene Kautelen erforderlich, um diese Reduktion durch Lichteinfluß ganz zu verhindern.<sup>1)</sup>

Die zweite Grundlage des Verfahrens ist natürlich die Unlöslichkeit von Silber in der verdünnten Schwefelsäure. Zu den Versuchen hierüber dienten naturgemäß zunächst Präparate, die durch Wasserstoffsperoxyd nachweislich oxydfrei erhalten waren.<sup>2)</sup> Das bei 120—130° getrocknete Silber wurde in einem Porzellantiegel von bekanntem Gewicht eingewogen, aus diesem in ein Becherglas geschüttet und in der angegebenen Weise mit der verdünnten Schwefelsäure erhitzt, dann auf einem aschefreien Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und in demselben Tiegel verbrannt. Beim Einschütten in das Becherglas können einige Stäubchen im Tiegel hängen bleiben, die der Einwirkung der Schwefelsäure entgehen, dieser Umstand kann aber als bedeutungslos angesehen werden, da es sich um kaum wägbare Mengen handelt.

0,3648 g verloren 0,0015 g = 0,41 %  
 0,504 g „ 0,0025 g = 0,62 „ .

Die Beweiskraft dieser Versuche hängt natürlich davon ab, daß es möglich ist, alles ungelöste Silber ohne Verlust auf das Filter zu bringen. Das ist allerdings nicht ganz leicht, gelingt aber doch, wenn auch nicht ausnahmslos (sogar ohne Anwendung des Gummischwamms, die im Gegenteil zu Verlusten führen kann), wenn man ein möglichst intaktes, am besten noch nicht gebrauchtes Bechergläschen verwendet. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Becherglas stets mit einer starken Lupe auf etwa hängengebliebenes Silber untersucht.

<sup>1)</sup> Im Laufe der Zeit kann diese Reduktion eine erhebliche Höhe erreichen. So hinterließen 0,641 g eines Präparates von Silberoxyd, das schätzungsweise etwa 10—15 Jahre in einem Schrank in einem gewöhnlichen Präparatengläse, also ohne besondere Kautelen aufbewahrt worden war, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure 0,0956 = 14,91% elementares Silber. Außerdem hatte es beträchtlich Kohlensäure angezogen, z. T. mag diese auch von vornherein darin enthalten gewesen sein.

<sup>2)</sup> Siehe hierüber weiter unten.

Das kam ein oder das andere Mal vor, der Versuch mußte dann gestrichen werden.

Stets wurde das Filtrat + erstem Waschwasser auf Ag-Gehalt untersucht: bei Zusatz eines Tröpfchens Salzsäure zu einer Probe des Filtrats entstand eine Trübung, die bei weiterem Zusatz verschwand. Beim Einleiten von  $H_2S$  färbte sich das Filtrat erst gelb, dann bräunlich und setzte bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad schwärzliche Flöckchen von Schwefelsilber ab. Danach gleichen sich die durch die nicht völlige Löslichkeit des  $Ag_2O$  in der verdünnten Schwefelsäure und die nicht völlige Unlöslichkeit des Silbers in Schwefelsäure von derselben Konzentration verursachten Fehler ziemlich aus.

Dieser Befund gilt natürlich nur für die spezielle Form des Silbers und darf nicht verallgemeinert werden, indessen verhielt sich aus Chlorsilber und  $K_2CO_3$  (und etwas  $KNO_3$  zur Zerstörung organischer Substanz) erhaltenes Silber, das ein etwas gröberes Pulver darstellt, ganz ebenso:

0,5723 g verloren	0,0081 g	= 0,54 ‰
0,5285 g	„ 0,0021 g	= 0,40 „
0,3668 g	„ 0,0015 g	= 0,41 „

Etwas anders sind aber die Verluste bei Anwendung von solchem Silber, das vorher schon einmal mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, dann ausgewaschen und bei  $130^\circ$  getrocknet war. Bei solchem Silber ergab sich:

0,528 g verloren	0,0011 g	= 0,21 ‰ <sup>1)</sup>
0,5782 g	„ 0,001 g	= 0,17 „
0,5054 g	„ 0,0004 g	= 0,08 „

Praktisch kommt demnach die Löslichkeit des Silbers jedenfalls nicht in Betracht und man könnte wohl geneigt sein, die Löslichkeit des nicht vorher durch Säure gereinigten Silbers einer oberflächlichen Schicht von Silberoxyd oder -suboxyd zuzuschreiben; indessen ist dagegen folgender Versuch geltend zu machen. Als eine größere Quantität — ca. 8 g — Silber (aus Chlorsilber, Spuren davon einschließend) wiederholt

<sup>1)</sup> Die beiden ersten Präparate sind aus Chlorsilber dargestellt, das dritte war ein käufliches (Kahlbaum). Die erste Schwefelsäurebehandlung ergab bei diesem einen Verlust von 0,98 ‰; (0,5106 g verloren 0,0045 g) die Lösung enthielt Kupfer.

je 2 Stunden am Rückflußkühler mit der verdünnten Schwefelsäure gekocht wurden, enthielten die Filtrate immer wieder Silber.

Dies zeigte auch ein weiterer Versuch mit Silber in Pulverform von Kahlbaum.

5 g dasselben wurden 2 Stunden am Rückflußkühler mit 200 ccm 10 Prozent. Schwefelsäure gekocht. Die abgegossene und filtrierte Lösung enthielt etwas Kupfer und Spuren von Silber. Das im Kolben zurückgebliebene Silber wurde gut abgospült und aufs neue mit der verdünnten Schwefelsäure erhitzt. So wurde auch in den folgenden Versuchen verfahren, das Filtrat aus der zweiten Kochung gab mit Salzsäure bei vorsichtigem Zusatz eine Trübung, die bei Mehrzusatz sich wieder aufhellte. In den nun folgenden Versuchen wurden die Filtrate auf ein Vol. von etwa 70 ccm eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, am nächsten Tage filtriert. Es wurde in drei Versuchen Chlorsilber erhalten: 0,0038—0,0045—0,0045 g.<sup>1)</sup>

In den zuletzt angeführten Versuchen suchte ich zu ermitteln, wo der zur Lösung des Silbers notwendige Sauerstoff herkäme. Es kam nur der Sauerstoffgehalt des destillierten Wassers in Betracht — er ist durch eine Lösung von Indigweiß wohl stets nachweisbar — oder die Reduktion der Schwefelsäure.

Die Versuchsanordnung zur Klärung der Frage war folgende. Das Silber wurde zuerst nach sorgfältigem Abspülen von dem vorhergehenden Versuch 2 Stunden am Rückflußkühler mit 189 ccm Wasser gekocht, gegen Ende des Erhitzens oder unmittelbar nach Löschen der Flamme, mit dem oberen Ende des Kühlers ein Will-Varrentrappschen Absorptionsapparat luftdicht verbunden, der mit Indigweißlösung teilweise gefüllt war, so daß die Luft beim Erkalten diese Lösung passieren mußte. Am nächsten Tage wurde der Apparat, dessen Inhalt nur eine geringe Bläuung zeigte, abgenommen und ohne Verzögerung in den Kühler 11 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, nunmehr ein Absorptionsapparat vorgelegt, der ein wenig Wasser enthielt, aufs neue

<sup>1)</sup> Bei der Geringfügigkeit der Quantität des Chlorsilbers war es nicht möglich, es vom Filter zu trennen. Das Filter mußte direkt verascht werden, die Zahlen sind daher wohl etwas zu niedrig.



2—2½ Stunden gekocht: etwa gebildete schweflige Säure mußte sich nun in dem Absorptionsapparat vorfinden.

Der Erfolg war ein negativer: die Auflösung des Silbers erfolgte, wie die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, auch in dem sauerstofffreien bzw. minimal sauerstoffhaltigen Medium und in dem Wasser des Absorptionsapparat ließ sich keine schweflige Säure nachweisen, wenigstens nicht sicher: die Quantität derselben lag also wohl noch unter den Grenzen der Nachweisbarkeit. Eine Beteiligung des Sauerstoffs der Luft erscheint wohl ausgeschlossen.

Das Vorgehen bei der Untersuchung des in Rede stehenden Niederschlages war nun folgendes. Zur Bestimmung des elementaren Silbers wurden nicht bei 110° getrocknete, sondern lufttrockene bzw. exsiccator-trockene Präparate verwendet, um die Bedingungen für die Lösung der Oxydationsstufen des Silbers in der verdünnten Schwefelsäure möglichst günstig zu gestalten. In einem anderen Anteil desselben möglichst kurze Zeit in gelben, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrten Präparates wurde der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz und der Glühverlust bestimmt. So ergaben sich alle zur Berechnung des Gehaltes an Trockensubstanz, an elementarem Silber und an Sauerstoff erforderlichen Daten. Es wurden so 6 Versuche durchgeführt, in zwei Fällen mit Doppelbestimmungen, die sehr nahe aneinanderliegende Werte gaben. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Präparat 1 (Gehalt an  $H_2O_2 = 0,77\%$ ).

a) 0,5048 g gaben 0,122 g Ag = 22,7%. — b) 0,7612 g gaben 0,1710 g = 22,46%. a + b = 1,266 g = 1,239 g trocken<sup>1)</sup> gaben 0,2932 g Ag = 23,66% der Trockensubstanz.

Präparat 2 (Gehalt an  $H_2O_2 = 1,0\%$ ).

0,627 g = 0,6208 g trocken gaben 0,3540 g Ag = 57,02% der Trockensubstanz.

Präparat 3 (1,2%  $H_2O_2$ ).

0,7217 g = 0,7109 g trocken gaben 0,2425 g Ag = 34,11% der Trockensubstanz.

Präparat 4 (0,323%  $H_2O_2$ ).

0,7406 g = 0,7367 g trocken gaben 0,095 g Ag = 12,89%.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Originalzahlen für den Wassergehalt sind mir leider im Laufe der Jahre abhanden gekommen.

<sup>2)</sup> Stets der Trockensubstanz.

Präparat 5 (0,9%  $H_2O_2$ ).

a) 0,6911 g gaben 0,417 g Ag = 60,34%. — b) 0,735 g gaben 0,4463 g = 60,65%. a + b = 1,4270 g = 1,412 g trocken gaben 0,8633 g Ag = 60,16%.

Präparat 6 (0,9%  $H_2O_2$ ).

0,6117 g = 0,5854 g gaben 0,3532 g Ag = 60,34%.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich folgende Tabelle über den Prozentgehalt der einzelnen Präparate an elementarem Silber; sie ist nach dem aufsteigenden Gehalt an Wasserstoffsperoxyd geordnet. Die Lösung war in allen Fällen, mit Ausnahme der in Nr. 1 angewendeten, durch Verdünnen von Merckschem Perhydrol hergestellt.

Versuchsnummer	Gehalt der Lösung an $H_2O_2$ in %	Gehalt des trockenen Niederschlages an elementarem Silber in %
4	0,323	12,89
1	0,77	23,66
5	0,9	61,14
6	0,9	60,16
2	1,0	57,02
3	1,2	34,11

Eine gewisser Zusammenhang zwischen der Konzentration des  $H_2O_2$  und dem Gehalt des Niederschlages an elementarem Silber ist unverkennbar, und zwar in dem Sinne, daß der Gehalt an elementarem Silber um so größer ist, je höher der Gehalt an  $H_2O_2$ , Nr. 3 macht indessen eine Ausnahme.

Die folgende Tabelle ergibt nun den Glühverlust = Sauerstoffgehalt des Niederschlages minus elementarem Silber. Nr. 5 mußte fortfallen, weil die Bestimmung des Glühverlustes verunglückte.

Nummer des Präparats	Gehalt des Wasserstoff-speroxyds an $H_2O_2$ in %	Angewendete Substanz	Trockensubstanz	Trockensubstanz minus elementarem Silber	Glühverlust derselben = $O_2$ -Gehalt	
					in g	in %
4	0,323	0,6276	0,6243	0,5392	0,0367	6,81
1	0,77	0,9094	0,8900	0,6820	0,0522	7,63
6	0,90	0,6808	0,6515	0,2598	0,0171	6,58
2	1,0	0,7123	0,7052	0,3030	0,0242	7,99
3	1,2	0,7217	0,7109	0,4684	0,0344	7,34

204 Salkowski: Einw. v. Wasserstoffsperoxyd usw.

Der Gehalt des  $\text{Ag}_2\text{O}$  an O beträgt 6,87%, der des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  12,90%. In den Präparaten 4 und 6 stimmt somit der Gehalt an O mit dem des  $\text{Ag}_2\text{O}$  überein, in den anderen Präparaten liegt er ein wenig höher. Man wird daraus nicht mehr schließen können, als daß diese Präparate möglicherweise neben dem  $\text{Ag}_2\text{O}$  auch etwas  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  enthalten haben können. Immerhin kommt bei diesem Schluß in Betracht, daß er die Genauigkeit aller Analysenzahlen und das Freisein von kohlen-saurem Silber voraussetzt, da die Kohlensäure ja auch unter den „Glühverlust“ fällt. Und nicht nur das, es kann gegen den Schluß noch ein Einwand erhoben werden, der das Ver-fahren selbst trifft. Es ist denkbar, daß die verdünnte Schwefel-säure aus einem Gemisch von  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mehr Silber aufnimmt, als von Silber allein. Dies mußte geprüft werden. Die Versuchsanordnung war folgende. In das betreffende Bechergläschen, in welchem die Erhitzung vorgenommen werden sollte, wurden abgewogene Mengen von Silber und Silbersuper-oxyd aus je einem Wägeröhrchen eingeschüttet, die beiden Substanzen durch Umschütteln möglichst gemischt<sup>1)</sup>, dann 10—12 Minuten mit der 10 prozent. Schwefelsäure erhitzt. Das Silbersperoxyd löste sich sehr leicht, das ungelöste Silber wurde auf einem aschefreien Filter gesammelt usw. Es ergab sich folgendes:

	Silber + Silber- speroxyd	Wieder- erhaltenes Silber	Verlust =	
			g	%
1.	0,4746 + 0,5708 . . . . .	0,4564	0,0182	3,83
2.	0,4926 + 0,5660 . . . . .	0,4696	0,0230	4,67
3.	0,5712 + 0,5866 . . . . .	0,5336	0,0376	6,58
4.	0,6166 + 0,4950 . . . . .	0,5918	0,0248	4,02

In der Tat löst sich also das metallische Silber bei Gegen-wart von Superoxyd erheblich mehr, als ohne dieses, wobei der Verlust nur etwa 0,5% beträgt. Die Konsequenz davon ist, daß etwas zuviel Silber in Abzug gebracht ist, dieser Fehler wirkt, wie leicht ersichtlich, in der Richtung, daß der Gehalt des von elementarem Silber freien Rückstandes an Sauerstoff zu hoch erscheint.

<sup>1)</sup> Die Mischung gelang nur unvollständig.

Gegen das ganze Verfahren bleibt, abgesehen von der verwickelten Berechnung, immer noch der Einwand möglich, daß die Präparate als schwer zu vermeidende Verunreinigung kohlen-saures Silber enthalten können. Es ist nun allerdings eine Versuchsanordnung denkbar, welche diese Unsicherheit ausschließt. Man könnte nach Art einer Elementaranalyse verfahren, die lufttrockene Silberverbindung im Schiffchen erhitzen und dadurch den Gesamtglühverlust ermitteln, während das vorgelegte Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat darüber Aufschluß geben würden, wieviel von dem Glühverlust auf Wasser, wieviel eventuell auf Kohlensäure zu beziehen, wieviel auf den Sauerstoffverlust. Der Gehalt an elementarem Silber müßte natürlich auch bei dieser Versuchsanordnung für jedes angewendete Präparat ermittelt werden. Bei den jetzigen, namentlich in Beziehung auf das Arbeiten mit Silberverbindungen schwierigen Verhältnissen schien es mir nicht angebracht, den Gegenstand nach dieser Richtung hin weiter zu verfolgen.

Nach den vorstehenden Ausführungen halte ich es für erwiesen, daß die schwarze Farbe des in Rede stehenden Niederschlages nicht von Silbersperoxyd herrührt, das sich ja durch die quantitative Analyse nicht nachweisen ließ<sup>1)</sup>, sondern von elementarem Silber. In sehr haltbarer Form erhält man schwarzes Silber, wenn man 20 ccm einer 10 prozent. Traubenzuckerlösung mit 5 ccm Natronlauge von 1,16 D. und alsdann mit 10 ccm einer 3 prozent. Silbernitratlösung (auf einmal zugesetzt) versetzt. Es entsteht sofort eine tiefschwarze Flüssigkeit, aus der sich allmählich ein schwarzer Niederschlag absetzt. Der durch Dekantieren und Waschen auf gehärtetem Filter erhaltene Niederschlag zersetzt in feuchtem Zustande Wasserstoffsperoxyd stürmisch und macht die betreffende Lösung  $H_2O_2$ -frei. Das schwarze Silber enthält kein Oxyd, es ist sehr haltbar, nur beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure wird es grau, schneller beim Erhitzen damit. Auch eine sehr schwache Formaldehydlösung (0,01 % und darunter) gibt unter Umständen schwarzes Silber, die Dar-

<sup>1)</sup> Natürlich ist dadurch auch ein etwaiges Silberperhydroxyd ausgeschlossen, das es schwerlich geben dürfte.

stellung mit Hilfe von Traubenzucker ist jedoch vorzuziehen. Die Einwirkung von Säuren auf dieses Silber erklärt die Erscheinung, daß der durch  $H_2O_2$  erhaltene schwarze Niederschlag beim Übergießen mit Salzsäure unter Entfärbung in ein Gemisch von Silberchlorid und elementarem Silber übergeht. Wie ich nachträglich gesehen habe, ist schwarzes Silber, als „durch Einwirkung von Metallen“ (gemeint ist wohl hauptsächlich Zink) entstehend, schon bekannt, sogar bereits in der 6. Auflage von Gmelin-Kraut: Anorganische Chemie<sup>1)</sup> erwähnt, jedoch von demselben gesagt, daß es freiwillig schnell grau wird, während das in der beschriebenen Weise dargestellte Silber seine Farbe unverändert behält. Nach dem Trocknen erscheint es allerdings nicht mehr rein schwarz, sondern schwarz mit einem Stich ins Graurötliche.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen habe ich nun noch zwei Beobachtungen gemacht, die unter Umständen zur Erkennung von Silbersuperoxyd benutzt werden können.

1. Erhitzt man eine kleine Messerspitze Superoxyd mit einer wäßrigen Lösung einer Aminosäure der Fettreihe, am besten wegen ihrer größeren Löslichkeit Glykokoll oder Alanin, die in nicht zu kleiner Menge vorhanden sein müssen, zum Sieden, erhält einige Zeit darin und läßt einige Augenblicke stehen, so erhält man einen sehr schönen Silberspiegel. Offenbar kommt dabei die Löslichkeit des Silberoxyds und Superoxyds in der Aminosäure in Betracht. Es fragte sich, ob der Silberspiegel auch aus Mischungen von Silberoxyd und -superoxyd zu erhalten ist. Die Versuche ergaben, daß kleine Spatelspitzen von Mischungen bis zu einem Gehalt von 5% Superoxyd herunter mit Glykokollösung noch einen guten Silberspiegel geben, namentlich in den unteren Teilen des Reagensglases. Bei Anwendung von Silberoxyd ist nichts davon zu bemerken.

2. Übergießt man Silbersuperoxyd mit Salpetersäure von 1,2 D., so erhält man eine tiefbraune Lösung, die beim Erhitzen heller und schließlich farblos wird, beim Stehenlassen sich jedoch tagelang hält bzw. erst sehr allmählich abbläßt. Über die Ursache dieser eigentümlichen Farbenercheinung vermag ich nichts auszusagen. Die Empfindlichkeit dieser

<sup>1)</sup> Bd. III, S. 904 (1875).

Reaktion, wenn man sie so nennen will, scheint noch etwas weiter zu gehen, als die Bildung des Silberspiegels.

Ein daraufhin neu dargestelltes Präparat gab weder die eine, noch die andere Reaktion. Hätte ich sie vorher gekannt, so würde ich mir dadurch viel Arbeit gespart haben, jedenfalls wird auch dadurch der Schluß bestätigt, daß die schwarze Farbe des durch  $H_2O_2$  unter gewissen Verhältnissen erhaltenen Niederschlages auf dem Gehalt an elementarem Silber beruht.

Bei meinen Versuchen über die Löslichkeit des Silbers in verdünnter Schwefelsäure habe ich als metallisches Silber verschiedentlich das durch  $H_2O_2$  erhaltene benutzt. Da der Regel nach durch die Einwirkung von  $H_2O_2$  in alkalischer Lösung auf Silbernitratlösung ein Gemisch erhalten wird, bin ich eine Auskunft darüber schuldig, wie ich das elementare Silber dargestellt habe.

Zur Darstellung wurde eine ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (40 ccm 3 prozent.  $AgNO_3$ , 10 ccm Ammoniak [ca.  $12\frac{1}{2}\%$   $NH_3$ ], 10 ccm Natronlauge, ca. 15—16 prozentig) benutzt. Mischt man etwa gleiche Volumina dieser Lösung mit einer mit Ammoniak alkalisierten 3 prozent.  $H_2O_2$ -Lösung, so erhält man einen hellgrauen, etwas ins Gelbliche ziehenden Niederschlag von elementarem Silber. Wenn man ihn durch mehrmaliges Dekantieren auswäscht, am besten, nachdem man das Gemisch in ein anderes Glas übertragen hat, damit die Waschlösung nicht durch die am Glase hängenden Spritzer oxydant gemacht wird, so erweist es sich beim Erhitzen mit Glykokollösung völlig oxydfrei. Die Quantität der Silberlösung kann ohne Schaden auf die Hälfte, vielleicht noch weiter herabgesetzt werden. So sind die beiden ersten Silberpräparate in den Versuchen über die Löslichkeit des Silbers in 10 prozentiger Schwefelsäure dargestellt.

Das Verhalten des  $AgNO_3$  in ammoniakalischer Lösung (ohne Zusatz von  $NaOH$ ) ist äußerst wechselnd. Mitunter erhält man sofort einen im wesentlichen aus elementarem Silber bestehenden Niederschlag, wenn man ammoniakalische Silberlösung mit 3 prozent.  $H_2O_2$  mischt, doch ist dieses selten. Mit größerer Sicherheit ist es zu erwarten, wenn man die beiden Lösungen vor dem Zusammengießen gelind erwärmt oder nach-

208 Salkowski: Einw. v. Wasserstoffsperoxyd usw.

träglich noch etwas NaOH hinzusetzt, bestimmt darauf rechnen kann man aber nicht. In jedem Falle ist die Ausscheidung des Silbers unvollständig. Zu warnen ist vor dem Erhitzen der Mischung zum Sieden. Die Zersetzung des  $H_2O_2$  erfolgt dann leicht explosionsartig und der Inhalt des Gefäßes wird herausgeschleudert. Während das ausgeschiedene Silber im allgemeinen ein äußerst feines, graugelbliches Pulver darstellt, schied es sich mitunter in glänzenden Flittern oder Schüppchen aus; abfiltriert und gewaschen usw. wirkte es nur wenig auf  $H_2O_2$  ein. Es ist mir nicht gelungen, die Ursachen der Unterschiede in dem Ablauf der Reaktionen zu ergründen.

---

Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Piryliumverbindungen. II<sup>1)</sup>;

von

Walther Dilthey.

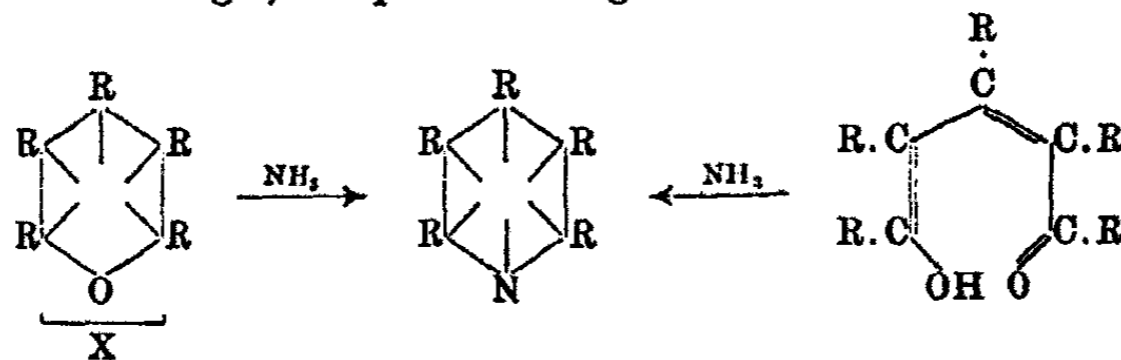
(Mitbearbeitet von G. Bauriedel, B. Burger, G. Geisselbrecht, F. von Ibach, F. Kiefer, A. Seeger, O. Simon, R. Taucher, J. Winkler.)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Die Darstellung arylierter Pyridine.

Während die aliphatischen Abkömmlinge des Pyridins in großer Mannigfaltigkeit bekannt und untersucht sind, ist dies bei den rein aromatischen Vertretern, insbesondere denjenigen, deren Phenylreste Substituenten tragen, nicht der Fall. Das hat seinen Grund darin, daß die Methoden, welche leicht zu aliphatischen Aminen führen, in der aromatischen Reihe entweder ganz versagen oder nur geringe Ausbeuten liefern. Als sich nun der von Baeyer und Piccard<sup>2)</sup> an aliphatischen Piryliumsalzen erprobte Erfahrungssatz, „daß alle Salze der Pyroxoniumderivate schon in der Kälte, in der Wärme augenblicklich die entsprechenden Pyridinverbindungen geben“, auch bei den rein aromatischen Piryliumsalzen und ihren Pseudobasen bestätigte, entsprechend folgenden Formeln:



<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: Ber. 53, 621 (1920).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 384, 218 (1911).



ergab sich die Möglichkeit, arylierte Pyridine in größerer Zahl darzustellen und ihre Eigenschaften zunächst hauptsächlich von chemischen Gesichtspunkten aus sowohl untereinander, als auch mit denen der Pyryliumverbindungen zu vergleichen, aus denen sie entstehen.

Die oben skizzierte Methode bietet keinerlei Schwierigkeit, wenn man die Ammoniakbehandlung der Pyryliumeisensalze in einem Lösungsmittel vornimmt, welches das entstehende Pyridin aufzunehmen imstande ist. Die Ausbeuten sind in allen Fällen quantitativ und daher lediglich abhängig von denen der Pyryliumsalzdarstellung, die durchschnittlich 30% beträgt.

#### Der Einfluß der Arylierung.

Es ist bekannt, daß mit dem Eintritt von Phenylresten in das Pyridin sich ähnliche Veränderungen abspielen, wie bei der Phenylierung des Ammoniaks. Die wesentlichsten derselben sind 1. die mit zunehmender Arylierung abnehmende Löslichkeit, besonders in Wasser, und 2. die Abnahme der Fähigkeit, mit Säuren Anlagerungssalze zu bilden, was so weit geht, daß Triphenylamin ebenso wie Tetra- und besonders Pentaphenylpyridin keine Salze mehr liefern; auch keine Pikrate, obwohl gerade Pikrinsäure so außerordentlich geeignet ist zur Feststellung schwacher Nebenvalenzen. Wir haben uns auch davon überzeugt, daß 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin weder zur Bildung eines Pikrats, noch eines Pikrolonats befähigt ist.<sup>1)</sup> Die abnehmende Fähigkeit des Pyridins zur Salzbildung durch die Phenylierung steht also fest. Ihre Beobachtung ist jedoch durch die oben erwähnte gleichzeitig auftretende Unlöslichkeit der Basen in Wasser erschwert, denn die Wasserunlöslichkeit der arylierten Pyridine bedingt zum Teil, daß ihre Salze, obwohl in trockenem Zustande gut haltbar und auch gegen erhöhte Temperatur ziemlich beständig, bei der Einwirkung von Wasser ihre lockeren Bindungsverhältnisse dadurch sichtbar machen, daß sie die Säure an das Wasser abgeben, ein Vorgang, der sich beim Pyridin selbst infolge seiner Wasserlöslichkeit der Beobachtung entziehen würde.

<sup>1)</sup> Neuerdings scheint es doch zu gelingen, ein Pikrat dieser Base zu erhalten. Anm. b. d. Korr.

Da diese Abgabe von Säure an Wasser auch bei Gegenwart von viel überschüssiger Säure erfolgen kann, ist es nicht verwunderlich, daß Zweifel an der Möglichkeit der Salzbildung bereits beim 2,4,6-Triphenylpyridin geäußert wurden, indem Wislicenus und Newman<sup>1)</sup> bemerken, daß sich dasselbe in heißer konzentrierter Salzsäure zwar auflöse, beim Erkalten jedoch unverändert wieder abscheide. Daß dies jedoch nichts gegen die Möglichkeit der Salzbildung überhaupt beweist, haben Reddelien<sup>2)</sup> sowohl wie Kiefer<sup>3)</sup> gezeigt. Die Salze des Triphenylpyridins sind leicht isolierbar, sofern man sie in einem die Base lösenden Mittel darstellt. Daß das von Pictet und Stehelin<sup>4)</sup> dargestellte, leicht sich bildende Pikrat übersehen wurde, ist allerdings auffällig.

Immerhin ist die Salzbildung auch in alkoholischer Lösung kein momentan verlaufender Prozeß, wie wir an dem Beispiel des 4-(p-Methoxyphenyl)-2,6-diphenylpyridins dadurch feststellten, daß es aus seiner alkoholischen Lösung nach dem Sättigen mit Bromwasserstoff und sofortigem Abkühlen in Eis teilweise noch unverändert auskristallisierte, während die Mutterlauge nach Tagen das Hydrobromid fallen ließ.

Da Methoxy- und Oxygruppen erfahrungsgemäß die Basizität steigern, haben wir sämtliche 2,4,6-Triarylpyridine, die solche Gruppen in p-Stellung enthalten, dargestellt. Wir sind in allen Fällen in der Lage gewesen, die gewünschten Salze auch mit Mineralsäuren zu erhalten oder zu beobachten, und glauben auch zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Salzbildungstendenz mit der Methoxylierung steigt. Da wir jedoch in keinem Falle zu wasserbeständigen Salzen gelangt sind, muß der Grad des Einflusses der Methoxygruppen auf die Basizität einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Noch schwieriger als Halogenwasserstoff addiert sich Methyljodid an die arylierten Pyridine, die Anlagerungstendenz desselben geht jedoch derjenigen der Säuren parallel — leichtere Aufnahme von HX hat leichtere Aufnahme von CH<sub>3</sub>J im Gefolge.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 302, 191 (1898).

<sup>2)</sup> Ber. 53, 334 (1920).

<sup>3)</sup> Ber. 53, 631 (1920).

<sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. 1916, II, 492.

Bei methoxylierten Pyridinen haben wir in einigen Fällen die Bildung von Jodmethylenen gut beobachten können, die Verbindungen sind jedoch so unbeständig, daß Lösungsmittel das Methyljodid leicht wieder beseitigen. Nur bei den p-Oxy-triphenylpyridinen — hier allerdings ausnahmslos — haben wir die Anlagerungsverbindungen fassen und durch Umsetzung in die N-Methylpyridiniumpikrate die Bildung quartärer Salze einwandfrei dartun können.

#### Die Zusammensetzung der Salze.

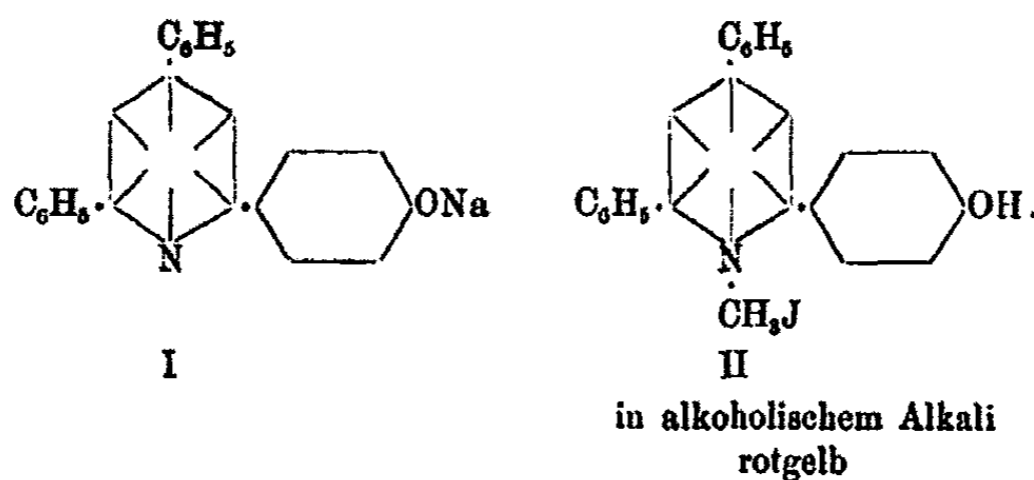
Alle analysierten Salze setzen sich aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Säure zusammen. Aus dem Umstande jedoch, daß die Salze durchweg in grünlichgelber Farbe anfallen, beim Auswaschen und Trocknen aber meist nachdunkeln, kann man entnehmen, daß auch noch mehr als 1 Mol. Halogenwasserstoff aufgenommen werden kann mit hypsochromer Wirkung. Dafür sprechen auch zahlreiche zu hohe Säurewerte, die wir erhalten haben, obwohl es uns nicht gelang, wohl definierte Verbindungen mit mehr als 1 Mol. Säure zu fassen:

#### Die Farbe und Fluorescenz der arylierten Pyridinbasen und ihrer Salze.

2,4,6-Triphenylpyridin ist für das Auge so gut wie farblos und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig schwache blauviolette Fluorescenz. Es erschien nun von Interesse, den Einfluß von  $\text{OCH}_3$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen auf die oben genannten Eigenschaften zu untersuchen. Leider haben wir keine Möglichkeit gehabt, dies spektrographisch zu tun, und können daher nur nach dem Augenschein urteilen. Ob hierbei ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Basen und Salzen vorliegt, wird man erst durch Messung der Absorption im Ultraviolett feststellen können. Dem Auge erscheinen die Basen sämtlich bis zum 2,4,6-Trianisylpyridin so gut wie farblos. Anders jedoch die Salze. Zwar sind die Hydrochloride und -bromide beim Triphenylpyridin selbst so gut wie farblos, dies ist auch noch der Fall bei den entsprechenden Salzen des 4-Anisyl-2,6-diphenylpyridins, welches in farbloser alkoholischer Lösung mit Chlor- oder Bromwasserstoff außer der Fluorescenz

keine Farberscheinung aufweist. Dies ändert sich jedoch beim 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin, welches mit jenen beiden Säuren citronengelbe Salze liefert, ebenso wie die mehrfach methoxylierten Verbindungen und diejenigen mit freiem Hydroxyl durchweg farbige Salze geben. Die bathochrome Wirkung des Methoxyls und Hydroxyls ist also deutlich erkennbar, wenn sie auch schwach ist und selbst bei drei OH-Gruppen wie im 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl-)pyridin nicht zu Salzen von orange bis rötlichem Typus führt. Die Wirkung des Substituenten in  $\alpha$ -Stellung ist erheblich stärker als in  $\gamma$ -Stellung.<sup>1)</sup>

Eigenartige Farberscheinungen treten bei p-Oxyderivaten auf. Auf Grund seiner freien OH-Gruppe liefert z. B. das 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin ein in Natronlauge schwer lösliches Na-Salz (I). Dieses enthält Wasser und ist farblos, wird aber im Exsiccator unter Verlust von 3 Mol Wasser citronengelb. Die Farbe verschwindet wieder an feuchter Luft und erscheint wieder im Exsiccator. Vielleicht steht die gelbe Farbe in Beziehung zu der rotgelben, welche die Jodmethylate der p-Oxyarylpyridine (II) in alkoholischer Lösung mit Alkalien liefern.



Ebensowenig wie 2,4,6-Triphenylpyridin in neutralen Lösungsmitteln Fluoreszenz aufweist, ist dies bei seinen Derivaten der Fall. Die Fluoreszenz tritt lediglich mit Säuren auf, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig oder Alkohol, dem man Säure zusetzt.

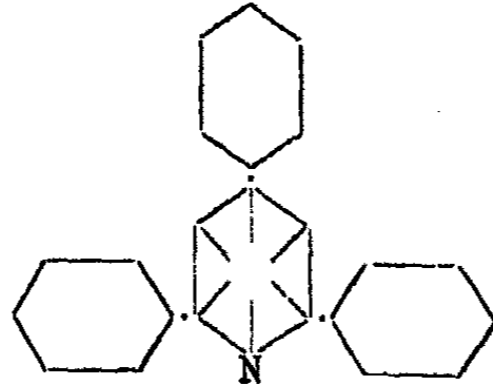
Über die Verschiebung der Fluoreszenzfarbe orientiert die folgende Tabelle.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Hantzsch, Ber. 52, 1537 (1919).

214 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

Tabelle einiger 2,4,6-Triphenylpyridine.

Das Zeichen  $\perp$  bedeutet 2,4,6-Triphenylpyridin:



Die an demselben befindlichen Substituenten befinden sich in p-Stellung der Phenylreste.

Pyridinbase	Schmelzpunkt	Fluorescenz in	
		Eisessig	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
1. $\perp$ 2,4,6-Triphenylpyridin	137—138°	blauviolett	ebenso
2. $\text{Cl} \perp \text{Cl}$	183°	blauviolett (wenig blauer als 1.)	ebenso
3. $\perp \text{CH}_3$	121°	ebenso	violett
4. $\text{H}_3\text{C} \perp \text{CH}_3$	158—159°	violett	ebenso
5. $\perp \text{C}_6\text{H}_4$ 4,6-Diphenyl-2-( $\beta$ -naphthyl)pyridin	124—125°	schwach grün	
6. $\perp \text{C}_6\text{H}_5$	141°	schwach grün (alkohol. Salzsäure)	
7. $\text{OCH}_3 \perp$	100—101°		blauviolett, wenig blauer als 1.
8. $\perp \text{OCH}_3$	100—102°	schwach bläustichig grün	ebenso

Pyridinbase	Schmelzpunkt	Fluorescenz in	
		Eisessig	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
9. $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{---OCH}_3 \end{array}$	108—110°	grünblau	aufangs grünblau, nach 2 Stunden blauviolett
10. $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3\text{O---OCH}_3 \end{array}$	133—134°	grünblau wie 9.	blaugrün
11. $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{O---OCH}_3 \end{array}$	133°	grünblau	blaugrün
12. $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{---} \end{array}$	214—215°		violettblau, etwas blauer als 7.
13. $\begin{array}{c}   \\ \text{---OH} \end{array}$	189—190°	schwach bläulich grün	ebenso
14. $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{---OH} \end{array}$	222°	blaugrün, grüner als 9.	nicht sichtbar
15. $\begin{array}{c}   \\ \text{HO---OH} \end{array}$	228—229°	nicht sichtbar	schwach bläulich grün
16. $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO---OH} \end{array}$	232°	schwach blaugrün, kaum sichtbar	ebenso

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die Verschiebungen der Fluorescenz durchschnittlich recht gering sind und sich in dem Farbenraum von Violettblau bis Grünblau halten. Rein grüne oder gelbe Fluorescenz haben wir in keinem Falle beobachtet. Der Eintritt von Methyl in die p-Stellung der Phenylreste wirkt schwach hypsoflor (von Chlor jedoch umgekehrt), wobei sich jedoch die Anwesenheit von einem oder zwei Methylen nicht mehr kundgibt. Nur Naphtyl- und Diphenylreste in  $\alpha$ -Stellung verschieben die Fluorescenz nach Grün (5 und 6). Der Eintritt eines Substituenten in den  $\alpha$ -Phenylkern hat eine wesentlich stärkere bathoflore Wirkung als in  $\gamma$ -Stellung im Einvernehmen mit dem bathochromen

Effekt auf die Farberscheinungen. Es ist daher weiter nicht auffällig, daß 4-Anisyl-2,6-diphenylpyridin (7) eine schwache blaviolette Fluoreszenz zeigt, die sich von derjenigen des Triphenylpyridins (1) fast gar nicht unterscheidet, daß aber andererseits das 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin (8) eine ins Grüne verschobene Fluoreszenz aufweist. Im Rahmen unserer Vorstellung unbegreiflich bleibt jedoch, daß bei weiterem Eintritt von Methoxygruppen die Fluoreszenz wieder nach Grünblau zurückgeht. So ist die Fluoreszenz des 2,6-Dianisyl-4-phenylpyridins (10) deutlich blauer als die von 8, während sie von derjenigen seines Isomeren (9) gar nicht verschieden ist. Ja sogar das 2,4,6-Trianisylpyridin (11) fluoresciert blauer als 8. Eine eindeutige Wirkung der Methoxygruppen auf die Fluoreszenz kann also nicht festgestellt werden. Allerdings zeigen die verschiedenen Fluoreszenzen doch einen Unterschied, der im allgemeinen beiseite gelassen zu werden pflegt, d. i. die Fluoreszenzstärke, und wenn man sieht, daß dieselbe bei 11 sehr kräftig, entschieden stärker als bei 8 ist, so entsteht der Verdacht, daß der Einfluß einer neu eintretenden Gruppe nicht allein batho- bzw. hypsoflor sein kann, sondern auch fluoreszenzverstärkend bzw. -schwächend.

#### Vergleich der Eigenschaften der arylierten Pyridine mit denjenigen der entsprechenden Pyryliumverbindungen.

Dieser Vergleich soll sich hauptsächlich auf die chemischen Eigenschaften beziehen, über die physikalischen daher nur kurz folgendes:

##### Fluoreszenz und Farbe.

Arylierte Pyridinium- sowie Pyryliumsalze zeigen Fluoreszenz, während die entsprechenden Basen bzw. Pseudobasen nicht fluorescieren. In der Pyryliumreihe ist die Fluoreszenz 1. erheblich intensiver als bei den Pyridinen und 2. erstreckt sich die Fluoreszenzfarbe von Violett bis Gelborange, während sie bei den Pyridinen nur bis Blaugrün reicht. Bei beiden Verbindungsreihen nimmt die Fluoreszenz stark ab und verschwindet unter Umständen ganz, wenn die Methoxygruppen vom Methyl befreit werden.

Was die Farbe betrifft, so hat erst kürzlich A. Hantzsch

den ganz ähnlichen Verlauf der Absorptionskurven bei aliphatischen Pyrylium- und Pyridiniumsalzen dargetan. Insbesondere zeigt sich, daß ganz entsprechend den Beobachtungen von Decker und Fellenberg in der Benzopyrylium- und Chinoliniumreihe die Absorption der Pyryliumvertreter durchweg etwas stärker ist, als die der entsprechenden Pyridine. Es ist daher zunächst nicht weiter befremdlich, wenn wir finden, daß die Salze einiger arylierter Pyridine noch farblos erscheinen, während die entsprechenden Pyryliumsalze farbig sind, wie denn überhaupt dem Auge farblos erscheinende aromatische Pyryliumsalze nicht existieren. Da jedoch noch keine optischen Messungen vorliegen, sei hierauf nur kurz hingewiesen.

#### Fähigkeit zur Salzbildung und Beständigkeit der Salze.

In der ersten Mitteilung über Pyryliumverbindungen<sup>1)</sup> habe ich einerseits unter dem Eindruck der Beständigkeit und leichten Isolierbarkeit der Triarylpyryliumsalze und andererseits der noch nicht widerlegten Unfähigkeit des Triphenylpyridins zur Salzbildung geschrieben, daß die Basizität des Pyryliumkomplexes durch Ersatz von  $\text{CH}_3$  durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  erhöht werde und mit der Zahl der eingeführten Phenylreste wachse, während sie beim Pyridin bekanntlich falle. In dieser Fassung ist der Satz jedoch unrichtig, denn wenn auch die Salze des aromatischen Pyryliums leichter isolierbar sind als die aliphatischen Vertreter, so kann dies in der schwereren Löslichkeit im Wasser begründet liegen, braucht aber über die Basizität nichts auszusagen. Aber auch wenn man unter Basizität nur die Beständigkeit der Salze gegenüber hydrolysierenden Agenzien verstehen will, habe ich keinen bestimmten Anhaltspunkt dafür, daß diese mit der Phenylierung wächst. Allerdings können die aliphatischen Vertreter nicht kritisch verglichen werden, da wir eine hydrolytische Spaltung ihrer Salze in Wasser infolge der leichten Löslichkeit ihrer Basen und Pseudobasen in Wasser nur schwer beobachten können. In der Reihe der bisher bekannt gewordenen phenylierten Pyryliumsalze — 2,6-Diphenyl-, 2,4,6-Triphenyl-, 2,3,4,6-Tetraphenyl-, 2,3,4,5,6-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 94, 61 und 63 (1916).



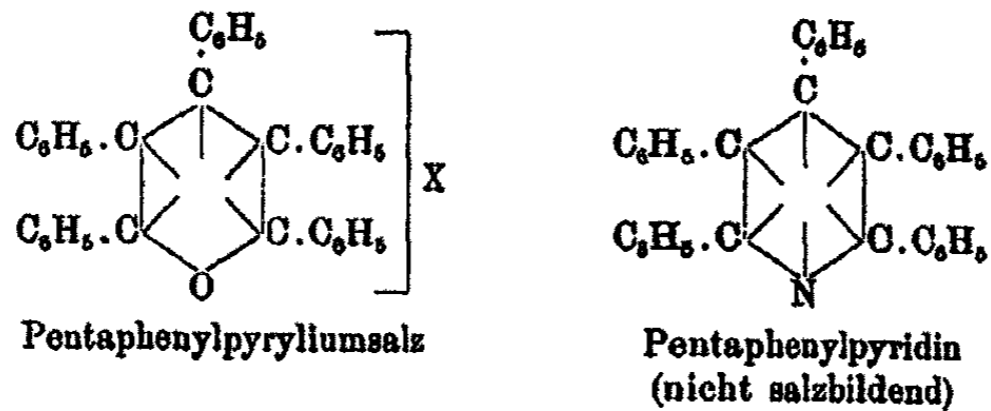
Pentaphenylpyrylium — ist jedoch keine zunehmende, eher eine schwach abnehmende Beständigkeit gegen Wasser zu beobachten, wenn dieselbe auch ganz gering erscheint und nur bei den beiden letztgenannten Gliedern mit 4 bzw. 5 Phenylresten beobachtet werden kann. Der oben mitgeteilte Satz, der lediglich die Verhältnisse des Pyryliums mit denen des Pyridiniums vergleichen sollte, muß daher dahin eingeschränkt werden, daß die salzbildende Fähigkeit des Pyryliumringes durch die Phenylierung so wenig beeinträchtigt wird, daß Vertreter der höchstphenylierten Reihe, des Tetra- und Pentaphenylpyryliums, leicht erhalten werden können, während dieselbe beim tetraphenylierten Pyridin bereits erloschen ist.<sup>1)</sup> (Durch die Auffindung der salzbildenden Fähigkeit des dreifach phenylierten Pyridins ist zwar die Basizität dieses Komplexes gesichert, die die Basizität herabsetzende Wirkung der Phenylreste wird aber hierdurch nicht berührt, da Tetra- und Pentaphenylpyridine keine Salze mehr liefern, auch keine Jodmethylate, da man streng genommen nur quartäre Pyridinium- mit tertiären Pyryliumsalzen vergleichen kann.)

Für die Beurteilung der „basischen“ Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs ist diese Feststellung aber von erheblicher Wichtigkeit. Bedeutet sie doch nichts anderes, als daß der Ersatz des Stickstoffs im Pyridinium durch Sauerstoff — Pyrylium — zu einer größeren Basizität führt, während die Theorie verlangt, daß gerade umgekehrt die Basizität hierbei abnehme etwa in dem Verhältnis, wie Ammoniak basischer ist als Wasser.

Dieser Umstand unterstützt lebhaft die Vorstellung, daß nicht der Sauerstoff allein die Ursache der Basizität des Pyryliumkomplexes sein kann. Diese kann auch in den Phenylresten liegen, welche basische Eigenschaften beim Kohlenstoff hervorzubringen imstande sind. Wenn also mit der Phenylierung eine Abnahme der Basizität des Pyryliumsauerstoffs einhergeht, so wirkt derselben entgegen die durch die Phenylierung stattfindende Zunahme der Basizität einzelner Kohlenstoffatome, die in einen dem Triphenylmethyl ähnlichen Zustand versetzt werden. Diese verschiedenen basischen Kräfte,

<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung S. 210.

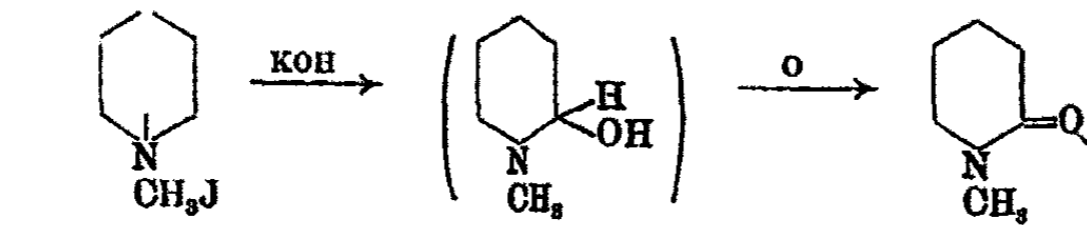
die sich auf den ganzen positiven Komplex verteilen, wirken nun in einer Resultante und ermöglichen so die Existenz von tetra- und pentaphenylierten Pyryliumsalzen:



Diesen Tatsachen kann man entnehmen, einen wie geringen Prozentsatz an Wahrscheinlichkeit diejenigen Formeln besitzen, welche ionogen gebundenen Atomen einen bestimmten Platz im Molekül anweisen wollen.

Alle dargestellten arylierten Pyridine sind in ihren chemischen Eigenschaften echte Pyridine. Ihre große Beständigkeit rechtfertigt die Formulierung mit geschlossenem Ring und schließt jede offene Formel aus. Sie bieten daher keine Vergleichsmöglichkeit mit den Pseudobasen der Pyryliumsalze, die unbeständig, leicht oxydierbar und verharzend sind und daher besser mittels offener Formel aufgefaßt werden.

Schon Decker und Fellenberg<sup>1)</sup> haben darauf hingewiesen, daß die Pseudobasen ihrer Benzopyryliumsalze in den Pseudobasen quartärer Chinoliniumsalze, den sogenannten Chinolanolen, ihre Analogie in der Stickstoffreihe haben, die sich leicht bilden, wenn man die Jodmethylate mit Alkalien behandelt. Ihre Konstitution wird gestützt durch die oxydative Überführung in Chinolone, die gegenüber den sehr unbeständigen Chinolanolen einen großen Grad von Festigkeit aufweisen. Versuche von Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup>, diese Reaktionen auf das N-Methylpyridiniumjodid zu übertragen,

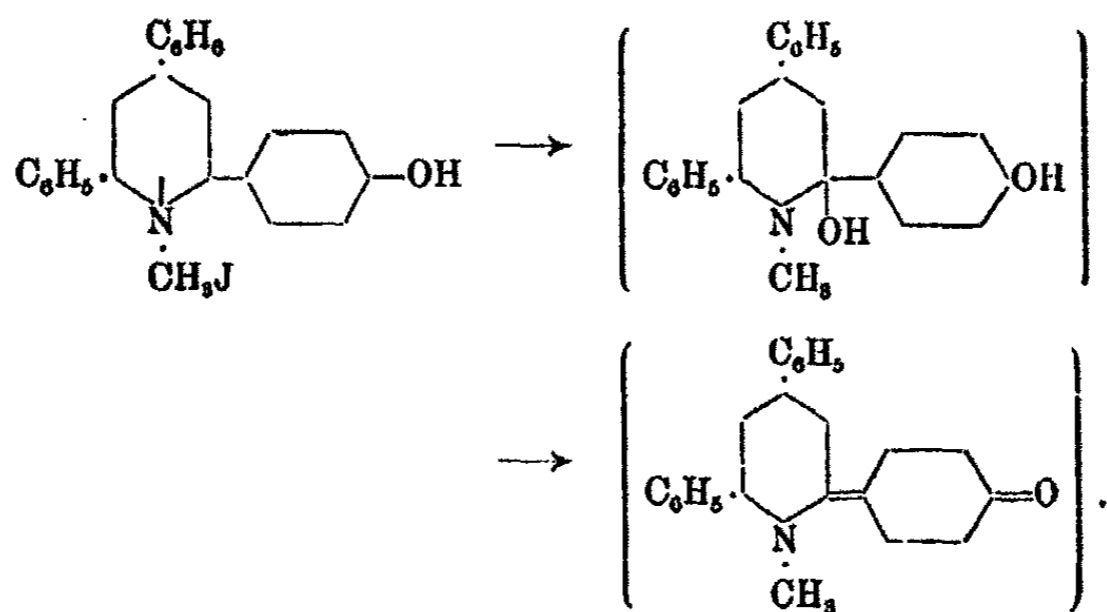


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 356, 281 (1907); 364, 37 (1908).

<sup>2)</sup> Ber. 32, 3116 (1899).

verliefen negativ; Pyridanole sind bis heute nicht isolierbar, nach Hantzsch und Kalb, weil sie sich nicht bilden, nach Decker und Fellenberg<sup>1)</sup>, weil sie in Wasser in jedem Verhältnis löslich und daher nicht wahrnehmbar seien, in der alkalischen Flüssigkeit eines Pyridinjodmethylats müßten sie aber im Gleichgewicht mit den echten Basen sein, denn die Oxydation dieser wäßrigen Lösungen führe zum Pyridon, welches ein vollkommenes Analogon des Chinolons sei.

Wir haben nun die Verhältnisse beim arylierten Pyridin prüfen wollen und sind darin zunächst durch die Unbeständigkeit der Jodmethylate des 2,4,6-Triphenylpyridins und der meisten seiner Derivate gehindert worden. Schließlich jedoch gelang es, in den p-Oxyderivaten geeignete Objekte zu finden, wie folgendes Beispiel zeigen möge:

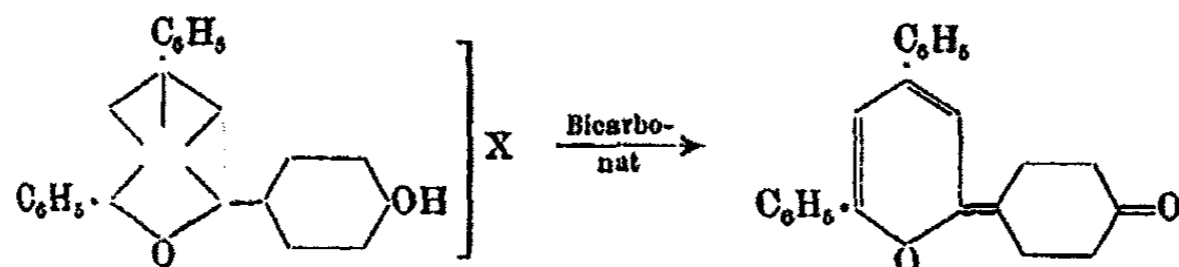


Wir erwarteten hier günstige Bedingungen für die Isolierung eines sich etwa bildenden Pyridanols zu finden, da dasselbe 1. in Wasser unlöslich sein mußte und 2. durch die Hydroxylgruppe im Phenolkern bereits die Oxydationsstufe des Pyridons besaß, in welches es durch Wasserabspaltung übergehen konnte. Keine dieser Reaktionen trat jedoch ein. Versetzt man die gelbe Lösung des Jodmethylats in Alkohol mit Alkali, so tritt intensive Gelbrotfärbung ein. Diese enthält jedoch lediglich das phenolische Alkalisalz des Jodids, welches daraus durch Ansäuern mit Essigsäure unverändert wiedergewonnen werden kann. Auch Kochen ändert hieran

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 432 (1911).

nichts, obwohl längeres Kochen zur Verharzung führt. Wir haben dann versucht, mit feuchtem Silberoxyd das Jod zu entfernen. In der Kälte bildet sich jedoch auch nur eine farbige Lösung ohne Jodsilberabscheidung. Erst beim Erhitzen tritt Reaktion ein, die jedoch mit molekularen Silbermengen oberflächlich bleibt. Schließlich haben wir die alkoholische Lösung des Jodids mit überschüssigem Silberoxyd nach und nach bis auf 180° erhitzt. Hier war endlich alles Jod umgesetzt, aus der Mutterlauge konnten wir jedoch nur 2-Anisyl-4,6-diphenylpyridin isolieren, aber kein Chinopyridinderivat.

Halten wir demgegenüber den leichten Übergang der entsprechenden Piryliumverbindungen in Chinopyranderivate, der



schon bei der Berührung mit ganz schwachem Alkali spielend leicht erfolgt, so haben wir hier einen grundsätzlichen Unterschied der Pyridinium- und Piryliumsalze, wie er ausgeprägter nicht gedacht werden kann. Es sind die charakteristischen Eigenschaften der Triphenylmethylsalze, die wir in den arylierten Piryliumsalzen antreffen, während arylierte Pyridine in jeder Beziehung Pyridine bleiben. Daß solche Unterschiede in der Formulierung zum Ausdruck kommen müssen, erscheint nun selbstredend. Bei den Piryliumsalzen habe ich der Beweglichkeit des negativen Restes durch die Formulierung nach Werner Rechnung zu tragen gesucht. Die Eigenschaften des Jods in den quartären Salzen der arylierten Pyridine (die Anlagerungssalze an tertiäre Pyridinbasen sind ganz analog) machen es jedoch wahrscheinlich, daß hier Nichtelektrolyte vorliegen.

Den Schlüssel zu diesem eigenartigen Verhalten haben erst kürzlich die Arbeiten von A. Hantzsch<sup>1)</sup> geliefert, welcher in der Pyridinreihe die Existenz zweier, optisch verschiedener, isomerer Salze nachgewiesen hat, von denen das eine weniger

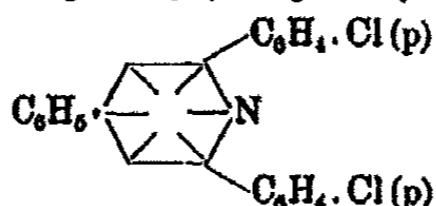
<sup>1)</sup> Ber. 52, 1544 (1919).

222 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

farbige, das Halogen in ionogener Bindung trägt, das andere jedoch als nicht ionisierte Anlagerungsverbindung aufgefaßt wird. Zu den letztgenannten glaube ich die Salze der arylierten Pyridine rechnen zu müssen und zwar auf Grund ihres chemischen Verhaltens und auf Grund des Vergleichs mit den entsprechenden echten Salzen des arylierten Pyryliums.

Versuche. <sup>1)</sup>

2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyridin (W.),



Aus 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyryliumeisensalz in alkoholischer Suspension mit Ammoniak bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali in quantitativer Ausbeute. Aus Eisessig oder Ligroin farblose, feine Nadeln vom Schmp. 183°.

0,2122 g gaben 7,4 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}NCl_2$ :	Gefunden:
N 3,72	4,02 %

In konzentrierter Schwefelsäure (Lösung gelblich) sowie in Eisessig zeigt die Base eine blauviolette Fluorescenz, welche sich von derjenigen, die Triphenylpyridin zeigt, durch etwas blauerem Ton unterscheidet.

Hydrochlorid. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure als farbloser Krystallbrei. Schmelzpunkt gegen 250°.

0,1682 g verbrauchten 4,05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ .

Berechnet für $C_{22}H_{18}NCl_3$ :	Gefunden:
Cl (Säure) 8,6	8,54 %

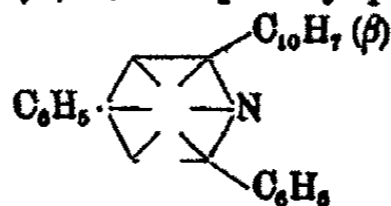
Pikrat. Aus Eisessig citronengelbe Nadelchen. Schmelzpunkt 236°.

0,1498 g gaben 12,2 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7N_4Cl_2$ :	Gefunden:
N 9,26	9,47 %

<sup>1)</sup> Die meisten der erwähnten Eisensalze sind dies. Journ. [2] 101, 177 beschrieben.

2-( $\beta$ -Naphthyl)-4,6-diphenylpyridin (W.),



Aus 2-( $\beta$ -Naphthyl)-4,6-diphenylpyryliumeisensalz mit Ammoniak. Aus Äther fast farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 124—125°. Ihre Lösung in Eisessig fluoresciert schwach grün. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt oberflächliche Gelbfärbung, aber keine Lösung ein.

0,1913 g gaben 6,8 ccm N bei 16° und 739 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{19}N$ :		Gefunden:
N	3,92	4,08 %.

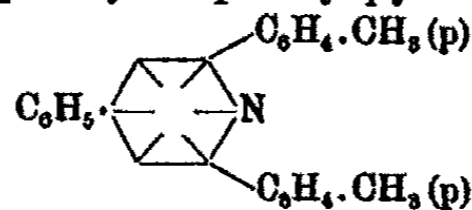
Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 233—234°.

0,1502 g gaben 13,1 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_7N_4$ :		Gefunden:
N	9,58	9,98 %.

Mischprobe mit  $\alpha$ -Pikrat schmolz bei 221—223°.

2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyridin (Ba.),



In die alkoholische Suspension des 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorideisensalzes wurde bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali Ammoniak eingeleitet. Durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure wird das Eisen in Lösung gebracht, während die Pyridinbase ungelöst bleibt. Diese ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol. Aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 158—159°. Ihre Lösung in Eisessig oder konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert violett.

0,1779 g gaben 0,582 g  $CO_2$  und 0,105 g  $H_2O$ .

0,1697 g gaben 6,7 ccm N bei 23° und 739 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N$ :		Gefunden:
C	89,55	89,28 %
H	6,27	6,64 „
N	4,2	4,4 „

Diese Base liefert sowohl ein salzsaures als auch ein salpetersaures Salz.

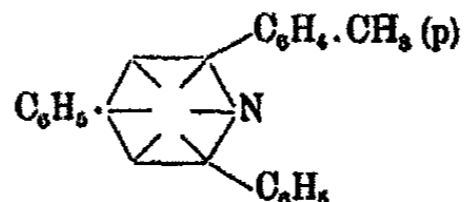
224 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

**Pikrat.** Dasselbe wurde aus Eisessig in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 222° erhalten.

0,1224 g gaben 11,0 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{21}O_7N_4$ :		Gefunden:
N	9,9	10,1 % .

2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyridin (Ba.),



Diese Base wird aus dem entsprechenden Pyryliumeisensalz in analoger Weise erhalten. Sie krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, fast farblosen Blättchen vom Schmp. 121°, die in Eisessig eine schwache violette Fluorescenz gaben.

0,1744 g gaben 0,5734 g  $CO_2$  und 0,0985 g  $H_2O$ .  
0,1648 g gaben 6,7 ccm N bei 22° und 739 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N$ :		Gefunden:
C	89,72	89,7 %
H	5,92	6,32 "
N	4,36	4,57 " .

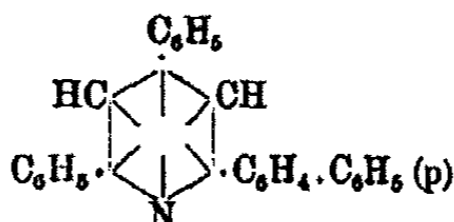
Auch diese Base gibt mit starken Säuren farblose Salze. Das Chlorid, welches wir aus alkoholischer Salzsäure herstellten, haben wir analysiert und 10,6% Cl gefunden, während für  $C_{25}H_{22}NCl$  9,4% berechnet sind. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

**Pikrat.** Hellgelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 192°.

0,1245 g gaben 11 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_7N_4$ :		Gefunden:
N	10,2	9,96 % .

2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (G.),



Das Eisensalz des 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorids wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung so lange Am-

moniak eingeleitet, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftrat. Nach Abfiltrieren des Eisenhydroxyds wurde die Base mit Wasser ausgefällt und durch Umlösen aus Äther gereinigt. Lange, fast farblose Nadeln vom Schmp. 141°.

0,1548 g gaben 0,5139 g CO<sub>2</sub> und 0,08 g H<sub>2</sub>O.  
0,2671 g gaben 9,2 ccm N bei 17° und 740 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N:		Gefunden:
C	90,82	90,86 %
H	5,52	5,8 „
N	3,65	3,95 „

Die Verbindung löst sich leicht in alkoholischer Salzsäure mit gelblicher Farbe und schwachgrüner Fluorescenz.

Chlorid. Löst man die Pyridinbase in möglichst wenig schwacher alkoholischer Salzsäure und versetzt alsdann mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß, so erhält man einen nur schwach gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrats. Das Salz wird durch Trocknen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz von anhaftender Salzsäure befreit, wobei es intensiver gelb wird. Einen Schmelzpunkt zeigt das Salz nicht, sondern zersetzt sich gegen 130°.

0,1776 g verbrauchten 3,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

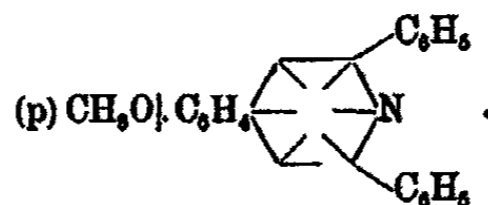
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NCl:		Gefunden:
Cl	8,44	7,78 %

Pikrat. Dieses Salz wurde zunächst aus ätherischer Lösung gefällt und dann aus Alkohol, dem etwas Pikrinsäure zugesetzt war, umkrystallisiert. Gelbe Prismen. Schmp. 180°.

0,1178 g gaben 9,6 ccm N bei 18° und 738,5 mm.

Berechnet für C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,15	9,29 %

2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (T),



Aus dem Eisensalz der entsprechenden Pyryliumverbindung<sup>1)</sup> oder ihrer Pseudobase mit alkoholischem Ammoniak.

<sup>1)</sup> Ber. 53, 256 (1920).



226 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

Aus viel Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 100—101°.

0,1801 g gaben 0,5633 g CO<sub>2</sub> und 0,0922 g H<sub>2</sub>O.  
0,1729 g gaben 6,3 ccm N bei 16° und 737 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ON:		Gefunden:
C	85,46	85,8 %
H	5,63	5,78 „
N	4,15	4,17 „

Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelblich mit violetter Fluorescenz, welche gegenüber derjenigen des Triphenylpyridins um ein geringes blauer erscheint.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 192°.

0,1539 g gaben 13,1 ccm N bei 17° und 743,5 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,89	9,8 %

Salze mit Mineralsäuren.

Versetzt man die kalte alkoholische Lösung der Base mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, so erhält man nach einiger Zeit die entsprechenden Salze. Siehe auch die Einleitung.

2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)pyridin (T. und Si). Durch 3 stündiges Erhitzen der Methoxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure auf 160° im Rohr. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 214—215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1835 g gaben 0,5733 g CO<sub>2</sub> und 0,0928 g H<sub>2</sub>O.  
0,198 g gaben 7,5 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> ON:		Gefunden:
C	85,45	85,21 %
H	5,43	5,65 „
N	4,38	4,35 „

Diese Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelblich mit schwacher, violettblauer Fluorescenz, welche etwas blauer erscheint, als die der methylierten Base. Dieselbe Base, identifiziert durch die Mischprobe, haben wir auch durch Behandeln des 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)pyryliumchlorids mit Ammoniak erhalten.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 219–220°.

0,184 g gaben 16,4 ccm N bei 15° und 727 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$ :		Gefunden:
N	10,15	10,1 %.

2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridin (Si). Durch 2stündiges Kochen obiger Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus Ligroin farblose Krystalle. Schmp. 110 bis 112°. Zeigt in Eisessig keine Fluorescenz.

0,0698 g gaben 2,5 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_3N$ :		Gefunden:
N	3,84	4,16 %.

Pikrat des 2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridins. Aus der Acetylverbindung mit alkoholischer Pikrinsäure gelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 170–171°.

0,1281 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{23}O_3N_4$ :		Gefunden:
N	9,43	9,43 %.

Jodmethylat des 2,6-Diphenyl-(p-oxyphenyl)pyridins (Si).

Die Base addiert Jodmethyl unter den beschriebenen Bedingungen, jedoch ist das Additionsprodukt, dessen Schmelzpunkt gegen 190° liegt, verhältnismäßig unbeständig; es verändert sich schon beim Liegen an der Luft, sowie insbesondere beim Versuch des Umkrystallisierens. Folgende Analyse, die zwar nicht genau stimmt, zeigt die Aufnahme von 1 Mol. Jodmethyl an.

0,0948 g gaben 0,2094 g  $CO_2$  und 0,0400 g  $H_2O$ .

0,0978 g gaben 0,0462 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{20}ONJ$ :		Gefunden:
C	61,93	60,56 %
H	4,38	4,75 „
J	27,28	25,53 „

Dieses Jodmethylat löst sich ebenfalls in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe ohne Abspaltung von Jodwasserstoff.

Pikrat des 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)-1-methylpyridiniums. Durch Behandeln des Jodmethylats mit Natriumpikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 210°.

0,1038 g gaben 9,1 ccm N bei 13° und 739 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3N_4$ :		Gefunden:
N	9,8	10,17 %.

## 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (K.).

Das Eisensalz des 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorids<sup>1)</sup> wurde mit alkoholischem Ammoniak bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit Alkali behandelt. Nach Vertreiben des Ammoniaks wurde das Eisenhydroxyd mittels ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die Base aus Alkohol oder Gasolin umkrystallisiert. Warzenförmige Krystalle vom Schmp. 100 bis 102°. Aus Alkohol treten außerdem rein weiße, seidenglänzende Büschel auf, die bei 92° schmelzen, ihrer geringen Menge wegen jedoch nicht untersucht wurden. In organischen Lösungsmitteln löst sich die Base ziemlich gut, in Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit bläulich grüner Fluorescenz. Mit alkoholischer Chlor- oder Bromwasserstoffsäure bilden sich die entsprechenden Salze. Jodmethyl läßt sich anlagern, das Jodmethylat ist jedoch sehr unbeständig.

0,1275 g gaben 0,3986 g CO<sub>2</sub> und 0,0652 g H<sub>2</sub>O.

0,1434 g gaben 5,5 ccm N bei 23° und 738 mm.

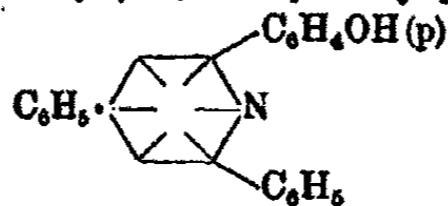
Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> ON:		Gefunden:
C	85,46	85,26 %
H	5,63	5,72 „
N	4,15	4,3 „

Pikrat. Aus Alkohol, feine gelbe Schüppchen vom Schmp. 210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

0,1468 g gaben 13,1 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,89	9,99 %

## 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (K.),



Entsteht aus der Methoxyverbindung mit konzentrierter Salzsäure durch 2 stündiges Erhitzen im Rohr auf 160°. Das salzsaure Salz wurde in Alkohol gelöst und die Base mit Ammoniak in Nadeln gefällt. Sie enthält alsdann  $\frac{1}{2}$  Mol. Ammoniak (ber. 6,49, gef. 6,3% N), welches sie beim Umkrystallisieren aus Alkohol nur unvollständig, jedoch ganz bei  $1\frac{1}{2}$  stün-

<sup>1)</sup> Ber. 52, 1195 (1919).

digem Erhitzen auf ca. 120° verliert. Schmp. 189—190°. Löst sich in Alkohol leichter als die methylierte Verbindung. Die Fluorescenz in saurer Lösung ist bläulichgrün.

0,1747 g gaben 0,5482 g CO<sub>2</sub> und 0,0882 g H<sub>2</sub>O.

0,1499 g gaben 6,0 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ON:		Gefunden:
C	85,45	85,58 %
H	5,48	5,65 „
N	4,88	4,52 „

Salzsaures Salz. Übergießt man die pulverisierte Base mit konzentrierter Salzsäure, so wandelt sich dieselbe nach einiger Zeit in die grüngelben Nadeln des Chlorhydrats um, welches man ebenfalls aus alkoholischer Lösung herstellen kann.

0,1944 g verbrauchten 5,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ONCl:		Gefunden:
Cl	9,86	10,21 %

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 243—244°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

0,1968 g gaben 17,7 ccm N bei 26° und 743 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	10,15	10,07 %

Natriumsalz. Dieses verdankt seine Existenz dem Phenolhydroxyl. Man gewinnt es durch Kochen der Base mit verdünnter wäßriger Natronlauge. Aus der klaren, schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten weiße, silberglänzende Blättchen ab. Dieselben zeigen gegen 100° Gelbwerden an, haben jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1975 g gaben 0,0888 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ONNa + 4H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
Na	5,52	5,54 %

Das lufttrockene Salz enthält also Krystallwasser. Im Chlorcalciumexsiccator verloren 0,8953 g lufttrockenes Salz nach 60 Stunden 0,0551 g = 13,9%, während sich für 3H<sub>2</sub>O 13,0% berechnen.

Sehr auffällig ist, daß das Salz bei diesem Wasserverlust eine citronengelbe Farbe annimmt. Im evakuierten Schwefelsäureexsiccator erreichte der Gewichtsverlust 16,1%, während sich für 4H<sub>2</sub>O 17,2% berechnen. Hierbei verschwindet die Farbe wieder fast vollständig. Wenn der gefundene totale Wasserverlust hinter dem berechneten zurück-

230 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

bleibt, so dürfte dies daran liegen, daß das Salz an der Luft begierig Kohlensäure aufnimmt und dabei in Natriumcarbonat und freie Base sich spaltet. Besonders rasch findet dies statt beim Erhitzen im Toluolbad. Das über Chlorcalcium gelb gewordene Salz wird durch Wasseraufnahme an der Luft wieder farblos und dann im Exsiccator wieder gelb usf.

Ein Kaliumsalz kann man ebenfalls darstellen.

Jodmethylat. 0,5 g 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin wurde mit 10 ccm Jodmethyl im Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach Vertreiben des Jodmethyls wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert in schönen, grüngelben, derben Krystallen vom Schmp. 208—210° erhalten. Verdünnte wäßrige Alkalilauge löst das Salz leicht mit gelbroter Farbe; mit Essigsäure wird aus dieser Lösung das unveränderte Jodid (Schmp. 209°) wieder abgeschieden.

0,1774 g gaben 4,5 ccm N bei 24° und 743 mm.  
0,1946 g gaben 0,0995 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}ONJ$ :		Gefunden:
N	3,01	2,91 %
J	27,29	27,64 „

Pikrat der quartären Base. Aus dem Jodmethylat in alkoholischer Lösung mit Natriumpikrat: gelbe Krystalle vom Schmp. 194°, die in Alkohol kaum löslich sind.

0,226 g gaben 19,3 ccm N bei 18° und 749 mm.

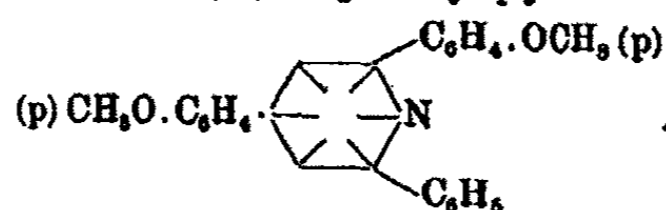
Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_4$ :		Gefunden:
N	9,88	9,87 %

Acetylverbindung des 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins (K.). Durch längeres Kochen mit Acetanhydrid erhalten und aus Äther-Methylalkohol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0,1434 g gaben 0,434 g  $CO_2$  und 0,073 g  $H_2O$ .  
0,1903 g gaben 6,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2N$ :		Gefunden:
C	82,19	82,54 %
H	5,20	5,69 „
N	3,88	4,1 „

2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin (Bu.),



Die alkoholische Suspension des 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyryliumchlorideisensalzes<sup>1)</sup> wird mit Ammoniakgas gesättigt und so lange stehen gelassen, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftritt. Alsdann filtriert man entweder heiß vom Eisenschlamm ab, oder löst diesen durch eine entsprechende Menge Salzsäure. Die farblos abgeschiedene Pyridinverbindung wird schließlich aus Gasolin umkrystallisiert und in farblosen Warzen vom Schmp. 108—110° erhalten.

0,1192 g gaben 0,356 g CO<sub>2</sub> und 0,0625 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N:		Gefunden:
C	81,74	81,46 %
H	5,72	5,87 „

Die Eisessiglösung der Base zeigt blaugrüne Fluorescenz, die unbegrenzt haltbar ist. In konzentrierter Schwefelsäure tritt zunächst ebenfalls blaugrüne Fluorescenz auf; sie ändert sich jedoch im Laufe von 2 Stunden über Blau nach Blauviolett.

Pikrat. Aus Alkohol citronengelbe Prismen vom Schmp. 174—176°.

0,2037 g gaben 16,45 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,39	9,26 %

Bromwasserstoffsäures Salz. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, welche zuerst tropfenweise, dann im Überschuß zugegeben wurde. Feine farblose Nadeln, ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Analyse kurz mit Alkohol-Äther gewaschen und im Kalk-exsiccator gewichtskonstant getrocknet.

0,1468 g verbrauchten 3,3 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. AgNO<sub>3</sub>.

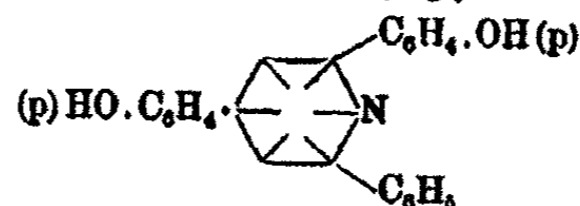
Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> NBr:		Gefunden:
Br	17,8	17,9 % (Se.).

Ein salzsaures Salz bildet sich ebenfalls, ist aber sehr leicht löslich.

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. B. Burger, Ber. 54, 827 (1921).

232 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (Bu. u. Sa.),



2 g der oben beschriebenen methylierten Base wurden mit 12 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 160—180° erhitzt. (Höheres Erhitzen bewirkt das Auftreten violetter harziger Substanz in geringer Menge, die noch nicht untersucht werden konnte.) Der Rohrinhalt wird in Alkohol aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und mit Wasser gefällt. Ausbeute 1,8 g. Aus Alkohol fast farblose, oft einen Stich ins Gelbliche zeigende Nadeln, die bei 222° schmelzen.

0,1498 g gaben 0,4452 g CO<sub>2</sub> und 0,069 g H<sub>2</sub>O.

0,1211 g gaben 4,6 ccm N bei 17° und 745 mm.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N:		Gefunden:
C	81,47	81,08 %
H	5,05	5,15 „
N	4,01	4,88 „

Die mit Tierkohle gereinigte Base löst sich in Alkalien leicht und ohne Farbe auf. In konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert sie blaugrün, grüner als die Dimethylverbindung, bei gelblicher Lösung, während in Eisessig bei gelblicher Lösung keine Fluorescenz mehr sichtbar wird.

Pikrat. Aus Alkohol citronengelbe Prismen. Schmp. 245°.

0,1472 g gaben 18 ccm N bei 26° und 788 mm.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,85	9,78 %

Bromwasserstoffsäures Salz. Die Base wird mit Alkohol überschichtet, mit wässriger Bromwasserstoffsäure bis zur Lösung versetzt und dann mit letzterer übersättigt. Gelbliche Nadelbüschel.

0,1198 g verbrauchten 2,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> NBr:		Gefunden:
Br	19,02	19,8 %

Ein salzsaures Salz existiert ebenfalls.

Diacetylverbindung (Sa.). Durch 2stündiges Kochen der Base mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Aus Ligroin mit Tierkohle. Rein weiße Krystalle. Schmp. 140—141°.

0,1415 g gaben 0,3960 g CO<sub>2</sub> und 0,0629 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1348 g gaben 4,1 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N:		Gefunden:
C	76,59	76,35 %
H	4,95	4,97 „
N	8,37	3,52 „

Die Analyse bestätigt also den Eintritt von zwei Acetylgruppen und daher auch die Entfernung der beiden Methylgruppen bei der Behandlung mit Salzsäure im Rohr.

Pikrat der Diacetylverbindung. Aus Alkohol gelbe Nadelchen. Schmp. 172°.

0,1195 g gaben 9 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>11</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	8,56	8,8 %

Dibenzoylverbindung des 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridins (Se.).

Durch 2stündiges Kochen der Base mit Benzoylchlorid. Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 147—149°.

0,1218 g gaben 2,8 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N:		Gefunden:
N	2,55	2,65 %

Anlagerung von Jodmethyl an 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin.

Die Addition des Jodmethyls geschah durch 4stündiges Erhitzen im Rohr auf ca. 100°. Das Reaktionsprodukt muß sich in kaltem Alkohol leicht und ohne Rückstand auflösen. Gelbe Krystalle. Schmp. 193—194°. Löst sich in alkoholischem Kali mit gelbroter Farbe. Kann aus Alkohol-Äther kaum ohne Jodverlust umkrystallisiert werden.

0,1048 g gaben 0,0445 g AgJ.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> NJ:		Gefunden:
J	26,38	25,94 %

Pikrat des 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenyl-1-methylpyridiniums (Si.).

Aus dem Jodmethylat mit Natriumpikrat in alkoholischer Lösung. Gelbe Nadeln. Verändert sich bei 134°, schmilzt aber erst bei 198—200°.

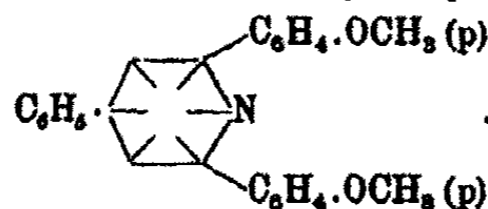


234 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

0,1076 g gaben 9 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_2N_2$ :		Gefunden:
N	9,62	9,59 %.

2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (Bu.).



Durch Einleiten von Ammoniak in die heiße alkoholische Suspension des 2,6-Di-(p-anisyl)-4-phenylpyryliumchlorideisensalzes<sup>1)</sup> erhält man bald sich abscheidendes Eisenhydroxyd, während die Pyridinbase aus der Lösung beim Erkalten sich abscheidet. Durch Wasser entfernt man geringe Mengen Ammoniumchlorid, durch wenig Säure noch mitgerissenes Eisen. Aus Gasolin feine, seidenglanzende Nadeln vom Schmp. 133–134°. Mischprobe mit Base 11 war schon bei 112° geschmolzen.

0,1833 g gaben 0,5486 g  $CO_2$  und 0,0976 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{28}H_{31}O_2N_2$ :		Gefunden:
C	81,74	81,65 %
H	5,72	5,96 „

Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln, auch in Äther, gut löslich, in Alkohol und Gasolin jedoch erst in der Hitze. Die Fluorescenz in Eisessig ist grünblau, in konzentrierter Schwefelsäure deutlich grüner (blaugrün). Die Fluorescenzfarbe in Eisessig ist von derjenigen des 2,4-Di-(p-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin nicht zu unterscheiden.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 193–194°.

0,0346 g gaben 3,2 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{35}O_2N_2$ :		Gefunden:
N	9,21	9,25 % (Si).

Hydrochlorid. Aus heißer alkoholischer Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure bis zur Trübung grüngelbliche Nadeln, löslich in Alkohol mit intensiv blaugrüner Fluorescenz. Falls das Salz nicht mit Alkohol-Äther gewaschen wird, haftet überschüssige Salzsäure ihm an; es muß alsdann im Toluolbad gewichtskonstant getrocknet werden. Der Schmelzpunkt ist unscharf zwischen 138 und 155°.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 119 (1917).

0,0514 g verbrauchten 1,27 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NCl}$ :		Gefunden:
Cl	8,8	8,76 %.

Hydrobromid. Darstellung und Eigenschaften sind wie beim Hydrochlorid. Grüngelbliche Nadeln. Schmp. gegen  $160^\circ$  (unscharf).

0,056 g verbrauchten 1,28 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NBr}$ :		Gefunden:
Br	17,86	18,26 %.

Die Bildung eines Jodmethylats dieser Base bei  $110$ — $120^\circ$  im Rohr konnte deutlich beobachtet werden. Die Unbeständigkeit desselben verhinderte jedoch eine Reinigung.

#### 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (Bu. und Si.).

Obige Methoxyverbindung wird durch 4 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $160$ — $170^\circ$  im Rohr entmethyliert. Danach besteht der Rohrinhalt aus goldgelben Blättchen des Chlorids, aus welchem die Base mit Ammoniak abgeschieden wird. Aus Alkohol fast farblose, seidenglanzende Nadelchen. Schmp.  $228$ — $229^\circ$ . Im Toluolbad gewichtskonstant getrocknet.

0,173 g gaben 6,95 ccm N bei  $18^\circ$  und 788 mm.

Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ :		Gefunden:
N	4,1	4,15 %.

Die Base löst sich in Alkali farblos, in Eisessig gelb, ohne Fluorescenz. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich intensiv gelb, geht langsam in gelbe Lösung, die nur noch schwach blautichiggrüne Fluorescenz zeigt.

Dikaliumsalz. Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Dioxyverbindung (1 Mol.) wurde mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung reinen Kaliumhydroxyds ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Nach einiger Zeit wurde der aus verfilzten, farblosen Nadeln bestehende Krystallbrei scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Das Salz löst sich in Wasser augenblicklich, auch in Alkohol ist es verhältnismäßig leicht löslich. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt es nicht, färbt sich aber beim Erhitzen gelb, ähnlich dem Natriumsalz des 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridins.

236 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

0,1987 g (exsiccator-trocken) verlieren beim Erhitzen (2 Stunden) im Toluolbad unter Gelbwerden 0,020 g, dies entspricht ungefähr 3 Mol. Wasser (oder 1 Mol. Alkohol).

0,1688 g (toluolbad-trocken) ergaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0721 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_{23}H_{15}O_2NK_2$ :	Gefunden:
K 18,79	19,28 %.

Pikrat. Aus Alkohol orange Krystalle. Schmp. 256°.

0,1892 g gaben 11,6 ccm N bei 14° und 753 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_3$ :	Gefunden:
N 9,86	9,92 %.

Hydrochlorid. Erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base. Gelbe Nadeln ohne bestimmten Schmelzpunkt.

0,1154 g verbrauchten 3,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ .

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2NCl$ :	Gefunden:
Cl 9,15	9,22 %.

Hydrobromid. Ganz analog dem vorigen. Gelbe Krystalle.

0,1816 g verbrauchten 3,84 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ .

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2NBr$ :	Gefunden:
Br 18,93	18,99 %.

2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridinium-jodid (Si).

1,5 g Base wurden mit überschüssigem Jodmethyl drei Stunden auf 90—100° erhitzt. Nach Abgießen des Jodmethyls wurde der braungelbe krystallinische Rohrinhalt sorgfältig mit Äther gewaschen. Schmp. 228—229° unter Aufblähen. Da der Schmelzpunkt beim Umlösen stark fällt, wurde die Substanz so analysiert.

0,1180 g gaben 0,0574 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2NJ$ :	Gefunden:
J 26,37	26,29 %.

Das Jodmethylat löst sich in alkoholischem Alkali mit gelbroter Farbe.

Pikrat des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridiniums.

Aus dem Jodmethylat mit der berechneten Menge pikrinsauren Natriums. Aus Alkohol orangegelbe Krystalle, Schmp. 250—252°. Da der Schmelzpunkt dieses Pikrats dem des Pikrats der tertiären Base (Schmp. 256°) ziemlich nahe kommt und ein Methylverlust beim Umsetzen nicht ausgeschlossen war, wurde festgestellt, daß die Mischprobe beider Pikrate schon gegen 233° geschmolzen war.

0,0762 g gaben 6,5 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_6N_4$ :		Gefunden:
N	9,62	9,76 %.

2,6-Di(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (Si.).

Die entmethylierte Base wurde mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 2 Stunden gekocht. Die mit Wasser abgeschiedenen braunen Krusten wurden aus Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 147—148°.

0,0988 g gaben 2,9 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}O_4N$ :		Gefunden:
N	3,31	3,38 %.

Pikrat. Voranstehende Diacetylverbindung ergab aus Alkohol mit Pikrinsäure gelbe Prismen vom Schmp. 157—159°.

0,0769 g gaben 6,1 ccm N bei 17° und 730 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{24}O_{11}N_4$ :		Gefunden:
N	3,59	3,97 %.

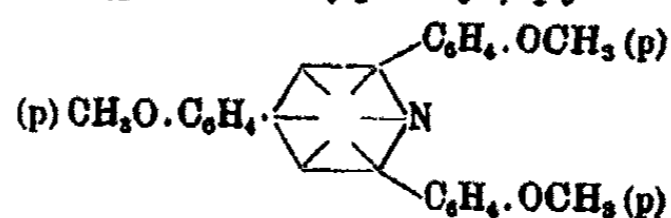
Dibenzoylverbindung des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridins (Si.).

Die Benzoylierung der Base geschah in Pyridinlösung. Die mit Äther gereinigte Verbindung wurde schließlich aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 206—207° erhalten.

0,0926 g gaben 2,1 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{24}O_4N$ :		Gefunden:
N	2,56	2,62 %.

## 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyridin (I),



Aus dem Eisensalz des 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyridiniumchlorids<sup>1)</sup> mit alkoholischem Ammoniak, eventuell durch Erhitzen, bis mit Alkali keine Rotfärbung mehr auftrat. Weiße, seidenglänzende Nadelchen aus Alkohol, die bei 133° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht in Aceton, Äther, Benzol, schwerer in Alkohol. Die Lösung in Eisessig zeigt grünblaue, in konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Fluoreszenz.

0,1264 g gaben 0,3648 g CO<sub>2</sub> und 0,0636 g H<sub>2</sub>O.

0,1901 g gaben 6 ccm N bei 14° und 739 mm.

Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> N:		Gefunden:
C	78,58	78,71 %
H	5,79	5,63 "
N	3,53	3,65 "

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 196°.

0,1353 g gaben 10,7 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> :		Gefunden:
N	8,95	9,1 %

Salzsaures Salz. Aus einer alkoholischen Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure in feinen, blaßgelben, langen Nadeln erhalten. Auch hier liegt vermutlich ein mehr als 1 Mol. Salzsäure enthaltendes Salz vor, denn nach mehrstündigem Trocknen im Toluolbad ergab sich noch ein Chlorgehalt von 10,4%, während die Formel C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>NCl 8,1% verlangt. Ferner spricht hierfür das Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung. Hierbei findet zwischen 90 und 100° Salzsäureabgabe statt unter Gelbfärbung, während ein Schmelzfluß erst über 150° beobachtet wird. Gewichtskonstanz erreicht die Verbindung erst nach wochenlangem Stehen im evakuierten Exsiccator, wobei sie citronengelb wird. Sie ist unlöslich in Wasser, an welches sie rasch Salzsäure abgibt.

0,193 g verbrauchten 4,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub> = 7,9% Cl.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 116 (1917). Dieses Salz wird am besten aus 4,4'-Dimethoxybenzalacetophenon und 4-Methoxyacetophenon mit Eisenchlorid erhalten.

In ganz analoger Weise wurde das bromwasserstoffsaure Salz als gelbe Nadeln erhalten. Dieselben verlieren gegen 150° Bromwasserstoff unter Gelberwerden, schmelzen jedoch erst gegen 190° unscharf. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum verbrauchten

0,1495 g 3,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$ :  
Br 16,78

Gefunden:  
17,1 %.

Jodmethylat. Die Base addiert Jodmethyl beim Erhitzen im Rohr auf 90–100°. Das Additionsprodukt schmilzt bei etwa 148°, ist unlöslich in Äther, kann aber nicht ohne Veränderung umkrystallisiert werden.

#### 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridin (I).

2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)-pyridin wird durch 6 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160–170° im Rohr erhalten. Aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt bildet es gelblichweiße Nadelchen, die bei 282° schmolzen. Die Verbindung ist in organischen Solvenzien leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem löst sie sich in geringer Menge und krystallisiert daraus in mikroskopisch feinen Kryställchen.

In wäßrigen Alkalien ist sie löslich, jedoch haben wir kein Alkalisalz hergestellt. Ammoniak und Pyridin haften ihr hartnäckig an. Über die Fluorescenz siehe Tabelle.

0,1533 g gaben 5,5 ccm N bei 17° und 725 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ :  
N 3,94

Gefunden:  
4,02 %.

Pikrat. Trioxytriphenylpyridin liefert ein Pikrat, dessen Reinigung jedoch recht schwierig ist. Obwohl nämlich sein Schmelzpunkt gegen 293° gefunden wurde, ist es in allen organischen Solvenzien äußerst leicht löslich.

0,1898 g gaben 16,2 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{N}_4$ :  
N 9,58

Gefunden:  
9,52 %.

Salzsaures Salz. Aus Alkohol mit konzentrierter Salzsäure; gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 253° (unscharf). Löslich in Eisessig, Alkohol und auch in Wasser, in dem es sich jedoch alsbald zersetzt unter Abscheidung der Base.

240 Dilthey: Über arylierte Pyridine usw.

0,2092 g (toluolbadtrocken) verbrauchten 5,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$ :	Gefunden:
Cl 9,1	8,9 %.

Hydrobromid. Feine, gelbe Nadeln. Schmp.  $334^\circ$  (unscharf). Ist dem Chlorid in allem analog.

0,2122 g verbrauchten 4,95 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NBr}$ :	Gefunden:
Br 18,33	18,64 %.

Jodmethylat. Durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr auf  $90-100^\circ$ . Gelbe prismatische Krystalle, die gegen  $228-230^\circ$  schmelzen. Löst sich in alkoholischem Alkali mit braunroter Farbe, die beim Ansäuern mit Essigsäure wieder verschwindet.

Triacetylderivat des 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridins (I).

2 g 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)-pyridin wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden gekocht. Das mit Wasser erzielte Öl wurde erst mit Alkohol fest. Eine anhaftende Verunreinigung konnte durch Umlösen aus Ligroin beseitigt werden. Farblose Prismen. Schmp.  $158^\circ$ .

0,159 g gaben 0,4208 g  $\text{CO}_2$  und 0,066 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ :	Gefunden:
C 72,35	72,17 %
H 4,78	4,64 „

Pikrat der Acetylverbindung. Aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln. Schmp.  $182^\circ$ .

0,2426 g gaben 17,3 ccm N bei  $22^\circ$  und 737 mm.

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$ :	Gefunden:
N 7,9	8,0 %.

Beiträge zur Chemie des Fettes von Caballus equus;

von

A. Heiduschka und A. Steinruck.

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Das zu unseren Untersuchungen verwandte Pferdefett wurde aus dem von verschiedenen Körperteilen des Pferdes stammenden Fettgewebe gewonnen, indem das Gewebe in kleine viereckige Würfel zerschnitten und in der üblichen Weise im Wasserbade ausgeschmolzen wurde. Es bildete somit eine Durchschnittsprobe aus den verschiedenen Teilen. Das noch warme Fett wurde hierauf durch einen Heißwassertrichter filtriert und erstarrte beim Erkalten zu einer weichen, dem Schweineschmalz ähnlichen Masse. Es hatte einen angenehmen Geruch und Geschmack und eine schöne gelbliche Farbe.

Der Schmelzpunkt des Fettes lag bei  $32,3^{\circ}$ . Nach einigen Wochen langem Stehen schied es sich in einen flüssigen und einen festen Anteil.

Das spezifische Gewicht, mit dem Sprengelschen Pyknometer ausgeführt, ergab bei  $15^{\circ} = 0,9224$ , bei  $25^{\circ} = 0,9135$ .

Die Refraktometerzahl wurde mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer festgestellt. Sie betrug bei  $40^{\circ} = 53,7$ ; daraus berechnet sich der Brechungsexponent  $N_{D^{20}} = 1,4617$ . Die Säurezahl war 2,62.

Die Verseifungszahl ergab sich unter sechs Versuchen zu 203,42—204,48; im Mittel zu 203,95.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl war 0,417, die Polenske'sche Zahl 0,375.

Die Jodzahl, nach der Vorschrift des D. A. B. V. ausgeführt, ergab folgende Resultate:

a) Nach 2 stündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung:

1. 0,861 g Fett verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 50,95  
Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,11.



242 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

2. 0,976 g Fett verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 51,92  
Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,23.  
Im Mittel also Jodzahl = 75,17.

b) Nach 18 stündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung:  
0,682 g Fett verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 37,67  
Gefundene Jodzahl . . . . . = 75,65.  
Die Jodzahl beträgt also 75,17.

Die Hehnersche Zahl wurde zu 95,45 gefunden.

Die Hexabromidprobe, nach Hehner und Mitchell<sup>1)</sup>,  
ergab eine weiße Trübung und zeigte somit an, daß ungesättigte  
Fettsäuren vorliegen mußten.

Die Elaidinprobe verlief stark positiv und deutete somit  
auf das Vorhandensein von Ölsäure hin.

Die Acetylzahl und die Acetylsäurezahl wurde nach  
Benedikt-Ulzer<sup>2)</sup> ausgeführt. Erstere betrug 14,02, letz-  
tere 6,93.

Folgende Farbenreaktionen wurden ausgeführt:

1. Mit Furfurol-Salzsäure nach Baudouin geschüttelt,  
nahm das Fett eine braune Farbe an.

2. Mit Salpetersäure (D. = 1,4) behandelt, trat eine tief  
dunkelbraune Färbung des Fettes ein.

3. Die Wellmannsche Probe mit phosphormolybdän-  
saurem Natrium und Salpetersäure zeigte eine zeißiggrüne  
Farbe, die durch Ammoniak in Schmutzigweiß überging.

Die Gesamtfettsäuren des Pferdefettes.

Da die Reichert-Meisslsche Zahl sehr niedrig war, so  
waren nur Spuren flüchtiger, wasserlöslicher Fettsäuren vor-  
handen, die vernachlässigt werden konnten.

\* a) Darstellung der Gesamtsäuren.

Zur Darstellung der Gesamtfettsäuren und deren quanti-  
tative Bestimmung wurden 7,107 g Fett mit 20 ccm 50 prozent.  
alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, der Al-  
kohol nach der Verseifung verjagt und die Seife mit 10 prozent.  
Salzsäure zerlegt. Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren wurden

<sup>1)</sup> The Analyst 1898, S. 313.

<sup>2)</sup> Analyse der Fette S. 144; Monatsh. f. Chemie 8, 40.

mit Äther gut ausgeschüttelt, der Äther durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit und hierauf im trockenen  $\text{CO}_2$ -Strom abdestilliert. Die zurückgebliebenen Fettsäuren wurden dann unter vermindertem Druck und bei mäßiger Wärme getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Es wurden 6,763 g Gesamtfettsäuren erhalten, das sind 95,16% des Öles. Sie erstarrten während des Trocknens zu einer festen Masse, von der sich einzelne weiße Partikelchen besonders abhoben.

Die Jodzahl der Gesamtfettsäuren, nach der Vorschrift des D. A. B. V. bestimmt, ergab sich zu 77,25 nach 18 Stunden.

0,611 g Fettsäuren verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.  
37,19 ccm = 77,25.

Die Jodzahl aus der Jodzahl des Fettes (75,17) und dem Prozentgehalt des Öles an Gesamtfettsäuren (95,16) nach der folgenden Gleichung berechnet ergab 78,9:

$$95,16 : 75,17 = 100 : x.$$

Die bei der Bestimmung etwas niedriger gefundene Jodzahl läßt sich daraus erklären, daß bei der Darstellung der Gesamtfettsäuren sich jedenfalls Spuren Oxysäuren gebildet haben.

Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren wurde zu 214,4 gefunden aus:

1,1282 g Fettsäure verbrauchten 8,623 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge.  
Das Molekulargewicht berechnet sich hieraus zu:

$$\frac{1,1282 \cdot 1000}{4,311} = 261,7.$$

Auch das mittlere Molekulargewicht nebst der Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren lassen sich berechnen nach Arnold<sup>1)</sup>:

1. Die Verseifungszahl aus der Verseifungszahl des Öles nach der Gleichung:

$$\frac{203,95}{1 - 203,95 \cdot 0,0002258} = x; \quad x = 214,0.$$

2. Das mittlere Molekulargewicht aus der berechneten Verseifungszahl:

$$M \cdot 214,0 = 56100; \quad M = 262,1.$$

<sup>1)</sup> Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1905, S. 1, 12.

## 244 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

Auch hier stimmten die gefundenen und die berechneten Werte sehr gut miteinander überein.

### b) Quantitative Trennung der Gesamtfettsäuren in gesättigte und ungesättigte.

Zuerst wurde das Verfahren nach Varrentrapp, durch Lewkowitsch<sup>1)</sup> verbessert, angewandt.

Diese mehrfach ausgeführte Trennung lieferte aber keine übereinstimmenden Resultate.

Folgende Methode, von Heiduschka und Felsler<sup>2)</sup> schon angewandt, lieferte bessere Werte:

Die Gesamtfettsäuren werden in 100 ccm Äther gelöst und mit so viel alkoholischem Bleiacetat gefällt, als noch ein Niederschlag entsteht; denn es genügt schon, nur die gesättigten Fettsäuren in ihre Bleiseifen überzuführen. Der Niederschlag, der sich rasch absetzt, ohne an den Wänden zu kleben, wird abfiltriert, die ätherisch-alkoholische Lösung im Scheidetrichter mit Salzsäure zerlegt, von der Salzsäure getrennt und mit Wasser gewaschen, wobei auch der Alkohol mit fortgenommen wird. Die ätherische Lösung der so erhaltenen ungesättigten Fettsäuren wird dann über entwässertem Natriumsulfat gut getrocknet, der Äther im CO<sub>2</sub>-Strom abdestilliert und die zurückgebliebenen ungesättigten Fettsäuren im Vakuum von den letzten Spuren Äther befreit, getrocknet und gewogen.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Bleiseifen der gesättigten Fettsäuren werden analog behandelt.

Nach dieser Methode erhielten wir folgende Werte:

1. 1,4741 g Gesamtfettsäuren gaben 0,9165 g ungesättigte Säuren, d. i. 62,17%, und 0,5565 g gesättigte Säuren, d. i. 37,75%.
2. 1,4627 g Gesamtfettsäuren gaben 0,9308 g ungesättigte Säuren, d. i. 63,64%, und 0,5308 g gesättigte Säuren, d. i. 36,29%.

Letzterer Befund dürfte dem Gehalt des Fettes an ungesättigten Fettsäuren am nächsten kommen.

Die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren wurde zu 116,16 gefunden:

0,2176 g ungesättigte Säuren verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 19,92 ccm. Jodzahl = 116,16.

<sup>1)</sup> Chem. Technol. d. Fette, Öle u. Wachse Bd. I, S. 379 (1905).

<sup>2)</sup> Z. U. N. G. 38, 259.

Die Jodzahl der festen Fettsäuren wurde zu 3,8 gefunden:

Angewendet: 0,4774 g. Verbrauchte  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 1,49 ccm.  
Jodzahl = 3,8.

Aus der kleinen Jodzahl der festen Fettsäuren, die ja theoretisch 0 sein müßte, kann man ersehen, daß die Trennung in gesättigte und ungesättigte ziemlich genau ist.

Das Pferdefett besteht demnach, da die Hehnersche Zahl 95,45, und das Unverseifbare, wie später festgestellt, 0,43% beträgt, aus:

$$(95,45 - 0,43) : 100 = x : 63,64; x = 60,47\% \text{ flüssigen und} \\ 95,45 - 60,47 = 34,55\% \text{ festen Fettsäuren.}$$

#### A. Die ungesättigten Fettsäuren des Pferdefettes.

##### 1. Gewinnung dieser Säuren aus dem Fette.

Zur Gewinnung größerer Mengen ungesättigter Säuren aus dem Fette zwecks weiterer Verarbeitung wurde das von Lewkowitsch<sup>1)</sup> empfohlene Verfahren nach Tortelli und Ruggeri angewandt.

Die auf diese Weise aus 80 g Fett erhaltene Bleiseife wurde, nachdem sie gut gewaschen und wieder vom Wasser befreit worden war, zerkleinert, mit 660 ccm Äther in einem trockenen Kolben so lange geschüttelt, bis die Seife gleichmäßig zu einem Brei zerfallen war, und hierauf am Rückflußkühler erhitzt. Die in Lösung gegangenen Bleiseifen der ungesättigten Fettsäuren wurden noch 2 Stunden in Wasser von 10° gestellt, dann durch ein Faltenfilter in einen Kolben filtriert, dieser mit Äther vollständig aufgefüllt und noch 12 Stunden bei 10° gehalten. Nach Abfiltrieren von den ausgefallenen Bleiseifen fester Fettsäuren wurde die ätherische Lösung mit Salzsäure zerlegt, mit Wasser gewaschen, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther im CO<sub>2</sub>-Strom abdestilliert, die so erhaltenen ungesättigten Fettsäuren im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug gegen 45 g.

Die unlöslichen Bleiseifen der festen Fettsäuren wurden für die spätere Untersuchung zurückgestellt.

<sup>1)</sup> Chem. Technol. d. Öle, Fette u. Wachse Bd. I, S. 334 (1905).

## 2. Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und Identifizierung der einzelnen Oxydationsprodukte.

30 g der flüssigen Fettsäuren wurden mit 36 g einer etwa 45 Prozent Kalilauge (D. = 1,27) neutralisiert und in 2 Liter ausgekochtem, destilliertem Wasser gelöst. In diese Seifenlösung wurde unter stetem Umrühren 2 Liter einer 1 $\frac{1}{2}$  Prozent Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahle eingegossen, wobei ständig mit Eis gekühlt wurde, damit die Temperatur nicht über 10° steige. Nach 10 stündigem Stehen wurde aus Natriumthiosulfat und verdünnter Schwefelsäure frisch bereitetes SO<sub>2</sub> eingeleitet, bis das dunkle Gemisch sauer reagierte. Der noch ungelöste Braunstein löste sich nach längerem Stehen unter häufigem Umschütteln vollkommen auf, während ein rein weißer, voluminöser Niederschlag sich langsam absetzte. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde vorläufig zurückgestellt. Die Ausbeute betrug 20 g. Zur Reinigung und Entfernung von Nichtoxysäuren und sekundären Oxydationsprodukten wurde mit Petroläther im Soxhletapparat erschöpft (etwa 3 Stunden). Der Rückstand war rein weiß. Es hatten sich in Petroläther 2,2 g einer dunkelgelben, wachsartigen Masse gelöst mit dem Schmp. 40,5°, die Jodzahl davon betrug 16,98.

Die Gesamtausbeute an Oxysäuren betrug demnach 20,0 - 2,2 = 17,8 g, d. i. 59,33% der flüssigen Fettsäuren.

## a) In Äther löslicher Anteil.

Die so gereinigten, ganz weißen Oxysäuren wurden mit Äther im Soxhletapparat so lange extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging (ungefähr 50 Stunden). Es wurden 6 g Dioxy-stearinsäure erhalten mit dem Schmp. 128,5°, der aber nach Umkrystallisieren in Alkohol auf 131,5° stieg. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop das Bild des rhombischen Systems, und zwar herrschten vor das rhombische Prisma und rhombische Pyramiden.

Die Verseifungszahl betrug 176,9:

0,2069 g verbrauchten 13,05 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Das Molekulargewicht gefunden 317,1, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 316.

0,1882 g gaben 0,4701 g CO<sub>2</sub> und 0,1903 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	68,85	68,13 %
H	11,39	11,91 „

1. Bestimmung der Acetylsäurezahl:

0,3988 g verbrauchten  $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge = 1,562 ccm, daraus berechnet sich die Säurezahl 110,0.

2. Bestimmung der Acetylverseifungszahl:

0,3983 g wurden mit 64,45 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge verseift, die überschüssige Lauge mit 22,2 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. HCl zurücktitriert. Die Verseifungszahl berechnet sich daraus zu 297,6.

Die Acetylzahl ist demnach  $(297,6 - 110,0) = 187,6$ .

Das Verhältnis der Säurezahl zur Acetylzahl 110:187 ist annähernd  $\frac{1}{2}$ ; daraus folgt, daß zwei Acetylgruppen an Stelle von OH-Gruppen getreten sind. Die Säure ist also eine Dioxystearinsäure.

b) In Äther unlöslicher Anteil.

Der bei der Gewinnung der Dioxystearinsäure mit Petroläther und Äther behandelte unlösliche Rückstand wurde getrocknet und dann siebenmal mit je 2 Liter Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Nach dem Erkalten dieser Lösungen hatten sich flockige Niederschläge abgesetzt, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen ergaben folgendes Bild:

1. Fällung = 1,193 g,	Schmelzpunkt = 159°	}
2. „ = 0,5022 g,	„ = 158°	
3. „ = 0,2755 g,	„ = 151°	
4. „ = 0,1207 g,	„ = 131°	
5. „ = 0,2091 g,	„ = 131°	
6. „ = 0,2345 g,	„ = 134°	
7. „ = 0,1221 g,	„ = 132°	

Die ersten 3 Fällungen wurden vereinigt und noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 168° stieg und dort konstant blieb. Die so erhaltene Substanz war ein seidenglänzendes, sich fettig anfühlendes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop die Formen von typisch rhombischen Prismen, vermischt mit Nadeln, zeigte. Sie war in kaltem Alkohol schwer, in heißem absoluten Alkohol

## 248 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

und heißem Eisessig leicht löslich und zeigte somit das Verhalten der Sativinsäure, einer Tetraoxystearinsäure.

Die Verseifungszahl ergab sich zu 159,5 aus:

0,1231 g verbrauchten  $\frac{1}{20}$ -n. Kalilauge = 7,0 ccm.

Das Molekulargewicht gefunden 351,7, berechnet für Sativinsäure,  $C_{18}H_{33}O_7(OH)_4$ , 848,0.

0,1441 g gaben 0,3198 g  $CO_2$  und 0,1345 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{18}H_{33}O_7$ :		Gefunden:
C	62,08	61,94 %
H	10,40	10,44 „

Die Fällung 4 mit 7 wurden ebenfalls vereinigt und umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb auf  $131,5^\circ$  stehen. Die Verseifungszahl stimmte mit dem der früher gewonnenen Dioxysäure überein.

### c) In Wasser gelöst gebliebene Oxydationsprodukte.

Die bei der Gewinnung der Oxysäuren gelöst gebliebenen Oxydationsprodukte ließen sich infolge ihrer geringen Mengen nicht rein isolieren. Nach dem Eindampfen des neutralisierten Filtrats schieden sich beim Ansäuern kleine Mengen einer dunklen, salbenartigen Masse aus, die sich fast vollständig in Äther löste und ihrem ganzen Verhalten nach aus einem Gemisch sekundärer Oxydationsprodukte bestand.

### 3. Darstellung und Trennung der Bromderivate der ungesättigten Fettsäuren.

40 g flüssige Fettsäuren, nach Tortelli und Ruggeri dargestellt, wurden in 225 ccm Eisessig und 70 ccm Äther gelöst und mit einer Mischung von 1 Teil Brom und 2 Teilen Eisessig unter stetiger Kühlung tropfenweise versetzt, bis die Lösung die Bromfarbe angenommen hatte. Dabei wurde darauf gesehen, daß die Temperatur nicht über  $10^\circ$  stieg. Nach Verbrauch von 24 ccm Brommischung war die Reaktion vollendet. Hierauf wurde die Lösung über Nacht bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Es hatte sich am anderen Tage ein krystallinischer Körper abgeschieden.

a) In Äthereisessig unlösliches Bromprodukt.

Der entstandene Niederschlag wog 2,9 g. Es war nach Verhalten und Analyse Linolensäurehexabromid.

Löslichkeit: Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig und Petroläther, leichtlöslich in heißem Alkohol und Eisessig. Beim Abkühlen fiel die Substanz in voluminösen Flocken wieder aus. Aus Benzol konnte man sie in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf 177°.

I. 0,2092 g gaben 0,8100 g AgBr.

II. 0,2498 g gaben 0,8712 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{18}H_{30}O_2Br_6$ :		I.	II.
Br	63,32	63,06	63,34 %.

0,1998 g gaben 0,2068 g  $CO_2$  und 0,0725 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ :		Gefunden:
C	28,51	28,24 %
H	4,07	4,06 „

Molekulargewichtsbestimmung:

Die Bestimmung wurde nach Farnsteiner<sup>1)</sup> ausgeführt.

I. 0,106 g verbrauchten 1,398 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

II. 0,1438 g verbrauchten 1,89 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{18}H_{30}O_2Br_6$ :		I.	II.
M	757,5	758,3	758,2.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge versetzt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

0,1433 g gaben 0,0141 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2Br_6K$ :		Gefunden:
K	4,92	4,41 %.

Darstellung der Linolensäure.

1 g der Hexabromlinolensäure wurde mit 5 g geraspelttem Zink und 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler vier Stunden lang

<sup>1)</sup> Ztschr. f. U. d. N. u. G. 1899, S. 2, 1.



250 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

erhitzt, nach welcher Zeit alle Substanz in Lösung gegangen, d. h. entbromt war. Vom Zink wurde abfiltriert, mit 100 ccm Wasser und 10 ccm 10 Prozent.  $H_2SO_4$  versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther sodann abdestilliert und der Rückstand mit 5 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge zur Verseifung des Esters erhitzt. Nach Verdampfung des Alkohols wurde die Seife in Wasser aufgenommen, die Seifenlösung mit 10 Prozent.  $H_2SO_4$  im Scheidetrichter zersetzt, die ausgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, der Äther im  $CO_2$ -Strom abdestilliert und die Säure über  $H_2SO_4$  im Vakuum getrocknet. In der freien Säure wurde alsdann die Jodzahl bestimmt.

0,257 g Linolensäure verbrauchten 50,55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Theoretische Jodzahl:	Gefundene Jodzahl:
274,1	249,5 %.

Es ist zwar eine wesentliche Differenz zwischen der gefundenen und der theoretischen Jodzahl, das liegt aber wohl in der Natur der Säure, die sich sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Jedenfalls ist die gefundene Jodzahl ein Beweis dafür, daß eine dreifache ungesättigte Säure vorliegt, da eine zweifach ungesättigte nur 181% Halogen zu addieren vermag.

b) In Äthereisessig löslicher, in Petroläther unlöslicher Anteil.

Das Filtrat der Hexabromlinolensäure wurde zunächst vom Äther befreit, hierauf 12 Stunden auf  $0^\circ$  gehalten. Der dabei entstehende geringe Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Eisessigs in 5 Liter Wasser gegossen. Es setzte sich eine dunkle, schmierige, ölige Masse ab.

Nach dem Waschen mit Wasser wurde dieser Rückstand in Äther gelöst, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Petroläther (Schmp. nicht über  $50^\circ$ ) 12 Stunden bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Es hatte sich ein dicker Niederschlag gebildet, der abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ihm wurde der vorher erhaltene geringe Niederschlag hinzugefügt. Das Filtrat wurde zur weiteren Verarbeitung zurückgestellt.

Die Gesamtausbeute betrug 9,0 g. Da die Substanz etwas braun gefärbt war, wurde sie mit Tierkohle und Eisessig gereinigt und aus Petroläther umkristallisiert. Es schieden sich rosettenförmig angeordnete Nadelbüschel von schneeweiß, perlmutterglänzender Farbe ab, die sich fettig anfühlten. Diese 9,0 g Ausbeute wurden aus 40 g flüssigen Fettsäuren gewonnen, was einem Prozentgehalt von 10,5 % Linolsäure entspricht. Der Schmelzpunkt lag bei 114°.

- I. 0,1485 g gaben 0,1801 g AgBr.  
 II. 0,1125 g gaben 0,1411 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> :		I.	II.
Br	58,33	58,41	58,38 %.

0,1704 g gaben 0,2248 g CO<sub>2</sub> und 0,0793 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	86,00	85,99 %
H	5,38	5,21 "

Molekulargewichtsbestimmung in 30 ccm heißem, neutralem Alkohol mit  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

- I. 0,2178 g verbrauchten 7,204 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.  
 II. 0,1767 g verbrauchten 5,879 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> :		I.	II.
M	600	604,7	601,1.

Die gefundenen Resultate weisen auf eine Tetrabromlinolsäure hin.

c) In Petroläther löslicher Anteil.

Das Filtrat von Linolsäuretetra-bromid wurde von Petroläther durch Destillation befreit, im CO<sub>2</sub>-Strom von den letzten Spuren getrennt und im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und gewogen. Es hinterblieb eine dicke ölige Flüssigkeit von 55,4 g, d. s. 86,8 %.

- I. 0,2105 g gaben 0,1824 g AgBr.  
 II. 0,2411 g gaben 0,2090 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :		I.	II.
Br	36,18	36,87	36,89 %.

252 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

- I. 0,2957 g gaben 0,5870 g CO<sub>2</sub> und 0,1946 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,3277 g gaben 0,5908 g CO<sub>2</sub> und 0,2321 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :		I.	II.
C	48,88		49,54	49,18 %
H	7,75		7,87	7,92 "

Molekulargewichtsbestimmung.

- I. 0,1929 g verbrauchten 8,65 g  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.  
 II. 0,2508 g verbrauchten 11,28 g  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> :		I.	II.
M	442		446,0	444,7.

Die Säure wurde mit Zink und Alkohol im Kolben mit Rückflußkühler entbromt, filtriert und weiter so behandelt, wie bei der Darstellung der Linolensäure beschrieben ist. Es wurde ein hellgelbes Öl erhalten. Die Jodzahlbestimmung ergab folgendes:

- I. 0,2082 g verbrauchten Jodlösung = 16,28 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung.  
 II. 0,233 g verbrauchten Jodlösung = 18,07 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> :		I.	II.
	90,1		98,92	98,44 %.

Die zu hohe Jodzahl ist darauf zurückzuführen, daß die Linolensäure nicht quantitativ von der Ölsäure zu trennen ist. Nach Heiduschka und Lüft<sup>1)</sup> bleiben 1,63 % Linolensäure in der Ölsäure gelöst. Dies würde auch den etwas höher gefundenen Prozentsatz Brom in der Ölsäurebestimmung erklären. Es sind deshalb von 86,8 noch 1,63 g abzuziehen und statt 10,5 % 12,13 % Linolensäure in Anrechnung zu bringen, so daß sich die flüssigen Fettsäuren zusammensetzen aus:

2,66 %	Linolensäure
12,13 "	Linolensäure
85,17 "	Ölsäure
<hr/>	
Sa. 99,96 %	

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 257, 55.

## B. Die gesättigten Fettsäuren.

## 1. Darstellung der gesättigten Fettsäuren.

Die bei der Darstellung der ungesättigten Fettsäuren nach dem Bleisalz-Ätherverfahren erhaltenen, in Äther unlöslichen Bleiseifen wurden zur Gewinnung der freien Fettsäuren mit 20 Prozent Salzsäure zerlegt, die freien Fettsäuren mit Äther aufgenommen, mit destilliertem Wasser von der Salzsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet, der Äther im  $\text{CO}_2$ -Strom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum von den letzten Spuren Äther befreit. Die auf diese Weise gewonnenen festen Fettsäuren hatten noch die Jodzahl 14,06 (0,8934 g verbrauchten 10,09 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung), ein Zeichen, daß die Trennung von den flüssigen nach diesem Verfahren nicht quantitativ ist; leider steht uns aber bis jetzt kein besseres zur Verfügung. Der Schmelzpunkt dieser festen Fettsäuren lag zwischen 55,5 und 56°, ein Beweis, daß ziemlich hoch molekulare Fettsäuren vorhanden sein mußten.

Das Molekulargewicht ergab sich zu 279,35:

0,5372 g verbrauchten 38,46 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

## 2. Untersuchungen über die Zusammensetzung der gesättigten Fettsäuren.

Da das Fett von *Caballus equus* infolge seines eigentümlichen Verhaltens schon mehr an die pflanzlichen Fette wie Erdnußöl erinnerte, so wurden mit dem hier vorliegenden Fettsäuregemisch zunächst Vorversuche angestellt, um die Anwesenheit von Arachinsäure und event. höher molekularer Fettsäuren festzustellen. Jedoch zeigte das Verfahren von Kreis und Roth<sup>1)</sup> die Abwesenheit dieser Säuren an. Als dann wurde versucht, durch Ausführung nachstehender Bestimmungen einen Einblick in die Zusammensetzung zu gewinnen.

## a) Fraktionierte Fällung mit Alkohol.

3,0 g Substanz wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und über Nacht bei Zimmertemperatur (15—16°) stehen gelassen; es schieden sich keine festen Teilchen mehr ab. Hier-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. U. d. N. u. G. 25, 84 (1913).

auf wurde die Lösung 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Die ganze Masse war beim Herausnehmen erstarrt. Sie wurde deshalb nochmals gelöst, etwas mehr Alkohol zugesetzt und wieder auf Eis gestellt. Bei mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens wurden folgende Fraktionen erhalten:

Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Schmp.	59,5°	57,5°	57,5°	57,5°	57,5°	58°	57°	54°	50–53°	

Die Fraktionen I–VII wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, dabei stieg der Schmelzpunkt auf 60°. Die Mutterlauge wurde mit den Fraktionen VIII–X vereinigt und ebenfalls umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 57° stieg. In der Mutterlauge befanden sich Spuren einer Substanz, die bei 36,6° schmolz. Bevor die einzelnen Fraktionen weiter verarbeitet wurden, wurde erst noch eine zweite Methode angewendet.

b) Fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz.<sup>1)</sup>

0,653 g Substanz wurden in so viel heißem Alkohol gelöst, daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nach mehrstündigem Stehen keine Ausscheidung stattfand, und dann mit so viel Magnesiumacetatlösung versetzt, daß die Menge des Acetats ungefähr  $\frac{1}{30}$ – $\frac{1}{40}$  des Gewichts der angewandten Fettsäuren entsprach (= 2 ccm einer 1 prozent. Magnesiumacetatlösung). Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die einzelnen Niederschläge wurden abfiltriert, jede für sich, wie oben beschrieben, weiter behandelt und zuletzt der Schmelzpunkt bestimmt. Sie gaben nachstehendes Bild:

Tabelle 1.

Nr. der Fällungen:	I	II	III	IV	V	VI	VII
Schmelzpunkte:	61,3°	60°	60,5°	59°	58°	57°	36,0°

Um mehr Substanz zu erhalten, wurden die Fällungen mit größeren Gewichtsmengen wiederholt und die einzelnen Fraktionen, deren Schmelzpunkte übereinstimmten, vereinigt. Da die aus absolutem Alkohol nach a) erhaltenen Fällungen dasselbe Bild ergaben, so wurden sie mit den hier erhaltenen

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 66, 1 (1855).

vereinigt, jede nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf Schmelzpunkt und Molekulargewicht bestimmt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle vereinigt.

Tabelle 2.

Nr. der Fällung	Schmelzpunkt	Molekulargewicht	Angewandte Menge	ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH
I	62°	257,2	0,2022	15,72
II	61°	261,5	0,5165	19,41
III }	60,5° }	278,6	0,3767	13,52
IV }	60,0° }			
V	59°	261,05	0,2121	16,25
VI	57°	267,55	0,2298	16,73
VII	46°	294,4	0,1310	8,90

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß Fällung I nach Schmelzpunkt und Molekulargewicht nichts anderes sein konnte als reine Palmitinsäure. Fällung V deutete ebenfalls auf Palmitinsäure hin, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir auch tatsächlich eine Substanz, die bei 62,2° schmolz und das Molekulargewicht 256,2 hatte. Sie wurde mit der Fällung I vereinigt und als Palmitinsäure zur späteren Behandlung beiseite gestellt. Fällung III und IV wurden, da sie den gleichen Schmelzpunkt zeigten, vereinigt. Aus dieser Fällung, sowie aus Fällung VI geht hervor, daß noch eine Substanz mit höherem Molekulargewicht wie Palmitinsäure vorhanden sein muß. Fällung VII zeigt an, daß ein Stoff, bei so niederem Schmelzpunkt und hohem Molekulargewicht, vor allem aus ungesättigten Fettsäuren oder auch Oxyssäuren, die vielleicht während der Behandlung aus ungesättigten entstanden sind oder als solche schon darin enthalten sein mochten, zum größten Teil bestehen mußte.

Wie jedoch aus der Tabelle zu ersehen ist, führte die fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat nach Heintz auch nicht zu einer Trennung der Fettsäuren, wenn sie auch erkennen läßt, daß das vorliegende Fettsäuregemisch hauptsächlich Palmitinsäure und eine oder mehrere höhere Fettsäuren enthalten mußte.

256 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

c) Verfahren nach Fachini und Dorta.<sup>1)</sup>

1 g des Fettsäuregemisches wurde in 90 ccm Aceton gelöst, mit n. KOH neutralisiert und der Gehalt des Acetons mit destilliertem Wasser auf 90% gebracht. Hierauf wurde kurz zum Sieden erhitzt (Siedepunkt des Acetons = 57°) und dann langsam erkalten gelassen. Aber nur bei 25° trat eine Krystallbildung ein. Wiederholte Versuche lieferten kein besseres Resultat, so daß diese Methode zu keinem Ziele führte.

d) Methode nach Partheil und Férié in Verbindung mit dem Verfahren von Hehner und Mitchell.<sup>2)</sup>

Partheil und Férié haben vorgeschlagen, die festen Fettsäuren in 50 Prozent Alkohol mittels Lithiumacetat zu trennen, wodurch sich Lithiumpalmitat und Lithiumstearat abscheiden, teilweise auch Lithiummyristat, während Lithiumoleat und der Rest des Myristats in Lösung bleiben. Die Trennung des mit dem Palmitat und Stearat ausfallenden Myristats von den ersteren geschieht dann durch Kochen mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen. Das palmitinsäure und stearinsäure Lithium soll dann sich vollkommen abscheiden, während das myristinsäure Lithium in Lösung bleibt.

Zu dieser Trennung wurden 3 g des Fettsäuregemisches vom Schmp. 55,5° mit Lithiumacetat aus 50 Prozent Alkohol gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat (A) wurde zwecks Prüfung auf Laurin- und Myristinsäure zurückgestellt. Der Filtrerrückstand wurde in heißem, absolutem Alkohol gelöst und dann erkalten gelassen. Der neuentstandene Niederschlag wurde vom flüssigen Anteil getrennt und dieser, da er nach Partheil und Férié nur das etwa vorhandene Lithiummyristat enthalten konnte, mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen, gewaschen, vom Äther befreit und der Schmelzpunkt des Rückstandes bestimmt. Er betrug 53,6°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol stieg er jedoch auf 59°. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2507 g verbrauchten 9,59 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Das Molekulargewicht war demnach 261,4.

<sup>1)</sup> Chem. Revue d. Fette u. Harze 1912, S. 77.

<sup>2)</sup> Lewkowitsch, Chem. Technol. d. Fette, Öle u. Wachse.

Diese Zahlen deuten mit Sicherheit auf Palmitinsäure (M. 256, Schmp. 62°). Zugleich geht daraus auch hervor, daß bei der Trennung nach Partheil und Férié mit absolutem Alkohol palmitinsaures Lithium in Lösung geht, wie ja auch schon Heiduschka und Burger<sup>1)</sup> nachgewiesen haben. Myristinsäure dagegen konnte nicht festgestellt werden.

In dem oben zurückgestellten Filtrate A mußte das Laurat und eventuell auch Myristat neben den Salzen der ungesättigten Fettsäuren enthalten sein; sie wurden in die Bleisalze übergeführt und mit Äther die Salze der gesättigten von den ungesättigten getrennt. Der geringe Rückstand wurde mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und von dem Rest der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag bei 36,0°. Dieser geringe Rückstand konnte somit weder Laurinsäure noch Myristinsäure sein, sein Verhalten deutete auf ungesättigte Säuren hin, deren Bleiseifen ja etwas schwer in Äther löslich sind.

Der in absolutem Alkohol erhaltene Niederschlag wurde ebenfalls mit Salzsäure zerlegt, in Äther aufgenommen und nach dem Waschen und Abdestillieren des Äthers die freien Fettsäuren getrocknet.

Der Schmelzpunkt ergab sich zu 60,5°. Das Molekulargewicht wurde bestimmt zu 267,4.

0,5632 g verbrauchten 42,12 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Diese beiden Zahlen kamen zwar denen der Heptadecylsäure,  $C_{17}H_{34}O_2$  (M = 270; Schmp. = 57°), sehr nahe; aber wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, konnte es sich hier nicht um eine einheitliche Säure handeln, sondern es war außer der bereits nachgewiesenen Palmitinsäure noch eine Säure von höherem Molekulargewicht vorhanden, und wie die Fraktion III und IV der Tabelle 2 anzeigt, mußte Stearinsäure in Betracht gezogen werden. Es wurde deshalb versucht, die Trennung dieses Gemisches nach dem Verfahren von Hehner und Mitchell<sup>2)</sup> durchzuführen.

Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g reine Stearinsäure mit dem Schmp. 68,5° in 500 ccm Alkohol (D. = 0,812) gelöst. Die

<sup>1)</sup> Z. f. öff. Chem. 1914, S. 868.

<sup>2)</sup> The Analyst 1896, S. 32.



## 258 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

Lösung wurde über Nacht ins Eis gestellt und die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen auf einem Büchnerschen Trichter, der ebenfalls mit Eis gekühlt wurde, abgesaugt. Dies wurde so oft wiederholt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Ebenso wurde mit 5,0 g Palmitinsäure in 500 ccm Alkohol eine palmitinsäure Lösung hergestellt. Nur ist hier zu beachten, daß Palmitinsäure leicht übersättigte Lösungen bildet. Falls zuerst keine Krystallabscheidung erfolgt, so ist mit kleinen Krystallen zu impfen und mehrere Tage auf Eis stehen zu lassen.

Bei der Prüfung des Fettsäuregemisches auf Palmitinsäure wurden 100 ccm gesättigter alkoholischer Palmitinsäure angewendet:

0,5672 g gaben 0,3795 g Niederschlag.

Der Schmelzpunkt betrug  $62,3^{\circ}$ . Das Molekulargewicht wurde gefunden zu 252,6.

0,1594 g verbrauchten 12,62 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Die Ausbeute betrug 66,9%.

Bei der Prüfung auf Stearinsäure wurden ebenfalls 100 ccm bei  $0^{\circ}$  gesättigter alkoholischer Stearinsäure angewendet und 0,5672 g Substanz. Nach Stehenlassen auf Eis erhielten wir eine Ausbeute von 0,1870 g mit dem Schmp.  $68,5^{\circ}$ . Molekulargewichtsbestimmung 281,7.

0,0769 g verbrauchten 5,46 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Die Ausbeute betrug 32,97%. Schmelzpunkt und Molekulargewicht ergaben also mit Sicherheit Stearinsäure. Es konnten somit  $66,9 + 32,97 = 99,87\%$  wiedergewonnen werden.

So war es mit Hilfe der Methode von Partheil und Férié und dem Verfahren nach Hehner und Mitchel gelungen, Palmitin- und Stearinsäure als die beiden hochmolekularen Fettsäuren zu isolieren, aus denen das feste Fettsäuregemisch von *Caballus equus* besteht. Wie aber die vorausgegangene Untersuchung gezeigt hat, lieferte die Methode von Partheil und Férié keine quantitativen Bestimmungen, da palmitinsaurès Lithium in absolutem Alkohol löslich ist. Somit gibt der oben gefundene Prozentsatz von 32,97% Stearinsäure und 66,9% Palmitinsäure insofern ein falsches Bild,

als infolge der Löslichkeit des palmitinsäuren Lithiums in Alkohol der Prozentgehalt an Palmitinsäure zu niedrig und derjenige an Stearinsäure zu hoch gefunden werden mußte. Es wurde deshalb versucht, eine quantitative Bestimmung dieser beiden Komponenten direkt in dem Fettsäuregemisch vom Schmp  $55,5^{\circ}$  nach Hehner und Mitchell vorzunehmen. Dabei galt es aber die störende Anwesenheit der noch in dem Fettsäuregemisch vorhandenen ungesättigten Fettsäuren zu entfernen. Denn wie Dons<sup>1)</sup> nachwies, bleibt in einer bei  $0^{\circ}$  gesättigten alkoholischen Lösung von Palmitinsäure mehr Palmitinsäure in Lösung, wenn ungesättigte Fettsäuren zugegen sind. Da das vorliegende Fettsäuregemisch ungesättigte Fettsäuren enthielt, wie seine Jodzahl 14,06 bewies, so versuchten wir, diese erst zu entfernen.

Da das Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestand, so konnten beim Waschen des Fettsäuregemisches bei  $0^{\circ}$  mit einer bei  $0^{\circ}$  gesättigten alkoholischen Lösung von Palmitin- und Stearinsäure nur die flüssigen, d. h. ungesättigten Säuren in Lösung gehen, und es war anzunehmen, daß das Gemisch Stearin- und Palmitinsäure im wesentlichen unverändert blieb.

5,0 g des Gemisches wurden auf diese Weise bei  $0^{\circ}$  mit 50 ccm eben erwähnter gesättigter Lösung gewaschen, auf der Nutsche abgesaugt, im Rückstand der Alkohol verjagt und von neuem Jodzahl, Schmelzpunkt und Molekulargewicht bestimmt.

0,4981 g verbrauchten 2,78  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
Jodzahl: 7,08.

Es war also gelungen, die Jodzahl von 14,06 auf 7,08 herabzudrücken. Der Schmelzpunkt ergab sich zu  $57,0^{\circ}$ . Molekulargewicht = 271,2.

0,4189 g verbrauchten 80,67 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Interessant an diesen Zahlen ist, daß sie vollkommen mit den von Klimont und Mayer<sup>2)</sup> gefundenen Zahlen übereinstimmen. Diese Autoren aber hielten auf Grund dieser Zahlen die festen Fettsäuren für eine einheitliche Säure und bezeich-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. U. d. N. u. G. 16, 709 (1898).

<sup>2)</sup> Monatsh. 37, 1119 (1914).

260 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

neten sie als Heptadecylsäure, weil die gefundenen Zahlen denen dieser Säure zukommenden entsprachen ( $C_{17}H_{34}O_2$ ; Molekulargewicht = 270; Schmp. =  $57^\circ$ ).

Da die Jodzahl dieses Fettsäuregemisches aber noch 7,08 betrug, so waren, wie sich aus der Berechnung der Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren (116,16) ergibt, noch 6,09 g ungesättigte Fettsäuren darin.

Bei erneuter Anwendung der Methode nach Hehner und Mitchell mit diesem Fettsäuregemisch vom Schmp.  $57^\circ$  wurden nun folgende Resultate erhalten:

I. 0,5497 g gaben mit gesättigter Palmitinsäurelösung einen Niederschlag von 0,4232 g. Schmp.  $68,0^\circ$ . Molekulargewichtsbestimmung = 257,9.

0,1168 g verbrauchten 9,58 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Der Niederschlag mußte demnach als reine Palmitinsäure bezeichnet werden.

II. 0,9309 g gaben mit gesättigter Stearinsäurelösung 0,1661 g Niederschlag. Schmp.  $68,5^\circ$ . Molekulargewichtsbestimmung = 280,7.

0,1384 g verbrauchten 9,47 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH.

Der Niederschlag war demnach fast reine Stearinsäure.

Zum Vergleich mögen die gefundenen und die für reine Palmitinsäure und Stearinsäure bekannten Werte gegenübergestellt werden:

	Palmitinsäure Gefunden:	$C_{16}H_{32}O_2$ ; Berechnet:	Stearinsäure Gefunden:	$C_{18}H_{36}O_2$ ; Berechnet:
Molekulargewicht =	257,9	256,0	280,7	284,0
Schmelzpunkt =	$68,0^\circ$	$62,3^\circ$	$68,5^\circ$	$69,8^\circ$

Die Ausbeute an Palmitinsäure betrug . . . . .	76,99 %
Die Ausbeute an Stearinsäure betrug . . . . .	17,80 „
Dazu kommen noch, wie oben erwähnt, ungesättigte Fettsäuren . . . . .	6,09 „
	Sa. 100,88 %

Die festen Fettsäuren des Pferdefettes bestehen auf Grund dieser Befunde also aus:

Stearinsäure . . . . .	18,79 %
Palmitinsäure . . . . .	81,21 „

e) Fraktionierte Wasserdampfdestillation zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.

Dons hat in seiner Arbeit: „Studien über einige Butterfettsäuren“<sup>1)</sup> den Flüchtigkeitsfaktor einiger mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren bestimmt und nachgewiesen, daß dieser Flüchtigkeitsfaktor ein konstanter ist, wenn eine bestimmte Menge Säure in einer bestimmten Menge Wasser abdestilliert wird. So hat er die Flüchtigkeit für Capron-, Laurin- und Myristinsäure bestimmt und festgestellt, daß der Flüchtigkeitsfaktor für

Capronsäure . . .	= 44,8 ccm $\frac{1}{30}$ -n. KOH
Laurinsäure . . .	= 12,0 „ „
Myristinsäure . . .	= 3,2 „ „

ist.

Heiduschka und Lüft<sup>2)</sup> haben diese Methode auch auf die höher molekularen Fettsäuren angewendet und den Flüchtigkeitsfaktor der Arachin-, Stearin- und Palmitinsäure festgestellt, und zwar für

Arachinsäure . . .	= 0,04 ccm $\frac{1}{30}$ -n. KOH
Stearinsäure . . .	= 0,2 „ „
Palmitinsäure . . .	= 0,6 „ „

Zugleich haben sie gefunden, daß der Flüchtigkeitsfaktor konstant bleibt, solange die Menge der zu destillierenden Säuren nicht unter 0,01 sinkt. Bei unseren Versuchen haben wir diese Versuchsbedingungen von Heiduschka und Lüft eingehalten und jedesmal 0,05 g der betreffenden Säure oder Stoffes abgewogen, in 125 ccm Wasser verteilt und nach Ansäuern mit einigen Tropfen  $H_2SO_4$  100 ccm Wasser abdestilliert. Die abdestillierten 100 ccm wurden direkt aus dem Kühler durch ein Filter in ein 100 ccm-Kölbchen filtriert, die so aufgefangenen flüchtigen Mengen nach dem Auswaschen mit Wasser in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit  $\frac{1}{20}$ -n. KOH titriert, wobei Rosolsäure als Indicator diente. Die abdestillierten 100 ccm Wasser wurden immer wieder in den Kolben zurückgegeben. Zur vollständigen Überdestillation von 0,05 g Palmitinsäure waren 8 Destillationen, von 0,05 g Stearinsäure

<sup>1)</sup> Z. d. U. f. N. u. G. 16, 709 (1898).

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 257, 33.

262 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

24 Destillationen nötig. Die von Heiduschka und Lüft vorgenommenen Destillationsresultate von reiner Palmitinsäure und reiner Stearinsäure und eines Gemisches von 80% Palmitinsäure und 20% Stearinsäure führen wir zum Vergleich mit an.

I. Palmitinsäure.

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,68	0,63	0,61	0,58	0,57	0,48	0,21	0,1

0,05 g Palmitinsäure gebrauchen zur Neutralisation 3,90 ccm  $\frac{1}{20}$ -n-KOH. Gefunden 3,86 ccm.

II. Stearinsäure.

a) Angewandte Menge: 0,02 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7—10.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,20	0,21	0,20	0,20	0,15	0,1	0,20

0,02 g gebrauchen zur Neutralisation 1,4 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH. Gefunden 1,26 ccm.

b) Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20

Wie aus I zu ersehen ist, beträgt der Flüchtigkeitsfaktor für Palmitinsäure 0,6, solange die im Destillationskolben sich befindliche Menge nicht unter 0,01 g sinkt.

Aus II ist zu ersehen, daß der Faktor unter den gleichen Bedingungen für Stearinsäure 0,2 beträgt. Um Stearinsäure quantitativ überzudestillieren, sind, wie aus IIa hervorgeht, bedeutend mehr Destillationen auszuführen, als für die gleiche Menge Palmitinsäure.

Destillation einer Mischung von 80% Palmitin- und 20% Stearinsäure.

Bei Säuregemischen läßt sich der Flüchtigkeitsfaktor der ersten Destillation berechnen. Nach Dons muß der zuerst auftretende Flüchtigkeitsfaktor betragen:

$$\frac{80 \cdot 0,6 + 20 \cdot 0,2}{100} = 0,52.$$

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,58	0,54	0,47	0,49	0,41	0,32	0,25	0,24	0,15	0,10

Da ein Gemisch vorliegt, kann hier der Faktor nicht konstant sein, sondern muß sich stets ändern infolge der größeren Flüchtigkeit der Palmitinsäure und der daraus folgenden stetigen Änderung des Mischungsverhältnisses. Doch muß nach der 6. Destillation, also nach Abdestillieren der Palmitinsäure, der Faktor 0,2, der der Stearinsäure, auftreten.

Destillation von 0,05 g des Fettsäuregemisches mit dem Schmelzpunkt 57°.

Für die erste Destillation berechnet sich der Flüchtigkeitsfaktor aus

$$\frac{76,99 \cdot 0,6 + 17,8 \cdot 0,2}{100} = 0,50.$$

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,835	0,713	0,567	0,49	0,41	0,267	0,21
	8.	9.	10.				
	0,19	0,15	0,078				

Über diese Ergebnisse läßt sich folgendes sagen:

1. Daß hier ein etwas höherer Faktor als 0,5 auftritt, ist wohl aus dem Vorhandensein geringer Mengen ungesättigter Fettsäuren in dem Gemisch zu erklären.

2. Der sich stets ändernde Faktor spricht deutlich für ein Gemisch und nicht für eine einheitliche Säure, wie Klimont und Mayer annehmen; denn bei einer einheitlichen Säure müßte ja ein konstanter Faktor auftreten.

3. Auch läßt sich mit Ausnahme der beiden ersten Faktoren eine Ähnlichkeit feststellen mit den Resultaten des Gemisches aus 80% Palmitin- und 20% Stearinsäure (siehe oben).

Destillation von 0,05 g der nach Hehner und Mitchell gewonnenen Stearinsäure.<sup>1)</sup>

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,481	0,381	0,281	0,281	0,281	0,23	0,20
	8.	9.	10.	11—15.			
	0,14	0,10	0,07	0,162			

Mit Ausnahme der ersten Werte, die wohl infolge geringer Verunreinigungen etwas höher sind, spricht das ganze Destillationsbild ebenso wie das Molekulargewicht 280,7 für Stearinsäure.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 260.

264 Heiduschka u. Steinruck: Chemie des Fettes.

Destillation von 0,05 g der nach Hehner und Mitchell gewonnenen Palmitinsäure.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,68	0,66	0,64	0,680	0,48	0,127

Auch hier deutet der immer wiederkehrende Faktor 0,6 auf Palmitinsäure hin.

Angeführt möge noch werden die Destillation der 1. Fällung der Tabelle 2<sup>1)</sup>, die als Palmitinsäure angesprochen wurde.

Angewandte Menge: 0,05 g.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,762	0,65	0,63	0,62	0,55	0,40	0,18	0,1

Der Faktor 0,6 tritt auch hier wieder in den Vordergrund.

Zur Neutralisation verbrauchten diese 0,05 g Säure 3,89 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. KOH. Palmitinsäure verlangt theoretisch 3,90 ccm.

Nachweis der Stearinsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Destillationsprodukte.

Da bei der Destillation mit Wasserdämpfen in einem Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure nach der 5. Destillation das Auftreten des Faktors 0,2 den Beweis erbringt, daß die Palmitinsäure bis auf Spuren überdestilliert ist und dann nur noch Stearinsäure übergeht, so mußte durch Auffangen der nachfolgenden Destillationen auf ein gemeinsames Filter Stearinsäure durch Bestimmung des Schmelzpunktes nachgewiesen werden können.

Dieser Beweis wurde für das Fettsäuregemisch vom Schmp. 57° auf folgende Weise erbracht: Es wurden dreimal je 0,05 g des Gemisches der Destillation unterworfen, und zwar führten wir zunächst von jeder Menge nur 6 Destillationen aus, um die Palmitinsäuren möglichst zu entfernen. Die nach diesen 6 Destillationen zurückbleibenden Reste wurden vereinigt und für sich erneut destilliert. Es war leicht vorauszusehen, daß die ersten Produkte dieser Destillation noch Palmitinsäure enthalten würden, doch schon die dritte Destillation gab die Zahl 0,26.

Nr. der Destillation:	1.	2.	3.
ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH:	0,62	0,42	0,26

<sup>1)</sup> Vgl. S. 255.

Bei weiteren 15 Destillationen resultierten Faktoren, die wenig von 0,2 verschieden waren, deshalb wurden diese Fraktionen auf einem gemeinsamen Filter gesammelt, getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt, er betrug  $67^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisieren stieg er auf  $68^{\circ}$ , und somit eine genügend genaue Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt reiner Stearinsäure  $69,2^{\circ}$  erreicht.

#### Unverseifbares.

Zur quantitativen Bestimmung des Unverseifbaren wurden 30 g Fett mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife in Wasser gelöst und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und hierauf der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde abermals mit Lauge auf dem Wasserbade behandelt, mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther in einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Die Menge des Unverseifbaren betrug 0,1279 g aus 30 g Fett, d. i. =  $0,426\%$ .

Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurden die typischen Cholesterinkristalle erhalten, die die charakteristischen Reaktionen nach Hager-Salkowski und nach Burchard gaben.

#### Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Der flüssige Anteil des Fettes von *Caballus equus* enthält neben Ölsäure auch  $7,84\%$  Linolsäure und  $1,61\%$  Linolensäure. Farnsteiner stellte  $9,9\%$  Linolsäure fest. Der Unterschied erklärt sich daraus, daß Farnsteiner den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aus der Jodzahl berechnet, die er im Nierenfett fand, während das von uns untersuchte Fett eine Durchschnittsprobe darstellt.

2. Bei der quantitativen Trennung der Fettsäuren in den festen und flüssigen Anteil liefert das Verfahren nach Varrentrapp zu ungenaue Werte; bessere Resultate gibt die alkoholische Bleisalzfallung in ätherischer Lösung.

3. Der feste Anteil des Fettes von *Caballus equus* besteht nicht aus Heptadecylsäure, sondern ist ein Gemisch aus



266 Heiduschka u. Steinrück: Chemie des Fettes.

Palmitinsäure und Stearinsäure. Und zwar wurde der Nachweis auf dreierlei Art geführt:

- a) nach der Methode von Partheil und Férié in Verbindung mit der Methode von Hehner und Mitchell,
- b) nach der Donsschen Flüchtigmethode, modifiziert von Heiduschka und Lüft,
- c) durch Schmelzpunktbestimmung aus mehreren nach dem Donsschen Verfahren erhaltenen Fraktionen.

4. Die quantitative Bestimmung der Fettsäuren des untersuchten Fettes von *Caballus equus* ergab folgende Werte für 100 g Gesamtfettsäuren:

Linolensäure . . . . .	1,69 %
Linolsäure . . . . .	6,68 "
Ölsäure . . . . .	55,24 "
Stearinsäure . . . . .	6,82 "
Palmitinsäure . . . . .	29,47 "
	Sa. 99,90 %

5. Außerdem konnte in dem untersuchten Fett 0,426 % Unverseifbares festgestellt werden, das hauptsächlich aus Cholesterin bestand.

Dresden, am 23. April 1921.

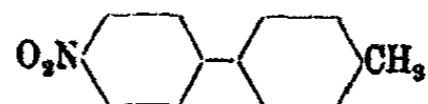
Bemerkungen zur Umlagerung gewisser  
aromatischer Verbindungen;

von

E. Bamberger.

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Gelegentlich der Synthese von Biphenylabkömmlingen aus Isodiazohydraten (oder Diazoäthern) und aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich u. a. auch aus p-Nitroisodiazobenzolhydrat und Toluol p-Nitrophenyltolyl (Schmp. 104°) dargestellt<sup>1)</sup> und zu p-Aminophenyltolyl reduziert. Ersterem wurde die (in Bezug auf die Stellung des Methyls im Toluolkern willkürliche) Formel



erteilt; Versuche zur Ermittlung dieser Stellung sind nie unternommen worden, da diese Frage außerhalb des Rahmens der damals gestellten Aufgabe lag.

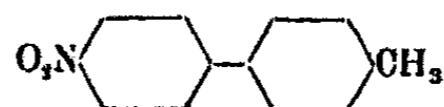
Wie ich einem mir zugeschickten Abdruck entnehme, haben die Herren Kliegl und Huber<sup>2)</sup> das Versäumte kürz-

<sup>1)</sup> Ber. 28, 404, 405 (1895).

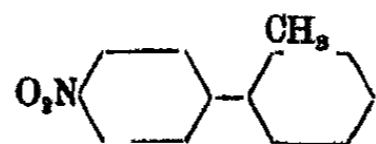
<sup>2)</sup> Etwa gleichzeitig wurde die Synthese dieses Nitrophenyltolyls (Schmp. 104°) von Kühling [Ber. 28, 43 (1895)] ausgeführt und ihm die gleiche Formel zugewiesen. Dies führen Kliegl und Huber [Ber. 53, 1646 (1920)] an und fügen unter Bezugnahme auf die Literaturnotiz in Richters Lexikon die irrtümliche Bemerkung hinzu, daß „nach übereinstimmenden Angaben von Bamberger und Kühling neben dem festen Nitrophenyltolyl ein Öl entsteht, in dem ein Isomeres vermutet wird (von Kliegl und Huber „bei Wiederholung von Bambergers Versuch“ als Nitrobenzol erkannt. Ich gab lediglich an, daß „vor dem

268 Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung usw.

lich nachgeholt, indem sie mein p-Aminophenyltolyl in das entsprechende p-Oxyphenyltolyl überführten und seine Identität mit 4'-Oxy-2-methylbiphenyl nachwiesen. Die oben wiedergegebene Formel des p-Nitrophenyltolyls

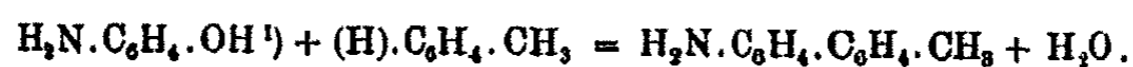
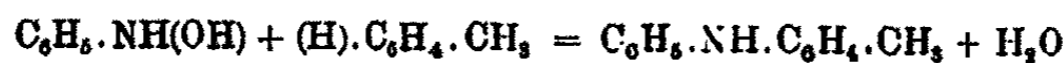


ist demnach durch



zu ersetzen.

In der zitierten Mitteilung berichten K. und H. u. a. auch, daß aus Phenylhydroxylamin, Toluol und Aluminiumchlorid nebeneinander p-Aminophenyl-p-tolyl und Phenyl-p-toluidin entstehen:



Sie fügen hinzu, daß fertiges p-Aminophenol sich nicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid zu p-Aminobiphenylen kondensieren lasse, sondern nur „im Entstehungszustand“ befindliches.

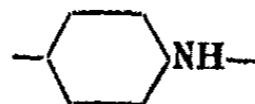
Letzteren wollen sie im vorliegenden Fall „folgendermaßen aufgefaßt wissen“:

„Bei der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu p-Aminophenol . . . muß vorübergehend am Stickstoff wie am p-Kohlenstoffatom eine freie Valenz auftreten. . . . Nach unserer Auffassung kommt es somit gar nicht zur Bildung von p-Aminophenol. Sowie Hydroxyl und p-Wasserstoffatom . . . ihre Plätze im Phenylhydroxylamin verlassen, greift der aromatische Kohlenwasserstoff ein und lagert sich an die freien Valenzen des Restmoleküls an“.

Nitrophenyltolyl (Schmp. 104°) erst allmählich bei künstlicher Abkühlung erstarrende (nicht untersuchte) Partien übergehen, deren Schmelzpunkt auch nach öfter wiederholter Krystallisation nicht über 98—97° stieg (Ber. 28, 405, 407)“. Die Bemerkung von Kliegl und Huber gilt daher für Kühling, nicht aber für mich.

<sup>1)</sup> Durch Umlagerung von Phenylhydroxylamin erzeugt.

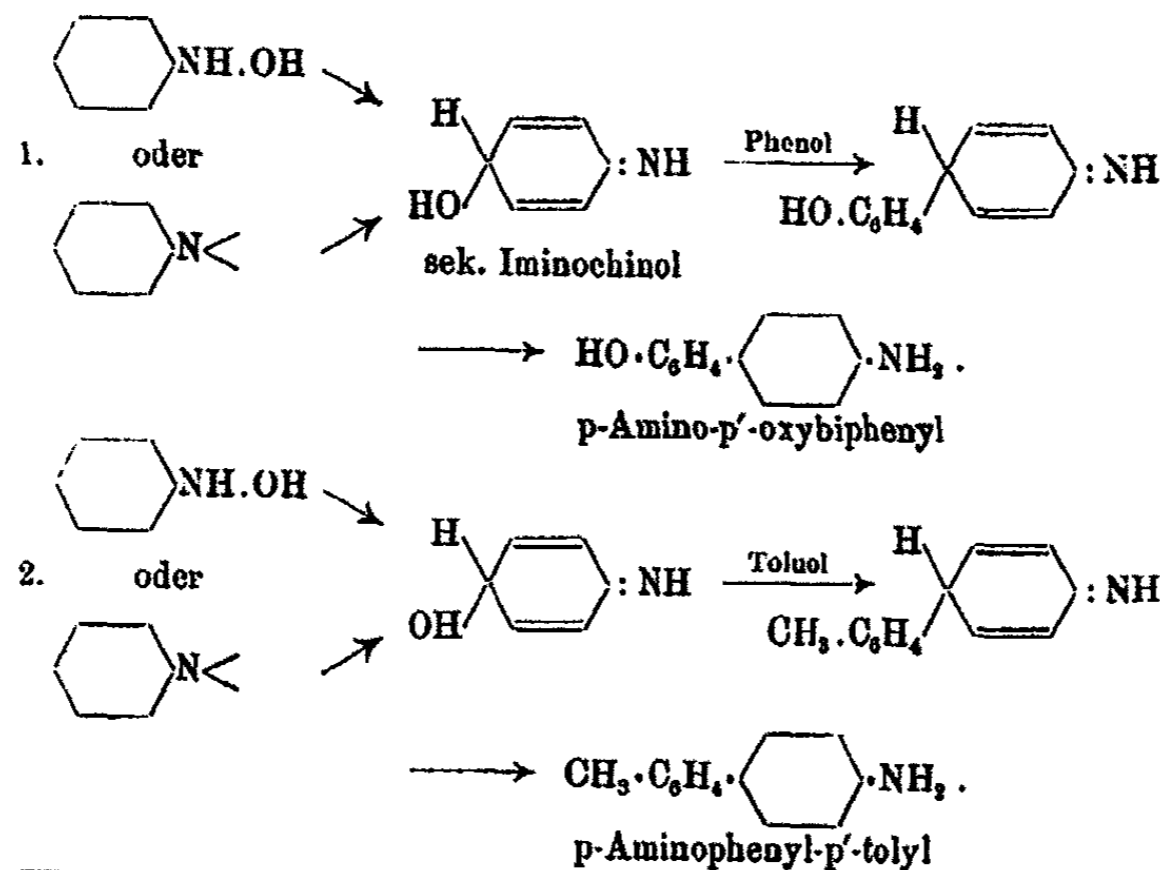
Demnach scheinen K. und H. als Zwischenglied zwischen Ph.NH.OH und H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH den Molrest<sup>1)</sup>



anzunehmen und ihn als Träger der Kondensation mit Toluol zu betrachten.

Die Beobachtung, daß Phenylhydroxylamin in Substitutionsprodukte des Biphenylamins und ebenso des (p-Amino) Biphenyls umgewandelt werden kann, ist schon vor mehr als 20 Jahren in verschiedenen Fällen von mir gemacht worden. Phenylhydroxylamin läßt sich — um nur je ein Beispiel zu nennen — mit Anilin zu p-Aminobiphenylamin<sup>2)</sup>, H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und mit Phenol zu p-Amino-p'-oxybiphenyl<sup>3)</sup>, H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH, kondensieren.

Das damals benutzte Erklärungsprinzip ist ohne weiteres auf K. und H.'s Synthese des p-Aminophenyltolyls anwendbar, denn diese ist das genaue Seitenstück zu derjenigen des p-Amino-p'-oxybiphenyls:



<sup>1)</sup> Der fast identisch ist mit dem von Stieglitz C1CCN=C1 s. unten S. 272.

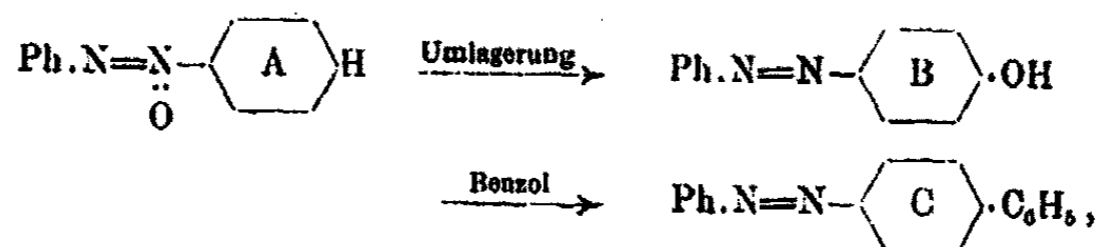
<sup>2)</sup> Ber. 33, 8608; 34, 62.

<sup>3)</sup> Ber. 34, 62—66.

270 Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung usw.

Aus der Formelreihe<sup>1)</sup> 1 und früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> ersehen K. und H., daß auch ich bei der Synthese des Aminoxybiphenyls die Zwischenbildung von p-Aminophenol — und zwar auf Grund besonderer Versuche<sup>3)</sup> — für ausgeschlossen halte.

Die genannten Verfasser stellen der Synthese des p-Aminophenyltolyls aus Phenylhydroxylamin und Toluol einen Analogiefall zur Seite, die (schon bekannte) Kondensation des Azoxybenzols mit Benzol zu Benzolazobiphenyl. Auch hier sei nicht intermediäre Umlagerung des Azoxybenzols<sup>3)</sup> zu Oxyazobenzol anzunehmen:



da B mit Benzol nicht in C übergeführt werden kann. „Die Umlagerung von A muß ebenfalls durch die Loslösung (... oder Lockerung) eines p-Wasserstoffatoms eingeleitet werden; das hierdurch bedingte Auftreten freier Valenz ermöglicht die Kondensation mit dem Benzol in dem Sinn, als ob das fertige Umlagerungsprodukt reagiert hätte“.

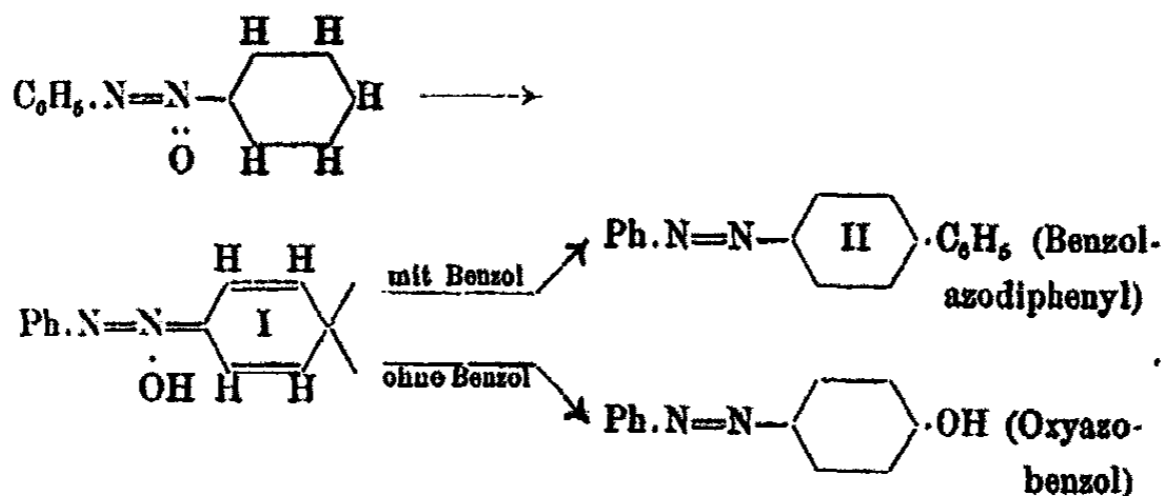
Ich betrachte die Umlagerung des Azoxy- zu Oxyazobenzol ebenfalls unter dem gleichen Gesichtspunkt wie die des Phenylhydroxylamins zu Aminophenol und nehme ein Zwischen-

<sup>1)</sup> Ich begnüge mich mit ihr und verweise auf Ber. 33, 3605—3622; 34, 61—66 und vor allem auf eine seit Ende 1920 im Druck befindliche, aber noch nicht erschienene Abhandlung in Liebigs Annalen „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele“, worin die früher in den Ber. entwickelten Anschauungen ausführlicher erörtert und unter Heranziehung der Chemie der Arylazide eingehend begründet werden. Auf den hypothetischen Charakter dieser Erklärungsversuche ist wiederholt — in dieser Abhandlung und früher in den Ber. (33, 3606; 34, 61) — hingewiesen.

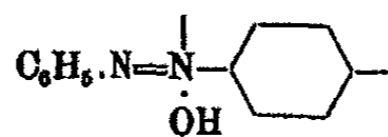
<sup>2)</sup> Ber. 34, 64, Note (1901); s. a. 33, 3610 (1900); Ann. Chem. 390, 162 (1912) und die in der voranstehenden Ann.-Abhandlung von 1921, Tabelle A, VII (am Schluß).

<sup>3)</sup> Ich benutze im Gegensatz zu K. und H. die Angelische Formel des Azoxybenzols.

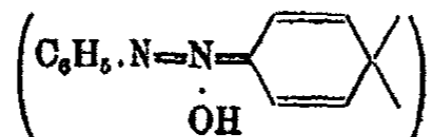
glied I an, das sich als solches, bevor es zur Isomerisation zu Oxyazobenzol kommt, bei Gegenwart von Benzol mit diesem zu II vereinigt — bei Abwesenheit von Benzol aber sich zu Oxyazobenzol umlagert<sup>1)</sup>:



Wenn K. und H. mit den oben zitierten Worten sagen wollen (was nicht ganz klar ist), daß der Weg vom Azoxybenzol zum Benzolazobiphenyl durch das ungesättigte Mol

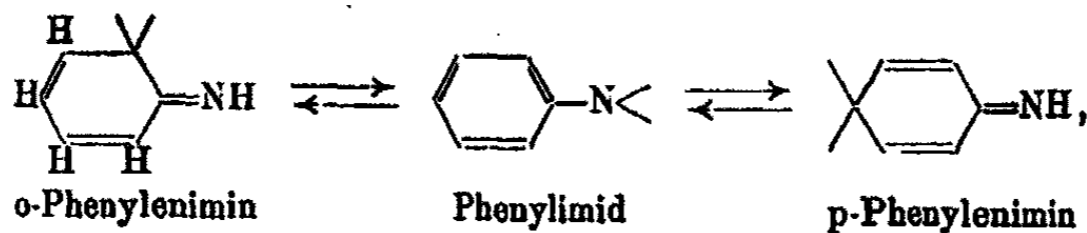


überbrückt wird, so geht ihre und meine Auffassungsweise



im wesentlichen kaum auseinander.

Die Formel I entspricht vollkommen den zur Beschreibung gewisser Reaktionen des Phenylhydroxylamins von Stieglitz<sup>2)</sup> vorgeschlagenen:



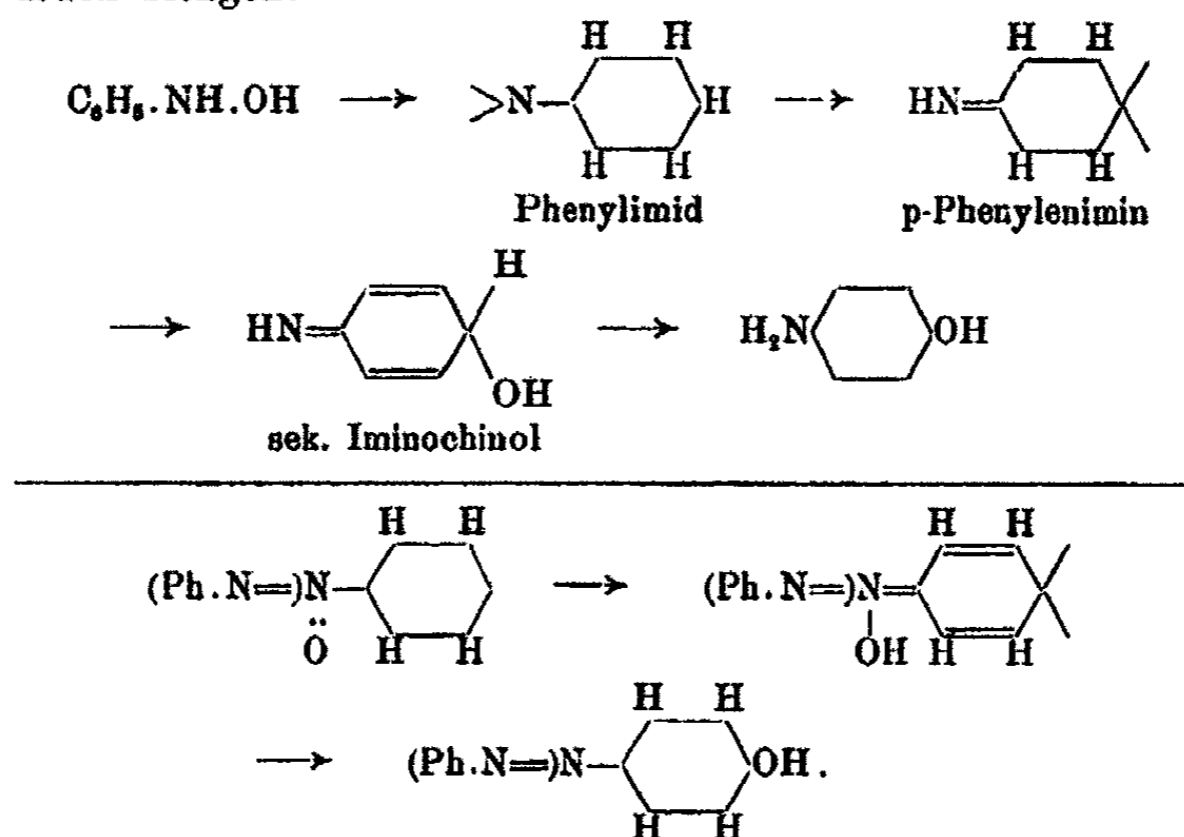
<sup>1)</sup> Neben p- entsteht, wie ich zeigte, auch etwas o-Oxyazobenzol [B. 33, 8192 (1900)]:



<sup>2)</sup> Am. 29, 49 (1903).

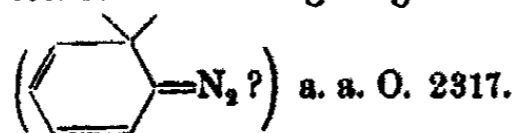
272 Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung usw.

die mir, wie aus einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> hervorgeht, durchaus beachtenswert erscheinen; ich halte ihre Einführung in die Chemie des Phenylhydroxylamins im bestimmten Falle<sup>2)</sup> sogar für sehr zweckdienlich, da sie die Analogie der Umlagerungen des Phenylhydroxylamins in Aminophenol und des Azoxybenzols in Oxyazobenzol einigermaßen zum Ausdruck bringen:

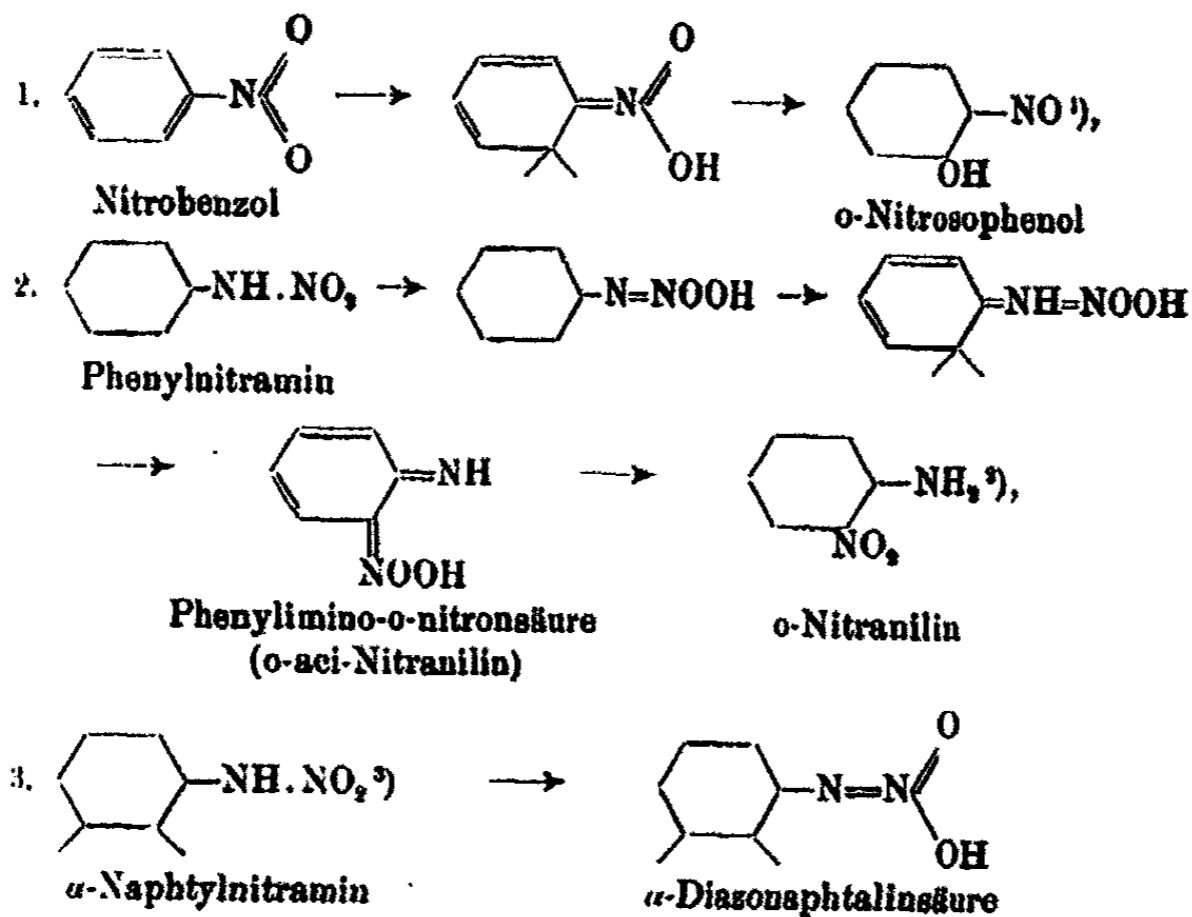


Die Annahme von Zwischenprodukten mit einem zweiwertigen, das Glied eines chinoiden Benzolrings bildenden Kohlenstoffatom ermöglicht, noch eine Reihe anderer Umlagerungen, bei denen Benzol-Wasserstoffatome beteiligt sind, unter gemeinsamem Gesichtspunkt zu betrachten:

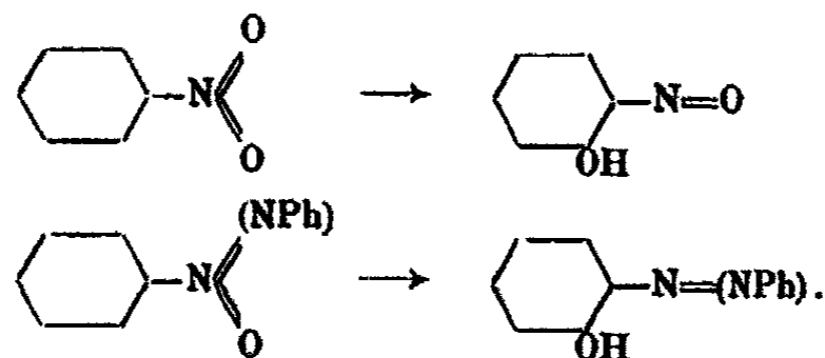
<sup>1)</sup> Ber. 53, 2320 (1920). Stieglitz' Formeln sind dort verdruckt und durch obige zu ersetzen. — Aus meiner Mitteilung geht hervor, daß ich zur Konzeption einer Benzolformel mit zweiwertigem (oder 2 freie Valenzen aufweisendem) Kern-Kohlenstoffatom ohne Kenntnis der Stieglitzschen Arbeit gelangte bei Erörterung der Formel der Diazoanhydride



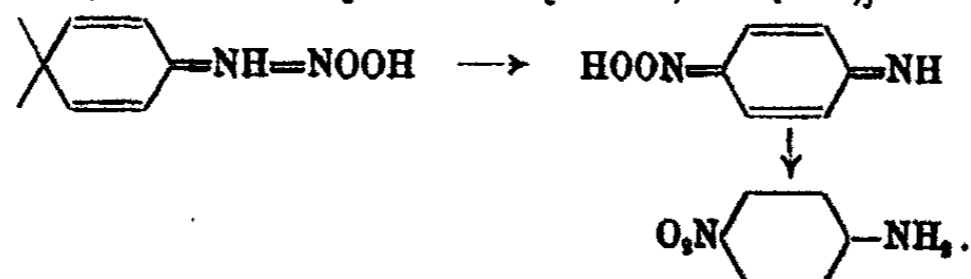
<sup>2)</sup> Obwohl sie mir gerade zur Deutung der von Stieglitz besprochenen Reaktion nicht anwendbar scheint. Näheres in der oben S. 270 Note 1 u. 2 angekündigten Ann.-Abhandlung „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele“ (1921).

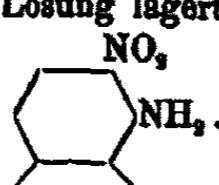


<sup>1)</sup> Diese Umlagerung nehmen Wohl und Aue [Ber. 84, 2442, (1901); 36, 4135 (1903)] bei ihrer Synthese des Phenazin-N-oxyds [s. a. Bamberger und Ham, Anu. Chem. 382, 82 (1911)] an. Sie entspricht genau der des Azoxy- und o-Oxyazobenzols:

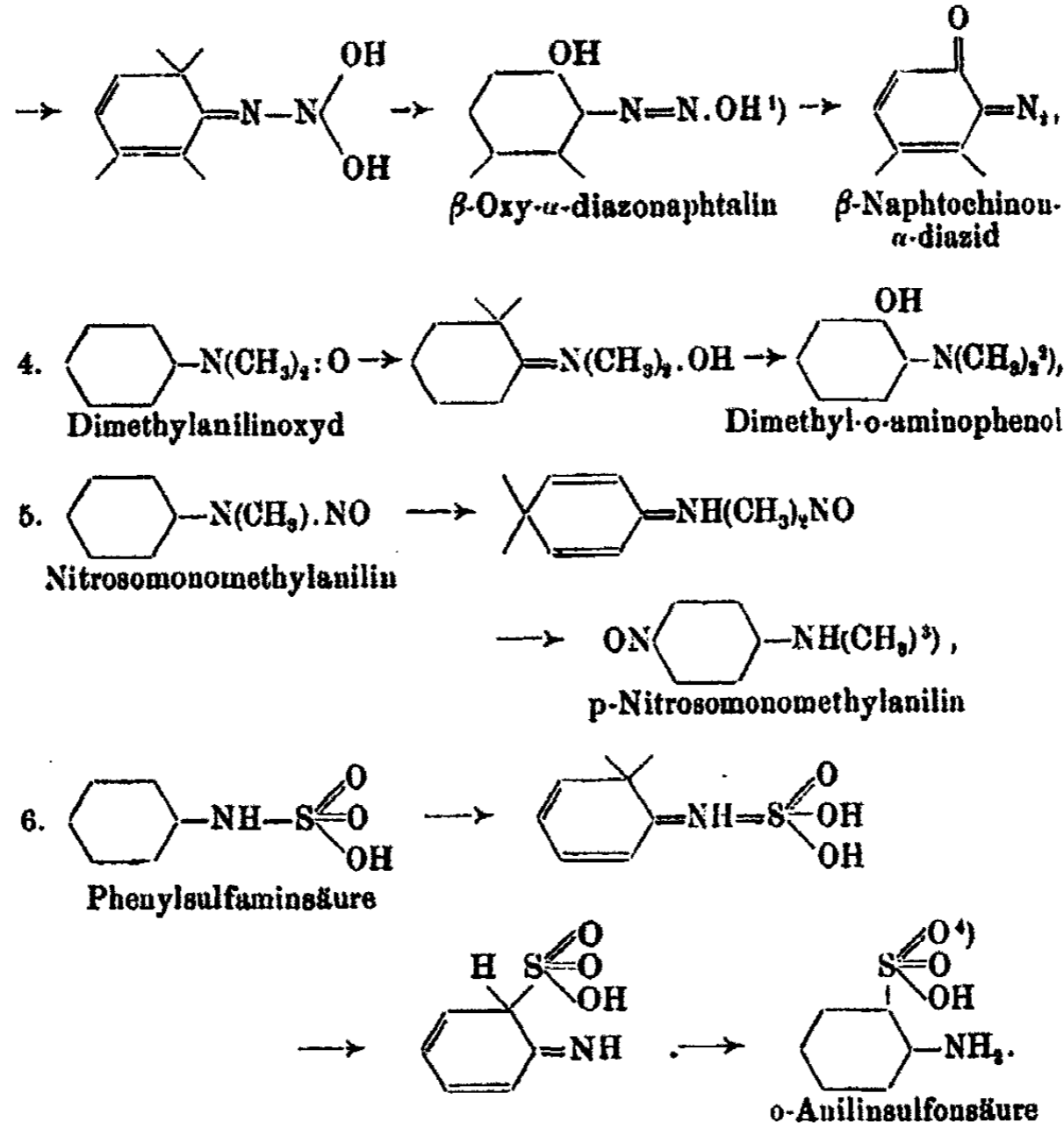


<sup>2)</sup> Zugleich entsteht p-Nitranilin [Ber. 26, 490 (1893)]:

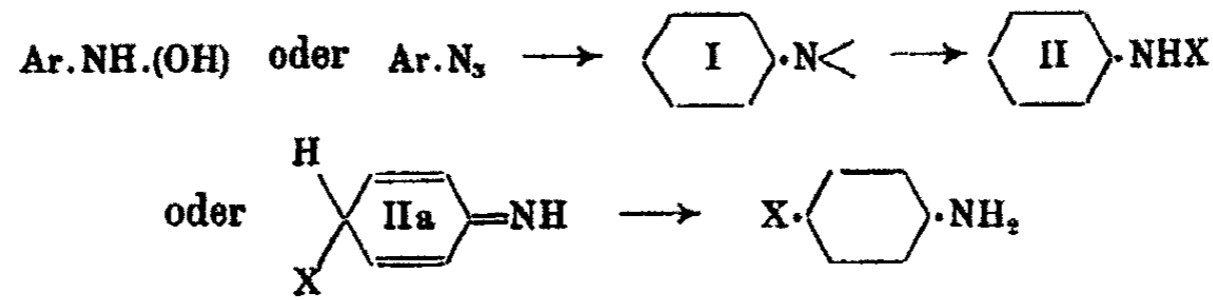


<sup>3)</sup> Unveröffentlichter Versuch. In Mineralsaurer Lösung lagert es sich nach Art anderer Arylnitramine um, nämlich in: 





Ich habe früher<sup>5)</sup> sämtliche Reaktionen der Arylhydroxylamine (und der Arylazide) durch das Schema:



<sup>1)</sup> Nicht isoliert, weil es sich spontan zum Naphthochinondiazid anhydriert.

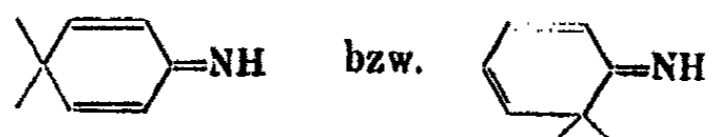
<sup>2)</sup> Ber. 32, 1884 (1899).

<sup>3)</sup> O. Fischer und Hepp.

<sup>4)</sup> Ber. 30, 2274 (1897); s. a. 30, 654 (1897).

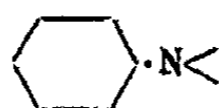
<sup>5)</sup> Ber. 34, 61—66 (1901); „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele“ die oben (S. 270, Note 1 u. 2) angekündigte Abhandlung [Ann. Chem. 424, 233 (1921); s. a. Ber. 33, 3606, 3622 (1900)].

ausgedrückt. Heute füge ich im Anschluß an die voranstehenden Darlegungen hinzu, daß man hinter I das Stieglitzsche Symbol

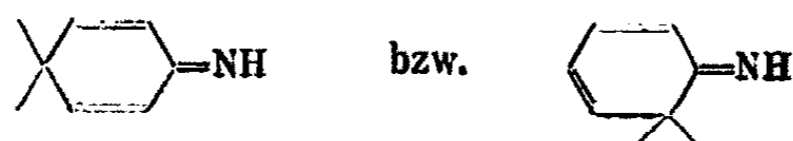


einschalten kann, das alle unter obiges Schema fallenden Reaktionen darzustellen erlaubt, ausgenommen diejenigen der para-methylierten Arylhydroxylamine und Arylazide.

Man kann sogar (mit der nämlichen Einschränkung in Bezug auf die genannten Körperklassen) das Symbol



ganz fortlassen und durch



ersetzen — wenn ich dies auch aus subjektiven Gründen nicht für ratsam halte.

## Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode;

von

**Alexander St. Pfau.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Givaudan & Cie.,  
Vernier bei Genf.]

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

Für die quantitative Bestimmung des Citronellols in Gemischen mit Geraniol wurde von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> eine Methode eingeführt, die sich auf die verschiedene Beständigkeit der beiden Alkohole gegen konzentrierte Ameisensäure in der Wärme gründete. Das Geraniol spaltet dabei Wasser ab und wird unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, während das Citronellol in sein Formiat übergeht und nach Auswaschen des Gemisches durch Verseifen quantitativ bestimmt werden kann. Nach diesem Verfahren wurde verschiedentlich der Citronellolgehalt von Geranium- und Rosenölen bestimmt.<sup>2)</sup>

Die für Citronellol ermittelten Werte waren durchweg zu hoch.<sup>3)</sup> Zum Teil erklärt sich dies aus dem Umstand, daß das Geraniol nicht vollständig zersetzt, sondern in geringem Umfange ebenfalls verestert wird. Schimmel & Co.<sup>4)</sup> fanden beim Verseifen von formyliertem Geraniol 9,5% und 11,15% (ber. als Geraniol); W. H. Simmons<sup>5)</sup> ermittelte bei reinem Geraniol mit Hilfe derselben Methode 13,7% (ber. als Citro-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co., April 1901, 50; Oktober 1904, 82; vgl. auch Walbaum u. Stephan, Ber. 33, 2307 (1900).

<sup>2)</sup> C. Satie, Amer. Perfumer 1, Nr. 12, S. 12 (1907); W. H. Simmons, Pharm. Journ. 91, 143 (1913); Perfum. Record 4, 328 (1913); W. H. Simmons, The Analyst 40, 491 (1915).

<sup>3)</sup> Gildemeister-Hoffmann, II. Aufl., Bd. 1, S. 600.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1912, 89.

<sup>5)</sup> Pharm. Journ. 91, 143 (1913).

nellol). — Eine weitere Fehlerquelle besteht darin, daß in dem ausgewaschenen Formylierungsprodukt infolge der Wasserabspaltung des Geraniols das ursprüngliche Mischungsverhältnis nicht mehr vorhanden ist, was ebenfalls den scheinbaren Citronellolgehalt erhöht.

Andere Umstände spielen jedoch bei der Reaktion eine größere Rolle. Sowohl Simmons<sup>1)</sup> wie Schimmel & Co.<sup>2)</sup> fanden bei Anwendung der Formylierungsmethode auf reines Citronellol (wo also beide oben erwähnten Fehlerquellen wegfielen) Werte, die erheblich von 100% abwichen. Während aber Simmons nur 88,4% ermittelte, fanden Schimmel & Co., besonders bei frischen Präparaten, stets zu hohe Werte: 116,5%, 114,8%, 108%, 106,1%. Sie schreiben<sup>3)</sup>: „Eine bestimmte Erklärung für diese Erscheinung können wir nicht geben, jedenfalls ist aber daraus zu schließen, daß beim Formylieren auch das Citronellol eine teilweise Veränderung erleidet.“ Dieselben Beobachtungen wurden schließlich in einem englischen Fachblatt<sup>3)</sup> mitgeteilt, wobei ebenfalls festgestellt wurde, daß Citronellol, besonders frisch dargestelltes, zu hohe Werte gibt: 119,8%, 110,9%, 96,6%, 114,4%.

Für die Nachprüfung des Verfahrens gelangten durch Reduktion von Citronellal (aus Java-Citronellöl) dargestellte und sorgfältig fraktionierte Citronellolpräparate zur Verwendung; das eine war 6 Monate alt, das zweite frisch dargestellt, das dritte aus Citronellolglykol durch Wasserabspaltung frisch wiedergewonnen. Die Konstanten waren:

	1.	2.	3.
Siedepunkt . . . . .	105° <sub>7,5 mm</sub>	100° <sub>6 mm</sub>	107° <sub>8 mm</sub>
d <sub>15</sub> <sup>o</sup> . . . . .	0,8658	0,8608	0,8628
α <sub>D</sub> . . . . .	+3° 5'	+3° 22'	+2° 52'
n <sub>D15</sub> <sup>o</sup> . . . . .	1,4605	1,4598	1,4585
Molekularrefraktion . . .	49,46	49,64	49,44 ber. 49,44
Lösl. in 60 prozent. Alkohol	3,3 Vol.	3,6 Vol.	3,9 Vol.

Je 10 ccm Citronellol wurden mit 20 ccm Ameisensäure auf dem Drahtnetz mit Steigrohr 1 Stunde gelinde gekocht,

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. 91, 143 (1913).

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1913, 60.

<sup>3)</sup> Perfum. Record 5, 51 (1914).

278 Pfau: Die quantitative Best. des Citronellols usw.

abgekühlt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen; nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde je 1 g des formylierten Produktes mit 20 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -n. KOH 1 Stunde am Rückflußkühler (wegen der stets erfolgenden Bildung von Äthylformiat) auf dem Wasserbade gekocht und nach Verdünnen mit Wasser die überschüssige Lauge mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurücktitriert (Phenolphthalein).

Es zeigte sich, daß selbst bei genauer Einhaltung der gleichen Bedingungen die Resultate ungleichmäßig waren. Das alte Muster gab beim Behandeln mit:

	100 prozent. Ameisensäure:	90 prozent.:	85 prozent.
	( $d_{15}^0$ : 1,224)		
E.Z. n. d. Formlg.:	294,5 = 96,1 % Citronellol <sup>1)</sup>	271,6 =	263,7 =
	297,5 = 97,8 „ „	87,5 %	84,5 %
	321,0 = 106,4 „ „		

Das frische mit 100 prozent. Ameisensäure:

E.Z. n. d. Formlg.:	347,8 = 117,0 % Citronellol.
Nach 1 Monat:	326,3 = 108,5 „ „

Das Präparat aus Citronellolglykol mit 100 prozentiger Ameisensäure:

E.Z. n. d. Formlg.:	327,8 = 109,1 % Citronellol.
	332,3 = 110,9 „ „

Auffällig war bei allen Produkten der verhältnismäßig schwache Geruch. Um die Sache näher zu untersuchen, wurden die Versuche in etwas größerem Maßstab wiederholt.

1. Formylierung mit 100 prozent. Ameisensäure.

100 g Citronellol (Präp. 1) wurden mit 200 ccm 100 prozentiger Ameisensäure wie oben formyliert, das Reaktionsprodukt mit Wasser und Äther versetzt, ausgewaschen, getrocknet, der Äther (zum Schluß im Vakuum bei  $70^0$ ) verjagt. Es resultierten 111,5 g Produkt von der E.Z.  $295,2 = 96,4\%$  Citronellol.

Trotz der anscheinend geringen Abweichung von der Theorie zeigte die darauffolgende fraktionierte Destillation, daß die Übereinstimmung nur zufällig war.

<sup>1)</sup> Berechnet nach der Formel:

$$\% \text{ Citronellol} = \frac{\text{E.Z.} \cdot 156,2}{(2003,6 - \text{E.Z.}) \cdot 0,28}$$

100 g des formylierten Produktes wurden in einem Ladenburg-Kolben fraktioniert; 30—40 Tropfen pro Minute, Siedepunkt korr.

Fraktion	Bad	Sdp.	Druck	Menge	E.Z.	E.Z. im Verhältnis zur Gesamtmenge
1.	-145°	-110°	5 mm	9,8 g	284,2	28,1
2.	-150°	-115°	„	7,2 „	294,5	21,4
3.	-165°	-120°	„	8,0 „	299,8	24,2
4.	-175°	-130°	„	11,6 „	319,9	37,4
5.	-190°	-140°	„	17,2 „	342,6	59,5
6.	-210°	-150°	„	15,5 „	357,6	55,9
Rückst.				29,8 „	218,2	65,6
				99,1 g		292,1

2. Formylierung mit 85 Prozent. Ameisensäure.

Bedingungen dieselben, wie beim Versuch mit 100 Prozent. Säure. 107,8 g Produkt von der E.Z. 263,0 = 84,3% Citronellol.

100 g wurden fraktioniert:

1.	-135°	-100°	6 mm	7,7 g	231,4	17,9
2.	-145°	-110°	„	23,4 „	283,8	66,9
3.	-160°	-120°	„	12,6 „	286,8	36,3
4.	-180°	-130°	„	8,9 „	284,4	25,5
5.	-210°	-140°	„	23,1 „	296,9	69,1
Rückst.				23,6 „	200,2	47,6
				99,3 g		263,3

Bei beiden Versuchen waren also beträchtliche Mengen hochsiedender Produkte entstanden. Die E.Z. der einzelnen Fraktionen wiesen einen allmählichen Anstieg auf und waren im ersten zum Teil bedeutend höher, als sich für reines Citronellylformiat berechnet (304,6); die höheren Fraktionen waren fast geruchlos.

Die Produkte mehrerer Operationen wurden vereinigt und einer sehr häufigen fraktionierten Destillation mit Aufsatz unterworfen. Es stellte sich heraus, daß beim Behandeln mit 100 Prozent. Ameisensäure in der Hauptsache drei Verbindungen, zu etwa gleichen Teilen, entstanden waren; dieselben drei Verbindungen wurden im Reaktionsprodukt mit 85 Prozent. Säure

280 Pfau: Die quantitative Best. des Citronellols usw.

nachgewiesen, nur trat hier die höchstsiedende in der Menge stark zurück.

Isoliert wurden:

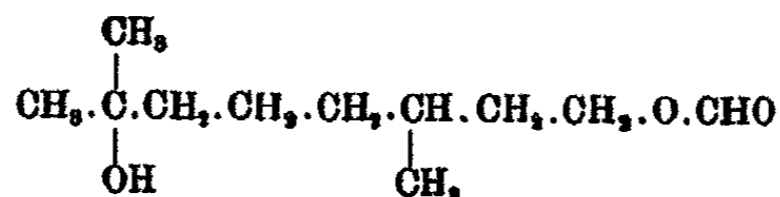
1. Citronellylformiat. Sdp. 99—100° (korr.) bei 7 mm. E.Z. 287,0 = 94,2% Ester. Nach Verseifen ging die ganze Menge bei 103,5—104° (7 mm) über.<sup>1)</sup>

2. Eine Fraktion vom Sdp. 129° (korr.) bei 5 mm. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch; beim Erhitzen unter Atmosphärendruck fand Abspaltung von Wasser und Ameisensäure statt.

0,2082 g gaben 0,4954 g CO<sub>2</sub> und 0,2080 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (202,2):		Gefunden:
C	85,28	84,90 %
H	10,97	10,91 „

Die Verbindung unterschied sich vom Citronellylformiat durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser. In Übereinstimmung damit stand die E.Z.: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>.CHO 277,4, gef. 275,6. Es war also durch Wasseranlagerung an die doppelte Bindung des Citronellylformiat die Verbindung



entstanden, das Monoformiat des von Tiemann u. Schmidt<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Citronellohydrats oder -glykols.

d<sub>15°</sub>: 0,9651. α<sub>D</sub>: +1°46'. n<sub>D15°</sub>: 1,4488.  
Mol.-Refr. ber. 56,18; gef. 56,17.

Mit 60 prozent. Alkohol in jedem Verhältnis mischbar; löslich in 3,5 Vol. 50 prozent. Alkohol.

3. Eine Fraktion vom Sdp. 140—141° (korr.) bei 7 mm. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem, wenn auch etwas ausgeprägterem Geruch, als bei der vorigen Fraktion. Schon beim Destillieren unter 15 mm fand Abspaltung von Ameisensäure statt. Beim langen Stehen an der Luft trat teilweise Verseifung unter Bildung von Ameisensäure auf.

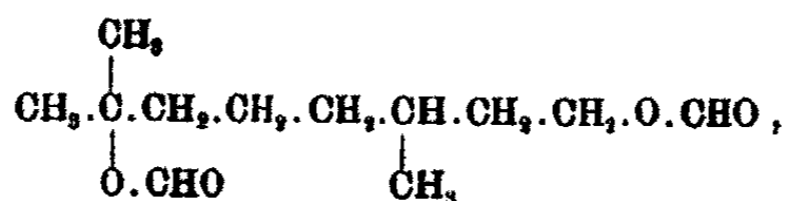
<sup>1)</sup> Tiemann und Schmidt [Ber. 29, 907 (1896)] geben für Citronellylformiat 97—100° bei 10 mm, für Citronellol 108—109° bei 10 mm an.

Pfau: Die quantitative Best. des Citronellols usw. 281

0,3028 g gaben 0,7011 g CO<sub>2</sub> und 0,2584 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (230,2):		Gefunden:
C	62,55	63,15 %
H	9,68	9,55 „

Die E.Z. war: ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>(CHO)<sub>2</sub> 487,4, gef. (bei 2 stündiger Verseifung) 471,5. Die Verbindung besaß zweifellos die Konstitution:



war also das Diformiat des oben erwähnten Citronellolglykols.

$d_{18}^{\circ}$ : 0,9976.  $\alpha_D$ : +1° 33'.  $n_{D18}^{\circ}$ : 1,4425.  
Mol.-Refr. ber. 60,92; gef. 61,13.

Löslich in 12,5 Vol. 60 prozent. Alkohol.

Beide Ester ließen sich leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Glykol verseifen, einem dickflüssigen, farb- und geruchlosen Öl vom Sdp. 125—128° bei 4 mm; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ging das Glykol restlos in Citronellol<sup>1)</sup> über.

4. Außer den drei Estern wurden bei dem mit 85 prozent. Säure behandelten Produkt manchmal im Vorlauf einige Tropfen einer tief siedenden Flüssigkeit erhalten, die vielleicht aus einem aliphatischen oder cyclischen Terpen bestand. Da aber dieses Terpen wahrscheinlich unter dem Einfluß der Ameisensäure polymerisiert wurde, mußte es sich fast ausschließlich im Destillationsrückstand vorfinden. — Beim Produkt aus der Behandlung mit 100 prozent. Säure gingen schon die ersten Tropfen beim Siedepunkt des Citronellylformiats über.

5. Schließlich wurde bei allen Versuchen etwas unverändertes Citronellol wiedergewonnen.

Das Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile schwankte sehr und hing von den Versuchsbedingungen ab. Im Durchschnitt waren etwa entstanden:

<sup>1)</sup> oder Rhodinol, vgl. Barbier u. Locquin, Compt. rend. 157, 1114 (1913).



282 Pfau: Die quantitative Best. des Citronellols usw.

	Mit 100 Prozent. Säure:	Mit 85 Prozent. Säure:
Terpene + Citronellol . . . . .	1 %	8 %
Citronellylformiat . . . . .	20 "	30 "
Citronellolglykolmonoformiat . . . . .	35 "	40 "
Citronellolglykoldiformiat . . . . .	29 "	12 "
Polymeris. Rückstand . . . . .	15 "	15 "
	100 %	100 %

Bemerkenswert ist die Bildung von Monoformiat beim Kochen mit 100 Prozent. Ameisensäure. Daß dasselbe nicht etwa beim Auswaschen durch Verseifung des Diformiats entstand, bewies ein Versuch, bei dem es durch direkte Destillation des Reaktionsgemisches isoliert wurde; auch war das Diformiat keineswegs so leicht verseifbar: nach 2 stündigem Schütteln von reinem Diformiat mit dem 40 fachen Volumen Wasser war die E.Z. fast unverändert. Das Wasser entstand also bei der Veresterung der primären Hydroxylgruppe und lagerte sich sodann an die Doppelbindung an. Dementsprechend mußte Citronellylformiat bei genau gleicher Behandlung wie Citronellol eine Erhöhung der E.Z. aufweisen, da sich in diesem Falle kein Monoformiat bilden konnte.

Citronellylformiat von der E.Z. 301,2 (98,9 Prozentig) gab ein Produkt von der E.Z. 341,8; dasselbe bestand aus etwa:

Citronellylformiat . . . . .	35 %
Citronellolglykoldiformiat . . . . .	50 "
Polymeris. Rückstand . . . . .	15 "
	100 %

Mit der Bildung des Citronellolglykoldiformiats erklären sich die von verschiedenen Beobachtern gefundenen höheren Zahlen. Was die niedrigeren Werte von Simmons anbetrifft, so stimmen sie mit den von mir mit 85 Prozent. Säure gefundenen überein. Er hat also entweder bei seinen Formylierungen keine wasserfreie Säure verwendet, oder die Art der Behandlung (Kochen, Auswaschen usw.) war eine andere. — Jedenfalls folgt aus den oben mitgeteilten Befunden, daß die Formylierungsmethode bei Citronellolbestimmungen in Gemischen ungleichmäßige Resultate liefert und über den wahren Citronellolgehalt keinen Aufschluß gibt.

## Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System;

von

**D. Balarew.**

(Eingegangen am 28. April 1921.)

Die von Brauner und Wates<sup>1)</sup> im Jahre 1881 gegebene Tabelle der Molekularvolumen der Oxyde ist ziemlich alt. Es fehlen darin die Molekularvolumen von mehreren Oxyden, weil ihre spezifischen Gewichte zur Zeit noch nicht bestimmt waren. Andere von den in der Tabelle angegebenen Molekularvolumen müssen nach den neuen genauen Bestimmungen des spezifischen Gewichts korrigiert werden. In seinem Buche: „Das periodische System“<sup>2)</sup>, gibt Rudorf eine Tabelle der Molekularvolumen der Oxyde, aber viele von den dort gegebenen Werten sind unrichtig.

In dieser meiner Mitteilung gebe ich eine neue Tabelle (s. S. 284) der Molekularvolumen der festen Oxyde, die derjenigen von Brauner und Wates ähnlich ist.

Für die Tabelle, wie auch bei dem Ausbau der weiter unten gegebenen Kurven benutzte ich Richards Anordnung der chemischen Elemente (vgl. Tabelle).

Die Kurven, welche uns den Zusammenhang zwischen den Molekularvolumen und den Atomgewichten darstellen (Fig. 1), zeigten keinen besonders regelmäßigen Verlauf.

Von den Kurven der einzelnen Untergruppen des periodischen Systems haben acht in ihrem ersten Teil ein Minimum, zeigen aber im übrigen einen sehr regelmäßigen Verlauf (Fig. 2). Wenn wir die Orte der Minima in diesen Kurven bestimmen, so zeigt sich ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen Orten, der Zahl der Untergruppen und den Atomgewichten. Diesen

<sup>1)</sup> Ber. 14, 48—53 (1881).

<sup>2)</sup> G. Rudorf, Das periodische System S. 207 (1904).

Molekularvolumen der Oxide.

Li <sub>2</sub> O 8,3	BeO 8,4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19,1	CO <sub>2</sub> 28,2	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 32,9?	SO <sub>2</sub> 41	
Na <sub>2</sub> O 13,4	MgO 11,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12,8	SiO <sub>2</sub> 26,1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 29,5	CrO <sub>2</sub> 35,4	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 85?
K <sub>2</sub> O 17,1	CaO 16,4	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 17,6	TiO <sub>2</sub> 18,9	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 23,6	—	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 46,2?
12,5 Cu <sub>2</sub> O	14 ZnO	? 18 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,1 GeO <sub>2</sub>	26,8 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Rb <sub>2</sub> O 23,5	Sc <sub>2</sub> O 22,5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 22,4	Zr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 22,2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 39,1	MoO <sub>3</sub> 32	
15,4 Ag <sub>2</sub> O	15,8 CdO	19,2 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,5 SnO <sub>2</sub>	28,6 Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,5 TeO <sub>2</sub>	
Cs <sub>2</sub> O 31,2	BaO 26,7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25,1	CeO <sub>2</sub> 25,5	—	—	
—	—	—	—	—	—	
? 16,5 Au <sub>2</sub> O	—	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 21,3?	—	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30,1	WO <sub>2</sub> 36,6	
—	19,4 HgO	22,3 Th <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,4 PbO <sub>2</sub>	48,6 Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	
—	RaO	—	ThO <sub>2</sub> 26	—	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 56?	

Zusammenhang können wir jedoch nicht durch eine streng bestimmte Kurve für beide Untergruppen bzw. durch zwei

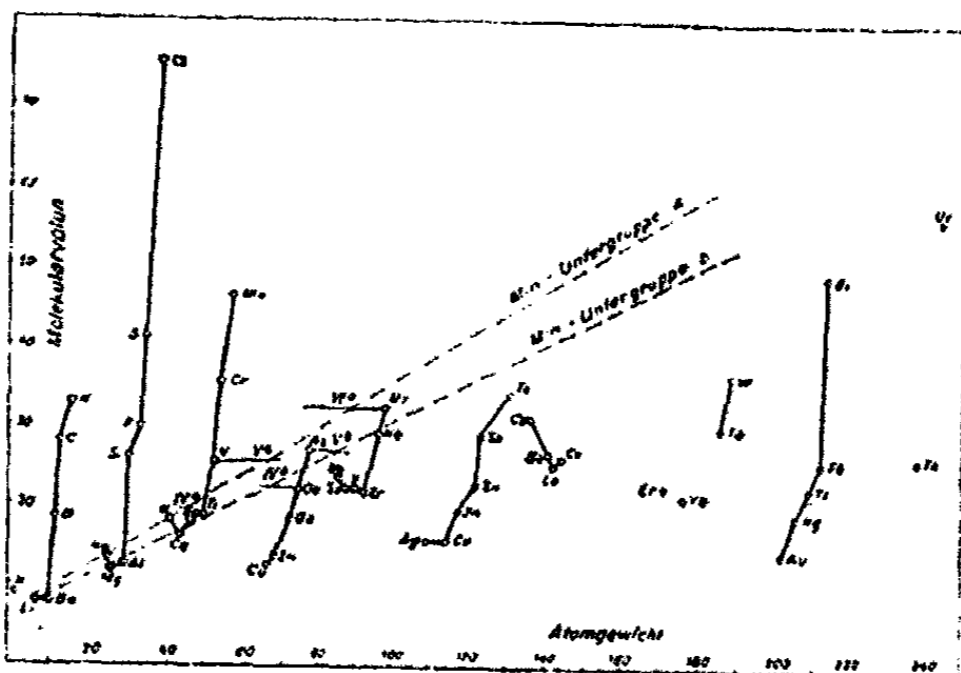


Fig. 1.

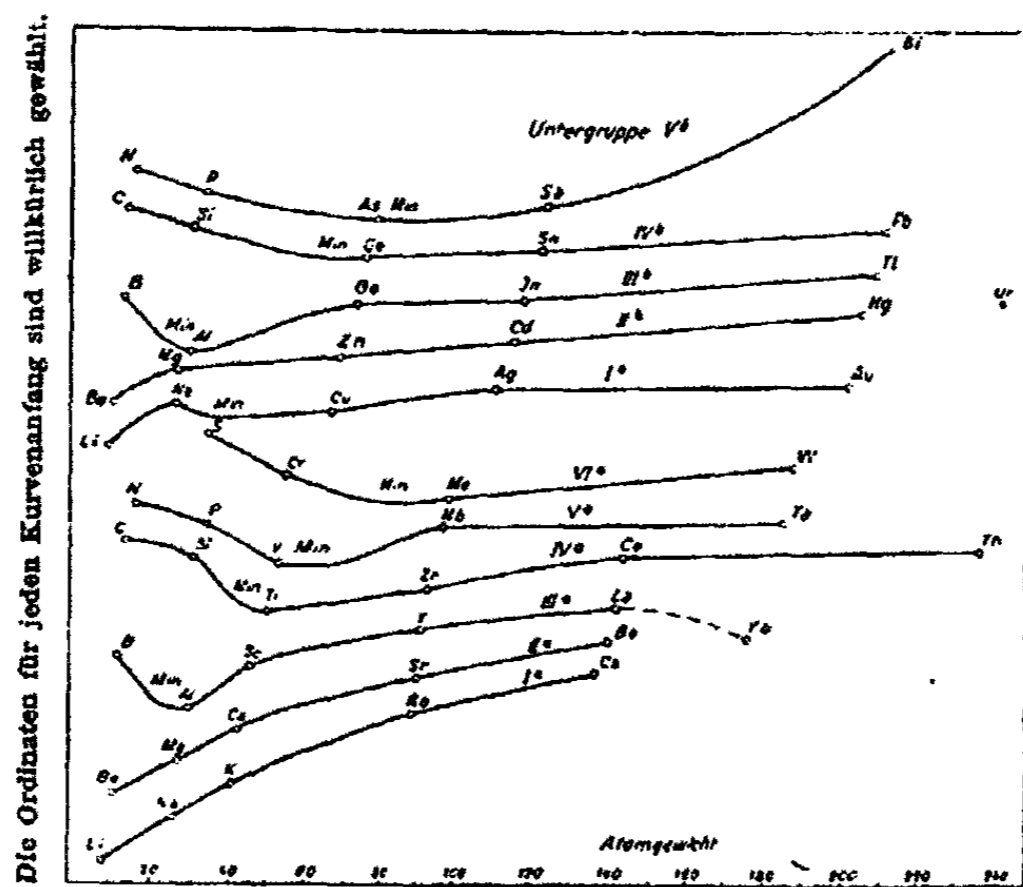


Fig. 2.

Kurven (eine Kurve für jede Untergruppe) ausdrücken, weil wir die Orte der Minima nicht genau bestimmen können. Die Richtung der Minima können wir jedoch mit einiger Wahr-

scheinlichkeit bestimmen. Aus diesen Richtungen (Fig. 1) geht hervor, daß sich ein Minimum in der Kurve der Untergruppe Ib finden lassen muß und keines in der der Untergruppe IIb, wie das ja auch in Wirklichkeit zutrifft.

Die Figuren 1 und 2 zeigen übrigens deutlich, daß die sekundären (partialen) Minima in der Veränderung der Molekularvolumen der festen Oxyde das Resultat einer allgemeinen Regelmäßigkeit sind. Diese Regelmäßigkeit unterscheidet sich jedoch von der einfachen, die gewöhnlich im periodischen System gesucht wird.

Sofia, Universität.

---

## Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe;

von

**Hans Meyer und Alice Hofmann-Meyer.**

(Eingegangen am 9. Mai 1921.)

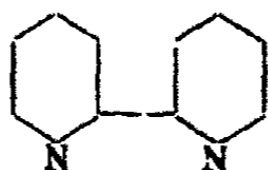
In Fortsetzung unserer Studien über Pyrokondensationen<sup>1)</sup> haben wir auch die heterocyclischen Ringsysteme zu untersuchen begonnen.

### Pyridin.

Um das Pyridin zum Zerfall zu bringen, muß man helle Rotglut anwenden. Es wurde mit einem 1 m langen Kolben und Luftkühlung gearbeitet. Beim Fraktionieren ging nach dem unveränderten Pyridin fast alles von 265—285° über. Im Kolben verblieb etwas schwarzes Harz, das in Ferrosulfatlösung teilweise mit tief dunkelroter Farbe löslich war. Konzentrierte Salpetersäure brachte die Färbung zum Verschwinden. Die ursprünglich farblose Fraktion 265—268° färbte sich beim Stehen dunkel. Durch Wasserdampf wurde zunächst ein Anteil übergetrieben, der in Wasser schwer löslich war und an Blausäure und Diphenyl erinnernden Geruch besaß. Später ging das Wasser mit gelblicher Farbe über, war aber geruchlos. Das Erstübergegangene wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand nochmals destilliert. Es ging fast alles zwischen 265 und 275° über. Der kleine Rückstand zeigte mit Ferrosulfatlösung keine Färbung. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte das Destillat zum größten Teil in breiten, zusammenhängenden, nur schwach gelblichen Nadeln aus, die bei 67—69° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt der nun mehr ganz farblosen Substanz konstant bei 69°. Die Substanz war in Ferrosulfat und Ferroammonsulfat mit intensiv roter Farbe löslich. Durch Äther konnte dieser Lösung nichts entzogen

<sup>1)</sup> Vgl. Monatsh. 37, 681 (1916); 38, 141, 343 (1917).

werden. Konzentrierte Salpetersäure ließ die Rotfärbung zunächst noch dunkler werden, ein weiterer Zusatz brachte sie vorübergehend zum Verschwinden, schließlich trat schöne Blaufärbung ein. Durch diese Reaktionen war es schon mehr als wahrscheinlich gemacht, daß das vorliegende Reaktionsprodukt  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl



sei. Um diese Annahme vollständig sicher zu stellen, haben wir uns durch Destillation von picolinsaurem Kupfer nach Blau<sup>1)</sup> ein Vergleichspräparat dargestellt. Die Identität war vollkommen.

Der flüssig gebliebene Anteil des Destillats, der beim Stehen noch weitere Mengen von  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl abschied, wurde nun mit einer Lösung von Mohrschem Salz verrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Dadurch wurde die Gesamtmenge des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyls als komplexes Eisensalz zurückgehalten.

Nach dem Abdunsten des Äthers verblieb ein gelblicher Rückstand von butterartiger Konsistenz, der beim starken Abkühlen zu einem Glase erstarrte. Er wurde mit mäßig konzentrierter Salzsäure verrieben, wobei eine kleine Menge Harz ungelöst zurückblieb. Die filtrierte Lösung wurde mit Alkali übersättigt, mit Äther erschöpft und der Äther verdunstet. Der Rückstand ließ sich wieder nicht krystallinisch erhalten. Er wurde nochmals in Salzsäure gelöst und ein Teil mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der zunächst erhaltene gelbe amorphe Niederschlag verwandelte sich rasch in strahlig angeordnete Nadelchen. Erwärmt man die Krystalle in der Mutterlauge, so werden sie, ohne in Lösung zu gehen, in gelbe Aggregate verwandelt, die unter dem Mikroskop das Aussehen von Tannenbäumen besitzen, zum Teil auch sich zu sternförmigen Gebilden gruppieren, die Formen besitzen wie die Schneeflocken. Das Salz ist gegen Wärme wenig beständig und färbt sich schon auf der Tonplatte rasch dunkel.

Sublimatlösung fällt aus einer anderen Partie des Chlorhydrats grauweiße Krystalle, die bei 148–149° unter Schwarz-

<sup>1)</sup> Monatsh. 10, 375 (1889).

färbung schmolzen. Die Mutterlauge färbte sich beim Stehen violett. Ein Anteil der freien Base wurde in Alkohol, worin die Substanz leicht löslich ist, aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Das zum Teil harzig ausgefallene Pikrat ließ sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigte dann den Schmp. 149–150°. Die nach der Behandlung mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene gelbliche Flüssigkeit wird von kleinen Mengen Harz filtriert und mit Äther erschöpft. Der Ätherrückstand, ein geruchloses gelbliches Öl, lieferte ein Pikrat, das bei 201° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolz.

Der Rest der Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 5 Prozent Permanganat auf dem Wasserbade digeriert, bis weitere Zusätze von Permanganat auch nach längerer Zeit nicht mehr entfärbt wurden. Dann wurde durch Aufkochen entfärbt, die schwach gelbe Lösung vom Braunstein getrennt, mit Pottasche neutralisiert und stark eingedampft. Durch Alkoholzusatz wurde das Kaliumsulfat ausgefällt und das Filtrat von Alkohol befreit. Die mit Wasser auf 60° erwärmte Lösung wurde mit überschüssiger, gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Nach eintägigem Stehen hatte sich das charakteristische Kupfersalz der Picolinsäure abgeschieden. Das Filtrat wurde nach Zusatz von Essigsäure gekocht, wobei ein hellbläulicher Niederschlag entstand. Man dampft ohne zu filtrieren auf dem Wasserbade ein, verdünnt wieder mit Wasser, filtriert, wäscht das gesammelte Kupfersalz, suspendiert es in Wasser und zerlegt mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat schied nach dem Konzentrieren farblose Krusten ab, die aus viel Wasser umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt im geschlossenen Capillarröhrchen 300°. Schmelzpunkt, Löslichkeit und alle anderen Eigenschaften ließen die Substanz als Isonicotinsäure erkennen. Nicotinsäure war nicht aufzufinden.

Da die Menge des erhaltenen picolinsauren Kupfers zu klein war, um daraus die freie Säure darzustellen, wurde das Salz in einem Röhrchen erhitzt und der entstandene Anflug mit Ferrosulfatlösung befeuchtet. Es trat die charakteristische Rotfärbung ein (Bildung von  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl).

Von Dipyridylen sind die nachfolgenden bekannt, deren Eigenschaften mit angeführt werden:



## 290 Meyer u. Hofmann-Meyer: Pyrokondensationen.

Dipyridyl	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslich in Wasser	Geruch	Pikrat	Chloroplatinat
$\alpha\alpha^1)$	69,5°	272,5°	Ziemlich schwer, mit Wasser flüchtig	Stark aromatisch, angenehm	Schmp. 155°, citronengelb	Orange, sehr schwer löslich, mikr. Krystalle
$\alpha\beta^2)$	flüssig	287—289°	Fast unlöslich, mit Wasser kaum flüchtig	Riecht schwach nach Pyridin	Schmp. 149,5°, mattgelb	Lichtgelb, schwer löslich
$\beta\beta^3)$	68°	291—292°	Mit Wasser mischbar	Fast geruchlos	Schmp. 232°, lichtgelb	Fast unlöslich in Wasser, orangegelb
$\gamma\gamma^4)$	114°	305°	In heißem Wasser ziemlich löslich, kalt fast unlöslich	Geruchlos		Fast unlöslich, lichtgelb
$(\alpha\gamma)^5)$	flüssig	280—282°	Sehr schwer flüchtig mit Wasser	Geruchlos	Schmp. 208°, matte, hellgelbe Nadeln	Sehr schwer löslich, hellgelb

Von den drei bei der Pyrokondensation des Pyridins erhaltenen Dipyridylen ist somit das eine als  $\alpha,\alpha$ -Derivat anzusprechen, während die beiden anderen mit den von Skraup und Vortmann, bzw. Roth erstmalig erhaltenen Substanzen zu identifizieren sind — die Konstitution der Rothschen Base ist durch das Ergebnis unseres Oxydationsversuches als das  $\alpha,\gamma$ -Dipyridyl erwiesen.

Somit werden bei der Überhitzung des Pyridins zunächst die  $\alpha$ -Wasserstoffatome abgespalten: als Hauptprodukt entsteht das  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl, durch Nebenreaktionen  $\alpha,\beta$ - und  $\alpha,\gamma$ -Dipyridyl.

Daß Roth, der Pyridin durch glühende Röhren schickte, nur ein Dipyridyl erhielt (dessen Konstitution er nicht ermittelte),

<sup>1)</sup> Blau, Monatsh. 10, 378 (1889).

<sup>2)</sup> Skraup u. Vortmann, Monatsh. 3, 599 (1882).

<sup>3)</sup> Skraup u. Vortmann, Monatsh. 4, 591 (1883).

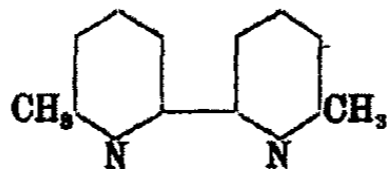
<sup>4)</sup> Weidel u. Russo, Monatsh. 3, 855 (1882).

<sup>5)</sup> Roth, Ber. 19, 360 (1886).

rührt daher, daß er nur das beim Versetzen des Rohproduktes mit Salzsäure ausfallende Chlorhydrat in Untersuchung zog.

$\alpha$ -Picolin.

Die sorgfältig gereinigte Base wurde bei heller Rotglut kondensiert. Es bildeten sich dabei kohlige Massen, deren Menge zwar nicht groß war, die aber beim Fraktionieren heftiges Stoßen verursachten, so daß es nötig war, das Reaktionsprodukt vor der Destillation zu filtrieren. Nach dem Abtrennen von viel Unverändertem wurde ein Anteil bis 210° aufgefangen, der gelblich war und bläuliche Fluorescenz zeigte. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ging dann bei 260—290° über. Nachdem das Thermometer auf ca. 300° gestiegen war, blieb im Kolben eine voluminöse, schwarze, aufgetriebene Masse, die beim Erkalten glasig erstarrte. Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und der bei 270—295° übergehende Anteil mit Wasserdampf behandelt. Der flüchtige Anteil bildete ein nicht krystallisierendes Öl von nicht unangenehmem Geruch. Er wurde mit überschüssiger Ferrosulfatlösung geschüttelt. Es trat teilweise Lösung und die dunkelrote Färbung ein, die das  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl zeigt, woraus geschlossen werden mußte, daß hier ein analoges Produkt der Formel



vorliegt. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die rote, wäßrige Lösung wurde abgetrennt und auf Zusatz von Kalilauge wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat war klar, schwach gelblich und zeigte nicht unangenehmen Geruch. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Ferrosulfatreaktion ausblieb, und das wäßrige Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der schwach gelbliche, ölige Rückstand konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, auch nicht durch Impfen mit Krystallen von  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl. Das Pt-Doppelsalz ist schwefelgelb, in der erhitzten Mutterlauge leicht löslich, färbt sich in der Hitze dunkel, zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Die nicht umkrystallisierte Fällung bildet fächerförmige Kry-

stallaggregate, die zu Sternen zusammengesetzt sind. Nach der Umkrystallisation werden kompaktere Krystalle erhalten. Das Salz ist in heißem Wasser leicht löslich und wird dadurch in ein nunmehr schwach gelbes Produkt verwandelt, das nach dem Erkalten der wäßrigen Lösung in kleinen Körnern zur Ausscheidung gelangt. Zum Vergleich wurde das Pt-Doppelsalz des  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyls dargestellt. Dieses ist orangegelb, bildete ein Haufwerk von schlecht ausgebildeten, nicht charakteristischen Krystallen. Durch Kochen mit Wasser wird es, wie schon Blau erwähnt, verändert. Wir beobachteten das Entstehen von ganz schwach gelben Nadeln, die vielfach in einzelnen Individuen ausgebildet sind.

Die Ferrosalzreaktion ist ähnlich wie beim  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl, auch die Blaufärbung nach Zusatz von Salpetersäure tritt ein, nur ist sie nicht so schön wie bei der nicht methylierten Base. Um einen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung des nicht in Ferrosulfat löslichen Anteils des Reaktionsproduktes zu erhalten, wurde das von  $\alpha, \alpha$ -Dipicolyl befreite Isomerengemisch mit 3 Prozent Permanganatlösung in der gleichen Weise oxydiert, wie dies für die Oxydation der Alkylpyridine üblich ist. Dabei wurden neben wenig unangegriffenem Öl nur geringe Mengen einer alkalilöslichen, gelben, harzigen Substanz erhalten. Von den drei Pyridinmonocarbonsäuren, somit auch von der Picolinsäure, konnte keine Spur erhalten werden. Daraus kann man wohl mit Sicherheit schließen, daß die Reaktion beim Methylpyridin anders verläuft, wie beim Methylbenzol. Während dort die Vereinigung im wesentlichen zum Dibenzyl und Stilben führt, in dem der Wasserstoffaustritt in der Seitenkette erfolgt, ist beim  $\alpha$ -Picolin offenbar durch die Nachbarschaft des Stickstoffs die Methylgruppe schwerer angreifbar geworden und die Reaktion besteht in einer Verknüpfung der Kerne. Dieses Verhalten des Picolins stimmt im übrigen mit der Tatsache überein, daß hier die Methylgruppe auch durch Oxydationsmittel in saurer Lösung nicht angegriffen wird, während bekanntlich Toluol sehr leicht in Benzoesäure übergeführt werden kann. Auch die Halogenierung des Picolins in der Seitenkette ist bekanntlich nicht gelungen, auch nicht im Sonnenlicht. Es wird sehr interessant sein, die isomeren Picoline zu untersuchen, da namentlich das  $\beta$ -Picolin möglicherweise sich den aromatischen

Verbindungen ähnlich verhalten wird. Leider ist die Materialbeschaffung derzeit eine schwierige.

#### Lutidin ( $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin).

Das  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridin wurde aus technischem „ $\beta$ “-Picolin gewonnen, das nach F. B. Ahrens<sup>1)</sup> verarbeitet wurde. „ $\beta$ “-Picolin wird mit einem 14 kugeligen Le Bel-Aufsatz so lange destilliert, bis alle bis 140° siedenden Anteile abdestilliert sind; die höher siedenden Basen werden allmählich und unter Umschütteln in die berechnete Menge 30 Prozent alkoholischer Salzsäure eintropfen gelassen. Es kristallisiert aus dieser Lösung in weißen Nadeln das Chlorhydrat des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyridins aus; dasselbe wird abgenutscht und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Um es rein zu erhalten, wurde das Chlorhydrat aus Nitrobenzol umkristallisiert. Beim Einengen der Mutterlange ging mit dem überdestillierten Nitrobenzol auch ein geringer Anteil des Chlorhydrats über, der beim Erkalten des Nitrobenzols sich in schönen, büschelförmig angeordneten Krystallnadeln ausschied. Das Chlorhydrat wird durch Kalilauge zersetzt, die freie Base gut getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt war 144°.

Die Versuche, aus dem bei der Überhitzung des  $\alpha, \alpha'$ -Lutidins erhältlichen Basengemisch einheitliche Produkte zu isolieren, hatten wenig Erfolg. Nur aus dem höchst siedenden Anteil (300—330°) wurden nach dem Behandeln mit Wasserdampf und Digerieren des nicht flüchtigen Anteils mit verdünnter Permanganatlösung, die ungesättigte Nebenprodukte entfernte, ein Öl erhalten, das in der Kälte zum Teil erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose, sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 55° erhalten. Über die Konstitution dieses Tetramethyldipyridyls läßt sich nichts sagen.

0,177 g gaben 0,5116 g CO<sub>2</sub> und 0,1105 g H<sub>2</sub>O.

0,1743 g gaben 21 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>:

C 79,2

H 7,5

N 13,2

Gefunden:

78,8 %

7,0 „

13,8 „

<sup>1)</sup> Ber. 38, 155 (1905).

$\alpha, \gamma, \alpha'$ -Collidin.

Das bei der Überhitzung erhaltene Rohprodukt, Sdp. 250 bis 325°, wurde in der Kälte mit 4 Prozent. Permanganatlösung geschüttelt, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Dann wurde mit Formaldehyd entfärbt, mit Wasserdampf destilliert, der übergegangene Anteil mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und nun nochmals destilliert. Es zeigte sich, daß im Vorlauf, der an feuchter Luft stehen geblieben war, sich kleine Krystalle auszuscheiden begannen, während das Destillat, das über Schwefelsäure im Exsiccator aufgehoben wurde, unverändert ölig blieb. Die Vermutung, daß das Dipyridyl durch Anziehung der Luftfeuchtigkeit ein festes Hydrat gebildet habe, konnte bestätigt werden; beim Verreiben des Öles mit Wasser erstarrte dieses augenblicklich. Die auf Ton abgepreßte Substanz blieb als weiße Masse zurück, die von 66—69° schmolz. Die Analyse zeigte, daß die Verbindung ein Dicollidyl war, das 1 Mol. Krystallwasser enthielt.

0,4598 mg gaben 0,425 ccm N bei 22° und 744 mm (nach Pregl).

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2 + H_2O$ :	Gefunden:
N 10,8	10,5 % .

Die wasserfreie Substanz ergab, ebenfalls nach Pregl:

0,4197 mg gaben 0,425 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2$ :	Gefunden:
N 11,7	11,5 % .

Nach der Wasserdampfdestillation verblieb im Kolben ein Öl, das, nochmals destilliert, bei 295—315° überging und beim Verreiben mit Wasser größtenteils erstarrte. Schmp. 65—66°. Mischungsschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Präparat 65—67°. Die beiden Substanzen dürften demnach identisch sein.

0,2294 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,6745 g  $CO_2$  u. 0,1688 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2$ :	Gefunden:
C 79,9	80,2 %
H 8,4	8,2 „ .

Außer diesem festen, geruchlosen Hexamethyldipyridyl wird noch ein chinolinähnlich riechendes Öl gebildet, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen Universität.

**Über die Wirksamkeit einiger Fraktionieraufsätze  
bei Destillation im Vakuum. Einige Laboratoriums-  
aufzeichnungen;**

von

**L. Smith.**

(Eingegangen am 9. Mai 1921).

Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Fraktionieraufsätzen bei Destillation unter Atmosphärendruck sind vielfach gemacht worden, aber unsere Kenntnisse über das Verhalten solcher Apparate bei der Vakuumdestillation sind, soweit ich habe finden können, auf drei Versuche beschränkt, die von Willstätter<sup>1)</sup> gemacht wurden. Man hat stillschweigend angenommen, daß die Verhältnisse bei der Vakuumdestillation vollkommen analog denen bei Atmosphärendruck seien. Da ich bei meinen Arbeiten mit Glykol- und Glycerinderivaten sehr oft vor die Aufgabe gestellt wurde, Isomere mit sehr naheliegenden Siedepunkten durch Destillation voneinander zu scheiden, sah ich mich genötigt, einige Aufsätze selbst zu prüfen. Es war dabei ursprünglich nicht meine Absicht, die Versuche zu veröffentlichen; das Interesse, das wenigstens ein Teil der Ergebnisse beanspruchen kann, veranlaßt mich, sie mitzuteilen. Vollständigkeit wurde nicht beabsichtigt; nur 11 Aufsätze wurden benutzt und mit allen dasselbe Gemisch von Glycerinmonochlorhydrinen destilliert.

Über die Wahl der geprüften Aufsätze sei folgendes bemerkt. Da das erwähnte Gemisch — wenigstens bei Zimmertemperatur — ziemlich viscos ist, waren im voraus alle Perlenaufsätze ausgeschlossen, entsprechend meinen früheren<sup>2)</sup> Erfahrungen mit einer modifizierten Hempelschen Säule, die sogar weniger verwendbar als ein gleich hoher Apparat nach

<sup>1)</sup> Willstätter, Mayer u. Hüni, Ann. Chem. 378, 149 (1910).

<sup>2)</sup> Z. f. physik. Chem. 92, 792 (1918).

Wurtz<sup>1)</sup> war. Es sind zwar manche Modifikationen derselben vorgeschlagen (so z. B. von Willstätter<sup>2)</sup>, L. Bouveault<sup>3)</sup>, Phelps und Tillotson jr.<sup>4)</sup>, Hirschel<sup>5)</sup> usw.), vielleicht können die abgeänderten Modelle auch unter Umständen verwendbar sein (ich habe keine Angaben darüber gefunden). Oft muß man jedoch, glaube ich, schon deswegen Aufsätze ohne Perlen vorziehen, weil Perlenaufsätze ziemlich viel Substanz zurückhalten, und dadurch die Möglichkeit, kleine Substanzmengen zu destillieren, beschränkt wird. Das gleiche gilt vom Le Bel-Hennigerschen Apparate, den ich prüfte; aber bei kleinen Mengen sind ja die Rückflußrohre gar nicht notwendig, und mit ihrer Beseitigung fällt der erwähnte Übelstand weg.

Von Kugelaufsätzen wurden geprüft drei nach Le Bel-Henniger, davon einer ohne Einsätze (also etwa Wurtz-apparat), einer mit Drahtnetzen (Linnemann) und einer mit Glaskugeln, schließlich von demselben Typus zwei etwas mehr modifizierte Aufsätze, von mir „Tropfenfänger“ genannt, etwa nach Volney<sup>6)</sup> oder Baum.<sup>7)</sup> Zu den Kugelapparaten muß vielleicht auch Youngs<sup>8)</sup> „Evaporator“ gezählt werden. Zur Untersuchung kamen ferner zwei Röhrenaufsätze: „Disc and Rod“ von Young<sup>9)</sup> und das Vigreux-Rohr<sup>10)</sup> in zwei Ausführungen. Zum Vergleich führte ich schließlich eine Destillation aus unter Zuhilfenahme eines einfachen Aufsatzes mit nur ziemlich geringer Steighöhe für den Dampf.

Den Dephlegmator von Norton-Otten<sup>10)</sup> fand ich in der gewöhnlichen Handelsausführung für die Vakuumdestillation nicht verwendbar. Das Spiralrohr von Anderlini<sup>11)</sup> (bzw.

<sup>1)</sup> Willstätter hat (a. a. O.) eine kurze, mit Glasröhren gefüllte Hempelsche Säule für viscose Stoffe empfohlen, aber keine Versuche mit derselben publiziert.

<sup>2)</sup> Vgl. vorige Note.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. (4) 7, 278 (1910).

<sup>4)</sup> Science (4) 26, 248 (1908).

<sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. 1900, II, 1193.

<sup>6)</sup> Chem. Zentralbl. 1899, I, 985.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 35, 497 (1911).

<sup>8)</sup> Journ. Chem. Soc. 75, 694 (1899).

<sup>9)</sup> Zahlreiche Mitteilungen, z. B. Bull. soc. chim. (3) 31, 1116 (1904).

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. 1888; Amer. chem. Journ. 10, 62 (1888).

<sup>11)</sup> Gazz. chim. 25, I, 1 (1895).

Lebel-Berlemont<sup>1)</sup> ist zu groß und unhandlich, um allgemein für Vakuumdestillationen zweckmäßig zu sein; es ist übrigens ziemlich sicher auch im Vakuum nicht wirksamer als der Le Bel-Hennigersche Apparat (es geht zuviel Kondensat in die Spirale). Äußerst wirksam sind Apparate mit äußerer oder innerer Kühlung [Houben<sup>2)</sup>, Baum<sup>3)</sup>, Hahn<sup>4)</sup>], aber sie beanspruchen sehr sorgfältiges Regulieren schon bei Atmosphärendruck und niedriger Temperatur; im Vakuum müssen diese Schwierigkeiten wachsen (nach Young sollen Apparate mit äußerer Kühlung kaum über etwa 80° verwendbar sein). Schließlich ist eine Reihe von Aufsätzen nur in mir nicht zugänglichen Spezialzeitschriften beschrieben oder sie waren infolge von Verkehrsschwierigkeiten nicht zu beschaffen<sup>5)</sup>, z. B. die Säulen von „Young und Thomas“, Grüner und Friedrichs, Friedrichs, Landsiedl usw.

#### Arbeitsweise.

Gewöhnlich werden als Maß des Trennungsvermögens die Gewichte der bei verschiedenen Temperaturen aufgesammelten Destillate benutzt. Hier war dies nicht möglich, da die Siedetemperaturen der beiden Glycerinmonochlorhydrine nur 5½° verschieden sind (119° und 124,5°). Ich verfähre folgendermaßen: Von demselben Gemisch der Isomeren wurde eine bestimmte und immer gleiche Menge in Destillationskolben eingewogen (38,0 g) und durch eine langsame Destillation immer gleichviel (15,3 g) des zuerst Übergehenden in einer zylindrischen, mit Einschnürung und Marke versehenen Vorlage aufgefangen. Die Zusammensetzung des überdestillierten Gemisches wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeit der Zersetzung mit Alkalien bestimmt. Da das symmetrische Isomere den höheren Siedepunkt und die geringere Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt, hat der übergegangene Anteil einen größeren mittleren Geschwindigkeitskoeffizienten als der Rück-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. (8) 13, 674 (1895).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 28, 525 (1904).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 35, 497 (1911).

<sup>4)</sup> Ber. 43, 419 (1910).

<sup>5)</sup> Diese Untersuchungen wurden im April 1919 abgeschlossen.



stand. Der erwähnte Koeffizient (bei 50% Zersetzung ermittelt:  $K_{50}$ ) bildet somit ein direktes Maß für das Trennungsvermögen eines Apparates.

Die Zersetzungsversuche wurden mit Baryt bei 25° vorgenommen;  $K_{50}$  bezeichnet den graphisch ermittelten Wert des Koeffizienten bei der halben Umsetzung (äquiv. Mengen).<sup>1)</sup> Die Werte dieses Koeffizienten sind auch für die mit den besten Apparaten erhaltenen Destillate nicht sehr verschieden, aber die Genauigkeit der kinetischen Bestimmungen ist immerhin hinreichend im Vergleich zu der Unsicherheit, die durch Schwankungen in der Destillationsgeschwindigkeit verursacht werden kann (vgl. Versuche 12 und 13).<sup>2)</sup> Wenn die maximale Wirkung eines Aufsatzes bestimmt werden soll (anderes hat wohl kaum Interesse), muß die Geschwindigkeit der Destillation möglichst gering sein; unter diesen Umständen ist es indessen äußerst schwierig, eine vollkommen ununterbrochene Destillation mit einem hohen Aufsätze durchzuführen. Die Dauer einer Destillation betrug etwa  $\frac{5}{4}$  Stunden. Eine ganz bestimmte Tropfengeschwindigkeit wurde nicht erreicht; daß ich aber die aus dieser Quelle herrührenden Fehler vermieden habe, kann man z. B. aus den beiden Versuchen mit Vigreuxkühlern und den wiederholten Destillationen mit dem „Evaporator“ ersehen. Damit nicht ein zufälliger Fehler in den kinetischen Bestimmungen stecken sollte, wurden ein oder mehrere Parallelversuche bei etwa 50% Zersetzung mit einer zweiten Lösung gemacht, welche dann auch — bei zwei oder mehr Versuchen in der Parallelsrie — bei Berechnung des Wertes von  $K_{50}$  mit einbezogen wurden. Manchmal wurden mehrere vollständige Serien gemacht, dann nämlich, wenn zufällige Fehler in der ersten die Berechnung von  $K_{50}$  unsicher machten.

Die Erwärmung geschah im Metallbad, dessen Temperatur bei 10 mm Druck etwa 160° war (etwas verschieden bei verschiedenen Aufsätzen). Die Aufsätze wurden in der Regel

<sup>1)</sup> Näheres siehe meine Mitteilungen in der Z. f. physik. Chem. über: „Die Bildungsweise der Chlorhydrine“.

<sup>2)</sup> Die erwähnten Versuche Willstätters sind von diesem Gesichtspunkte aus nicht einwandfrei; in einem Falle war die Destillationsgeschwindigkeit dreimal größer, als in den anderen Fällen.

teilweise mit Fließpapier überkleidet und zwar so weit, daß das Kondensat in ihrem unteren Teile eben zu stocken begann. Das Destillat wurde zum Schluß einige Minuten im Vakuum auf etwa  $100^{\circ}$  erhitzt, um Chlorwasserstoff und Äther zu entfernen, dann auf die Neutralität geprüft und der Chloranalyse unterzogen. Die Analysen zeigten vortreffliche Übereinstimmung; es ist nicht nötig, sie hier anzuführen.

Die Gehaltsbestimmung des Destillats ist etwas kompliziert. Mit einer einfacheren Methode bei einem zweckmäßigeren Ausgangsgemisch können die hier gewonnenen Resultate leicht sichergestellt und erweitert werden.

#### Beschreibung der Apparate.

Als Siederleichterer wurde ein Capillarrohr benutzt, das seitlich eingeführt wurde, wie schon von anderer Seite vorgeschlagen worden ist. Man wählt indessen sehr zweckmäßig das seitliche Ansatzrohr so eng, daß nur die Capillare, nicht das Rohr, aus dem die Capillare gezogen ist, eingeführt werden kann. Das Ganze wird von einem Glasrohr, das sich dem Vakuumschlauch dicht anschließt, umgeben und gestützt. Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber der gewöhnlichen bedürfen keiner Erörterung; außerdem ist ein solcher Kolben sehr leicht herstellbar.

Ich gebe hier kurz die Dimensionen der Aufsätze an, da sie nicht ohne Bedeutung sind: Der Abstand Flüssigkeit-Ablaufrohr (Destillierhöhe) =  $Dh$ ; die Höhe des wirksamen Teiles der Säule (die Kugeln usw.) = Apparatenhöhe =  $Ah$ ; größter äußerer Durchmesser ( $Gd$ ), kleinster äußerer ( $Kd$ ).

- I. Gewöhnlicher Destillierkolben:  $Dh = 17,5$  cm;  $Kd = 1,8$  cm.
- II. Le Bel-Hennigerscher Apparat, „richtige“ Konstruktion (Fig. 1a)<sup>1)</sup>, aber ohne Netze<sup>2)</sup>.  $Dh = 49$  cm;  $Ah = 29$  cm;  $Gd = 8,5$  cm;  $Kd = 1,1$  cm (die Verbindung zwischen den Kugeln).
- III. Wie II, aber mit Netzen: Maschenweite 1 qmm.
- IV. Wie II, aber mit eingelegten Kugeln von 0,9 cm Durchmesser;  $Kd = 1,0$  cm; um die Kugeln zu verhindern, sich über die Öffnung des seitlichen Abflußrohres zu legen, wurde in dessen Öffnung ein gebogener Silberdraht gelegt.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Young, a. a. O.

<sup>2)</sup> Daß ich auch ohne Netze gearbeitet habe, hat seinen Grund darin, daß Netze immer ein Spritzen verursachen.

- V. Le Bel-Hennigerscher Apparat, „unrichtige“ Konstruktion (Fig. 1b).  $Dh = 48$  cm;  $Ah = 26$  cm;  $Gd = 3,5$  cm;  $Kd = 1,0$  cm. Mit Netzen<sup>1)</sup> wie früher. Die Gefahr des Spritzens wird bei dieser Konstruktion größer.
- VI. Apparat mit „Tropfenfänger“ (etwa nach Baum-Volney: vgl. Fig. 2);  $Dh = 50$  cm;  $Ah = 26$  cm;  $Gd = 3,5$  cm;  $Kd = 1,4$  cm. Höhe der Tropfenfänger 2,5 cm. Durchmesser bei der oberen Öffnung 5 mm.
- VII. Wie VI:  $Kd = 1,1$  cm; Durchmesser der Tropfenfänger bei der oberen Öffnung 3,5 mm.
- VIII. „Disc and Rod“: In den aufrecht stehenden Aufsatz, der aus einem weiten Glasrohre besteht, ist ein Glasstab (Rod) eingesetzt, an dem eine Reihe Erweiterungen (Discs) angebracht ist.  $Dh = 64$  cm; Länge des Stabes 45 cm, Durchmesser 5 mm; Zahl der Discs 16 Stück von 1,3 cm Durchmesser; innerer Durchmesser des Rohres 1,7 cm.
- IX. „Evaporator“ (Beschreibung: vgl. Young, a. a. O. oder Kataloge für Laboratoriumsapparate): 4 „Kugeln“;  $Dh = 60$  cm;  $Ah = 37$  cm;  $Gd = 3,5$  cm;  $Kd = 1,5$  cm; Höhe einer „Kugel“: 7 cm.
- X. Apparat nach Vigreux<sup>2)</sup>:  $Dh = 49$  cm; innere Weite des Rohres 1,7 cm; 6 Gruppen mit einem Abstände von 5–6 cm.
- XI. Apparat nach Vigreux (wie X): 8 Gruppen mit einem Abstände von 4 cm.

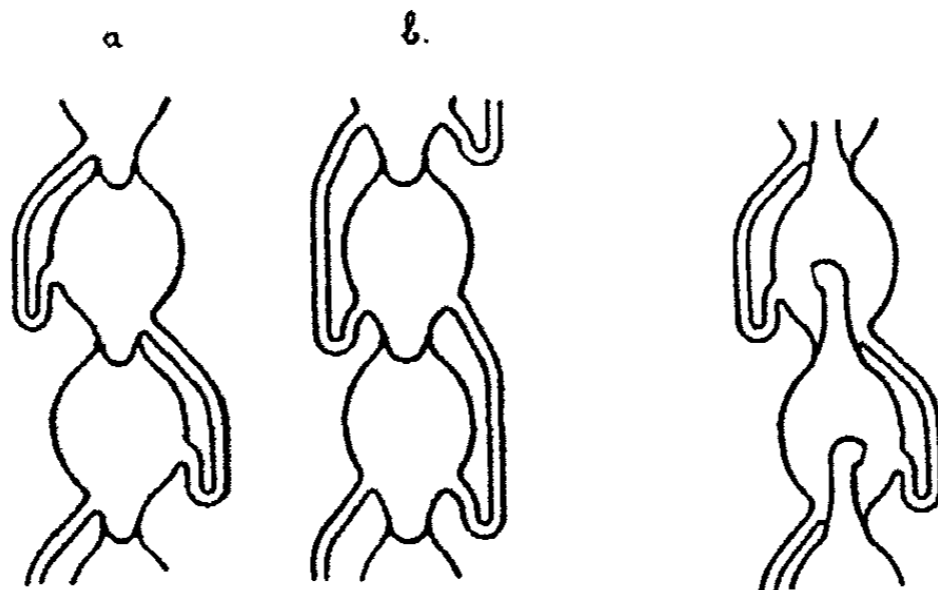


Fig. 1.

Fig. 2.

<sup>1)</sup> Ich führe hier die Dimensionen der Maschen an, weil diese Größe eine sehr tiefgehende Bedeutung hat. Linnemann (Z. f. analyt. Chem. 11, 207) gibt selbst 0,75 qmm.

<sup>2)</sup> Gerades, aufrecht stehendes Rohr; als Kondensationsflächen dienen konische Vertiefungen im Rohre, die in „Gruppen“ sitzen, 8 Vertiefungen in jeder in zwei Kreisen (Abstand rund 1,2 cm). In jedem oberen Kreise sind die Spitzen der Kegel nach unten gerichtet, im unteren horizontal nach der Mitte.

## Destillationsresultate.

Dieselben sind in der folgenden Tabelle (S. 302) zusammengestellt:  $n$  bedeutet die Zahl der Versuche,  $M$  Mittelwert. Um aus den Versuchen den Wert von  $K_{50}$  ermitteln zu können, habe ich den Zusammenhang zwischen dem bimolekularen Zersetzungskoeffizienten ( $K$ ) und der prozentischen Zersetzung graphisch ermittelt. In der Parallelreihe ist — bei ein oder zwei Versuchen — für diese Kurve derselbe Winkelkoeffizient angenommen worden wie in der Hauptreihe.

Für das Ausgangsgemisch wurde  $K_{50}$  zu 7,8 bestimmt, entsprechend 22%  $\beta$ -Glycerinmonochlorhydrin. Es wäre wünschenswert gewesen, davon einen größeren Gehalt zu haben, aber es ist nicht ganz leicht, größere Mengen mit derartiger Zusammensetzung darzustellen. Man sieht auch, daß  $K_{50}$  meistens zwischen den ziemlich engen Grenzen 9,50 und 10,0 schwankt (entsprechend 11 und 7,5%), eine Differenz, welche indessen eine ziemlich erhebliche Verschiedenheit im Destillationsvermögen bedeutet. In einer anderen (hier nicht publizierten) Reihe von Destillationen erhielt ich nämlich folgendes Resultat: Ausgehend von 50 g eines Gemisches, dessen Zusammensetzung durch  $K_{50} = 9,6$  charakterisiert ist, isolierte ich 15,0 g teils mit Apparat I, teils mit einem Aufsätze nach Wurtz (drei Kugeln:  $Dh = 28$  cm;  $Ah = 14,5$  cm). Im ersten Falle stieg  $K_{50}$  bis 9,9, im zweiten bis 10,05. Die Trennungsschwierigkeiten sind also hier bedeutend, und die Methode mit diesem Gemisch etwas unempfindlich.

Wir sehen, daß die Kugelaufsätze für sich eine Gruppe mit kleinster Wirkung bilden. Es war hier auch kaum möglich, mit mehr Kugeln zu arbeiten, weil schon mit fünf die Dephlegmation so stark war, daß 2—3 Kugeln umhüllt werden mußten. Ob unter diesen Umständen eine Vermehrung der Kugelanzahl von größerem Nutzen ist, scheint zweifelhaft. Eingelegte Kugeln haben denselben Effekt wie Netze, wenn diese richtig dimensioniert und richtig eingelegt werden. Das ist wichtig, denn ein gewöhnlicher Fraktionskolben kann im Vakuum bessere Wirkung haben als ein Le Bel-Henniger, wenn dessen Netze zu engmaschig sind, wie zahlreiche Versuche ergaben. Ein wenig unsicher bleibt noch die Bedeutung

Übersicht der Destillationsresultate.

Versuchsnummer	Namen und Nummer des Aufsatzes	Hauptserie		Parallelsérie		M	Bemerkungen
		n	K <sub>50</sub>	n	K <sub>50</sub>		
1	I. Gew. Fraktionierkolben . . .	5	8,80	1	8,75	8,00	
2	II. „Le Bel-Henniger“, ohne Netze	4	9,26	1	9,80	9,26	
3	III. „Le Bel-Henniger“, mit Netzen	4	9,62	4	9,60	9,61	Zwei weitere Serien (n = 6) gaben im Mittel 9,64
4	IV. „Le Bel-Henniger“, mit Kugeln	4	9,58	1	9,55	9,58	
5	V. „Le Bel-Henniger“, unrichtige Konstruktion . . . . .	7	9,52	1	9,52	9,52	Mittel von vier Versuchen (in drei Serien) bei 50°/o 9,51
6	VI. „Tropfenfänger“, weit . . . .	4	9,58	4	9,58	9,55	
7	VII. „Tropfenfänger“, schmal . . .	4	9,78	1	9,85	9,78	
8	VIII. „Disc and Rod“ . . . . .	4	9,99	8	10,0	9,99	Eine 3. Serie gab K <sub>50</sub> = 10,05
9	IX. „Evaporator“ . . . . .	4	9,77	1	9,80	9,77	Eingewogen 25,0 g, Destillat 10,1 g <sup>1)</sup>
10	IX. „Evaporator“ . . . . .	4	9,85	2	9,92	9,87	
11	X. „Vigreux“, 6 Gruppen . . . . .	4	9,80	2	9,86	9,82	
12	XI. „Vigreux“, 8 Gruppen . . . . .	4	9,55	2	9,57	9,56	
13	XI. „Vigreux“, 8 Gruppen . . . . .	4	9,96	3	9,94	9,95	Destillationszeit etwa 1/2 Stunde <sup>2)</sup> Destillationszeit etwa 3/4 Stunde <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Die kleinere Menge muß ohne Zweifel eine Verschlechterung des Trennungsvermögens bewirken, da immer verhältnismäßig mehr im Kühler sich befindet (am Ende beinahe der ganze Rückstand.  
<sup>2)</sup> Ein Drittel ging ziemlich schnell über, doch nicht mehr als ein Tropfen in 3 Sekunden.  
<sup>3)</sup> Die Übereinstimmung ist durchschnittlich sehr gut, in gewissen Fällen besser als man erwarten konnte; da hängt von der Gleichartigkeit der Versuche ab.

der Konstruktion des Le Bel-Hennigers, wenn es auch wahrscheinlich ist (vgl. Versuche 3 und 5), daß die als „richtig“ bezeichnete Konstruktion die beste ist.

Zu den Kugelaufsätzen gehören auch die Apparate VI und VII mit „Tropfenfänger“. Ich ließ sie zweckmäßiger so konstruieren<sup>1)</sup> (im Gegensatz zu Volney), daß in jeder Kugel der Dampfstrom von unten gegen die von oben durch das Seitenrohr herunterfließende Flüssigkeit gerichtet wurde. Ihr Trennungsvermögen ist vom Durchmesser des Tropfenfängers abhängig; dieser darf jedoch nicht zu sehr vermindert werden, weil sonst ein Gegendruck entsteht, so daß der Dampf seinen Weg durch die Seitenrohre nimmt. Sicherlich kann dieser Apparat so verbessert werden, daß seine Wirkung mit den besten hier untersuchten vergleichbar wird.

Die beiden geraden Aufsätze — „Disc and Rod“ und „Vigreux“ mit 8 Gruppen — bilden eine Klasse für sich als die besten. Welchen von ihnen man vorziehen will, ist vielleicht Geschmackssache. Der „Disc and Rod“-Aufsatz ist am leichtesten herzustellen und zu reparieren; dazu kommt, daß er äußerst leicht gereinigt und der Stab herausgenommen werden kann. Young (a. a. O.), der eine umfassende Untersuchung über die Wirksamkeit verschiedener Aufsätze gemacht hat, fand bei gewöhnlichem Druck den „Evaporator“ dem „Disc and Rod“ sehr überlegen. Hier zeigte dieser sich im Gegenteil mindestens gleich gut. Die Höhe der beiden Apparate ist nicht sehr verschieden; daraus kann sich der Unterschied nicht herleiten.

Die Ursache der Überlegenheit dieser beiden Apparate liegt wohl in der unvollständigen Durchmischung der Dämpfe in den voluminösen Kugelapparaten (auch im „Evaporator“) begründet; ein Mangel, der bei Vakuumdestillationen noch mehr hervortreten muß wegen der sehr viel größeren Geschwindigkeit des Dampfstromes (das verminderte Wärmeleitungsvermögen kann wohl keine Rolle spielen). In „Disc and Rod“ hat ja der Dampf die Form eines hohlen

<sup>1)</sup> Durch Umkehrung der Öffnungen des Tropfenfängers. Bei Volneys Apparat geht der Dampf sozusagen größtenteils direkt in die untere Kugel zurück. Baums Aufsatz kann sicher nicht im Vakuum benutzt werden.

Zylinders. [Vgl. hierzu den flachen Aufsatz von Friedrichs (a. a. O.) und den Apparat mit innerer Luftkühlung von Greiner und Friedrichs.]

Die Untersuchung über den Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit ergab einen unerwartet großen Effekt, indem einer der besten, der Vigreuxaufsatz, kein besseres Resultat als der schlechteste gab, wenn mit dem ersten  $2\frac{1}{2}$  mal schneller destilliert wurde. Man fragt daher sogleich: sind gleich große Differenzen bei allen Apparaten zu erwarten?<sup>1)</sup>

Zu dieser Frage gesellt sich eine Reihe anderer, z. B.: wie ändern sich im allgemeinen die hier erhaltenen Resultate mit den Eigenschaften des Destillationsgemisches, im besonderen der Viscosität und dem Siedepunkte? Ich habe jedoch nicht die Absicht, diese Fragen zu bearbeiten. Es ist dies nach meiner Meinung mehr Sache eines Technikers. Habe ich aber zeigen können, daß es der Mühe wert sein kann, die Wirkung der verschiedenen Formen von Dephlegmatoren bei Vakuumdestillationen umfassend zu untersuchen, dann ist der Zweck dieser Mitteilung erreicht.

---

<sup>1)</sup> Doch nur ein Versuch.

Tabelle IX.

Die gefundenen spezifischen Exaltationen für die untersuchten Verbindungen der Citralreihe.

1.  $\alpha$ -Citrylidenacetessigester  
(löslich in Bisulfit),  $C_{10}H_{14}O_3$   
(S. 317 und Tab. VI).

Formel: Tab. X, 1.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} +1,38$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +77\%$   
"  $+1,16$  "  $+65$  "  
"  $+0,22^*$  [Kn. (= Knoevenagel, dies. Journ. 97, 302 (1918))].

\* Trotz beobachteten hohen Siedepunktes wahrscheinlich bereits  $\beta$ -Ester.

3.  $\beta$ -Citrylidenacetessigester  
(unlöslich in Bisulfit),  $C_{10}H_{14}O_3$   
(S. 318 und Tab. VII).

Formel: Tab. X, 2 oder 3.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} -0,24$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +15\%$   
"  $-0,15$  "  $+25$  "  
"  $-0,10$  (Kn. S. 315).

5.  $\beta$ -Isocitrylidenacetessigester  
(unlöslich in Bisulfit),  $C_{10}H_{14}O_3$   
(S. 323 und Tab. VIII).

Formel: Tab. X, 18.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} +0,28$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +19\%$   
"  $+0,20$  "  $+20$  "  
"  $+0,45$  (Kn. S. 324).

7. Pseudojononacetat,  
 $C_{11}H_{16}O_2$  (S. 311 und Tab. V).

Formel: Tab. X, 4, 6, 8 oder 10.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} +0,29$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +8\%$   
"  $+0,42$  "  $+7$  "  
"  $+0,33$  (Knoevenagel,  
"  $+0,34$  priv. Mittlg.)  
"  $+0,36$

2.  $\alpha$ -Isojonon,  
 $C_{11}H_{16}O$  (S. 318 und Tab. VI).

Formel: Tab. X, 5 oder 7.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} +0,07$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +1\%$   
"  $+0,26$  (Kn. S. 308).

4.  $\beta$ -Pseudojonon,  
 $C_{11}H_{16}O$  (S. 322 und Tab. VII).

Formel: Tab. X, 12.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} -0,24$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +2\%$   
"  $-0,28$  (Kn. S. 320).

6.  $\beta$ -Isojonon,  
 $C_{11}H_{16}O$  (S. 328 und Tab. VIII).

Formel: Tab. X, 14.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} -0,29$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} -7\%$   
"  $-0,11$  (Kn. S. 328).

8. Isopseudojonon,  
 $C_{11}H_{16}O$  (S. 313 und Tab. V).

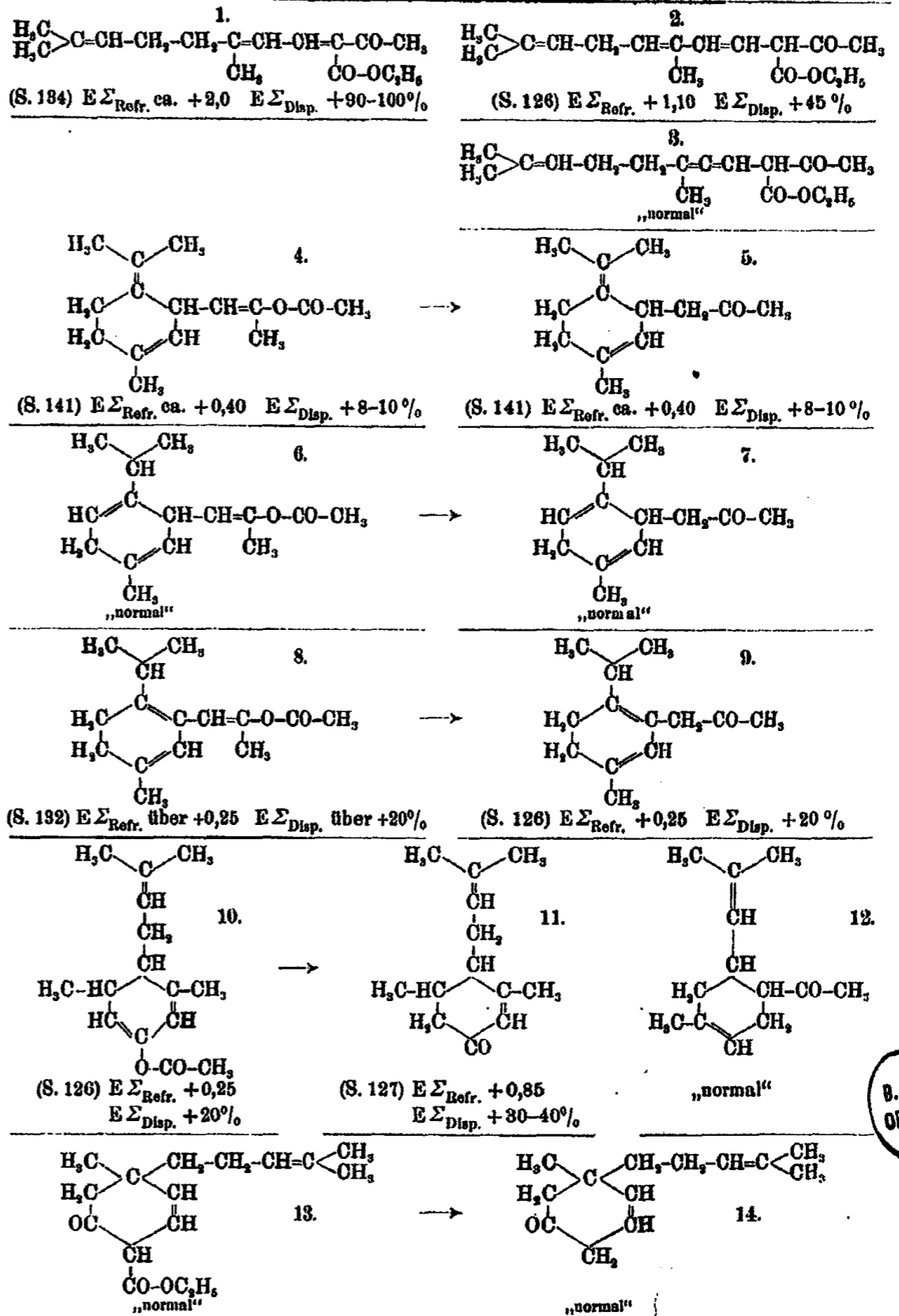
Formel: Tab. X, 5, 7, 9 oder 11.

$E \Sigma_{\text{Refr.}} +0,22$   $E \Sigma_{\text{Disp.}} +10\%$   
"  $+0,39$  "  $+14$  "  
"  $+0,08$  (Knoevenagel,  
"  $+0,06$  priv. Mittlg.)  
"  $+0,04$

E. Knoevenagel und G. Oelbermann.

Tabelle X. Formeltabelle.

Die angegebenen Werte sind die spezifischen Normalexaltationen für die betreffenden Formeln nach Eisenlohr. (Die Seltenangabe bezieht sich auf dessen Buch, vgl. S. 305.)



B. U. ORSKY



B. U.  
ORSAY

B. U.  
ORSAY

ORSAY

f  
f  
f  
f  
f  
f  
f  
f

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

160. Untersuchungen in der Citralreihe<sup>1)</sup>;

von

E. Knoevenagel und G. Oelbermann.

Zur optischen Konstitutionsbestimmung von Ver-  
bindungen der Citralreihe.

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

(Hierzu Tabellen auf Tafel I.)

Früher sah man in der Molekularrefraktion und -dispersion eine rein additive Eigenschaft der Moleküle; erst in den letzten Jahrzehnten hat sich, hauptsächlich durch die Arbeiten von Landolt, Brühl und Eykman herausgestellt, daß auch der Bau der Moleküle einen Einfluß auf diese Eigenschaft ausübt. Den hieraus sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten sind besonders Auwers und Eisenlohr nachgegangen und haben, auf die Arbeiten von Brühl<sup>2)</sup> gestützt, die Molekularrefraktion und -dispersion zu einem brauchbaren Hilfsmittel für die Mit-erforschung der Konstitution organischer Verbindungen ausgebaut.<sup>3)</sup>

Besonders zur Beleuchtung der Konstitutionen isomerer organischer Verbindungen, bei denen die chemischen Methoden

<sup>1)</sup> Fortsetzung der Veröffentlichung: dies. Journ. [2] 97, 288 (1918).

<sup>2)</sup> Ber. 40, 878 u. 1153 (1907).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 82, 65 u. Fort. (1910). Eisenlohr, Habilitationsschrift, Greifswald 1910. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Verlag Enke, Stuttgart 1912. Die Seitenangaben hinter dem Namen Eisenlohr beziehen sich auf dieses Buch, worin er auf Grund zahlreichen Materials für die einzelnen Möglichkeiten der gegenseitigen optischen Beeinflussung der Doppelbindungen spezifische Normalwerte zusammengestellt hat.

### 306 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

zur eindeutigen Entscheidung der Fragen nicht ausreichen, leistet die Molekularrefraktion und -dispersion oft wertvolle Hilfe.

Um derartige zahlreiche isomere Verbindungen handelt es sich in der Citralreihe, in der die Aufstellung von Strukturformeln trotz synthetischer Gewinnung und chemischer Durchforschung vielfach große Schwierigkeiten bereitet.

Die vorliegende Untersuchung über Konstitutionsbeurteilung bei Verbindungen der Citralreihe auf optischem Wege nimmt größtenteils Bezug auf frühere Arbeiten von E. Knoevenagel und seinen Schülern, die in dieser Zeitschrift 97, 288 (1918) zusammengestellt sind; sie löst das dort auf S. 302 Anm. 1 gegebene Versprechen ein, auch die optischen Daten zur Beurteilung der Konstitution heranzuziehen.

#### Die optischen Bestimmungen.

Zum Messen der optischen Konstanten wurde das große Pulfrichsche Refraktometer, Neukonstruktion der Firma Zeiss, Jena, mit den Prismen Ia ( $n_D^{20} = 1,62100$ ) und IIb ( $n_D^{20} = 1,74735$ ) benutzt. Eine genaue Beschreibung des Apparates und der Arbeitsweise ist in dem refraktometrischen Hilfsbuch von Roth und Eisenlohr, Verlag von Veit & Comp., Leipzig (1911) gegeben. Die Temperatur im Refraktometer wurde mittels eines Thermostaten und einer kleinen Zentrifugalpumpe auf  $20,0^\circ$  gehalten. Die Schwankungen betragen nach oben und unten  $1/60^\circ$ .

Als Lichtquellen wurden mit Wasserstoff und Helium gefüllte Geisslersche Röhren (Zeiss, Jena und Goetze, Leipzig) benutzt, und zwar für die Messungen die hellsten Linien des Wasserstoffspektrums  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  und die gelbe Linie des Heliums ( $He_D$ ) an Stelle der Natriumlinie ( $Na_D$ ). Die gelbe Heliumlinie kann ohne weiteres für die Natriumlinie angewandt werden, da der Unterschied der Molekularrefraktionen eines und desselben Körpers in bezug auf die beiden Linien weit innerhalb der Fehlergrenze liegt. Das Heliumrohr ist sauberer und handlicher im Gebrauch als die Natriumflamme und sendet keine störenden Wärmestrahlen aus. Mittels einer Quecksilberwippe konnten beide Röhren während des Betriebes leicht abwechselnd eingeschaltet und durch einen Widerstand die Lichtstärke variiert werden.

Das Ablesen der Linie  $H_\gamma$  verursachte oft, infolge Gelbfärbung der Substanzen, Schwierigkeiten, so daß die Fehler der Molekulardispersion  $M_\gamma - M_\alpha$  öfters die angegebene Grenze überschreiten.

Die Messungen der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden sofort nach ihrer fraktionierten Destillation im Vakuum ausgeführt, da die Körper der Citralreihe sehr große Neigung zur Polymerisation und Oxydation zeigen, die wohl öfter schon während der Destillation eingesetzt hatte.

#### Die Reinigung durch Destillation.

Zur Reinigung der Körper diente ein in allen Teilen eingeschliffener Destillationsapparat mit 6 Vorlagen. Die fraktionierten Destillationen wurden mit Hilfe einer Wasserstrahl-Luftpumpe bei etwa 12—20 mm Druck vorgenommen, oder mit einer Quecksilberluftpumpe nach Gaede im Hochvakuum, wobei mittels eines Spiralvakuummeters (nach v. Reden) Drucke von  $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{3000}$  mm gemessen wurden.

Ein genauer Siedepunkt konnte bei der Destillation im Hochvakuum oft nicht mehr festgestellt werden, so daß man in diesen Fällen nur von einem Übergehen bei den betreffenden Temperaturen sprechen kann. Die Trennung der Stoffe von höher siedenden Anteilen wurde jedoch auch hierbei und zwar, worauf es z. B. beim  $\alpha$ -Citrylidenacetessigester besonders ankam, bei möglichst niedrigen Temperaturen erreicht.

Zur Dichtebestimmung diente ein Pyknometer nach Sprenger.<sup>1)</sup> Die Bestimmungen wurden bei 20,0—20,1° und stets doppelt ausgeführt.

Die Berechnung der theoretischen sowie der experimentell erhaltenen Werte erfolgte nach den Angaben von Roth und Eisenlohr.<sup>2)</sup>

#### Citral.

Eine ältere Sendung Citral von der Firma Heine & Co., in gefüllten Flaschen aufbewahrt, hatte im rohen Zustande den Brechungsindex  $n_{D_0}^{20} = 1,48865$ .

<sup>1)</sup> Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (1911), S. 69 und 74.

<sup>2)</sup> Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (1911), S. 88—91 und S. 96—99.

### 308 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

Eine Fraktionierung bei 12 mm zeigte folgende Daten:

	Menge:	Siedepunkte:	Brechungsexponenten:	$n_{\text{HeD}_2}^{20^\circ}$
Vorlauf . . . .	26 %	bis 107°		1,48771
Hauptfraktion . .	50 „	107—108°		1,48779
Nachlauf . . . .	19 „	108—112°		1,48829
Rückstand . . . .	5 „	über 112°		

Durch 16 stündiges Erhitzen der erhaltenen Hauptfraktion auf 100° läßt sich die Polymerisationsfähigkeit feststellen: Bei 1 mm Druck ging die Hauptmenge bei 73° über,  $n = 1,48786$ . Der bedeutende Rückstand, ca. 20%, zeigte den Brechungsexponenten  $n = 1,49832$ .

Beim Abkühlen in flüssiger Luft ( $-190^\circ$ ) erstarrt Citral glasartig klar und wird darauf von vielen kleinen Rissen durchsetzt, die ihm ein krystallisiertes Aussehen verleihen. Nach 48 stündiger Abkühlung in einem mit Korkstopfen geschlossenen Gefäß war ein schwacher Anstieg des Brechungsexponenten zu bemerken, von  $n = 1,48786$  auf  $n = 1,48821$ .

Eine andere Probe wurde 432 Stunden in einem Gefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen in flüssiger Luft gekühlt. Diese Probe zeigte vor der Kühlung den Brechungsexponenten  $n = 1,48786$  und sofort nach der Kühlung  $n = 1,48743$ . Dieser Wert nahm langsam zu und hatte in 12 Stunden den früheren Wert wieder erreicht, ob durch Polymerisation oder durch Rückgang irgendwelcher intramolekularer Veränderungen, ist nicht sicher.

Eine neue Sendung Citral von der Firma Heine & Co. wurde sofort nach dem Eintreffen untersucht: Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 16 mm bei 111—113° über (ca. 78%), Vorlauf bis 111° (9%), Nachlauf 113—120° (8%), Rückstand (ca. 5%). Die optischen Daten der Hauptfraktion sind in der Tab. III mitgeteilt. Diese Fraktion wurde im Hochvakuum, unter  $\frac{1}{3000}$  mm, dreimal bei einer Badtemperatur von 40—80° überdestilliert (nicht fraktioniert). Die optischen Daten erfuhren dabei keine Veränderung. Hierauf wurde das so gereinigte Citral bei etwa  $\frac{1}{400}$  mm Druck fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 51 und 73° über (111—113° bei 16 mm), sie wurde in vier Fraktionen zerlegt, die mit steigender Siedetemperatur steigende Dichten und fallende Molekularrefrak-

tionen zeigten. Die spezifischen Dispersionen blieben unterhalb der Fehlergrenze gleich.

Diese vier Fraktionen wurden optisch gemessen und dann 800 Stunden in gefüllten und mit eingeschliffenen Stopfen gut verschlossenen Flaschen im Äther-Kohlensäuregemisch auf  $-80^{\circ}$  gekühlt, und darauf sofort wieder gemessen. Bereits 10 Minuten nach Entnahme aus der Kältemischung zeigten sämtliche Fraktionen ihre Ausgangswerte. Ein vorübergehendes Fallen war bei keiner zu bemerken. Eine Veränderung der Werte durch tiefe Temperaturen war mithin hier nicht festzustellen. Die Brechungswerte und die Dichten bei  $20,0^{\circ}$  sind in Tab. III mitgeteilt.

Dieselben Fraktionen wurden nach 3 Monate langem Stehen bei Zimmertemperatur in denselben verschlossenen Flaschen nochmals optisch untersucht und dabei ein starker Anstieg der Dichten und ein Fallen der Molekularrefraktionen festgestellt, vermutlich infolge von Polymerisation oder Oxydation oder beiden Vorgängen zugleich. Näheres in Tab. III und in I und II.

Nach Tiemann<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern und nach Harries und Himmelmann<sup>2)</sup> besteht das Citral aus zwei isomeren Spielarten, deren Verschiedenheit nicht in einer Verschiebung der Doppelbindungen zu suchen ist, sondern wahrscheinlich auf Stereoisomerie beruht. Betrachtet man die Stellung der Doppelbindungen in der Formel des Citrals, so erkennt man bei beiden Modifikationen folgendes, schwach gestörtes konjugiertes System:



Dieses gibt nach Eisenlohr (S. 126) eine spezifische Normaldeviation von  $E_{\Sigma Refr.} = 1,25$  und  $E_{\Sigma Disp.} = 45\%$ , Werte, die mit den von Auwers und Eisenlohr für Citral erhaltenen, sowie mit den hier ermittelten gut übereinstimmen (Tab. III).

#### Pseudojonon.

Pseudojonon wurde mehrmals unter 13 mm Druck fraktioniert und hierauf die einzelnen Fraktionen optisch untersucht.

Das Prisma IIb erlaubte hierbei nicht, die violette Wasserstofflinie abzulesen, so daß die Messungen mit Prisma Ia

<sup>1)</sup> Ber. 33 I, 877 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 40 III, 2823 (1907).

### 310 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

wiederholt wurden. Besonders zu bemerken ist, daß beim Pseudojonon die Linien in Prisma I umgekehrt werden, doch hat dies keinen Einfluß auf die Endergebnisse.<sup>1)</sup>

300 stündige Kühlung auf  $-190^{\circ}$  hatte keine Veränderung der optischen Werte herbeigeführt.

Die erhaltenen Werte sind in der Tab. IV zusammengestellt.

Pseudojonon, ein Kondensationsprodukt von Citral und Aceton, wurde zuerst von Tiemann<sup>2)</sup> hergestellt. Geht man von Tiemanns Formel für Citral aus, so haben die Doppelbindungen im Pseudojonon folgende Lage:



es handelt sich also um ein gehäuftes, doppeltgestörtes System konjugierter Doppelbindungen, das nach Eisenlohr (S. 134) folgende Daten zeigen müßte:

$$E \Sigma_{\text{Refr.}} \text{ etwas über } 2,7 \text{ und } E \Sigma_{\text{Disp.}} \text{ über } 110\%.$$

Diese Werte stimmen sehr gut mit den erhaltenen (Tab. IV) überein.

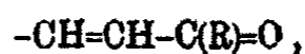
$\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon: Diese beiden Ketone wurden zuerst von Tiemann und Krüger<sup>3)</sup> für Pseudojonon durch Einwirkung von Säuren erhalten. Auwers und Eisenlohr<sup>4)</sup> haben später die optischen Werte für die beiden Körper bestimmt und

$$\text{für } \alpha\text{-Jonon } E \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,82 \text{ und } E \Sigma_{\text{Disp.}} = \text{ca. } 80\%,$$

$$\text{für } \beta\text{-Jonon } E \Sigma_{\text{Refr.}} = 1,40 \text{ und } E \Sigma_{\text{Disp.}} = \text{ca. } 80\%$$

gefunden.

Beim  $\alpha$ -Jonon liegt folgende Stellung der konjugierten Doppelbindungen vor:

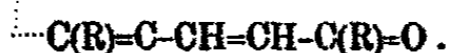


wofür Eisenlohr (S. 127) die Normalwerte:

$$E \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,90 \text{ und } E \Sigma_{\text{Disp.}} = 30-40\%$$

angibt.

Im  $\beta$ -Jonon tritt noch die verschobene Doppelbindung des Ringes hinzu, so daß ein gehäuftes System entsteht:



<sup>1)</sup> Roth u. Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch (1911), S. 13 (II).

<sup>2)</sup> Ber. 26 c, 2675 (1893).

<sup>3)</sup> Ber. 26 c, 2675 (1893) und 28 II, 1754 (1895).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 17 u. 68 (1911).

Nach Eisenlohr (S. 134) hat das System:



folgende Normalexaltationen:

$$E \Sigma_{\text{Refr.}} = 2,1 \text{ und } E \Sigma_{\text{Disp.}} = 95 \text{ \%}$$

Beim  $\beta$ -Jonon liegt ein ähnliches System vor, bei dem jedoch durch Ringschluß die Werte herabgedrückt sind.

Vom Iron liegen unseres Wissens keine Meßergebnisse vor. Es müßte dieselben Exaltationen ergeben, wie das  $\alpha$ -Jonon.

Von den folgenden Verbindungen der Citralreihe sind die genauen Molekularrefraktionen und -dispersionen zum ersten Male bestimmt worden. Es liegen hier teilweise sehr verwickelte Verhältnisse vor, die allein aus den optischen Messungsergebnissen ein genaues Bild nicht zulassen. Es müssen daher noch chemische Aufklärungen, insbesondere durch oxydativen Abbau, hinzukommen, die bisher nur teilweise ausgeführt wurden und nach dem Kriege wegen schwieriger Beschaffung des Materials und anderer dringenderer Untersuchungen noch nicht durchgeführt werden konnten.

Über das Pseudojononacetat und das Isopseudojonon wird an dieser Stelle erstmalig veröffentlicht.

Pseudojononacetat. Formel: Tab. X, 4 (6, 8 oder 10).

Nach einer Vorschrift von Knoevenagel wurden 100 g Pseudojonon in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und darauf 5 g sublimiertes Eisenchlorid und tropfenweise unter Rühren 100 g Essigsäureanhydrid innerhalb 1 Stunde bei 0° bis -10° hinzugefügt. Nach weiterem Stehenlassen während 3 Stunden bei -15° wurde in eine Lösung von 300 g kryst. Soda gegossen, das Unlösliche ausgeäthert, über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das rückständige, dunkelbraune Öl (140 g) wurde mit einer Lösung von 180 g Natriumbisulfitlauge in 180 g Wasser vermischt und 15 Stunden am Rückflußkühler lebhaft gekocht. Das hierbei ungelöst gebliebene Öl wurde mehrmals unter 11 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging zwischen 118 und 150° über und



### 312 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

reicherte sich nach und nach zwischen 133 und 140° an. Die optischen Daten befinden sich in der Tab. V.

800 stündige Kühlung auf -190° ergab keine Veränderung der Werte.

Eine bei früherer Darstellung vorgenommene Analyse des Pseudojononacetats, Sdp.<sub>15</sub> 145—146°, ergab folgende Werte:

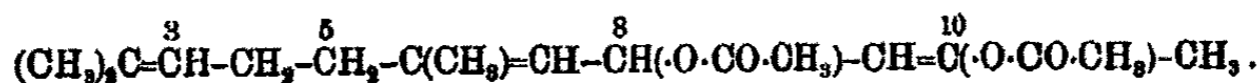
0,1168 g gaben 0,3264 g CO<sub>2</sub> und 0,0985 g H<sub>2</sub>O.  
0,1086 g gaben 0,3055 g CO<sub>2</sub> und 0,0924 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:	
C	76,87	76,63	76,72 %
H	9,47	9,48	9,52 „

Dem Pseudojononacetat dürfte wohl nur eine ringförmige Konstitution zukommen. Geht man aus von der Formel:



für Pseudojonon, so kann angenommen werden, die Acetylgruppe lagere sich an den Sauerstoff des Carbonyls und das Essigsäureradikal an das Kohlenstoffatom 8. Dann würde unter gleichzeitiger Verschiebung der einen Doppelbindung ein Zwischenprodukt von folgender Formel entstehen:



Durch katalytische Einwirkung des Eisenchlorids könnte nun Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 3 oder 10 und 5 eintreten, wobei Essigsäure frei würde und Acetate von den Formeln Tab. X, 4 und 10 entstünden.

Die theoretischen Exaltationen für Formel 4, die eine semicyclische Bindung enthält, würden mit den gefundenen Werten (Tab. IX, 7 und Tab. V) am besten übereinstimmen, während sich nach Formel 10 die Werte  $E \Sigma_{\text{Refr.}} + 0,25$  und  $E \Sigma_{\text{Disp.}} + 20\%$  hätten ergeben sollen.

Wallach<sup>1)</sup> stellte den Satz auf, daß alle Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung unter dem Einfluß von Säuren diese Bindung leicht in den Kern verlegen. Andererseits sind diese Kohlenwasserstoffe gegen höhere Temperaturen recht stabil. Außerdem wirken Seitenketten und Substituenten am Kern verzögernd auf die Verschiebung ein, z. B. ist bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 360, 29 (1908).

## Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe. 313

Parastellung der Substituenten die Verbindung am labilsten, bei Orthostellung am stabilsten.

Hiernach könnten aus Formel 4 noch zwei verschiedene Isomere entstehen, 6 und 8 in Tab. X. Die Formel 6 ist normal und 8 gibt kleine positive Exaltationen an.

Nimmt man gleichzeitig das Vorliegen verschiedener der oben angegebenen Isomeren an, so ließe sich dadurch die große Siedepunktdifferenz des frisch dargestellten Acetats erklären, dessen Hauptmenge ziemlich gleichmäßig unter 11 mm zwischen 118 und 150° übergeht.

Isopseudojonon.<sup>1)</sup> Formel: Tab. X, 5 (7, 9 oder 11).

Nach einer Vorschrift von Knoevenagel wurden 70 g Pseudojononacetat mit 28 g Ätzkali in 108 g Wasser und 250 g Alkohol gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, hierauf mit 38 g Citronensäure, in wenig Wasser gelöst, neutralisiert und der Alkohol abdestilliert.

Bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 123 und 131° über und wurde in drei Fraktionen aufgefangen.

Die optischen Werte der ersten und dritten Fraktion zeigt die Tab. V, ebenso die Messungen derselben Fraktionen nach 5 Jahren. 300 stündiges Köhlen auf -190° erzeugte keine Veränderung der Werte.

Der Körper oxydiert sich sehr leicht. Nach 10 stündigem Stehen im offenen Gefäß war der Brechungsexponent von  $n_{\text{HeD}_2}^{20^\circ} = 1,49805$  auf  $n_{\text{HeD}_2}^{20^\circ} = 1,50311$  gestiegen und nach 17 Stunden auf  $n_{\text{HeD}_2}^{20^\circ} = 1,50350$ .

Früher vorgenommene Analyse des Isopseudojonons, Sdp.<sub>13</sub> 128—129°:

0,1017 g gaben 0,3041 g CO<sub>2</sub> und 0,0977 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O:		Gefunden:
C	81,19	81,55 %
H	10,48	10,75 „

Bei Annahme der oben besprochenen möglichen Konstitutionen des Pseudojononacetats muß man für die daraus ent-

<sup>1)</sup> Der Körper wurde Isopseudojonon genannt, weil er durch Isomerisierung aus dem Pseudojonon hervorging.

### 314 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

stehenden Ketone die Formeln 5, 7, 9 und 11 in Tab. X ins Auge fassen.

Am besten stimmt die Formel 5, allenfalls 9 mit den gefundenen Werten (Tab. IX, 8 und Tab. V) überein. 7 ergibt zu niedrige (normale) und 11 zu hohe theoretische Werte.

Knoevenagel nahm bisher die Formel 5 für das  $\alpha$ -Isojonon an. Dieses weist jedoch optisch normale Werte auf (Tab. IX, 2), so daß die Formel 5 besser dem Isopseudojonon zugeschrieben wird.

#### Semicarbazon des Isopseudojonons.

In kaltgesättigter wäßriger Natriumacetatlösung (ca. 30 ccm) wurden 2 g Semicarbazid-Chlorhydrat gelöst, filtriert und die kalte Lösung mit 1 g Isopseudojonon (Sdp.<sub>14</sub> 123—125°) versetzt und so viel Alkohol hinzugegeben, bis klare Lösung eintrat. Diese wurde 3 Tage sich selbst überlassen und das entstandene Semicarbazon aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt des reinen Semicarbazons lag bei 169°.

Frühere Analysen des Semicarbazons:

0,1253 g gaben 0,3095 g CO<sub>2</sub> und 0,1030 g H<sub>2</sub>O.  
0,1058 g gaben 0,2598 g CO<sub>2</sub> und 0,0878 g H<sub>2</sub>O.  
0,1260 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 755,5 mm.  
0,1108 g gaben 16,7 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub> :		Gefunden:			
C	67,41	67,37	67,29	—	— °.
H	9,30	9,19	9,33	—	— „
N	16,87	—	—	17,04	16,60 „

Semicarbazon aus Pseudojononacetat: Nach dem oben beim Isopseudojonon angegebenen Verfahren hergestellt, zeigte das Semicarbazon aus Pseudojononacetat (Sdp.<sub>11</sub> 133 bis 135°) nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 169°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus Isopseudojonon erhaltenen Semicarbazon ergab keine Erniedrigung. Es lag also ein und derselbe Körper vor.

#### Kohlenwasserstoff aus Isopseudojonon.

25 g Isopseudojonon (Sdp.<sub>12</sub> 127—135°) wurden mit 35 g gepulvertem Zinkchlorid vermischt und am Rückflußkühler im Graphitbade erhitzt. Bei etwa 150° setzte die Wasserabspaltung

Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe. 315

ein. Die Temperatur wurde 2 Stunden lang auf 200° gehalten. Beim Abkühlen schied sich der Kohlenwasserstoff über dem erstarrenden Zinkchlorid ab. Er wurde abgegossen und im Vakuum destilliert. Der dunkelbraune Destillationsrückstand war sehr beträchtlich.

Wegen geringer Ausbeute konnten die erhaltenen Hauptfraktionen, die unter 21 mm bei 90—122° und 135—145° übergangen, nicht noch einmal fraktioniert werden, so daß keine reine Substanz vorliegt. Um Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden trotzdem die optischen Messungen vorgenommen.

$$M = 174,14. \text{ C}_{13}\text{H}_{18} \bar{\nu}_s (1919).$$

	M <sub>α</sub>	M <sub>He</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
Ber.:	56,09	56,43	57,23	57,94	1,15	1,85	Sdp. <sub>21</sub> 90—122°
Gef.:	57,26	57,61	58,52	59,29	1,26	2,03	
EM:	+1,17	+1,18	+1,29	+1,35	+0,11	+0,18	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ vac. 0,8804
EΣ:	+0,67	+0,68	+0,74	+0,79	+10%	+10%	
Ber.:	56,09	56,43	57,23	57,94	1,15	1,85	Sdp. <sub>21</sub> 135—145°
Gef.:	57,39	57,83	58,95	59,94	1,56	2,55	
EM:	+1,30	+1,40	+1,72	+2,00	+0,41	+0,70	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ vac. 0,9378
EΣ:	+0,75	+0,80	+0,99	+1,15	+36%	+38%	

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff (Sdp.<sub>21</sub> 135—145°) wurde durch ein Gemisch von 96 Prozent Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure auch bei Eiskühlung sehr heftig unter Ausstoßung brauner Dämpfe angegriffen. Die Oxydation wurde durch längeres Erhitzen zu Ende geführt und dann das Produkt in Wasser gegossen. Es schied sich ein Öl ab, das bald zu einer braunen Masse erstarrte.

Das im Exsiccator getrocknete Produkt wurde zuerst mit Soda behandelt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nahm ein braunes Öl auf, das nach Verdunsten des Äthers nicht fest wurde. Ein Teil wurde von der Sodalösung aufgenommen und daraus durch Ansäuern mit Salzsäure als braunes festes Produkt ausgeschieden. Es ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol und konnte nicht krystallisiert werden.

Der größte Teil des Oxydationsproduktes bleibt in der Sodalösung und im Äther ungelöst und wurde nach Abfiltrieren



$\alpha$ -Citrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 1.

Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von Steinle<sup>1)</sup> hergestellt. Von dem rohen, ätherfreien Ester wurde eine Messung vorgenommen und dieser dann zwecks Reinigung bei  $\frac{1}{500}$  mm Druck aus dem Ölbad bei Temperaturen zwischen 126 und 148° überdestilliert. Die erhaltenen vier Fraktionen waren untereinander optisch gleich. Die Messungsergebnisse sind in der Tab. VI niedergelegt.

Der Citrylidenacetessigester, von Steinle  $\alpha$ -Ester genannt<sup>1)</sup>, erfährt beim längeren, trockenen Erhitzen, also auch bei öfterer Fraktionierung, eine Umlagerung. Das neue Produkt,  $\beta$ -Ester, war Gegenstand der Untersuchungen Mechttersheimers.<sup>2)</sup>

Für den  $\alpha$ -Ester wurde Formel 1 auf Tab. X angenommen. Darin wäre ein gestörtes System von gehäuften und gekreuzten Konjugationen. Der Körper müßte daher erhöhte Exaltationen ergeben (Tab. X, 1).

Die gefundenen Werte sind etwas niedriger, Tab. VI und IX, 1; doch ist zu bemerken, daß der Körper sehr schwer rein herzustellen ist, da er sich sehr leicht in den  $\beta$ -Ester umwandelt. Daher ist anzunehmen, daß die erhaltenen Dispersionen zu niedrig gefunden wurden. Außerdem findet eine Herabminderung der Werte durch eine Alkylgruppe bei gekreuzten Konjugationen statt (Eisenlohr, S. 133).

Nähme man die Formel 2 in Tab. X an, so wäre nur ein einfaches gestörtes, konjugiertes System vorhanden, das nach Eisenlohr (S. 126) die Normalwerte  $E_{\Sigma_{\text{Ref.}}} + 1,10$  und  $E_{\Sigma_{\text{Disp.}}} + 45\%$  zeigen müßte. Die erhaltenen Werte sind jedoch bedeutend höher, so daß diese Formel nicht in Frage kommen kann.

Für den  $\alpha$ -Ester ist also die von Steinle angenommene Formel auch nach dem optischen Befunde wahrscheinlich richtig.

Die früheren optischen Messungen<sup>3)</sup> vom Citrylidenacetessigester sind erst nach mehrmaliger Fraktionierung (Sdp.<sub>12</sub> zwischen 180 und 190°) vorgenommen worden, wobei der Körper sich bereits zum größten Teil in den  $\beta$ -Ester umgelagert haben wird.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 301 (1918).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 314.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 302.

$\alpha$ -Isojonon. Formel: Tab. X, 7.

Aus dem  $\alpha$ -Citrylidenacetessigester wurde nach Steinle<sup>1)</sup> der  $\alpha$ -Isocitrylidenacetessigester hergestellt. Der durch Umkrystallisieren gereinigte Ester wurde nach den Angaben von Stötzner<sup>2)</sup> verseift und aus der erhaltenen  $\alpha$ -Isocitrylidenacetessigsäure durch Erhitzen im Ölbad das  $\alpha$ -Isojonon gewonnen.<sup>3)</sup> Nach dem Fraktionieren wurden sofort die nötigen Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse in der Tab. VI wiedergegeben sind.

Für dieses Keton wurde bisher die Formel 5 auf Tab. X angenommen.<sup>1)</sup> Die erhaltenen Werte, Tab. VI und IX, 2, sind vollständig normal. Es könnte jedoch möglich sein, daß die semicyclische Doppelbindung durch irgendwelche Einflüsse in den Kern gewandert wäre, Tab. X, 7. Hierdurch könnte der Körper optisch normale Eigenschaften erhalten. Die oben besprochene Formel, Tab. X, 5, ist bereits für das Isopseudojonon angenommen worden, mit dessen optischen Ergebnissen sie besser als hier übereinstimmt.

Bei Annahme der Formel 7, Tab. X, für das  $\alpha$ -Isojonon und der Formel 5 (oder 9) für das Isopseudojonon würden sich Herstellungsweisen und optische Ergebnisse in Einklang befinden.

 $\beta$ -Citrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 2 oder 3.

Die Darstellung erfolgte nach Mechttersheimer.<sup>4)</sup> Die optischen Daten befinden sich in der Tab. VII.

Nach 5 $\frac{1}{2}$  Jahren wurden einige Fraktionen des  $\beta$ -Citrylidenacetessigesters optisch nachgeprüft, da sie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von  $\beta$ -Isocitrylidenacetessigester dienen sollten. Die Winkelmessungen mit Prisma IIb am Pulfrichschen Refraktometer ergaben fast dieselben Werte wie früher, so daß eine gröbere Veränderung während der Jahre nicht eingetreten war, und der Ester ohne weiteres als Ausgangsmaterial benutzt werden konnte.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 304 (1918).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 307.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 308.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 314.

Die Fraktionen 2 und 3 waren in Glasröhrchen eingeschmolzen, die Fraktion 5 befand sich in einer dreiviertel gefüllten Flasche mit eingeschliffenem Stopfen. Sie waren sämtlich im Dunklen aufbewahrt worden. In freier Luft und am Licht oxydiert sich der Ester, ebenso wie die anderen Citralderivate, zu einem klebrigen Harz.

	Fraktion 2		Fraktion 3		Fraktion 5	
	1913	1919	1913	1919	1913	1919
H <sub>α</sub>	61° 10'	61° 9'	61° 4'	61° 6'	60° 49'	60° 49'
He	62° 13'	62° 12'	62° 7'	62° 9'	61° 50'	61° 51'
H <sub>β</sub>	64° 58'	64° 57'	64° 52'	64° 53'	64° 30'	64° 32'
H <sub>γ</sub>	67° 37'	67° 37'	67° 30'	67° 32'	67° 2'	67° 5'

Für den  $\beta$ -Ester stellte Mechttersheimer die Formel 2 in Tab. X auf, deren Doppelbindungen ein einfaches gestörtes konjugiertes System darstellen. Es ergeben sich jedoch bedeutend niedrigere Werte, als Eisenlohr (vgl. Tab. X, 2) hierfür annimmt, nämlich kleine Minuswerte für die  $E \Sigma_{\text{Refr.}}$  und kleine positive Werte für die  $E \Sigma_{\text{Disp.}}$  (Tab. IX, 3).

Eine Ringschließung kann nicht gut vorliegen. Diese würde zwar die Wirkung der Konjugationen aufheben, aber durch den Verlust einer Doppelbindung den berechneten Wert für die Molekularrefraktion um 1,73 erniedrigen. Eine so starke Erniedrigung der Werte liegt jedoch nicht vor.

Außerdem könnte man noch eine Konstitutionsformel mit völlig gestörtem System aufstellen:



Die konjugierten Doppelbindungen haben hierin dieselbe Stellung wie im Äthylidenacetessigester, für welchen Eisenlohr (S. 133) die Werte  $E \Sigma_{\text{Refr.}} + 0,51$  und  $E \Sigma_{\text{Disp.}} + 24\%$  angibt.

Die Unlöslichkeit des  $\beta$ -Esters in Natriumbisulfit spräche jedoch gegen diese Auffassung, denn nach den Untersuchungen von Knoevenagel und seinen Schülern<sup>1)</sup> lösen sich diejenigen

<sup>1)</sup> Ber. 37, 4033 (1904). Vgl. Reinecke, Lange, Speyer und Morisse, Diss. Heidelberg 1899, 1901, 1902, 1903.



## 320 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

ungesättigten Körper, deren Doppelbindung in Nachbarstellung zu einem Carbonyl steht, beim Sieden besonders leicht in Natriumbisulfit.

Für diesen Widerstreit zwischen chemischen und optischen Befunden ist bei den bisher aufgestellten Formeln keine Lösung zu finden.

Die einzige Möglichkeit einer Erklärung der optischen Ergebnisse, die anscheinend auch den chemischen Eigenschaften, insbesondere den beobachteten Umwandlungserscheinungen, Rechnung tragen würde, wäre folgende:

Aus dem  $\alpha$ -Citrylidenacetessigester würde man bei Annahme einer Verschiebung der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung zu einem Körper mit cumulierten Doppelbindungen (Eisenlohr, S. 101) und daher optisch normalen Eigenschaften gelangen, gemäß der Formel 3 in Tab. X, die den gefundenen Werten am besten entspräche.

Auch die Umwandlungen in den  $\beta$ -Iso- und  $\beta$ -Pseudoester würden sich, wie weiter unten besprochen wird, mit dieser Formel recht gut in Einklang bringen lassen.

Chemisch freilich müßte eine so ungewöhnliche Annahme der Bildung solcher cumulierten Doppelbindungen noch gestützt werden.

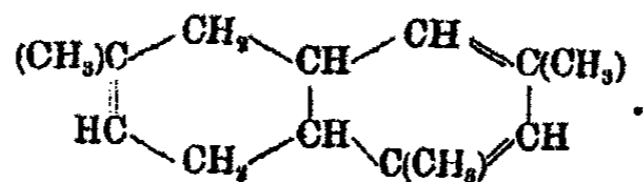
### Kohlenwasserstoff aus $\beta$ -Citrylidenacetessigester.

Er wurde nach Mechttersheimer<sup>1)</sup> hergestellt. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden einige Tropfen mit Salpeter-Schwefelsäure, wie beim Kohlenwasserstoff aus Isopseudojonon beschrieben ist, oxydiert. Die Einwirkung fand hier bei weitem nicht so heftig statt, als dort; auch brauchte dieser Körper längere Zeit zur vollständigen Oxydation. Nachdem das Oxydationsprodukt ebenso wie dort mit Soda und Äther behandelt worden war, erhielt man aus dem Äther etwas braunes Öl, das nicht erstarrte; aus der Sodalösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein Öl aus, das nach und nach fest wurde und auf Tonscherben abgepreßt, lufttrocken, roh bei 134° schmolz. In Äther und Soda Unlösliches blieb nicht zurück. Der Körper ist in heißem Wasser leicht löslich. In Äthyl- und Methyl-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 97, 322 (1918).

alkohol löst er sich in der Kälte leicht und fällt nach Zusatz von Ligroin ölig aus. In Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er unlöslich. Aus einem Gemisch von Wasser und so viel Methylalkohol, daß der Körper in der Kälte eben gelöst bleibt, krystallisiert er beim Verdunsten des Methylalkohols in farblosen Nadeln und Blättchen aus, die, einmal umkrystallisiert, bei 154° schmolzen. Das Produkt wurde noch nicht weiter untersucht.

Mecktersheimer<sup>1)</sup> nahm für diesen aus dem  $\beta$ -Ester durch Chlorzink entstandenen Kohlenwasserstoff vom Sdp.<sub>(12)</sub> 68° folgende Konstitution an:



In dieser Form verursachen die Doppelbindungen nach Eisenlohr (S. 126) höchstens eine Erhöhung von  $E \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,25$  entsprechend  $M \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,44$ ,  $M = 174,14$ .

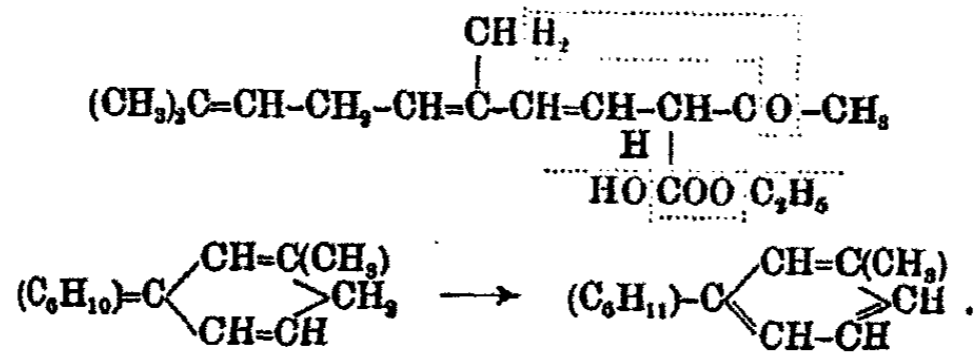
Mecktersheimer fand:

$M_D$ berechnet . . . . .	56,39
gefunden . . . . .	58,46
	+ 2,07
weniger Erhöhung . . . . .	0,44
	+ 1,63

Es ergäbe sich also ein Überschuß von 1,63.

Kohlenwasserstoffe dieser Konstitution haben auch allgemein einen höheren Siedepunkt (Jonen Sdp.<sub>10 mm</sub> 106—107°, Iren Sdp.<sub>9 mm</sub> 113—115°).

Es könnte auch bei Annahme der Mecktersheimerschen Formel für den  $\beta$ -Citrylidenacetessigester unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung folgender Ringschluß eintreten:



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 323 (1918).  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 103.

### 322 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

Die semicyclische Doppelbindung würde dabei durch die Einwirkung des Chlorzinks wahrscheinlich in den Ring treten.

Zu derselben Formel würde man bei Annahme eines  $\beta$ -Esters mit cumulierten Doppelbindungen gelangen, da sich sehr wahrscheinlich die drei Doppelbindungen im Ringe gleichmäßig verteilen würden.

Ein Kohlenwasserstoff von dieser Konstitution hätte folgende Molekularrefraktion, aus den Atomrefraktionen nach Eisenlohr für  $C_{13}H_{18}F_4$  berechnet:

2 CH <sub>2</sub>	= 9,196	
11 C	= 26,598	Entsprechend dem Xylol müßte dieser Körper
14 H	= 15,4	einen Überschuß von:
4 F	= 6,932	$E \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,3$ geben (Eisenlohr, S. 109),
	58,126	für $M = 174,14$ , ber.: $M \Sigma_{\text{Refr.}} = 0,53$ .
	<u>58,18</u>	
Überschuß	0,53	Besäße dieser Körper noch die semicyclische
ber.:	58,66	Doppelbindung, so müßte er einen Überschuß
gef.:	<u>58,46</u>	von ca. 2,00 aufweisen (Eisenlohr, S. 132).

#### $\beta$ -Pseudojonon. Formel: Tab. X, 12.

$\beta$ -Pseudocitrylidenacetessigsäure wurde nach der durch Mechttersheimer verbesserten Vorschrift von Stötzner<sup>1)</sup> und hieraus das  $\beta$ -Pseudojonon<sup>2)</sup> hergestellt, dem Mechttersheimer die Formel 12 in Tab. X zuerteilte auf Grund eines Abbauproduktes aus der  $\beta$ -Pseudosäure (a. a. O. S. 298). Nach erfolgter Reinigung durch fraktionierte Destillation wurden die optischen Daten der Hauptfraktion des  $\beta$ -Pseudojonons gemessen, die in den Tab. VII und IX, 4 wiedergegeben sind. Die Werte sind optisch normal, wie es die Formel (Tab. X, 12) erwarten läßt.

Aus einem  $\beta$ -Citrylidenacetessigester mit cumulierten Doppelbindungen (Tab. X, 3) würde man ebenfalls zu der von Mechttersheimer angenommenen Formel für das  $\beta$ -Pseudojonon gelangen, wenn man Ringschluß an den gleichen Kohlenstoffatomen und dann Rückwanderung der einen Doppelbindung unter dem Einfluß von Kalilauge annimmt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 316 (1918).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 320.

**$\beta$ -Isocitrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 13.**

Als Ausgangsmaterial diente  $5\frac{1}{2}$  Jahre alter, aber wie die optischen Messungsergebnisse zeigten (siehe unter  $\beta$ -Citrylidenacetessigester), noch unveränderter  $\beta$ -Ester. Der  $\beta$ -Isoester wurde nach der Vorschrift von Mechttersheimer<sup>1)</sup> hergestellt und bildete ein gelbes, viscoses Öl.

Nach mehrmaligem Fraktionieren ging die Hauptmenge unter 20,5 mm Druck zwischen 176 und 178° über. Das Öl war anfangs farblos, färbte sich auch im Vakuum nur langsam. Nach Zutritt der Luft bildete sich in kurzer Zeit eine gelbe Schicht an der Oberfläche, die bald dicker wurde, bis die ganze Fraktion sich gelb gefärbt hatte. Diese Eigenschaft wurde bei keinem untersuchten Citralderivat in diesem Maße beobachtet, ebensowenig eine so große Viscosität.

Die Hauptfraktion wurde mit einer älteren Fraktion (Sdp.<sub>16</sub> 164—172°) zusammen nochmals der fraktionierten Destillation unter peinlichstem Ausschluß der Luft in einer Kohlendioxydatmosphäre unterworfen. Hierbei trat die Gelbfärbung des Öles nicht ein; die Farbe blieb schwach hellbräunlich, auch während der optischen Messungen und der spez. Gewichtsbestimmungen, die ebenfalls unter Kohlendioxyd vorgenommen wurden. Die Hauptfraktion ging unter 19,5 mm bei 174—176° über. Die optischen Werte sind in der Tab. VIII angegeben.

In diesem Ester, dem Mechttersheimer die Konstitution 13 auf Tab. X gab<sup>2)</sup>, kommen keine konjugierten Doppelbindungen vor, so daß die optischen Werte keine Exaltationen zeigen dürfen. Die erhaltenen Werte weisen tatsächlich nur kleine positive Abweichungen auf: Tab. VIII und IX, 5.

Unter Annahme der Formel mit cumulierten Doppelbindungen für den  $\beta$ -Citrylidenacetessigester (Tab. X, 3) gelangt man bei Ringschluß an den gleichen Kohlenstoffatomen zu einem Körper derselben Konstitution wie oben.

 **$\beta$ -Isojonon. Formel: Tab. X, 14.**

Dieses wurde aus der  $\beta$ -Isocitrylidenacetessigsäure<sup>3)</sup> nach Mechttersheimer<sup>4)</sup> dargestellt. Bei der Reinigung durch

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 324 (1918).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 299.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 325.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 328.

324 Knoevenagel u. Oelbermann: Citralreihe.

Destillation unter 17,5 mm Druck ging die Hauptfraktion bei 116,5—117° über, von der sofort die optischen Werte bestimmt wurden, die aus der Tab. VIII ersichtlich sind.

Nach Mechttersheimer kommt dem  $\beta$ -Isojonon die Konstitution 14 auf Tab. X zu. Konjugierte Doppelbindungen kommen nicht vor, was mit den erhaltenen, optisch normalen Werten übereinstimmen würde, Tab. VIII und IX, 6.

Tabelle I.

Beobachtete spezifische Gewichte des Citrals  
bei  $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$  vac.

Oelbermann	Literatur	
1. 0,8864	0,8868	Stiehl, Geranial
2. 0,8871		
0,8876	0,8883	Stiehl, Citriodoralddehyd
3. 0,8884	0,8888	Tiemann, Citral b
	0,8898	„ Citral a
4. 0,8906	0,8928	Stiehl, Aldehyd A
	0,8980	„ Aldehyd C
	0,8985	Auwers und Eisenlohr
	0,9017	Stiehl, Allolemonal
	0,9020	„ Aldehyd B
3 a. 0,9156		
2 a. 0,9181		
4 a. 0,9253		
1 a. 0,9571		

Die Fraktionen 1—4 wurden drei Monate in mit eingeschlifenen Stopfen geschlossenen und vollgefüllten Flaschen aufbewahrt und dann das spezifische Gewicht nochmals bestimmt, 1a—4a.

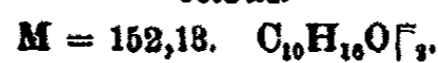
Tabelle II.  
Beobachtete Brechungsexponenten von Citral  
bei 20,0°.

$n_{D_20}$ Oelbermann	$n_{D_20}$ Literatur
	1,48050 Stiehl, Aldehyd C
	1,48316 Allolemonal
	1,48451 „ Aldehyd A
	1,48538 „ Citriodoralehyd
	1,48752 „ Geranial
1,48764	
	1,48767 Schimmel & Co. aus Tetronthera citrita
1,48771	
1. 1,48779	
1,48786	
2. 1,48800	
1,48821	
1,48829	
1,48832	
1,48836	
3. 1,48843	
	1,48853 Schimmel & Co. aus Citronenöl
1,48857	
1,48865	
1,48886	
1,48888	
	1,48905 Stiehl, Aldehyd B
1,48908	
	1,4891 Tiemann, Citral a
4. 1,48929	
1,48930	
1,48937	
	1,48943 Auwers und Eisenlohr
	1,4895 Tiemann, Citral b
3a. 1,48967	
2a. 1,48974	
1,48981	
	1,49001 Tiemann, Citral b
4a. 1,49040	
1a. 1,49120	

Die Fraktionen 1—4 wurden drei Monate in mit eingeschliffenen Stopfen verschlossenen und vollgefüllten Flaschen aufbewahrt und dann nochmals gemessen, 1a—4a.

Tabelle III.

## Citral.



Frisches Citral von Heine &amp; Co. A.-G., Leipzig (1914).

20,0° Prisma IIb	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>δ</sub>	M <sub>ε</sub>	M <sub>ζ</sub>	M <sub>η</sub>
Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	(Hauptfraktion)
Gef.:	49,00	49,86	50,32	51,16	1,32	2,16	Sdp. <sub>10</sub> 111-113°
EM:	+1,83	+1,91	+2,20	+2,49	+0,37	+0,66	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,8876
EΣ:	+1,20	+1,26	+1,45	+1,64	+39%	+44%	
Dieselbe Fraktion nochmals im Hochvakuum fraktioniert:							
1. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp. <sub>10</sub> 51-55°
Gef.:	49,08	49,43	50,38	51,25	1,30	2,17	
EM:	+1,91	+1,98	+2,26	+2,58	+0,35	+0,67	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,8864
EΣ:	+1,26	+1,30	+1,49	+1,70	+37%	+45%	
2. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp. <sub>10</sub> 65-69°
Gef.:	49,04	49,41	50,37	51,24	1,33	2,20	
EM:	+1,87	+1,96	+2,25	+2,57	+0,38	+0,70	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,8871
EΣ:	+1,23	+1,29	+1,48	+1,69	+40%	+47%	
3. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp. <sub>10</sub> 69-72°
Gef.:	49,01	49,37	50,33	51,18	1,32	2,17	
EM:	+1,84	+1,92	+2,21	+2,51	+0,37	+0,67	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,8884
EΣ:	+1,21	+1,26	+1,45	+1,65	+39%	+45%	
4. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp. <sub>10</sub> 72-73°
Gef.:	48,93	49,32	50,25	51,09	1,32	2,16	
EM:	+1,76	+1,87	+2,13	+2,42	+0,37	+0,66	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,8906
EΣ:	+1,16	+1,23	+1,40	+1,59	+39%	+44%	
Die gleichen Fraktionen, 3 Monate in mit eingeschliffenen Stopfen versehenen vollgefüllten Flaschen aufbewahrt:							
1a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	45,74	46,05	46,87	47,58	0,93	1,84	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,9571
EM:	-1,43	-1,40	-1,25	-1,09	-0,02	+0,34	
EΣ:	-0,94	-0,92	-0,82	-0,72	-2%	+23%	
2a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	47,55	47,88	48,73	49,63	1,18	2,08	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,9181
EM:	+0,38	+0,43	+0,61	+0,96	+0,23	+0,58	
EΣ:	+0,25	+0,28	+0,40	+0,63	+24%	+39%	
3a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	47,67	48,01	48,92	49,72	1,25	2,05	d <sub>4</sub> <sup>20°</sup> v. 0,9156
EM:	+0,50	+0,56	+0,80	+1,05	+0,30	+0,55	
EΣ:	+0,33	+0,37	+0,53	+0,69	+32%	+37%	

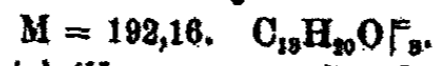
Tabelle III (Fortsetzung).

20,0° Prisma IIb	M <sub>α</sub>	M <sub>H<sub>α</sub></sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
4a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9258
Gef.:	47,23	47,56	48,46	49,23	1,23	2,00	
EM:	+0,06	+0,11	+0,34	+0,56	+0,28	+0,50	
EΣ:	+0,04	+0,07	+0,22	+0,37	+29%	+38%	

[Vgl. Auwers u. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 17 (1911).]

Tabelle IV.

Pseudojonon.



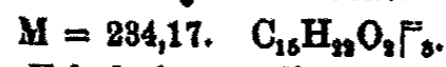
Älteres Material (Knoevenagel) redestilliert (1913).

20,0° Prisma Ia	M <sub>α</sub>	M <sub>H<sub>α</sub></sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	Sdp. <sub>13</sub> 145-148°
Gef.:	64,71	65,42	67,37	69,30	2,66	4,59	
EM:	+4,25	+4,58	+5,66	+6,85	+1,41	+2,60	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,8995
EΣ:	+2,21	+2,38	+2,95	+3,57	+118%	+131%	
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	(Hauptfraktion)
Gef.:	65,34	66,09	68,16	70,23	2,82	4,89	Sdp. <sub>13</sub> 150-151°
EM:	+4,88	+5,25	+6,45	+7,78	+1,57	+2,90	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,8984
EΣ:	+2,54	+2,73	+3,36	+4,05	+126%	+146%	
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	Sdp. <sub>13</sub> 152-153°
Gef.:	65,35	66,11	68,17	70,26	2,82	4,91	
EM:	+4,89	+5,27	+6,46	+7,81	+1,57	+2,92	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9007
EΣ:	+2,54	+2,74	+3,36	+4,06	+126%	+147%	

[Vgl. Auwers u. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 66 (1911).]

Tabelle V.

Pseudojononacetat.



Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma IIb	M <sub>α</sub>	M <sub>H<sub>α</sub></sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
Ber.:	69,00	69,40	70,85	71,16	1,85	2,16	Sdp. <sub>11</sub> 133-135°
Gef.:	69,99	70,39	71,44	72,33	1,45	2,34	
EM:	+0,99	+0,99	+1,09	+1,17	+0,10	+0,18	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9657
EΣ:	+0,42	+0,42	+0,47	+0,50	+7%	+8%	



Tabelle V (Fortsetzung).

20,0° Prisma IIb	M <sub>α</sub>	M <sub>II<sub>6</sub></sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
Ber.:	69,00	69,40	70,35	71,16	1,35	2,16	Sdp. <sub>11</sub> 138-140°
Gef.:	69,63	70,08	71,09	71,99	1,46	2,36	
EM:	+0,63	+0,68	+0,74	+0,83	+0,11	+0,20	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> v. 0,9718
EΣ:	+0,27	+0,29	+0,32	+0,35	+8%	+9%	
M <sub>D</sub>			M <sub>D</sub>			M <sub>D</sub>	(Knoevenagel, priv. Mittlg.)
69,40	Sdp. <sub>10</sub> 137-140°	69,40	Sdp. <sub>11</sub> 140-142°	69,40	Sdp. <sub>11</sub> 142-143°	69,40	
70,17		70,25		70,19			
+0,77	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9665	+0,85	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9681	+0,79	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9698	+0,79	
+0,33		+0,36		+0,34			

## Isopseudojonon.

M = 192,16. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp. <sub>14</sub> 123-125°
Gef.:	59,20	59,53	60,41	61,16	1,22	1,97	
EM:	+0,42	+0,42	+0,52	+0,81	+0,11	+0,40	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> v. 0,9463
EΣ:	+0,22	+0,22	+0,27	+0,53	+10%	+25%	

{ Dieselbe Fraktion 5 Jahre in halbgefüllter Flasche mit eingeschlif-  
 Stopfen im Dunkeln aufbewahrt.

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	(1919)
Gef.:	59,11	59,47	60,36	61,10	1,25	1,99	
EM:	+0,33	+0,36	+0,47	+0,75	+0,14	+0,42	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> v. 0,9472
EΣ:	+0,17	+0,19	+0,24	+0,39	+13%	+27%	

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp. <sub>14</sub> 128-131°
Gef.:	59,52	59,86	60,79	61,59	1,27	2,07	
EM:	+0,74	+0,75	+0,90	+1,24	+0,16	+0,50	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> v. 0,9436
EΣ:	+0,39	+0,39	+0,47	+0,65	+14%	+32%	

{ Dieselbe Fraktion 5 Jahre in dreiviertel gefüllter Flasche mit ein-  
 geschlif-  
 Stopfen im Dunkeln aufbewahrt.

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	(1919)
Gef.:	59,66	60,02	60,96	61,76	1,20	2,00	
EM:	+0,88	+0,91	+1,07	+1,41	+0,09	+0,43	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> v. 0,9438
EΣ:	+0,46	+0,47	+0,56	+0,74	+8%	+27%	

M <sub>D</sub>			M <sub>D</sub>			M <sub>D</sub>	(Knoevenagel, priv. Mittlg.)
59,11	Sdp. <sub>10</sub> 124-125°	59,11	Sdp. <sub>14</sub> 121-124°	59,11	Sdp. <sub>13</sub> 128-129°	59,11	
59,27		59,04		59,22			
+0,16	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9365	-0,07	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9445	+0,11	d <sup>20°</sup> <sub>4°</sub> 0,9363	+0,11	
+0,08		-0,04		+0,08			

Tabelle VI.

 $\alpha$ -Citrylidenacetessigester.M = 264,19.  $C_{10}H_{14}O_2F_3$ .

Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma IIb	$M_\alpha$	$M_{IIc}$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	„roh“
Gef.:	78,77	79,41	81,21	82,38	2,44	3,56	
EM:	+2,87	+3,06	+3,83	+4,07	+0,96	+1,20	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9813
EΣ:	+1,00	+1,16	+1,45	+1,54	+65 %	+51 %	
Zur Reinigung überdestilliert							
zwischen:							
126 u. 148° bei $\frac{1}{500}$ mm							
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9858
Gef.:	79,16	79,86	81,78	83,42	2,62	4,26	
EM:	+3,26	+3,51	+4,40	+5,16	+1,14	+1,90	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9858
EΣ:	+1,23	+1,33	+1,67	+1,95	+77 %	+81 %	

Die vier erhaltenen Fraktionen waren in den optischen Werten und in den Dichten vollkommen gleich.

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 302 (1918). Wahrscheinlich bereits  $\beta$ -Ester.]

 $\alpha$ -Isojonon.M = 192,16.  $C_{13}H_{20}O$ .

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp. <sub>14</sub> 126–130°
Gef.:	58,91	59,24	60,12	60,85	1,21	1,94	
EM:	+0,13	+0,13	+0,23	+0,50	+0,10	+0,37	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9556
EΣ:	+0,07	+0,07	+0,12	+0,26	+1 %	+24 %	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 308 (1918).]

Tabelle VII.

 $\beta$ -Citrylidenacetessigester.M = 264,19.  $C_{10}H_{14}O_2F_3$ .

Frisch dargestellt (1913).

Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp. <sub>11</sub> 162,5 bis 163,5°
Gef.:	75,34	75,96	77,19	78,26	1,85	2,92	
EM:	-0,56	-0,39	-0,19	0,00	+0,37	+0,56	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0349
EΣ:	-0,21	-0,15	-0,07	0,00	+25 %	+24 %	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp. <sub>11</sub> 163,5–165°
Gef.:	75,26	75,72	76,96	78,03	1,70	2,77	
EM:	-0,64	-0,63	-0,42	-0,23	+0,22	+0,41	$d \frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0385
EΣ:	-0,24	-0,24	-0,16	-0,09	+15 %	+17 %	

Tabelle VII (Fortsetzung).

20,0° Prisma II b	M <sub>α</sub>	M <sub>H<sub>β</sub></sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp. <sub>11</sub> 165-166°
Gef.:	75,28	75,74	76,98	78,08	1,70	2,78	
EM:	-0,62	-0,61	-0,40	-0,20	+0,22	+0,42	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0395
EΣ:	-0,23	-0,23	-0,15	-0,08	+15%	+18%	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp. <sub>11</sub> 166-167,5°
Gef.:	75,35	75,84	77,08	78,19	1,73	2,84	
EM:	-0,55	-0,51	-0,30	-0,07	+0,25	+0,48	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0394
EΣ:	-0,21	-0,19	-0,11	-0,03	+17%	+20%	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 315 (1918).]

**β-Pseudojonon.**M = 192,16. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp. <sub>18</sub> 118-119°
Gef.:	58,33	58,64	59,46	60,15	1,13	1,82	
EM:	-0,45	-0,47	-0,43	-0,20	+0,02	+0,25	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 0,9544
EΣ:	-0,23	-0,24	-0,22	-0,13	+2%	+16%	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 320 (1918).]

## Tabelle VIII.

**β-Isocitrylidenacetessigester.**M = 264,19. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

Frisch dargestellt (1919).

Ber.:	74,22	74,62	75,56	76,37	1,34	2,15	(Hauptmenge)
Gef.:	74,74	75,16	76,35	77,26	1,61	2,52	Sdp. <sub>20,5</sub> 176-178°
EM:	+0,52	+0,54	+0,79	+0,89	+0,27	+0,37	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0365
EΣ:	+0,20	+0,20	+0,30	+0,34	+20%	+17%	

Viscos, färbt sich an der Luft schnell gelb.

Frisch dargestellter und älterer Ester (1919 und 1914).

Fraktionierte Destillation in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (1919).

Ber.:	74,22	74,62	75,56	76,37	1,34	2,15	(Hauptfraktion)
Gef.:	74,33	75,36	76,53	77,51	1,60	2,58	Sdp. <sub>19,5</sub> 174-176°
EM:	+0,71	+0,74	+0,97	+1,14	+1,14	+0,43	d $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ v. 1,0377
EΣ:	+0,27	+0,28	+0,37	+0,37	+19%	+20%	

Viscos, Farbe bleibt schwach hellbräunlich. Werte (d  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  und M.-R.)  
nach 5 Stunden unverändert (unter CO<sub>2</sub>).

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 324 (1918).]

Tabelle VIII (Fortsetzung).

 $\beta$ -Isojonon.M = 192,16.  $C_{13}H_{20}OF_2$ .

Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma II b	$M_a$	$M_{H_0}$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$	
Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp. 116,5 bis 117°
Gef.:	58,25	58,56	59,28	60,00	1,03	1,75	
E M:	-0,53	-0,55	-0,61	-0,35	-0,08	+0,18	$d_{40}^{20}$ v. 0,9517
E $\Sigma$ :	-0,28	-0,29	-0,32	-0,18	-7%	+11%	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] 97, 328 (1918).]

**Druckfehlerberichtigung**

der Abhandlung: Dies. Journ. [2] 97, 288 (1918).

Auf S. 308, Zeile 16 v. oben 12 mm statt 23 mm.

Auf S. 324 letzte Zeile 74,62 statt 74,52.

Auf S. 331, 332, 333 und 334 in den Formeln unter den Überschriften  $C_9H_{16}$  statt  $C_{10}H_{16}$ .

## Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons;

von

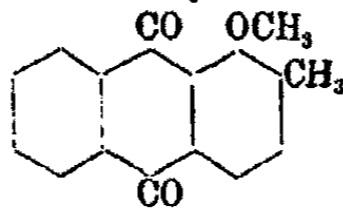
**Alfred Eckert und Gertrud Endler.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Für die Ausführung einer anderen Arbeit benötigten wir einige Derivate des 2-Methylanthrachinons. Da manche der von uns dargestellten Stoffe bisher noch nicht beschrieben sind, soll im folgenden das Wichtigste darüber mitgeteilt werden.

### 1-Methoxy-2-methylanthrachinon,



Die Darstellung dieser Verbindung durch Behandlung von 1-Nitro-2-methylanthrachinon nach dem D.R.P. 75 054 macht einige Schwierigkeiten. Nach Scholl<sup>1)</sup> liefert 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit methylalkoholischer Lauge neben anderen nicht weiter untersuchten Produkten 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. Arbeitet man genau nach den Angaben des obigen Patentes, so bleibt das Nitromethylanthrachinon nahezu unverändert. Arbeitet man mit etwas stärkerer Lauge, so erhält man nach 20 stündigem Sieden ein Rohprodukt, das bei der qualitativen Prüfung im Zeiselschen Apparat deutlich die Anwesenheit methoxylhaltiger Substanzen ergab.

Aus dem Rohprodukt konnte durch oftmalige Krystallisation aus Eisessig und Benzol die gewünschte Substanz rein isoliert werden. Die Ausbeuten an Methoxymethylanthrachinon sind jedoch wegen der schwierigen Reinigung nicht befriedigend. Die von Scholl erhaltene Aminoanthrachinoncarbonsäure haben

<sup>1)</sup> Monatsh. 34, 1011 (1913).

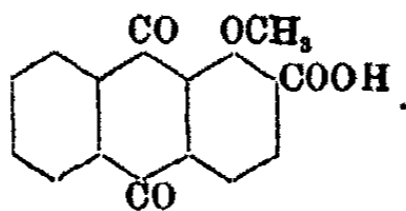
wir ebenfalls erhalten. Zweckmäßiger stellt man daher die Substanz aus 1-Chlor-2-methylantrachinon her.

Zur Umwandlung desselben in das gesuchte Methoxymethylantrachinon erhitzt man in einer Druckflasche 2 g 1-Chlor-2-methylantrachinon mit einer Lösung von 5 g KOH in 50 ccm Methylalkohol 10 Stunden auf 80°. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand in verdünnte Salzsäure gegossen und das ausgefallene Produkt zur Reinigung aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise die Substanz in Form hellgelber Nadelchen, die in Benzol leicht, in Eisessig etwas schwerer löslich sind. Schmp. 152–153°.

0,5861 g gaben 0,5868 g AgJ = 12,1 % OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 12,3 % OCH<sub>3</sub>.

1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure,



Die Oxydation des 1-Methoxy-2-methylantrachinons gelingt nur unvollständig. In Eisessig mit Chromsäure entstehen nur Spuren von Säure. Am besten gelingt die Oxydation in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat: 2 g 1-Methoxy-2-methylantrachinon werden in 300 ccm sorgfältig gereinigten Acetons verteilt und 6 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Diese Lösung wird am Wasserbade erwärmt. Nach 4 stündigem Kochen ist das Kaliumpermanganat verbraucht. Nach dem Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand mit Wasser versetzt und vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat liefert mit Salzsäure gelbe Flocken, die zur Reinigung aus Essigsäure umkrystallisiert werden. Man erhält auf diese Weise die Säure in Form gelber Nadelchen, die bei 250–253° schmelzen.

Größere Mengen der Säure erhält man aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure. Zur Umwandlung dieser Säure in die methoxylierte Säure wird ein Teil 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure mit einer Lösung von 2 Teilen KOH in 30 Teilen Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung geht sehr leicht von statten und ist schon nach 10 stündigem Kochen vollständig beendet. Man destilliert dann den Methylalkohol

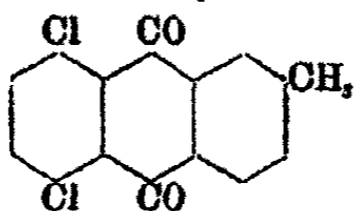
334 Eckert u. Eandler: 2-Methylantrachinon.

ab, verdünnt mit Wasser und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Gereinigt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

0,5818 g gaben 0,4267 g AgJ = 10,6 % OCH<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> = 10,5 % OCH<sub>3</sub>.

5,8-Dichlor-2-methylantrachinon,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ausgegangen von der 3,6-Dichlorphtalsäure: 30 g fein gepulvertes Dichlorphtalsäureanhydrid werden in 60 g Toluol eingetragen und 30 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen zugefügt. Die Reaktion setzt unter Erwärmung der Masse sofort ein. Nach 2 stündigem Stehen in der Kälte wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und die gebildete Dichlortoluybenzoesäure in der üblichen Weise isoliert. Man erhält 36 g Rohprodukt. Zur Reinigung krystallisiert man die Säure aus Alkohol um. Man erhält weiße Kryställchen, die bei 160—161° schmelzen.

0,2788 g brauchen 8,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:  
Mol.-Gew. 308,1

Gefunden:  
307,1.

Um von dieser Säure zum Anthrachinonderivat zu kommen, geht man am besten so vor, daß man einen Teil Säure mit 10—12 Teilen Schwefelsäuremonohydrat rasch auf 190—200° erhitzt. Man erhält 2 Minuten auf dieser Temperatur, läßt erkalten und gießt in Wasser. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda entfernt man daraus alkalilösliche Produkte. Der sodaunlösliche Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt.

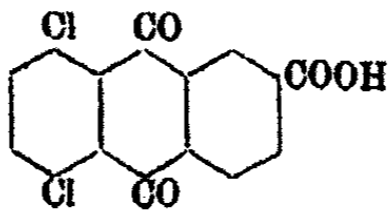
0,2459 g gaben 0,2414 g AgCl.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:  
Cl 24,3

Gefunden:  
24,3 % .

Das 5,8-Dichlor-2-methylantrachinon löst sich leicht in heißem Xylol und krystallisiert besonders schön in gelben Nadeln aus Eisessig, in dem es allerdings bedeutend schwerer löslich ist als in Xylol. Schmp. 242—244°.

## 5,8-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure,



Zur Herstellung dieser Säure löst man einen Teil rohes 5,8-Dichlor-2-methylantrachinon in Eisessig, fügt zu dieser Lösung einen Teil konzentrierte Schwefelsäure und eine Lösung von 2 Teilen Chromtrioxyd in möglichst wenig Wasser. Dieses Gemisch wird 4 Stunden im Wasserbad erhitzt und nach dem Abdestillieren des Eisessigs mit Wasser verdünnt. Der wasserunlösliche Rückstand wird mehrmals mit Soda ausgekocht und die vereinigten Sodalösungen mit Salzsäure gefällt.

Die so erhaltene Säure ist schwer löslich in Eisessig und Nylol und wird am besten aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält sie daraus in Form schöner, gelber Nadeln, die über 390° schmelzen.

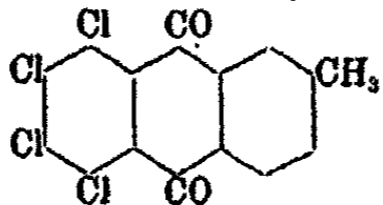
0,1584 g gaben 0,1408 g AgCl.

Berechnet für  $C_{16}H_6O_4Cl_2$ :

Cl 22,09

Gefunden  
21,9 % .

## 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methylantrachinon,



Die Darstellung der Tetrachlortoluybenzoesäure geschah ganz analog wie oben beschrieben. Da die Tetrachlortoluybenzoesäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Na-Salz bildet, so ist es notwendig, das Rohprodukt wiederholt mit verdünnter Sodalösung auszukochen. Beim Erkalten der Sodalösung erhält man das Natriumsalz in Form glänzender Kryställchen. Aus 40 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid konnten 52 g rohe Tetrachlortoluybenzoesäure erhalten werden. Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 142°.

0,3998 g verbrauchten 10,69 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Berechnet für  $C_{16}H_6O_3Cl_4$ :

Mol.-Gew. 378

Gefunden:  
368.

0,2015 g gaben 0,3018 g AgCl.

Berechnet für  $C_{16}H_6O_3Cl_4$ :

Cl 37,6

Gefunden:  
37,2 % .



336 Eckert u. Ender: 2-Methylanthrachinon.

Einige Schwierigkeiten machte der Ringschluß zum Tetrachlormethylanthrachinon. Erwärmt man die Säure mit Oleum, so wird sie zwar verändert, doch ist die erhaltene neue Substanz kein Anthrachinonderivat. Wir haben vorläufig diesen neuen Stoff nur oberflächlich untersucht und möchten im folgenden das beste Rezept zu seiner Darstellung geben: 5 g der Säure werden in 25 ccm 20 Prozent. Oleums gelöst, die Lösung zunächst 1 Stunde im Wasserbad erwärmt, dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $140^{\circ}$  erhitzt, dabei entwickelt sich viel  $\text{SO}_2$ . Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtriert. Gereinigt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich ist. Man erhält auf diese Weise fast farblose Nadeln, die bei  $281^{\circ}$  unter schwacher Bräunung schmelzen. Die so hergestellte Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, enthält Schwefel und löst sich in Alkali, ist also eine Säure.

0,2805 g verbrauchten 6,96 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Mol.-Gew. gef. 408.  
 0,2 g gaben 0,1104 g  $\text{BaSO}_4$ . Gef. 7,6 % S.  
 0,1899 g gaben 0,2569 g  $\text{AgCl}$ . Gef. 33,5 % Cl.

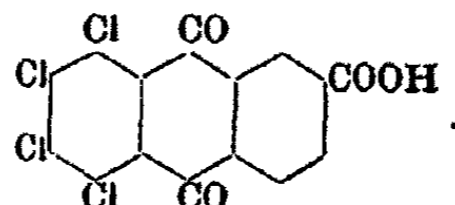
Zum Tetrachlormethylanthrachinon gelangt man auf analoge Weise, wie es beim Dichlormethylanthrachinon beschrieben wurde. Ein Teil Säure wird mit 10—12 Teilen Schwefelsäuremonohydrat rasch auf  $190$ — $200^{\circ}$  erwärmt, 2 Minuten auf dieser Temperatur erhalten, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und der Niederschlag mit Soda ausgekocht. Gereinigt wird am besten durch Umkrystallisieren aus Toluol.

0,1159 g gaben 0,1376 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ :		Gefunden:
Cl	39,4	39,5 % .

Das neue Tetrachlormethylanthrachinon bildet schöne gelbe Nadeln, die bei  $195$ — $196^{\circ}$  schmelzen.

5,6,7,8-Tetrachloranthrachinon-2-carbonsäure,



Da die Darstellung dieser Säure aus Tetrachlormethylanthrachinon in bezug auf die Ausbeute nicht ganz befriedigte,

### Eckert u. Ender: 2-Methylantrachinon. 337

wurde die oben beschriebene Tetrachlortoluybenzoesäure zunächst mit Kaliumpermanganat zur Tetrachlorbenzophenondicarbonsäure oxydiert; 10 g der Tetrachlortoluybenzoesäure werden in einer wäßrigen Lösung von 2 g Natriumcarbonat aufgelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat und 250 ccm Wasser zugesetzt. Die Mischung wird 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Reaktionsprodukt wird die neue Säure in üblicher Weise isoliert. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Alkohol um.

0,3222 g verbrauchten 15,59 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

Berechnet für $C_{16}H_6O_6Cl_4$ :	Gefunden:
Mol.-Gew. 412	408.

0,1928 g gaben 0,2696 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_6O_6Cl_4$ :	Gefunden:
Cl 84,9	84,7 %.

Die in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Säure löst sich schwer in Benzol, viel leichter in Alkohol und krystallisiert in weißen Krystallen, die bei  $280^\circ$  schmelzen.

Um die Säure zum Anthrachinonderivat zu kondensieren, wurde 1 g derselben mit 5 ccm Oleum eine Stunde auf  $140^\circ$  erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man die neue Säure als zinnoberrot gefärbten Niederschlag. Da sich diese rote Farbe durch Umkrystallisieren sehr schwer beseitigen läßt, reinigt man die neue Säure besser, indem man sie in Soda löst und die erhaltene blaue Lösung nun mit überschüssiger Soda versetzt. Dadurch fällt das Na-Salz in sehr reinem Zustande aus und kann durch Filtration von der blauen Lauge getrennt werden. Nach dem Waschen mit Sodalösung erhält man das Na-Salz rein. Durch Zersetzen mit Säure und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Tetrachloranthrachinoncarbonsäure in Form schwach gelber Nadeln, die bei  $295-296^\circ$  schmelzen.

0,1774 g gaben 0,2577 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_4O_6Cl_4$ :	Gefunden:
Cl 86,4	86,9 %.

## Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren;

von

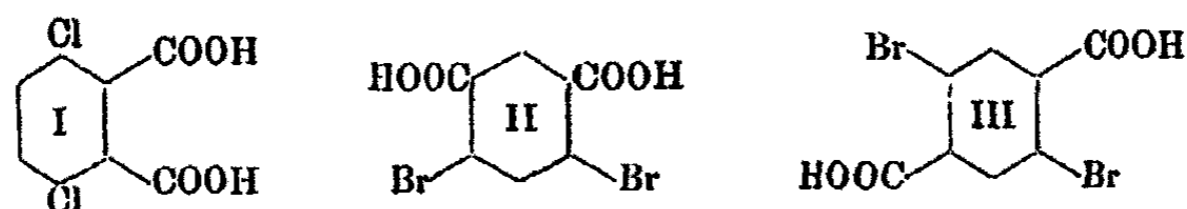
A. Eckert und F. Seidel.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Ullmann<sup>1)</sup> hat in Gemeinschaft mit einer großen Zahl von Mitarbeitern gezeigt, daß das Halogenatom in aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer ungemein leicht durch verschiedene Reste austauschbar ist. So hat er aus *o*-Chlorbenzoesäure leicht Diphenylamin-*o*-carbonsäure und Phenyläther-*o*-carbonsäure erhalten, indem er die *o*-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer mit Anilin oder Phenol kondensierte. Durch Ringschluß kam er von diesen Substanzen leicht zum Acridon, bzw. zum Xanthon.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, inwieweit sich halogenierte Phtalsäuren für die Darstellung ähnlicher hochkondensierter Systeme eignen. Es wurde untersucht: 3,6-Dichlor-*o*-phtalsäure (I), 4,6-Dibromisophtalsäure (II) und 2,5-Dibromterephthalsäure (III).



Dabei zeigte sich, daß das Halogen in der Dichlor-*o*-phtalsäure wenig zu Austauschreaktionen geeignet ist, während sich die beiden anderen Säuren recht gut für Umsetzungen dieser Art eignen.

<sup>1)</sup> Z. B. Ann. Chem. 355, 312 und 359 (1907).

### Versuchstoff.

#### I. 3,6-Dichlor-o-phtalsäure.

Um die 3,6-Diphenoxy-o-phtalsäure herzustellen, wurden 10 g reine 3,6-Dichlorphtalsäure in eine Lösung von 5 g Ätzkali und 30 g Phenol eingetragen und unter Zusatz von etwas Kupfer am Rückflußkühler gekocht.

Während o-Chlorbenzoesäure bei der gleichen Behandlung bereits nach einer Stunde vollständig in Phenoxybenzoesäure übergegangen ist, mußte in unserem Falle viel länger zum Sieden erwärmt werden. Die Schmelze färbt sich dabei dunkelviolet und scheidet Chlorkalium aus. Nach 15 stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Als Rückstand erhält man ein braunes Harz, welches mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde, um unveränderte Dichlorphtalsäure zu entfernen. Der Rückstand ist in Soda mit schöner, roter Farbe vollständig löslich, mit wenig Salzsäure fällt aus der Lösung zunächst eine dunkle schmierige Substanz aus. Das Filtrat davon liefert, mit Salzsäure angesäuert, ein hellbraunes Harz, das nach einiger Zeit fest wird. Die Substanz erwies sich als halogenfrei, doch waren alle Versuche, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, vergeblich. Aus diesem Grunde wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Ganz vergeblich waren unsere Bemühungen, das Chlor in der Dichlor-o-phtalsäure durch den Anilidorest zu ersetzen.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß das Chlor in der 3,6-Dichlor-o-phtalsäure zu Umsetzungen wenig geeignet ist. Erzwingt man einen Austausch des Halogens z. B. durch Kalischmelze, so findet gleichzeitig auch eine Umlagerung statt:

5 g 3,6-dichlorphtalsaures Kalium wurden mit 50 g Kaliumhydroxyd, etwas Wasser und einer Spur Kupfer auf 180° erhitzt. Dann wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die gesamte Dichlorphtalsäure wurde unverändert wieder gewonnen.

Es wurde daher eine neue Schmelze bei 310° durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Dichlorphtalsäure nach 1½ bis 2 Stunden fast vollständig verschwunden. Man löst die Schmelze

### 340 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

in Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an, bis Kongopapier gebläut wird. Dabei macht sich ein deutlicher Phenolgeruch bemerkbar. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Salzbückstand mit Äther extrahiert.

Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Säure wird in Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzt. Dabei fällt eine geringe Menge Niederschlag aus. Die Prüfung desselben ergab, daß er aus dichlorphtalsaurem Calcium besteht. Das Filtrat von diesem wurde abermals angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Vertreiben des Äthers bleibt eine dunkelbraun gefärbte Säure zurück, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Man erhält aus 20 g Dichlorphtalsäure 12 g der genannten rohen Säure. Mit Ferrichlorid gibt sie eine blaugrüne Färbung. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Wasser verschwindet die Eisenchloridreaktion schließlich vollständig, und der Schmelzpunkt der Säure steigt von 220 auf 231°.

Die Mutterlauge von der bei 231° schmelzenden Säure wurde mit Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt ebenfalls die bei 231° schmelzende Säure.

Bei näherer Prüfung erwies sich die so erhaltene Säure als identisch mit  $\alpha$ -Resorcylsäure, für welche in der Literatur der Schmp. 233° angegeben ist. Charakterisiert konnte die Säure leicht werden durch ihre Überführung in Anthrachryson.

Es wurde schon erwähnt, daß die rohe Säure mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung gibt. Die diese Färbung verursachende Substanz befindet sich zur Hauptmenge in der von der Bleifällung verbleibenden Lauge. Entfernt man aus dieser Lauge das Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und dampft dieselbe ein, so erhält man einen dunkel gefärbten Rückstand, der mit Eisenchloridlösung eine stark blaugrüne Färbung gibt. Möglicherweise besteht dieser Rückstand vornehmlich aus Protocatechusäure, doch konnte dieselbe in reinem Zustande daraus nicht isoliert werden.

## II. 4,6-Dibromisophtalsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Säure diente das 4,6-Dibrom-m-xylol.<sup>1)</sup> Die Oxydation desselben in Eisessiglösung mit Chromsäure<sup>2)</sup> lieferte uns unbefriedigende Ausbeuten. Viel zweckmäßiger nimmt man die Oxydation in zwei Stufen vor, indem man zunächst mit Salpetersäure zu 4,6-Dibrom-m-toluylsäure oxydiert.

Für die Ausführung der Oxydation kann man das bei 60—64° schmelzende rohe Dibrom-m-xylol verwenden. 90 g desselben wurden mit 180 ccm Salpetersäure (1,4) und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler durch 8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Säure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann mit Soda in Lösung gebracht. Zur Entfernung unoxydierter Anteile wird die trübe Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die extrahierte Lösung liefert mit Salzsäure die Säure in weißen Flocken. Zur Reinigung kocht man dieselbe mehrmals mit großen Mengen Wasser aus. Die Säure hat dann einen Schmelzpunkt von 166°. Um sie weiter zu reinigen, kann man sie heiß in Alkohol lösen und so lange Wasser zusetzen, bis sich die Lösung zu trüben beginnt, worauf man erkalten läßt. Die gleiche Reinigungsoperation wiederholt man mit Aceton.

Die Säure ist schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Sehr gut als Krystallisationsmittel eignet sich schwach verdünnte Salpetersäure (2 Teile Salpetersäure und 1 Teil Wasser). Man erhält so eine reinweiße, schön krystallinische Säure, die bei 174° schmilzt.

0,4877 g gaben 15,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 298,9	290,4.

0,1232 g gaben 0,1568 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$ :	Gefunden:
Br 54,4	54,0 %.

Zur Reinigung der Säure eignet sich auch das Kalisalz. Man stellt dasselbe dar durch Auflösen der Säure in Pott-

<sup>1)</sup> Auwers, Ber. 32, 3312 (1899).

<sup>2)</sup> Schulz, Ber. 18, 1762 (1885) (Oxyd. von 2,5-Dibrom-p-xylol).

342 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

aschelösung. Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in Nadelchen, die sich zu Warzen vereinigen. Die aus dem Kalisalz regenerierte Säure zeigt die bereits oben angeführten Eigenschaften.

Analyse des Kalisalzes:

0,3499 g (trocken) gaben 0,0919 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_9H_8O_2Br_2K$ :	Gefunden:
K 11,8	11,8 %.

30 g reines Dibrom-m-xylol liefert 20 g bei 168—170° schmelzende rohe Säure.

Zur Herstellung des Methylesters kocht man die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach Entfernung des überschüssigen Methylalkohols wird der Ester aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert und nicht veresterte Säure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge entfernt. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als farbloses Öl, das bei 203—206° (758 mm) unzersetzt destilliert. Nach einigem Stehen wird der Ester fest. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Petroläther (30—50°) um. Man erhält auf diese Weise kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 43°.

0,3454 g (nach Zeisel) gaben 0,2597 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_8O_2Br_2$ :	Gefunden:
OCH <sub>3</sub> 10,1	9,9 %.

Der Ester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und zeigt einen angenehmen Geruch.

Zur Überführung des Esters in das Säureamid läßt man den Ester mit wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt besteht zur Hauptmenge aus noch unverändertem Ester. Zur Trennung der beiden Komponenten wird mit siedendem Petroläther behandelt, wobei der Ester leicht in Lösung geht, während das Amid als schwer löslich zurückbleibt.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Amid noch aus Alkohol um und erhält weiße Nadeln vom Schmp. 188°, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1161 g gaben 4,9 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_8H_7OBr_2N$ :		Gefunden:
N	4,8	4,8 %.

Zwecks Oxydation zur 4,6-Dibromisophtalsäure werden 24 g rohe, bei 166° schmelzende Dibrom-m-toluylsäure mit 6 g Pottasche in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 2 $\frac{1}{2}$  Liter Wasser zugesetzt; man erwärmt die Mischung durch 12 Stunden auf dem Wasserbade, setzt dann zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats Natriumsulfit zu, säuert mit Schwefelsäure an und löst den ausgeschiedenen Braunstein durch weiteren Zusatz von Natriumsulfit. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand des Äthers wird mit der direkt ausgeschiedenen Säure vereinigt. Da die rohe Säure durch die Eisenchloridreaktion zeigt, daß sie mit Spuren von Oxysäuren verunreinigt ist, und da sich weiter zeigte, daß sie noch unoxydiertes Ausgangsmaterial enthält, wurde sie über das Bariumsalz gereinigt. Zu diesem Zwecke behandelt man die Säure mit einer Aufschwemmung von Bariumcarbonat in der Hitze, filtriert heiß ab und versetzt nach dem Erkalten mit einer geringen Menge Salzsäure. Dadurch fällt zuerst die der Oxydation entgangene Toluylsäure. Man filtriert von dieser ab und fällt aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Salzsäure die Dibromisophtalsäure aus.

Zur Reinigung krystallisiert man noch zweimal aus Wasser um, wonach die so gereinigte Säure noch eine schwache Eisenchloridreaktion zeigt.

Da die wäßrige Lösung der Säure mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag gibt und hierdurch die Farbenreaktion leicht verdeckt werden kann, empfiehlt es sich, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Hierbei geben Spuren von Oxysäuren die rotviolette Färbung.

Aus 24 g roher Toluylsäure erhält man:

2 g Toluylsäure zurück,

20 g der zweimal aus Wasser umkrystallisierten Dibromisophtalsäure,

2 g Dibromisophtalsäure aus der Mutterlauge.

Die so hergestellte Säure schmilzt bei 250—254°.



344 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

Zur weiteren Reinigung wurde der Ester dargestellt: 5 g Säure werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Abdestillieren des Alkoholüberschusses wird mit Äther ausgeschüttelt. Der aus Methylalkohol umkrystallisierte Ester besteht aus weißen Kryställchen, die leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Methylalkohol sind und bei 134° schmelzen.

0,2150 g (nach Zeisel) gaben 0,2857 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4Br_2$ :	Gefunden:
$OCH_3$ 17,6	17,6 %

Zum Verseifen löst man den Ester in Eisessig, erhitzt zum Sieden und versetzt mit konzentrierter Salzsäure bis zur Bildung einer Trübung. Man kocht so lange unter zeitweisem Zusatz geringer Mengen Salzsäure, bis eine Probe mit Wasser keine Fällung mehr gibt, dann dampft man ein und krystallisiert aus Wasser um.

Die Säure ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in schönen Nadeln aus. Auch aus Alkohol und Essigsäure kann sie leicht umkrystallisiert werden.

0,2018 g gaben 0,2303 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_6O_4Br_2$ :	Gefunden:
Br 49,3	48,6 %

Die Säure für diese Analyse war aus Wasser krystallisiert.

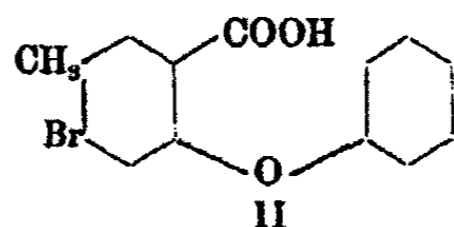
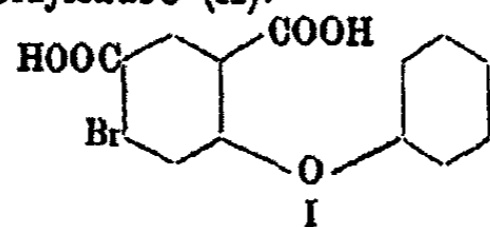
Eine über den Ester gereinigte Analyse gab folgende Zahlen:

0,3524 g gaben 0,4051 g AgBr. Gefunden: 48,9 % Br.

Mit der so erhaltenen Dibromisophtalsäure wurde nun der Versuch unternommen, mit Hilfe der Ullmannschen Methode die Bromatome durch Phenoxyreste zu ersetzen.

1. Einführung eines Phenoxyrestes.

4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure (I) und 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure (II):



Um nur ein Bromatom in der Säure durch Phenoxy zu ersetzen, wurde in eine Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 30 g Phenol und etwas Kupferoxyd 5 g Dibromisophtalsäure eingetragen. Nachdem die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, zeigte es sich, daß dieses Reaktionsgemisch noch etwa die Hälfte an unveränderter Isophtalsäure enthielt. Es wurde daher der gleiche Ansatz 8 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgekühlt. Die unveränderte Isophtalsäure wird durch wiederholtes Kochen mit heißem Wasser entfernt.

Das wasserunlösliche Reaktionsprodukt (etwa  $\frac{3}{4}$ ) wird in Alkohol gelöst, beim Erkalten kristallisiert eine Säure aus, die sich durch Schmelzpunkt und Titration als die später beschriebene Diphenoxysäure erweist. Da auf diesem Wege die Herstellung der Monophenoxysäure nicht möglich ist, wurde der Weg über die 4,6-Dibrom-m-toluylsäure eingeschlagen.

Zu diesem Zwecke wurden in eine Schmelze von 5 g Ätzkali in 30 g Phenol, nebst etwas Kupferpulver, 5 g Dibrom-m-toluylsäure eingetragen und eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Entfernung des Phenols wurde das Reaktionsprodukt in Soda gelöst. Die Fällung mit Salzsäure zeitigt die Monophenoxysäure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes. 30 g Dibrom-m-toluylsäure geben 30 g rohe harzige Bromphenoxy-m-toluylsäure.

Zur Reinigung löst man die Säure in Eisessig, kocht mit Tierkohle und versetzt die filtrierte heiße Lösung so lange mit Wasser, bis sich eine bleibende Trübung zeigt.

Besser erfolgt die Reinigung, indem man die Säure in Sodalösung in der Hitze auflöst und die klare Lösung mit überschüssiger, gesättigter Sodalösung versetzt. Das Natriumsalz der Säure wird dadurch in Form glänzender Krystallschüppchen ausgefällt. (Bemerkenswert ist, daß man durch Kochsalz das Natriumsalz nicht in der gleichen Weise aus-salzen kann.) Nach dem Erkalten wird abfiltriert und zur weiteren Reinigung das Natriumsalz abermals in heißem Wasser gelöst und neuerdings mit Soda ausgesalzen. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man das Natriumsalz als eine

346 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

schuppige Krystallmasse. Durch Lösen in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure fällt die freie Säure als weiße krystallinische Masse vom Schmp. 137° aus. Zur völligen Reinigung kann man noch aus Essigsäure umkrystallisieren.

0,1018 g gaben 0,0629 g AgBr.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Br:	Gefunden:
Br 26,0	26,4 %.

Aus 30 g roher Säure erhält man so 15 g reiner Säure. Die dunkel gefärbte Mutterlange vom Natriumsalz gibt beim Ansäuern den Rest der Säure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes.

Zur Überführung der Säure in die 4-Phenoxy-6-bromisophtalsäure werden 10 g 6-Brom-4-phenoxy-m-toluylsäure nebst 3 g Pottasche in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 11 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser eingegossen und 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf zerstört man mit Formaldehyd das überschüssige Permanganat, versetzt mit Oxalsäure und säuert mit Schwefelsäure an. Man erhält Phenoxybromisophtalsäure als ein weißes, krystallinisches Pulver. Zur Reinigung löst man die Säure in Alkohol und versetzt die heiße alkoholische Lösung so lange mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt.

Die gereinigte Säure krystallisiert in Nadelchen und ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. Sie schmilzt bei 248—249°.

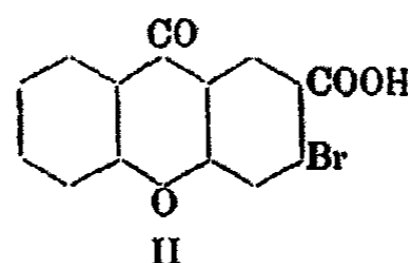
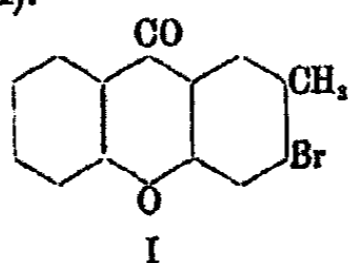
0,2076 g gaben 12,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Br:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 339	342.

0,1839 g gaben 0,1021 g AgBr.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> Br:	Gefunden:
Br 23,7	23,6 %.

2-Methyl-3-bromxanthon (I) und 3-Bromxanthon-2-carbonsäure (II):



Zur Erzielung des Ringschlusses wird 1 g der 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die schwefelsaure Lösung wird sodann in Wasser gegossen und das gefällte Rohprodukt zur Entfernung unangegriffener Säuren mit wäßrigem Ammoniak ausgelaugt. Es ist nicht notwendig, zur Darstellung des Xanthons die Säure zu reinigen. Wenn man von der rohen, harzigen Säure ausgeht, erhält man ein braun gefärbtes Rohprodukt, das durch Behandlung mit Ammoniak leicht reinweiß wird. Man krystallisiert dann noch aus Eisessig um.

Methylbromxanthon ist leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, beim Erkalten krystallisiert es in Nadeln vom Schmp. 146°.

Die Brombestimmung wurde nach Carius durchgeführt.

0,1548 g gaben nach Carius 0,1014 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2Br$ :	Gefunden:
Br 27,7	27,9 %

Die Lösung des Xanthons in Schwefelsäure ist gelb gefärbt, zeigt jedoch eine für ein Xanthonderivat auffallend schwach grünliche Fluorescenz.

Zur Darstellung von 3-Bromxanthon-2-carbonsäure wurde eine Lösung von Brommethylxanthon in Eisessig mit Schwefelsäure angesäuert und zu dieser eine wäßrige Lösung von Chromtrioxyd zugefügt. Die Substanz ist gegen Oxydationsmittel ungemein beständig, und selbst nach 12 stündigem Kochen ist die Hauptmenge noch unverändert.

Zur Isolierung der gebildeten Säure wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, abfiltriert und das Filtrat chromfrei gewaschen. Hierauf wird mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und vom unveränderten Brommethylxanthon abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fällt die Bromxanthoncarbonsäure in weißen Flöckchen aus.

Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Weit besser erhält man die Säure, wenn man von der 4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure ausgeht. Die Überführung derselben in 3-Bromxanthon-2-carbonsäure kann entweder mittels konzentrierter Schwefelsäure oder über das Säurechlorid erfolgen.

348 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

Nach der ersten Methode erhitzt man einen Teil der Säure mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Säure abfiltriert. Man reinigt sie durch Krystallisation aus Eisessig und erhält sie in Form weißer, undeutlicher Kryställchen. Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol und schmilzt unscharf bei 338—344°. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelber Farbe löslich und zeigt schwach gelbgrüne Fluorescenz. Wie aus der Analyse ersichtlich ist, ist die so erhaltene Säure nicht ganz rein.

0,2618 g, in Wasser suspendiert, gaben 8,67 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	301,4.

0,1658 g, in Alkohol suspendiert, gaben 5,82 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	312.

0,1648 g gaben 0,0948 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$ :	Gefunden:
Br 25,1	24,5 %.

Zur Darstellung über das Säurechlorid werden 10 g fein gepulverte Bromphenoxyisophtalsäure mit 25 ccm Benzol übergossen und sodann 7 g Phosphorpentachlorid zugesetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Sieden ist die lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung beendet und die Säure bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Nun fügt man in Portionen 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu, wobei man jedesmal die stürmisch einsetzende Reaktion ablaufen läßt.

Nach beendetem Eintragen des Aluminiumchlorids wird noch ca. 20 Minuten zum Sieden erhitzt; sodann wird erkalten gelassen, vorsichtig Wasser zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert. Nachdem das Benzol durch Wasserdampfdestillation entfernt wurde, wird die erhaltene Säure filtriert.

Zur Reinigung läßt man die Säure durch Sodalösung gehen; aus dem Filtrat kann man mit Salzsäure ca. 7 g Xanthocarbonsäure abscheiden.

Die Methode ist der Schwefelsäuremethode vorzuziehen, doch ist auch die nach derselben dargestellte Säure nicht ganz rein.

0,1881 g gaben 4,68 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	295.

Zur Darstellung des 3-Bromxanthon-2-carbonsäuremethylesters löst man die Säure in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol. Das Gemisch wird eine Stunde rückfließend gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Soda gewaschen.

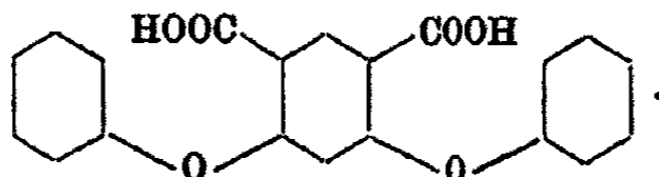
Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol und krystallisiert aus diesem in nahezu weißen Nadeln, die bei 154—155° schmelzen.

0,2082 g gaben nach Zeisel 0,1418 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_9O_4Br$ :	Gefunden:
OCH <sub>3</sub> 9,3	9,0 %.

## 2. Einführung von zwei Phenoxyresten.

### 4,6-Diphenoxyisophthalsäure:



Zu einer Schmelze von 60 g Phenol, 70 g Pottasche und etwas Kupferpulver bringt man 10 g rohe Dibromisophthalsäure. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit violett. Man erhält eine Stunde rückfließend im Sieden und entfernt das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation, nachdem man die Säure mit Salzsäure gefällt hat.

Die Säure wird in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit wenig Salzsäure, die man bis zum Erscheinen reiner Säure tropfenweise zusetzt, zuerst die harzigen Verunreinigungen aus und filtriert von diesen ab. Sodann fällt man die Säure durch weiteren Zusatz von Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um; die Säure ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Sie schmilzt bei 256—258°.

350 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

0,2095 g gaben 11,91 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

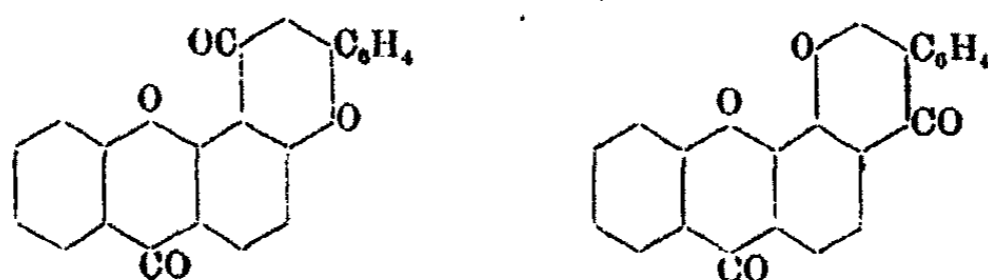
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 350,2	351,8.

0,1083 g gaben 0,2717 g  $CO_2$  und 0,0405 g  $H_2O$ .

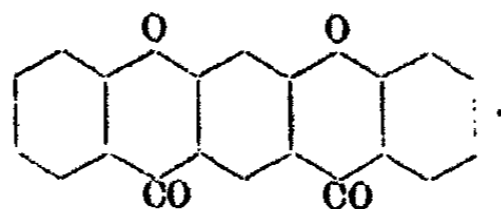
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$ :	Gefunden:
C 68,6	68,4 %
H 4,0	4,2 „

Durch Ringschluß gelangt man von der Diphenoxyisophtalsäure zu einem „Dixanthon“.

Dixanthone sind in der Literatur zwei beschrieben. Beide wurden von Kostanecky<sup>1)</sup> dargestellt, der sie als Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyxanthon aus Salicylsäure und Phenolen erhielt. Auf Grund seiner Versuche gibt Kostanecky den beiden Dixanthonen folgende Formeln:



Unsere Säure liefert folgendes Dixanthon:



Zur Darstellung des Dixanthons wurden 7 g Säure mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Da man durch direktes Eingießen der Reaktionsflüssigkeit einen unfiltrierbaren, schleimigen Niederschlag erhält, wurde die schwefelsaure Lösung in eine Krystallisierschale gegossen und unter einer Glasglocke über stark angefeuchtetem Filterpapier über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge in feinen Kryställchen aus. Man verdünnt weiter unter fortgesetztem Rühren und Kühlen mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und filtriert die noch ziemlich starke Schwefelsäure über ein gehärtetes Filter ab. Das braun gefärbte Filtrat enthält noch organische Substanz. Der Rückstand

<sup>1)</sup> Ber. 25, 1654 (1892) und 26, 71 (1893).

nimmt beim Waschen mit Wasser sofort schleimige Beschaffenheit an und wird durchs Filter mitgerissen. Man muß das Waschen daher vermeiden und schlägt zweckmäßig folgenden Weg ein. Der Filtrerrückstand wird mit gepulverter Pottasche verrührt, bis die Masse alkalisch reagiert. Nach dem Trocknen wird das feinst gepulverte Material mit Xylol erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise gewinnt man aus dem Reaktionsgemisch etwa  $1\frac{1}{2}$  g Dixanthon, das sich bereits während der Extraktion abscheidet.

Zur Reinigung krystallisiert man es am besten aus Nitrobenzol um.

Das Dixanthon krystallisiert in langen, schwach gelblichen Nadeln, löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Xylol und Eisessig, am besten aber in Nitrobenzol. Es ist ferner leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung ist gelb und zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist  $353^{\circ}$ .

0,2712 g gaben 0,7575 g  $\text{CO}_2$  und 0,0848 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$ :		Gefunden:
C	76,4	76,2 %
H	3,2	3,5 „

Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß der größte Teil in eine Sulfosäure des Dixanthon überführt wird.

Zur Isolierung derselben wurde die oben erwähnte wäßrige Lösung und das mit Xylol ausgelaugte Material in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten krystallisiert dann das Kalisalz der Sulfosäure aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus sehr verdünnter Chloralkalilösung um, wobei es allerdings häufig vorkommt, daß die gesamte Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Durch heftiges Rühren und längeres Stehenlassen bilden sich dann kleine Kryställchen des Kalisalzes.

Versuche, die unternommen wurden, um die Sulfogruppe abzuspalten, zeigten, daß die Substanz sehr beständig ist, so daß nach 2stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $180\text{--}190^{\circ}$  die Sulfosäure unverändert zurück erhalten wurde. Da der Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure nicht befriedigte, wurde der Weg über das Säurechlorid gewählt.



## 352 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil 2,4-Diphenoxysophthalsäure mit 15 Teilen Thionylchlorid in einem Kölbchen rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich nach kurzem Sieden nahezu völlig auf, beim weiteren Kochen scheiden sich gelbliche Kryställchen aus, deren Menge rasch zunimmt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorids erwies sich die erhaltene Substanz als „Dixanthon“. Es war also durch die Behandlung mit Thionylchlorid ein glatter Ringschluß von statten gegangen. Dieser Vorgang ist bemerkenswert, da das Thionylchlorid mit Carbonsäuren in der Regel nur Säurechloride gibt.<sup>1)</sup>

### Verhalten der Diphenoxysäure beim Erhitzen.

Erwärmt man dieselbe nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so beginnt sie zu schäumen. Erwärmt man eine größere Menge durch 20 Minuten zum Sieden, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer Krystallmasse. Dieses wurde fein gepulvert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Lauge ausgekocht (wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht), und sodann die erkaltete Flüssigkeit ausgeäthert. Der alkali- und ätherunlösliche Anteil wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und erweist sich als Dixanthon.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen eine geringe Menge rotbraun gefärbtes Öl, welches beim Verreiben mit Eisessig nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Auf Ton abgepreßt, erhält man nahezu farblose Krystalle, die unscharf bei 88–96° schmelzen, deren Menge jedoch zur Charakterisierung nicht hinreichte.

### Versuche zur Reduktion des Dixanthon.

Zu diesem Zwecke wurde das Dixanthon in Alkohol suspendiert und mit metallischem Natrium behandelt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit rötlich, die Färbung verschwindet aber recht bald, und beim Aufarbeiten wurde das Dixanthon unverändert zurückgewonnen.

Wesentlich besser erhält man die unbeständige, rosa gefärbte Reduktionsstufe, wenn man etwas Dixanthon, zweck-

<sup>1)</sup> Hans Meyer zitiert in Analyse und Konstitutionsermittlung III. Aufl., S. 555 einen einzigen derartigen Ringschluß.

mäßig im Zustande feinsten Verteilung (wie man es z. B. durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält), mit konzentriertem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt.

Nach kurzem Kochen färbt sich die Flüssigkeit in der Durchsicht hellviolettrot, die Lösung fluoresciert stark gelb. Zur Charakterisierung des sehr unbeständigen Reduktionsproduktes wurden noch keine weiteren Versuche unternommen.

Die Reaktion, die der Anthrachinonreaktion gleicht, eignet sich sehr gut zur Identifizierung geringer Mengen Dixanthons. Auch die oben beschriebene Sulfosäure desselben zeigt diese Reaktion, wenn man ihre wäßrige Lösung mit Ammoniak und Zinkstaub erhitzt.

Um die CO-Gruppe des Dixanthons vollständig zu reduzieren, wurde es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt. Gleiche Teile Dixanthon und roter Phosphor werden mit dem zehnfachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure 2 Stunden rückfließend im Sieden erhalten. Dann wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab, daß das Dixanthon unverändert geblieben ist.

Um die Reduktion zu erzwingen, wurde das gleiche Gemenge auf 180–200° erhitzt, wobei ein Teil des Dixanthons in ein Öl übergeht, während der Rest unverändert bleibt. Da dieser unveränderte Rest erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten werden konnte, ist es wohl auch möglich, daß etwaige labile Reduktionsstufen wieder oxydiert wurden. Da eine glatte Reduktion mit Jodwasserstoffsäure nicht zu erzielen war, wurde die Zinkstaubdestillation versucht. Bei der Destillation von einem Teil Dixanthon mit 10 Teilen Zinkstaub in der gewöhnlichen Weise entsteht nur eine minimale Menge von Sublimat, während die Hauptmenge zugrunde geht. Die angestellten Reduktionsversuche führten also bisher nicht zum Ziel.

### 3. Einführung stickstoffhaltiger Reste.

#### 4,6-Dianilidophtalsäure.

5 g Dibromisophtalsäure werden mit 30 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupferoxyd durch acht

Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich rasch ein grauer Brei. Nach dem Erkalten treibt man alkalisch das Anilin durch Dampfdestillation ab und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Man erhält einen gelbroten Niederschlag. Zur Entfernung unveränderter Dibromisophtalsäure kocht man wiederholt mit Wasser aus.

Zur Reinigung löst man die Säure am besten in Ammoniak und fällt die siedende Lösung mit Bariumchlorid. Das ausgeschiedene Bariumsalz wird heiß filtriert und 2—3 mal mit Wasser ausgekocht. Durch Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure gewinnt man die freie Säure als nahezu farblose Masse.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um. Die erhaltene Säure ist bromfrei und erweist sich als Dianilidoisophtalsäure.

Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Xylol. Am besten löst sie sich in Nitrobenzol. Beim Erkalten krystallisiert sie in langen, schwach rötlichen Nadeln.

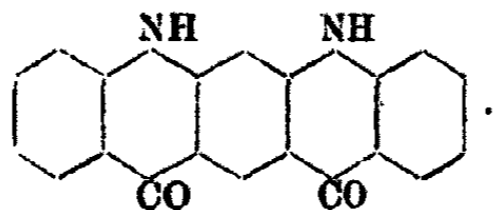
Beim Erhitzen färbt sie sich bei 265° dunkel und schmilzt unter starkem Schäumen unscharf bei 270—273°. Die farblose Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich durch Salpetersäure gelb bis gelbbraun, durch wäßrige Eisenchloridlösung prachtvoll violettrot.

0,2018 g gaben 14,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$ :	Gefunden:
N 8,0	7,9%.

Die von dem Bariumsalz der Dianilidophtalsäure abfiltrierte Lauge liefert beim Zersetzen mit Salzsäure einen roten Niederschlag. Es ist nicht gelungen, ihn völlig zu reinigen. Nach oftmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünntem Eisessig erhält man die Säure als graubraunes Pulver, welches Brom und Stickstoff enthält. Wegen der Schwierigkeit, die die Substanz der Reinigung entgegensetzt, wurden weitere Versuche unterlassen, sie dürfte jedoch Monoanilidobromisophtalsäure sein. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung erhält man nur etwa ein Drittel der berechneten Menge an Dianilidoisophtalsäure.

Durch Ringschluß gelangt man von derselben zu folgendem „Chinacridon“:



Ein Chinacridon wurde bereits von Ullmann und Maag<sup>1)</sup> beschrieben. Ein Oxyderivat eines Chinacridons beschreibt Niementowski.<sup>2)</sup>

Die Überführung der 4,6-Dianilidoisophtalsäure in das Chinacridon gelingt mit konzentrierter Schwefelsäure nicht. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so tritt zwar Verfärbung ein, doch erhält man beim Fällen mit Wasser stets Produkte, die in Alkalien löslich sind. Es wurde daher der Versuch unternommen, den Ringschluß über das Säurechlorid durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde 1 $\frac{1}{2}$  g Dianilidosäure mit 5 ccm Thionylchlorid eine Stunde rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich dabei im Thionylchlorid nicht auf, sondern es entsteht eine schwarze Masse.

Nach dem Abtreiben des Thionylchlorids wurde mit Wasser versetzt und abfiltriert. Das zurückbleibende Produkt wird mit Pottasche ausgekocht, um saure Anteile zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein dunkles, körniges Produkt, welches sehr schwer löslich ist in Xylol, leichter in heißem Nitrobenzol. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer reinigen.

Besser erhält man das Chinacridon nach folgender Methode:

Man übergießt 5 g Dianilidosäure mit 20 ccm Xylol und fügt 7 g Phosphorpentachlorid zu. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung löst sich beim Kochen die Säure in dem Xylol auf, indem sich das Säurechlorid bildet. Nach kurzem Kochen erhält man eine klare Lösung, die bei Verwendung roher Anilidosäure braun gefärbt ist. In diese braune Flüssigkeit trägt man nun 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Dabei entwickelt sich neuerdings stürmisch Chlorwasserstoff. Man erwärmt nach vollendetem Eintragen noch eine halbe Stunde zum Sieden, versetzt

<sup>1)</sup> Ber. 39, 1695 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. 29, 76 (1896) und 52, 461 (1919).

dann mit Wasser, dampft das überschüssige Xylol mit Wasserdampf ab, filtriert und wäscht das erhaltene Produkt mit Wasser aus. Zur Entfernung geringer Mengen beigemischter saurer Produkte kocht man noch mit verdünnter Sodalösung aus und wäscht abermals.

Zur Reinigung krystallisiert man das so erhaltene Produkt aus Nitrobenzol um. Der Stoff ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol erhält man ihn in Form gelber Nadeln. Man kann das rohe Produkt auch reinigen, indem man es im Extraktionsapparat mit Xylol behandelt. Das Xylol löst die Verunreinigungen, während das Chinacridon in der Extraktionshülse ungelöst zurückbleibt.

0,1241 g gaben 9,9 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_2$ :	Gefunden:
N            9,0	9,1 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chinacridon mit violetter Farbe auf. Die Lösung fluoresciert rot. Versetzt man die Lösung mit wäßriger Eisenchloridlösung, so verschwindet die violette Farbe ziemlich rasch, tritt jedoch nach einiger Zeit wieder hervor.

#### Verhalten der Dianilidosäure beim Erhitzen.

1 g der Säure wird in einem Reagensglas zum Schmelzen erhitzt und so lange in Fluß gehalten, bis die stürmische Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten löst man in Alkohol auf und filtriert von den Verunreinigungen ab. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben Nadeln zurück. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Benzol oder noch besser aus Ligroin (Sdp. 60—100°) um.

Man erhält schwach rötlich gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 95°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die gleichen Farbreaktionen, wie sie bei der Säure beschrieben wurden. Die neue Substanz ist unlöslich in Alkalien und ergab nachstehende Analysenwerte:

0,2437 g gaben 0,134 g  $CO_2$  und 0,7352 g  $H_2O$ .  
0,3285 g gaben 32,8 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2$ :		Gefunden:
C	89,0	82,8 %
H	6,2	6,2 "
N	10,8	11,8 "

Aus dem Verhalten und aus der Analyse ergibt sich, daß die Substanz anzusprechen ist als *m*-Dianilidobenzol<sup>1)</sup>, das aus der Säure durch Kohlensäureabspaltung entstanden ist.

#### 4. Einführung des Anilidorestes in die Bromxanthoncarbonsäure.

Erwärmt man Bromxanthoncarbonsäure mit Anilin, so gelingt es ohne Schwierigkeit, das Brom durch den Anilidorest zu ersetzen. Man erhält die 3-Anilidoxanthon-2-carbonsäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 5 g rohe Bromxanthoncarbonsäure mit 20 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupfer. Nach 2 stündigem Sieden wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, die alkalische Lösung von einer geringen Menge unlöslicher Produkte abfiltriert und angesäuert. Die Anilidosäure fällt in Form hellgelber Flocken, die schon nahezu rein sind.

Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Eisessig um.

0,2089 g gaben 7,97 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$ :		Gefunden:
N	4,28	4,3 %

0,1626 g verbrauchen 5,38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$ :		Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew.	331,2	330,6

Die Säure schmilzt bei 310—313°.

Verhalten der Anilidosäure beim Erwärmen.

Erhitzt man die Anilidosäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das 3-Anilidoxanthon über.

Zur Isolierung des Anilidoxanthons pulvert man die geschmolzene Masse und kocht mit verdünnter Sodalösung aus. Der Rückstand wird zur Reinigung aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise das Anilidoxanthon in Form grüngelber Nadelchen.

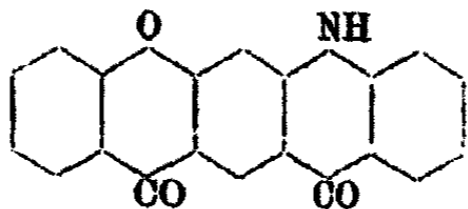
<sup>1)</sup> Ber. 16, 2795 (1888).

358 Eckert u. Seidel: Die Austauschfähigkeit usw.

0,2845 g gaben 12,4 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N$ :		Gefunden:
N	4,88	4,9 %.

Durch Ringschluß gelangt man von der 3-Anilidoxanthion-2-carbonsäure zu folgendem Ringsystem:



Der Ringschluß wird wieder am besten über das Säurechlorid ausgeführt. Man suspendiert zu diesem Zwecke die Säure in 5 Teilen Xylol und fügt Phosphorpentachlorid zu. Sodann erwärmt man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung und erhält eine klare Lösung des Säurechlorids. Hierauf fügt man einen Teil fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu und erwärmt wieder bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure destilliert man das Xylol mit Wasserdampf ab und krystallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol um. Das Kondensationsprodukt löst sich in Nitrobenzol bedeutend leichter als das Chinacridon und krystallisiert daraus in gelben Kryställchen.

0,1040 g gaben 4,15 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{11}O_3N$ :		Gefunden:
N	4,48	4,52 %.

### III. 2,5-Dibromterephthalsäure.

Zur Herstellung dieser Säure war es ebenfalls zweckmäßig, das 2,5-Dibrom-p-xylol zunächst mit Salpetersäure zu 2,5-Dibrom-p-toluylsäure zu oxydieren.

50 g Dibrom-p-xylol wurden mit 500 ccm Salpetersäure (1 zu 3) 8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man ab, verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, löst die filtrierte Masse in Äther und schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung aus.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure und Abfiltrieren erhält man 25 g rohe Toluylsäure, die zur Reinigung

zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie hat sodann den Schmp. 195° und stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Schulz<sup>1)</sup> hergestellten Säure überein. Aus ihr wurde die 2,5-Dibromterephthalsäure nach Schulz<sup>1)</sup> dargestellt.

20 g 2,5-Dibrom-p-toluylsäure werden in einer Lösung von 5 g Pottasche in Wasser gelöst und einer Lösung von 22 g Permanganat in 2 Liter Wasser zugefügt. Zur Oxydation erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die in bekannter Weise isolierte Säure stimmt in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der zuerst von Claus und Wimmel<sup>2)</sup> dargestellten 2,5-Dibromterephthalsäure überein.

#### Einführung von Phenoxyresten.

Zur Einführung derselben werden 10 g Dibromterephthalsäure zu einer Lösung von 17 g Pottasche in 60 g Phenol nebst etwas Kupferpulver zugesetzt und eine Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet; man erhält 10 g rohe Diphenoxyterephthalsäure.

Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Alkohol und Eisessig um. Die Säure ist in den genannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in weißen Krystallen, die bei 314° schmelzen.

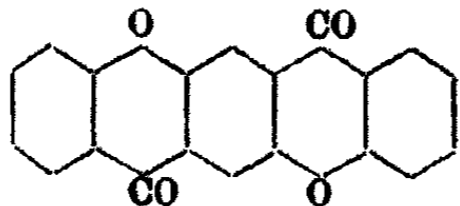
0,0950 g verbrauchen 5,86 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$ :	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 350,2	354,2.

0,1057 g gaben 0,2648 g  $CO_2$  und 0,0857 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$ :	Gefunden:
C 68,56	68,22 %
H 4,03	3,78 „

Durch Ringschluß erhält man aus dieser Säure folgendes Dixanthon:



Behandelt man die 2,5-Diphenoxyterephthalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Hauptmenge der Säure

<sup>1)</sup> Ber. 18, 1762 (1885).

<sup>2)</sup> Ber. 13, 904 (1880).



in wasserlösliche Produkte übergeführt. Man wählt daher zweckmäßiger den Weg über das Säurechlorid.

2 g reine Säure werden mit 10 ccm Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen ist die Säure völlig gelöst. Während bei der Diphenoxisophtalsäure der Ringschluß schon durch Kochen mit Thionylchlorid bewirkt wird, bildet sich in diesem Falle nur das Säurechlorid. Um den Ringschluß zu erzielen, werden 2 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung verdünnt man mit Wasser und filtriert nach dem Aufkochen das gebildete Produkt ab.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um.

Ein etwas reineres Produkt erhält man, wenn man das Säurechlorid mit Phosphorpentachlorid herstellt.

2 g Säure werden in 10 ccm Xylol verteilt, 2 g Phosphorpentachlorid zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich die Säure rasch auf. Mit Aluminiumchlorid wird der Ringschluß in der gewöhnlichen Weise bewirkt. Man kocht bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, treibt das Xylol mit Wasserdampf ab und krystallisiert aus Nitrobenzol um.

Das Rohprodukt ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein gelb, während die nach den anderen Methoden dargestellten Produkte anfangs grünlich waren und wiederholt umkrystallisiert werden mußten.

0,1264 g gaben 0,3519 g  $\text{CO}_2$  und 0,0381 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$ :		Gefunden:
C	76,41	75,95 %
H	3,21	3,37 „

Das Dixanthon löst sich schwer in niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Xylol, sehr leicht in heißem Nitrobenzol und krystallisiert in kleinen, gelben Kryställchen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll roter Farbe, mit schwach blauem Stich. Die Lösung zeigt viel schwächere Fluorescenz, als das isomere Dixanthon.

## Über Octochloranthrachinon;

VON

Alfred Eckert.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Bei Wiederholung früherer Versuche<sup>1)</sup>, die sich mit der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon beschäftigten, wurde die Beobachtung gemacht, daß neben den damals schon beschriebenen hochchlorierten Anthrachinonen auch das perchlorierte Anthrachinon entsteht. Zu dessen Darstellung wird ein Teil Anthrachinon mit etwa 20—25 Gewichtsteilen Antimonpentachlorid und etwas Jod 4 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt. Nach dem Entfernen des Antimons aus dem Reaktionsprodukt wird es wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, um die Perchlorbenzoylbenzoesäure zu entfernen, und der Rückstand wiederholt aus Chlorbenzol und Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so das Octochloranthrachinon, das in den genannten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, in Form gelber Nadeln, die über 360° schmelzen.

0,1391 g gaben 0,3286 g AgCl.

Berechnet für  $C_{14}O_2Cl_8$ :  
Cl 58,7

Gefunden:  
58,4 %.

In den Mutterlaugen vom Octochloranthrachinon finden sich die niedriger chlorierten Anthrachinone, namentlich das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon und das Heptachloranthrachinon vom Schmp. 302°.

<sup>1)</sup> Monatsh. 36, 175, 269 (1915); Ber. 47, 2629 (1914).

## Notiz über Pentabrombenzol;

von

**Alfred Eckert.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung  
der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Früher<sup>1)</sup> wurde die Einwirkung von Schwefelsäure auf Perbrombenzoylbenzoesäure beschrieben und dabei eine Spaltung dieser Substanz in Tetrabromphtalsäure und Pentabrombenzol beobachtet. Bei Wiederholung dieser Versuche zeigte es sich, daß zwar primär diese Reaktion stattfindet, daß aber neben dieser Reaktion noch eine andere vor sich geht. Das zunächst gebildete Pentabrombenzol ist nämlich gegen Schwefelsäure bei der hohen Temperatur der Spaltung nicht beständig. Es tritt Abspaltung von Brom ein, und man erhält neben anderen Reaktionsprodukten auch Hexabrombenzol. Das damals beschriebene Pentabrombenzol ist demnach nicht rein, sondern durch Hexabrombenzol verunreinigt. Der Schmelzpunkt des reinen Pentabrombenzols liegt in Übereinstimmung mit den Angaben von Jacobsen<sup>2)</sup> bei 159—160°.

<sup>1)</sup> Monatsh. 36, 269 (1915).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 702 (1900).

## Über die Darstellung von Brommethyl;

von

**Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen.**

[Aus dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

Vor 16 Jahren haben Steinkopf und Frommel<sup>1)</sup> eine bequeme Methode zur Darstellung von Brommethyl aus Methylalkohol, Brom und Phosphor angegeben. Da wir zurzeit große Mengen Brommethyls zu Grignardierungen an Stelle des teuren Jodmethyls gebrauchen, hatten wir Gelegenheit, die Methode seiner Darstellung weiter auszubauen. Dabei zeigte es sich, daß beim Arbeiten nach der früher gegebenen Vorschrift — Zufügen des Broms zur Phosphor-Methylalkoholmischung bei Zimmertemperatur — die Reaktion häufig unter Feuererscheinung vor sich ging, die bei der Möglichkeit der Bildung von Methylalkohol-Luft-Knallgas in der Apparatur unter ungünstigen Umständen zu heftiger Explosion führte. Wir arbeiten daher jetzt so, daß wir vor Zugabe des Broms etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang den Methylalkohol zum Sieden erhitzen und ihn auch während der Zugabe des Broms in dauerndem, schwachem Sieden erhalten. Dann befindet sich über der Reaktionsmischung stets eine Atmosphäre von Methylalkoholdampf, die Explosionen völlig ausschließt. Die Reaktion selbst verläuft unter diesen Umständen gleichmäßiger als früher, so daß sich das Verfahren in einer ganzen Reihe von Versuchen bewährt hat. Gleichzeitig steigt dabei die Ausbeute von  $106\text{ g} = 44,5\%$  bis auf  $180\text{ g} = 77\%$  der Theorie, berechnet auf das verwendete Brom. Die angewandten Mengenverhältnisse und die Apparatur waren dieselben, wie früher beschrieben, nur fangen wir das Brommethyl jetzt zweckmäßiger in einem mit Eis-Kochsalz gekühlten Bombenrohr auf. Wurde nur die Hälfte an Methylalkohol

<sup>1)</sup> Steinkopf u. Frommel, Ber. 38, 1865 (1905).

364 Steinkopf u. Schwen: Darst. von Brommethyl.

(theoretisch immer noch ein erheblicher Überschuß) angewandt, so sank die Ausbeute beträchtlich.

Durch die Verbesserung der Ausbeute ist die Methode dem von Bygdén<sup>1)</sup> beschriebenen, an sich sehr einfachen Verfahren der Darstellung von Brommethyl aus Bromkalium, Methylalkohol und Schwefelsäure überlegen geworden, da sie jetzt gestattet, Brommethyl zu einem erheblich billigeren Preise herzustellen, während bisher das Umgekehrte der Fall war. Bygdén benötigt für die Darstellung von 100 g Brommethyl 225 g Methylalkohol, 150 g Bromkalium und 300 g konzentrierte Schwefelsäure. Wir brauchen für die gleiche Menge 110 g Methylalkohol, 110 g Brom und 22 g Phosphor. Unter Zugrundelegung der Preisverhältnisse des Jahres 1920/21 kosten dann 100 g Brommethyl, nach Bygdén hergestellt, 13,50 *M.*, während sie sich nach unserem Verfahren nur auf 9,60 *M.* stellen.

<sup>1)</sup> Bygdén, dies. Journ. [2] 83, 421 (1911).





# Register

für die zwei Bände des Jahrgangs  
1920/21.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.  
Band 101 und 102.

## Autorenregister.

- Balarew, D., Über die Zusammensetzung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System 102, 288.
- Bamberger, E., Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine 101, 328. — Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen 102, 267.
- Bauriedel, G., s. W. Dilthey.
- Beiersdorf, F., s. W. Steinkopf.
- Berndt, A., s. J. Träger.
- Bloss, Chr., s. W. Dilthey.
- Bredt, J., u. A. Goeb, Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Orycamphers 101, 273.
- Burger, B., s. W. Dilthey.
- Curtius, Th., u. F. W. Haas, Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure 102, 85.
- Dilthey, W., Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen 102, 209. — Über Pyryliumverbindungen 101, 177.
- Dilthey, W., u. Chr. Bloss, In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze 101, 207.
- Eckert, A., Über Orthochloranthrachinon 102, 361. — Notiz über Pentabrombenzol 102, 362.
- Eckert, A., u. Gertrud Endler, Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons 102, 332.
- Eckert, A., u. F. Seidel, Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren 102, 338.
- Endler, Gertrud, s. A. Eckert.
- Engel, E., s. H. Franzen.
- Franzen, H., u. E. Engel, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten 102, 156.
- Franzen, H., u. F. Helwert, Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid 102, 187.
- Franzen, H., u. Irene Rosenberg, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten 101, 333.

- Franzen, H., u. G. Stäuble, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 4. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 2-Aminonaphthalin 101, 58.
- Freund, M., Beitrag zur Kenntnis des Kodeins 101, 1.
- Geisselbrecht, G., s. W. Dilthey.
- Goeb, A., s. J. Brodt.
- Haas, F. W., s. Th. Curtius.
- Haller, H., s. W. König.
- Heiduschka, A., u. A. Steiner, Beitrag zur Chemie des Fettes von *Caballus equus* 102, 241.
- Helwert, F., s. H. Franzen.
- Herold, J., s. W. Steinkopf.
- Herrdegen, L., s. E. Müller.
- Hinsberg, O., Zweikertheorie der Atome und periodisches System 101, 97.
- Hofmann-Meyer, Alice, s. H. Meyer.
- v. Ibach, F., s. W. Dilthey.
- Kiefer, F., s. W. Dilthey.
- Kleber, C., u. W. Frhr. von Rechenberg, Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen 101, 171.
- Knoevenagel, E., u. G. Oelbermann, Untersuchungen in der Citralreihe 102, 305.
- König, W., u. H. Haller, Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure 101, 38.
- König, W., u. O. Treichel, Zur Frage der Konstitution der Cyanine 102, 68.
- Lange, G., s. J. Tröger.
- Lenze, F., B. Pleus u. J. Müller, Über Untersuchungen von Holzstoff 101, 213.
- Linke, B., Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminobenzoensäuren auf Benzo- u. Toluochinon 101, 265.
- Mauthner, F., Synthese des Meta-dioxybenzaldehyds 101, 93. — Die Synthese des Pikamars 102, 96. — Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons 102, 41.
- Meisenheimer, J., u. B. Wiegner, Über N-Vinylbenzimidazol 102, 45.
- Melber, W. W., s. M. Freund.
- Meyer, H., u. Alice Hofmann-Meyer, Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe 102, 287.
- Müller, E., u. L. Herrdegen, Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile 102, 118.
- Müller, J., s. F. Lenze.
- Nolte, E., s. J. Tröger.
- Oelbermann, G., s. E. Knoevenagel.
- Pfau, A. St., Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode 102, 276.
- Pleus, B., s. F. Lenze.
- v. Rechenberg, C., Normaldampfdrucke 101, 112.
- v. Rechenberg, W. Frhr., s. C. Kleber.
- Remy, H., Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums u. des Osmiums 101, 341.
- Rosenberg, Irene, s. H. Franzen.
- Salkowski, E., Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure 102, 194.
- Schlesinger, E., s. M. Freund.
- Schwen, G., s. W. Steinkopf.
- Seeger, A., s. W. Dilthey.
- Seidel, F., s. A. Eckert.
- Simon, O., s. W. Dilthey.
- Smith, L., Über die Wirksamkeit einiger Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum. Einige Laboratoriumsaufzeichnungen 102, 295.
- Söderquist, E., Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane 101, 293.
- Stäuble, G., s. H. Franzen.

- Steinkopf, W., u. F. Beiersdorf, Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfraktionen 101, 75.
- Steinkopf, W., u. J. Harold, Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid 101, 79.
- Steinkopf, W., u. G. Schwen, Über die Darstellung von Brommethyl 102, 363.
- Steinkopf, W., u. H. Winternitz, Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle 101, 82.
- Steinruck, A., s. A. Heiduschka.
- Stern, A., Über vegetabilische Holzleime 101, 308.
- Taucher, R., s. W. Dilthey.
- Treichel, O., s. W. König.
- Tröger, J., u. A. Berndt, Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfondérivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids 102, 1.
- Tröger, J., u. G. Lange, Über o-, m- und p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure 101, 125.
- Tröger, J., u. E. Nolte, Experimentaluntersuchung über einen erwaigten Einfluß elektronegativer Gruppen auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in arylsulfonierten Methylenderivaten 101, 136.
- Tröger, J., u. R. Wunderlich, Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile u. Propionitrile 101, 157.
- Wiäger, B., s. J. Meisenheimer.
- Winkler, J., s. W. Dilthey.
- Winternitz, H., s. W. Steinkopf.
- Wunderlich, R., s. J. Tröger.







## Sachregister.

- Abkömmlinge, einige neue, der J-Säure (W. König u. H. Haller) 101, 88.
- Acetamid, Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.
- Acetanilide, Nitrierung von substituierten (H. Franzen u. E. Engel) 102, 156.
- Acetonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 130.
- Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.
- Acetonitrile, arylsulfonierte, Einw. von Diazoniumsalzen auf dies. (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 157.
- Acetophenon (W. Dilthey) 101, 189.
- Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) 101, 192.
- Acetotoluon, Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) 101, 192.
- 4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 37.
- Acetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 194.
- Acetyloxycampher (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 285.
- Äthylaminobenzoessäuren, Einwirkung dess. auf Benzo- u. Toluochinon (B. Linke) 101, 285.
- Alkalisalze, tiefgefärbige, der Xanthanfarbstoffe (W. Dilthey) 101, 181.
- farbige, ungesättigter 1,5-Ketonole (W. Dilthey) 101, 181.
- Allyläthermonomethylhydrochinon (F. Mauthner) 102, 43.
- Allyläthermonomethylresorcin (F. Mauthner) 102, 42.
- Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons (F. Mauthner) 102, 41.
- m-Aminobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 154.
- 1-Amino-1,2-diphenyläthane (H. Söderquist) 101, 298.
- 2-Aminonaphtalin, bevorzugte Substitutionspunkte an dems. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 58.
- Aminoxyd des Chlorodihydrokodids (M. Freund) 101, 5.
- Anhydrobasen, farbige, Nomenklaturvorschlag für dies. (W. Dilthey) 101, 187.
- Anilid der 2-Benzoylamino-5-naphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 55.
- der Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 55.
- Auvidosäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 357.
- Anilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 105.
- Anisalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 196.
- Anisal-m-nitrobenzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 157.
- Anisyliden-m-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 185.
- o-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 182.
- p-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 128.
- Asphaltgehalt der Erdöle (W. Steinkopf u. H. Winternitz) 101, 82.
- Atome, Zweikerntheorie ders. (O. Hinsberg) 101, 97.
- Azid der Benzylsulfonsäure (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 85.
- 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 49.
- Benzalacetophenon (W. Dilthey) 101, 190.
- Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) 101, 192.
- Benzalacetotoluon, Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) 101, 192.
- Benzalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 196.

- Benzalbenzylsulfonhydrazid (Th. Curtius u. W. Haas) 102, 97.  
 Benzal-p-bromacetophenon (W. Dilthey) 101, 202.  
 Benzal-p-chloracetophenon (W. Dilthey) 101, 199.  
 — Oxydative Spaltung dess. (W. Dilthey) 101, 200.  
 Benzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 50.  
 Benzimidazolinon (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 50.  
 Benzimidazolyl-N-Äthanol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 53.  
 Benzimidazolyl-N-Äthyljodid (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 61.  
 Benzimidazolyl-N-Äthyljodidjodhydrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 56.  
 Benzoehinondianilidocarbonsäuren (B. Linke) 101, 267.  
 Benzolsulfonderivate d. Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.  
 Benzolsulfon-p-äthoxybenzolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 26.  
 Benzolsulfon-p-äthoxybenzolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 12.  
 Benzolsulfon-p-äthoxybenzolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.  
 Benzolsulfon-m-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 140.  
 Benzolsulfon-o-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 139.  
 Benzolsulfon-p-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 140.  
 Benzolsulfon-p-anisylazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.  
 Benzolsulfonbenzolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 24.  
 Benzolsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 5.  
 Benzolsulfonbenzolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 18.  
 Benzolsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 167.  
 Benzolsulfon-6-methoxybenzolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 26.  
 Benzolsulfon-p-methoxybenzolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 26.  
 Benzolsulfon-o-methoxybenzolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.  
 Benzolsulfon-p-methoxybenzolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19.  
 Benzolsulfon-o-methoxybenzolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 10.  
 Benzolsulfon-p-methoxybenzolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 11.  
 Benzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 142.  
 Benzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 138.  
 Benzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 139.  
 Benzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 139.  
 Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 141.  
 Benzolsulfon-p-phenylazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.  
 Benzolsulfon-m-toluolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 24.  
 Benzolsulfon-o-toluolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 25.  
 Benzolsulfon-p-toluolatoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 25.  
 Benzolsulfon-m-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 7.  
 Benzolsulfon-o-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 8.  
 Benzolsulfon-p-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 9.  
 Benzolsulfon-m-toluolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19.  
 Benzolsulfon-o-toluolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19.  
 Benzolsulfon-p-toluolatoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19.  
 Benzolsulfon-p-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 167.

- Benzolsulfon-*as,m*-xyloazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27.
- Benzolsulfon-*as,m*-xyloazoacetoneitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 11.
- Benzolsulfon-*as,m*-xyloazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.
- Benzonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.
- 2-Benzoylamino-5-naphtalin-7-sulfonsäure, Anilid ders. (W. König u. H. Haller) 101, 55.
- 2-Benzoylamino-5-oxy-7-naphtylphenylsulfon (W. König u. H. Haller) 101, 56.
- Benzyleyanid (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 139.
- Benzylsulfonamid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 101.
- Benzylsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 112.
- Benzylsulfonanilid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 106, 107.
- Benzylsulfonazid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 98.
- Benzylsulfonhydrazid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 95.
- Benzylsulfon- $\alpha$ -naphtalid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 102.
- Benzylsulfon- $\beta$ -naphtalid (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 104.
- Benzylsulfonsäure, Hydrazid und Azid ders. (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 85.
- Benzylsulfon-*p*-xylylidit (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 100.
- 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 224.
- 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyrylium, Salze ders. (W. Dilthey) 101, 198.
- 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) 101, 197.
- Bornylacetat (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 283.
- p*-Bromacetophenon (W. Dilthey) 101, 202.
- 6-Brom-2-acetylaminoaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 70.
- 1-Brom-2-aminonaphtalin, Einw. v. alkohol. Kalilauge auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 66.
- Reduktion dess. mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 65.
- 6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 69.
- Einw. von Jodwasserstoffsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 71.
- Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 70.
- 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 66, 67, 68, 69.
- 1-Brom-2-aminonaphtol, Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.
- p*-Brombenzolsulfon-*m*-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 147.
- p*-Brombenzolsulfon-*o*-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 147.
- p*-Brombenzolsulfon-*p*-aminophenylmethan (J. Tröger u. G. Stäuble) 101, 147.
- p*-Brombenzolsulfon-*p*-anisolpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 170.
- p*-Brombenzolsulfonbenzoloazoacetoneitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 166.
- p*-Brombenzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 147.
- p*-Brombenzolsulfon-*m*-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.
- p*-Brombenzolsulfon-*p*-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.
- p*-Brombenzolsulfon-*p*-phenetolazoacetoneitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 166.
- p*-Brombenzolsulfon-*p*-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.
- 6-Brom-2-benzoylaminoaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 70.
- Bromcyan, Einw. auf Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 31.
- Brommethyl, Darstellung dess. (W. Steinkopf u. G. Schwen) 102, 363.
- 1-Bromnaphtalin, Einw. von Zinn u. Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.

- p-Bromphenylsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.
- Bromtetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 35.
- Bromxanthocarbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 357.
- n-Butyronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 135.
- C**
- Caballus equus*, Chemie des Fettes (A. Heiduschka u. A. Steiner) 102, 241.
- Campherylglykol (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 290.
- Carbonylfluorid, Darst. dess. (W. Steinkopf u. J. Herold) 101, 79.
- Chinaeridon (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 355.
- p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.
- p-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ -naphthaliazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.
- p-Chlorbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.
- p-Chlorbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.
- p-Chlorbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 145.
- Chlorodihydrokodidaminoxid (M. Freund) 101, 17.
- Chlorodihydrokodid (M. Freund) 101, 5, 16.
- Behandlung mit Salpetersäure (M. Freund) 101, 18.
- Reduktion dess. zum Dihydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 22.
- Chlorodihydrokodidjodmethylat (M. Freund) 101, 19.
- $\alpha$ -Chlorokodid, Reduktion dess. mit kolloidalem Palladium u. Wasserstoff zum  $\alpha$ -Dihydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 21.
- 2-Chlor-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 49.
- $\alpha$ -(p-Chlorphenyl)- $\gamma, \delta, \epsilon$ -triphenyl- $\alpha, \epsilon$ -diketopentan (W. Dilthey) 101, 201.
- Cineol, neue Bestimmungsmethode dess. in ätherischen Ölen (C. Kleber u. W. Frhr. v. Rechenberg) 101, 171.
- Cinnamalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 197.
- Cinnamyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 132.
- Cinnamyliden-p-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 127.
- Citralreihe, optische Konstitutionsbestimmung von Verbindungen ders. (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 305.
- Citronellol, quantitative Bestimmung (A. St. Pfau) 102, 276.
- $\alpha$ -Citrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 317.
- $\beta$ -Citrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 318.
- Cyanine, Konstitution ders. (W. König u. O. Treichel) 102, 63.
- D**
- Des-N-methylchlorodihydrokodid (M. Freund) 101, 6, 19.
- Des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat (M. Freund) 101, 20.
- Des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) 101, 4, 14.
- Des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat (M. Freund) 101, 14.
- Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 32.
- Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodeinjodhydrat (M. Freund) 101, 32.
- Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat (M. Freund) 101, 34.
- Destillation im Vakuum (L. Smith) 102, 295.
- 2,6-Di-(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 237.
- Diacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 195.
- 2,5-Di-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 268.
- 2,5-Di-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 267.

- 2,5-Di-(N-äthyl-p-aminobenzo-  
säure)-1,4-benzochinon (B. Linke)  
101, 268.
- Diäthylaminotriazol (E. Müller u.  
L. Herrdegen) 102, 133.
- Diäthyltetrazin (E. Müller u. L.  
Herrdegen) 102, 138.
- p,p-Diaminotriphenylmethan (Th.  
Curtius u. F.W. Haas) 102, 108.
- Diammonium, benzylsulfonsaures  
(Th. Curtius u. F.W. Haas)  
102, 97.
- 4,6-Dianilidophtalsäure (A. Eckert  
u. F. Seidel) 102, 353.
- 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin  
(W. Dilthey) 102, 231.
- Diazoniumsalze, Einw. auf Benzol-  
und p-Toluolsulfonderivate der  
Essigsäure, des Essigsäureäthyl-  
esters, des Acetonitrils und des  
Acetanilids (J. Tröger u. A.  
Berndt) 102, 1.
- Einw. ders. auf aryl-sulfonierte  
Acetonitrile und Propionitrile (J.  
Tröger u. R. Wunderlich)  
101, 157.
- Einw. ders. auf Benzol- und p-  
Toluolsulfonessigsäure (J. Tröger  
u. A. Berndt) 102, 31.
- Dibenzaldimethinhydrazodihydra-  
zon (E. Müller u. L. Herr-  
degen) 102, 152.
- Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-  
7-sulfonsäure, Anilid ders. (W.  
König u. H. Haller) 101, 55.
- Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-  
7-sulfonsäurechlorid (W. König  
u. H. Haller) 101, 54.
- Dibenzoyltetrahydrochinolin (J.  
Meisenheimer u. B. Wieger)  
102, 49.
- Dibenzyl-N-aminotriazol (E. Müller  
u. L. Herrdegen) 102, 139.
- 3,6-Dibrom-2-acetylammonaphta-  
lin (H. Franzen u. G. Stäuble)  
101, 73.
- 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin, Ein-  
wirkung von Kupferchlorür und  
Salzsäure auf dass. (H. Franzen  
u. G. Stäuble) 101, 69.
- Einw. von Zinn und Salzsäure  
auf dass. (H. Franzen u. G.  
Stäuble) 101, 66.
- Einw. von Zinnchlorür u. Salz-  
säure auf dass. (H. Franzen u.  
G. Stäuble) 101, 67.
- 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H.  
Franzen u. G. Stäuble) 101, 72.
- Einw. von Zinn und Salzsäure  
auf dass. (H. Franzen u. G.  
Stäuble) 101, 74.
- Entamidierung dess. (H. Fran-  
zen u. G. Stäuble) 101, 74.
- 1,6-Dibrom-2-aminonaphtol, Einw.  
von Jodwasserstoffsäure auf dass.  
(H. Franzen u. G. Stäuble)  
101, 68.
- 3,6-Dibrom-2-benzoylammonaphta-  
lin (H. Franzen u. G. Stäuble)  
101, 73.
- 4,6-Dibromisophtalsäure (A. Eckert  
u. F. Seidel) 102, 341.
- 2,7-Dibromnaphtalin (H. Franzen  
u. G. Stäuble) 101, 74.
- 2,5-Dibromterephthalsäure (A.  
Eckert u. F. Seidel) 102, 358.
- Dicarbomethoxymetadioxybenzal-  
dehyd (F. Mauthner) 101, 93.
- 5,8-Dichloranthrachinon-2-carbon-  
säure (A. Eckert u. G. Endler)  
102, 335.
- 5,8-Dichlor-2-methylantrachinon  
(A. Eckert u. G. Endler) 102,  
334.
- $\alpha,\delta$ -Di-(chlorphenyl)- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy-  
s-keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dil-  
they) 101, 201.
- 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenyl-  
pyridin (W. Dilthey) 102, 222.
- 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpy-  
ryliumchlorid-Eisensalz (W. Dil-  
they) 101, 200.
- 3,6-Dichlor-o-phthalsäure (A. Eckert  
u. F. Seidel) 102, 339.
- Dihydro-des-N-methylchlorodihy-  
drokodid (M. Freund) 101, 20.
- Dihydro-des-N-methylchlorodihy-  
drokodidjodmethylat (M. Freund)  
101, 4, 21.
- Dihydro-des-N-methyldihydroko-  
dein (M. Freund) 101, 4.
- Dihydro-des-N-methyldihydroko-  
deinjodmethylat (M. Freund) 101,  
15.
- Dihydrodesoxybase, amorphe, elek-  
trische Redukt. ders. (M. Freund)  
101, 36.
- Dihydrodesoxykodein, durch Re-  
duktion von Chlorodihydrokodid  
(M. Freund) 101, 22.
- durch Reduktion von  $\alpha$ -Chloro-  
kodid mit kolloidalem Palladium

- und Wasserstoff (M. Freund) 101, 21.
- Dihydrodesoxykodein, Herstellung aus  $\alpha$ -Chlorokodid (M. Freund) 101, 23. —  $\beta$ -Chlorokodid (M. Freund) 101, 24. — aus Desoxykodein (M. Freund) 101, 25. — Reduktion dess. mit Wasserstoff (M. Freund) 101, 36.
- Dihydro-des-oxykodeinjodhydrat (M. Freund) 101, 23.
- Dihydrokodein (M. Freund) 101, 12.
- Dihydrokodeinjodmethylat (M. Freund) 101, 14.
- Dihydrötetrazin, Darstellung (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 153.
- p-Diketocamphan (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 273.
- Dimethinhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 151.
- 2,4-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 43.
- 3,6-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 44.
- 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 234.
- Dimethylanilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 111.
- Dimethyldihydrötetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 130.
- Dimethyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 131.
- Di- $\beta$ -naphtyldihydrötetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 146.
- Di- $\beta$ -naphtylfurodiazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 147.
- Di- $\beta$ -naphtyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 146.
- Dinatriumsalz der Dibenzoylverbindung der 5,5'-Dioxy-2,2'-1,1'-dinaphthocarbazol-7,7'-disulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 62.
- p-Dioxycamphan (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 290.
- 5,5'-Dioxy-2,2'-1,1'-dinaphthocarbazol-7,7'-disulfonsäure, Dinatriumsalz d. Dibenzoylverbindung ders. (W. König u. H. Haller) 101, 52.
- 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 232, 233.
- 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridiniumjodid (W. Dilthey) 102, 236.
- 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 235, 237.
- Diphenyl, Acetylierung dess. (W. Dilthey) 101, 194.
- Diphenyldihydrötetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.
- Diphenyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 137.
- $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $s$ -(m-methoxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $s$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 210.
- $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $s$ -(m-oxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $s$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 211.
- Spaltung dess. (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 212.
- $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $s$ -(p-tolyl)- $\alpha$ -oxy- $s$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey) 101, 192.
- 2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyridin (W. Dilthey) 102, 234.
- 2,4-Diphenyl-6-(m-oxyphenyl)pyryliumchlorid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 210.
- Eisensalz (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 209.
- 4,6-Diphenoxyisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 349.
- 2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 227.
- 2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (W. Dilthey) 102, 226.
- Di-m-tolyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 143.
- Di-m-tolyldihydrötetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 141.
- Di-p-tolyldihydrötetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 140.
- $\alpha,s$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha,s$ -diketopropan (W. Dilthey) 101, 189.
- $\alpha,s$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy- $s$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey) 101, 190.
- 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 223.
- 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorid (W. Dilthey) 101, 190.
- Di-m-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 144.
- Di-p-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 141.
- Erdöle, Asphalt- und Koksgehalt ders. (W. Steinkopf u. H. Winternitz) 101, 82.

- Essigsäure, Benzol- und p-Toluol-sulfonderivate ders. (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.
- Essigsäureäthylester, Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.
- Eucalyptol, neue Bestimmungsmethode dess. in ätherischen Ölen (C. Kleber u. Frhr. v. Rechenberg) 101, 171.
- Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum (L. Smith) 102, 295.
- Holzleime, vegetabilische (E. Stern) 101, 308.
- Holzzellstoff, Untersuchungen dess. (F. Lenze, B. Pleus u. J. Müller) 101, 213.
- Hydrazid der Benzylsulfonsäure (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 85.
- Hydrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 130.
- wasserfreies, Einw. auf Nitrile (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 113.
- 2-Hydrazino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 50.
- Hydrierung, katalytische, linksdrehender Javaölfraktionen (W. Steinkopf u. F. Beiersdorf) 101, 75.
- Hydrochinon, Allylderivate dess. (F. Mauthner) 102, 41.
- $\beta$ -Isatin-5 oxy-2-naphtylhydrazon, 7-Sulfonsäure dess. (W. König u. H. Haller) 101, 51.
- $\beta$ -Isocitrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 323.
- $\alpha$ -Isojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 319.
- $\beta$ -Isojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 323.
- Isopseudojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 313.
- Isovaleronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.
- Javaölfraktionen, katalytische Hydrierung linksdrehender (W. Steinkopf u. F. Beiersdorf) 101, 75.
- p-Jodbeuzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 150.
- p-Jodbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 150.
- p-Jodbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 150.
- 2-Jod-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 48.
- J-Säure, einige neue Abkömmlinge (W. König u. H. Haller) 101, 38.
- Jodwasserstoffsäure, Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 71.
- Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 68.
- Kalilauge, alkoholische, Einwirkung auf 1-Brom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 66.
- Kodein, Beitrag zur Kenntnis dess. (M. Freund) 101, 1.
- Koksgehalt der Erdöle (W. Steinkopf u. H. Winternitz) 101, 82.
- Kupferchlorür, Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 69.
- Laboratoriumsaufzeichnungen, einige (L. Smith) 102, 295.
- Leukomalachitgrün (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 111.
- Metadioxybenzaldehyd, Synthese dess. (F. Mauthner) 101, 93.
- Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 101, 95.
- Metadioxybenzaldehydsemicarbazon (F. Mauthner) 101, 95.
- 1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) 102, 338.
- 1-Methoxy-2-methylantrachinon (A. Eckert u. G. Endler) 102, 332.
- 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 228.
- Methoxytetrahydro-des-oxycodeinjodmethylat (M. Freund) 101, 11, 32.

- 2-Methylanthrachinon (A. Eckert u. E. Endler) 102, 382.  
 Methylen-Wasserstoffatome, Beweglichkeit in arylsulfonierten Methylenderivaten (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 136.  
 Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System (D. Balarew) 102, 288.  
 2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.  
 2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.  
 2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.  
 2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) 101, 271.  
 2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) 101, 271.  
 2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) 101, 271.  
 N-Aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 153.  
 Naphtalin (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 101.  
 α-Naphtalinsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 160.  
 β-Naphtalinsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 163.  
 — Methylierungsversuche dess. (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 164.  
 β-Naphtalinsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.  
 β-Naphtalinsulfon-p-phenolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 165.  
 β-Naphtalinsulfonpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.  
 α-Naphtalinsulfon-o-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 162.  
 α-Naphtalinsulfon-p-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 162.  
 β-Naphtalinsulfon-m-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 165.  
 β-Naphtalinsulfon-p-toluolatoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 164.  
 β-Naphtalinsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.  
 β-Naphtonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 146.  
 2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 223.  
 2-(α-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) 101, 204.  
 2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) 101, 204.  
 Naphtylpyryliumsalze (W. Dilthey) 101, 204.  
 Natrium, dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsaures (W. König u. H. Haller) 101, 53.  
 Nitrierung von substituierten Acetaniliden (H. Franzen u. E. Engel) 102, 156.  
 Nitroacetanilid, Trennung von o- und p- (H. Franzen u. F. Helwert) 102, 187.  
 m-Nitrobenzolsulfonbenzolatoacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 157.  
 m-Nitrobenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 155.  
 m-Nitrobenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 155.  
 m-Nitrobenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 155.  
 m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 154.  
 Nitrodihydrokodein (M. Freund) 101, 13.  
 Nitroparaffine, Umlagerung ders. (E. Bamberger) 101, 328.  
 Normaldampfdrucke (C. v. Rechenberg) 101, 112.  
 N-Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wiegner) 102, 45.  
 Octochloranthrachinon (A. Eckert) 102, 361.



- Osmium, Tetroxyd (H. Remy) 101, 341.
- o*-Oxybenzyliden-*o*-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 181.
- o*-Oxybenzyliden-*p*-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 126.
- Oxycampher, Konstitution des Schrötterschen (J. Brecht u. A. Goeb) 101, 273.
- Oxyde, Molekularvolumen (D. Balarew) 102, 288.
- 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) 102, 39.
- 2-Oxy-4-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 42.
- 6-Oxy-3-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 44.
- 2- $\beta$ -Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) 101, 50.
- 1-(5'-Oxy-2'-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazol,7-Sulfonsäure dess. (W. König u. H. Haller) 101, 52.
- 2-*p*-Oxyphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 228.
- Parabrompyryliumsalze (W. Dilthey) 101, 203.
- Paradiketocamphan (J. Brecht u. A. Goeb) 101, 288.
- Pentabrombenzol (A. Eckert) 102, 362.
- Phtalsäuren, Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 338.
- Pikamar, Synthese dess. (F. Mauthner) 102, 36.
- Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 53.
- Propionitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 132.
- Propionitrile, arylsulfonierte, Einw. von Diazoniumsalzen auf dies. (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 157.
- $\beta$ -Pseudojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 322.
- Pseudojononacetat (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) 102, 311.
- Pyridine, arylierte (W. Dilthey) 102, 209.
- Pyridinreihe, Pyrokondensationen in ders. (H. Meyer u. A. Hofmann-Meyer) 102, 287.
- Pyrokondensationen in der Pyridinreihe (H. Meyer u. A. Hofmann-Meyer) 102, 287.
- Pyryliumsalze, arylierte (W. Dilthey) 101, 178.
- Eigenschaft und Formulierung ders. (W. Dilthey) 101, 185.
- in *m*-Stellung substituierte (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 207.
- Pyryliumverbindungen (W. Dilthey) 101, 177; 102, 207.
- Reduktion des Dihydrokodeins mit Wasserstoff (M. Freund) 101, 36.
- elektr., der amorphen Dihydrodesoxybase (M. Freund) 101, 36.
- Resorcin, Allylderivate dess. (F. Mauthner) 102, 41.
- Ruthenium, Tetroxyd (H. Remy) 101, 341.
- Salzsäure und Zinn, Einw. auf 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.
- Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 70.
- Einw. auf 1-Bromnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.
- Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 66, 67.
- Einw. auf 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 74.
- Einw. auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 72.
- zur Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 65.
- Silber, Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure (E. Salkowski) 102, 194.
- Substitutionspunkte, bevorzugte, am 2-Aminonaphtol (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 58.
- 7-Sulfonsäure des  $\beta$ -Isatin-5-oxo-2-naphtylhydrazons (W. König u. H. Haller) 101, 51.
- des 1-(5'-Oxy-2'-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (W. König u. H. Haller) 101, 52.

- System, periodisches (O. Hinsberg) 101, 97.  
 — — Molekularvolumen der Oxyde in dems. (D. Balarew) 102, 283.
- 5, 6, 7, 8-Tetrachlor-2-methylantrachinon (A. Eckert u. G. Endler) 102, 335.
- Tetrahydrodesoxykodein, Einw. von Bromcyan darauf (M. Freund) 101, 31.  
 — Einw. von naszierendem Wasserstoff darauf (M. Freund) 101, 34.
- $\alpha$ -Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 36.  
 $\beta$ -Tetrahydrodesoxykodein, Darst. (M. Freund) 101, 26.
- Thionylchlorid (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 291.  
 Thionylfluorid, Darst. dess. (W. Steinkopf u. J. Herold) 101, 79.
- Tolunitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 140.
- Toluol (Th. Curtius u. F.W. Haas) 102, 99.
- m-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamin (J. Tröger u. G. Lange) 101, 133.  
 m-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. G. Lange) 101, 135.
- o-, m- und p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. G. Lange) 101, 123.
- p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.  
 p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 16.  
 p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.
- p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27.  
 p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 18.  
 p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 21.
- p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 1.
- p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.  
 p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 28.  
 p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 15.  
 p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 16.  
 p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäuremethylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.  
 p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäuremethylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.
- p-Tolylsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 151.  
 p-Tolylsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 151.  
 p-Tolylsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 151.
- p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 28.  
 p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 28.  
 p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27.  
 p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 14.  
 p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 13.  
 p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 14.  
 p-Toluolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 21.  
 p-Toluolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.  
 p-Toluolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.
- p-Toluolsulfon-as, m-xylo-lazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.  
 p-Toluolsulfon-as, m-xylo-lazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 17.  
 p-Toluolsulfon-as, m-xylo-lazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 23.

- m-Toluylsäure (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 145.
- p-Tolyldidentoluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 128.
- p-Tolylden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 132.
- Tolylpyryliumsalze (W. Dilthey) 101, 188.
- Tolylpyryliumverbindungen, unsymmetrische (W. Dilthey) 101, 191.
- 1, 3, 6-Tribrom-2-aminonaphthalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 72.
- 2, 4, 6-Tri-(p-methoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 238.
- 2, 4, 6-Tri-(p-oxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 239.
- Triacetylderivat dess. (W. Dilthey) 102, 240.
- 2, 4, 6-Triphenylpyrylium, katalytische Reduktion dess. (W. Dilthey) 101, 205.
- Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen (E. Bamberger) 102, 267.
- Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten (H. Franzen u. E. Engel) 102, 156.
- (H. Franzen u. E. Rosenberg) 101, 333.
- (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 58.
- Vakuum, Destillation in dems. (L. Smith) 102, 295.
- Verbindungen, Umlagerung gewisser aromatischer (E. Bamberger) 102, 267.
- Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 59.
- Violonimin (W. Dilthey) 101, 205.
- Violoniminpikrat (W. Dilthey) 101, 206.
- Wasserstoff, naszierender, Einw. auf Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 34.
- Reduktion des Dihydrodesoxykodeins (M. Freund) 101, 86.
- Wasserstoffsuperoxyd, alkalisiertes, Einw. auf Silberlösung (E. Salkowski) 102, 194.
- Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid (H. Franzen u. F. Helwert) 102, 187.
- Xanthanfarbstoffe, tieffarbige, Alkalisalze ders. (W. Dilthey) 101, 181.
- p-Xylol (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 100.
- Zinn und Salzsäure, Einw. auf 1-Brom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.
- Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 70.
- Einw. auf 1-Bromnaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 64.
- Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 66.
- Einw. auf 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 74.
- Einw. auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 72.
- Zinnchlorür, Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 67.
- zur Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphthalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 101, 65.
- Zweikerntheorie der Atome und periodisches System (O. Hinsberg) 101, 97.



## Formelregister.

**C<sub>2</sub>-Gruppe.**

- C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N** Acetonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 130.  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** Dihydropyridazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 155.  
**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>** Dimethylhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 151.

**C<sub>3</sub>-Gruppe.**

- C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N** Propionitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 132.

**C<sub>4</sub>-Gruppe.**

- C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>** Dimethyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 131.  
**C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N** n-Butyronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 135.  
**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>** Dimethyldihydropyridazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 130.

**C<sub>5</sub>-Gruppe.**

- C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N** Isovaleronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.

**C<sub>6</sub>-Gruppe.**

- C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>** Diäthyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 133.  
**C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>** Diäthylaminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 133.

**C<sub>7</sub>-Gruppe.**

- C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N** Benzonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.  
**C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>** Metadioxybenzaldehyd (F. Mauthner) 101, 95.  
 — 7 IV —  
**C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NS** Benzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 142.  
 — 7 V —  
**C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NSBr** p-Brombenzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 149.

**C<sub>8</sub>-Gruppe.**

- C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N** Benzylecyanid (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 139.  
**C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N** Tolunitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 140.  
**C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>** m-Toluylsäure (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 145.  
 — 8 III —  
**C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** 4,6-Dibromisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 341.  
**C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Metadioxybenzaldehydsemicarbazon (F. Mauthner) 101, 96.

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

- C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>** Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 59.  
 — 9 III —  
**C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>J** Benzimidazolyl-N-äthyljodid (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 62.

$C_9H_{10}ON_2$  Benzimidazolyl-N-Äthanol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 54.

**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

$C_{10}H_{12}O_4$  Allyläthermonomethylhydrochinon (F. Mauthner) 102, 43.  
 Allyläthermonomethylresorcin (F. Mauthner) 102, 42.  
 $C_{10}H_{12}O_2$  6-Oxy-3-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 44.  
 $C_{10}H_{14}O_2$  Paradiketocamphan (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 288.  
 $C_{10}H_{18}O_2$  p-Dioxycamphan (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 290.

**C<sub>11</sub>-Gruppe.**

$C_{11}H_8N$   $\beta$ -Naphtronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 146.  
 $C_{11}H_{10}O_{10}$  Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd (F. Mauthner) 101, 94.  
 $C_{11}H_{14}O_2$  2,4-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 43.  
 3,6-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 44.

**C<sub>12</sub>-Gruppe.**

$C_{12}H_{18}O_2$  Bornylacetat (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 284.

— 12 III —

$C_{12}H_{20}O_2N_2$  Disemicarbazon des Paradiketocamphans (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 289.

**C<sub>13</sub>-Gruppe.**

$C_{13}H_{16}O_4$  4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 38.  
 $C_{13}H_{18}O_4$  4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) 102, 39.

— 13 III —

$C_{13}H_9O_7N_5$  Benzimidazolpikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 51.  
 $C_{13}H_{11}O_4N_3$  Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 101, 95.

$C_{13}H_{12}SO_6$  Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 141.

$C_{13}H_{21}O_2N_2$  Acetyloxycampher (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 285.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}O_6N_2S$  m-Nitrobenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 155.

$C_{13}H_{11}O_4NS$   $\beta$ -Naphthalinsulfonpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.

$C_{13}H_{11}O_3NS$  m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 154.

$C_{13}H_{11}O_4NS$  Benzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 138, 139.

$C_{13}H_{13}O_3NS$  Benzolsulfonaminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 139, 140.

— 13 V —

$C_{13}H_{10}O_4NSBr$  p-Bromphenylsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 146.

$C_{13}H_{10}O_4NSCl$  p-Chlorbenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 145, 146.

- $C_{13}H_{10}O_4NSJ$  p-Jodbenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 150.  
 $C_{13}H_{10}O_4NSBr$  p-Brombenzolsulfonaminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 147.

**C<sub>14</sub>-Gruppe.**

- $C_{14}H_{10}N_4$  Diphenyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 137.  
 $C_{14}H_{12}N_4$  Diphenyldihydotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 136.  
 $C_{14}H_{12}O_4$  Campherylglykol (J. Bredt u. A. Goeb) 101, 290.

## — 14 IV —

- $C_{14}H_{11}O_3N_2S$  Benzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 5.  
 $C_{14}H_{13}O_3N_2S$  Benzolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 24.  
 $C_{14}H_{13}O_4NS$  p-Tolylsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 151.  
 $C_{14}H_{14}O_4N_2S$  m-Nitrobenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) 101, 157.

## — 14 V —

- $C_{14}H_{10}O_3N_2SBr$  p-Brombenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 166.

**C<sub>15</sub>-Gruppe.**

- $C_{15}H_8O_4Cl_2$  Dichloranthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) 102, 335.  
 $C_{15}H_8O_4Cl_4$  5,6,7,8-Tetrachloranthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 336.  
 $C_{15}H_8O_4Cl_4$  5,6,7,8-Tetrachlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) 102, 335.  
 $C_{15}H_{10}O_4Cl_2$  5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) 102, 334.  
 $C_{15}H_{11}OBr$  Benzal-p-bromacetophenon (W. Dilthey) 101, 202.  
 $C_{15}H_{13}O_4N$  2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.  
 2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.  
 $C_{15}H_{13}O_5N_5$  Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 56.  
 $C_{15}H_{17}O_7N_5$  Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) 102, 60.  
 $C_{15}H_{18}O_4N$  2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 270.

## — 15 IV —

- $C_{15}H_{13}O_3N_2S$  Benzolsulfontoluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 7, 8, 9.  
 p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 13.  
 $C_{15}H_{13}O_3N_2S$  Benzolsulfonmethoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 10, 11.  
 $C_{15}H_{15}O_3N_2S$  Benzolsulfontoluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 24, 25.  
 p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27.  
 Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.

$C_{15}H_{15}O_4N_3S$  Benzolsulfonmethoxybenzoloacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 26.

— 15 V —

$C_{15}H_{11}O_3N_3SCl$  p-Chlorbenzolsulfonbenzoloazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.

$C_{10}$ -Gruppe.

$C_{10}H_{10}O_6$  1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) 102, 334.

$C_{10}H_{11}O_3$  2-Oxy-4-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) 102, 43.

$C_{10}H_{12}O_3$  1-Methoxy-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 332.

$C_{10}H_{14}O_2$  Diacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 195.

$C_{10}H_{14}N_4$  Di-m-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 144.

$C_{10}H_{16}N_4$  Di-p-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 141.

$C_{10}H_{16}N_4$  Dibenzyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 139.

Di-m-tolyldihydratotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 142.

Di-p-tolyldihydratotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 140.

Di-m-tolyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 144.

$C_{10}H_{16}N_6$  Dibenzaldimethinhydrazodihydraton (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 153.

— 16 III —

$C_{10}H_{16}O_4N$  2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoessäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) 101, 270.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoessäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) 101, 271.

2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoessäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) 101, 270.

— 16 IV —

$C_{10}H_{13}O_3N_3S$  Benzolsulfon-p-äthoxybenzoloacetoneitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 12.

$C_{10}H_{13}O_2N_3S$  Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetoneitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 11.

p-Toluolsulfontoluolazoacetoneitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 13, 14.

$C_{10}H_{16}O_3N_3S$  Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.

p-Toluolsulfonmethoxybenzoloacetoneitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 15, 16.

$C_{10}H_{16}O_4N_2S$  Benzolsulfonbenzoloessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 18.

$C_{10}H_{17}O_3N_2S$  Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27.

$C_{10}H_{17}O_3N_3S$  p-Toluolsulfontoluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 27, 28.

Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 31.

$C_{10}H_{17}O_4N_3S$  Benzolsulfon-p-äthoxybenzoloacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 26.

p-Toluolsulfonmethoxybenzoloacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 28, 29.

Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 31.

## — 16 V —

- $C_{11}H_{14}O_2N_2SBr$  p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2SBr$  p-Brombenzolsulfon-p-anisolpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 171.  
 p-Brombenzolsulfon-p-phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 166.

**C<sub>17</sub>-Gruppe.**

- $C_{17}H_{16}N_2$  m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamin (J. Tröger u. G. Lange) 101, 133.  
 — 17 III —  
 $C_{17}H_{16}O_2N_2$  Dicarboxymethoxymetadioxybenzaldehydhydrazon (F. Mauthner) 101, 94.  
 — 17 IV —  
 $C_{17}H_{17}O_2N_2S$  p-Toluolsulfon-as,m-xyloolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 17.  
 $C_{17}H_{17}O_2N_2S$  Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 168.  
 p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 16.  
 $C_{17}H_{19}O_4N_2S$  Benzolsulfontoluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19.  
 p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 21.  
 $C_{17}H_{19}O_3N_2S$  Benzolsulfonmethoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 19, 20.  
 $C_{17}H_{19}O_2N_2S$  p-Toluolsulfon-as,m-xyloolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.  
 $C_{17}H_{19}O_4N_2S$  p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.

**C<sub>18</sub>-Gruppe.**

- $C_{18}H_{21}O_2N$  Desoxykodein (M. Freund) 101, 10.  
 $C_{18}H_{21}O_2N$  Kodein (M. Freund) 101, 9.  
 $C_{18}H_{23}O_5N_2$  Nitrodihydrokodein (M. Freund) 101, 13.  
 $C_{18}H_{23}O_5N$  Dihydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 21.  
 $C_{18}H_{23}O_3N$  Dihydrokodein (M. Freund) 101, 9, 12.  
 $C_{18}H_{25}O_4N$  Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) 101, 10, 26, 36.

## — 18 IV —

- $C_{18}H_{19}O_2N_2S$   $\beta$ -Naphthalinsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 163.  
 $C_{18}H_{20}O_4N_2S$  Benzolsulfon-as,m-xyloolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.  
 p-Toluolsulfontoluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 21, 22.  
 $C_{18}H_{20}O_5N_2S$  Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 20.  
 p-Toluolsulfonmethoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.

**C<sub>19</sub>-Gruppe.**

- $C_{19}H_{18}N_2$  p,p-Diaminotriphenylmethan (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 108.



## — 19 III —

- $C_{19}H_{15}O_2N$  Anilidosäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 358.  
 $C_{19}H_{15}O_2N$  Des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) 101, 4.  
 $C_{19}H_{17}O_2N$  Dihydro-des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) 101, 4.

## — 19 IV —

- $C_{19}H_{15}O_2N_2S$   $\beta$ -Naphthalinsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.  
 $\beta$ -Naphthalinsulfontoluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 164, 165.  
 $C_{19}H_{15}O_2N_2S$   $\alpha$ -Naphthalinsulfon-p-anisolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 162.  
 $C_{19}H_{17}O_2N_2S$  p-Toluolsulfon-as,m-xyloazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 29.  
 $C_{19}H_{19}O_2N_2S$  p-Toluolsulfonäthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 22.

## — 19 V —

- $C_{19}H_{14}O_2N_2S$ Cl p-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ -naphthalinazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.

 $C_{20}$ -Gruppe.

- $C_{20}H_{14}O_6$  4,6-Diphenoxyisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 350.

## — 20 III —

- $C_{20}H_{13}O_2N_2$  Chinacridon (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 356.  
 $C_{20}H_{13}O_2N$  Bromxanthoncarbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 357.  
 $C_{20}H_{16}O_2N_2$  4,6-Dianilidophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) 102, 351.

## — 20 IV —

- $C_{20}H_{17}O_2N_2S$   $\beta$ -Naphthalin-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 169.  
 $C_{20}H_{17}O_2N_2S$   $\beta$ -Naphthalinsulfon-p-phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) 101, 165.

 $C_{21}$ -Gruppe.

- $C_{21}H_{16}O$  Benzalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 196.

## — 21 IV —

- $C_{21}H_{20}O_2N_4S$  Formazylverbindung (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 32.  
 $C_{21}H_{20}O_2N_4S$  Formazylverbindung (J. Tröger u. A. Berndt) 102, 38.

 $C_{22}$ -Gruppe.

- $C_{22}H_{14}N_4$  Di- $\beta$ -naphtyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 147.  
 $C_{22}H_{16}N_4$  Di- $\beta$ -naphtyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 146.  
 $C_{22}H_{18}O_2$  Anisalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 196.

## — 22 III —

- $C_{22}H_{14}ON_2$  Di- $\beta$ -naphtylfurodiazol (E. Müller u. L. Herrdegen) 102, 147.  
 $C_{22}H_{16}NCl_2$  Hydrochlorid (W. Dilthey) 102, 222.  
 $C_{22}H_{18}O_2N_2$  Dibenzoyltetrahydrochinoxalin (J. Meisenheimer u. B. Wiegner) 102, 50.

**C<sub>23</sub>-Gruppe.**

- C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O** Cinnamalacetyldiphenyl (W. Dilthey) 101, 197.  
**C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** 2,4,6-Triphenylpyryllum (W. Dilthey) 101, 205.  
**C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>**  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\epsilon$ -(*m*-oxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 211.  
**C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>** Leukomalachitgrün (Th. Curtius u. F. W. Haas) 102, 111.

— 23 III —

- C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NCl<sub>2</sub>** 2,6-Di-(*p*-chlorphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 222.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON** 2-(*p*-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 229.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br** Bromid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 211.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** Perbromid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 212.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl** 2,4-Diphenyl-6-(*m*-oxyphenyl)pyryliumchlorid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 211.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>J** Jodid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 212.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub>** Perjodid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 212.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N** Di-(*p*-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 235.  
 2,4-Di-(*p*-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 232.  
 2,6-Di-(*p*-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 235.  
**C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N** 2,4,6-Tri-(*p*-oxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 239.

**C<sub>24</sub>-Gruppe.**

- C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N** 2,4-Diphenyl-6-*p*-tolylpyridin (W. Dilthey) 102, 224.  
**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\epsilon$ -(*p*-tolyl)- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey) 101, 192.  
**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>**  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\epsilon$ -(*m*-methoxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 210.

— 24 III —

- C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON** 2-(*p*-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 228.  
**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>** 2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (W. Dilthey) 102, 228.  
*o*-Oxybenzyliden-*o*-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 136.  
*o*-Oxybenzyliden-*p*-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 127.  
**C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Chlorid, saures (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 210.  
**C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** 2,5-Di-(*N*-äthyl-*m*-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 268.  
 2,5-Di-(*N*-äthyl-*o*-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 267.  
 2,5-Di-(*N*-äthyl-*p*-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) 101, 268.

**C<sub>25</sub>-Gruppe.**

- C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N** 2,6-Di-*p*-tolyl-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 223.  
**C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>** *p*-Tolyliden-*o*-toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 132.  
*p*-Tolylidentoluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 128.  
**C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha,\epsilon$ -Di-*p*-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (W. Dilthey) 101, 191.

## — 25 III —

- $C_{25}H_{19}O_2N$  2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 226.  
 $C_{25}H_{21}O_2N$  2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 231.  
 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 234.  
 $C_{25}H_{21}O_2N$  Violonimin (W. Dilthey) 101, 206.  
 $C_{25}H_{21}ON_4$  Anisyliden-m-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 135.  
 Anisyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 132.  
 Anisyliden-p-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 128.  
 $C_{25}H_{24}O_2N_6$  Disemicarbazon der entmethylierten Pseudobase (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 212.  
 $C_{25}H_{20}O_2N$  Neue Base (M. Freund) 101, 2.

 $C_{26}$ -Gruppe.

- $C_{26}H_{22}N_4$  Cinnamyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 132.  
 Cinnamyliden-p-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) 101, 127.

## — 26 III —

- $C_{26}H_{20}O_2N$  2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) 102, 238.  
 $C_{26}H_{20}O_2N_6$  Disemicarbazon (W. Dilthey u. Chr. Bloss) 101, 210.

 $C_{27}$ -Gruppe.

- $C_{27}H_{19}N$  2-( $\beta$ -Naphthyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 223.

## — 27 III —

- $C_{27}H_{21}O_4N$  2,6-Di-(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 237.  
 $C_{27}H_{20}O_2N_6$  Disemicarbazon des  $\alpha, \epsilon$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha, \gamma$ -pentadiens (W. Dilthey) 101, 191.  
 $C_{27}H_{20}O_2N_6$   $\alpha, \epsilon$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha, \epsilon$ -diketopropan (W. Dilthey) 101, 189.

 $C_{29}$ -Gruppe.

- $C_{29}H_{21}N$  2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) 102, 225.  
 $C_{29}H_{23}O_2$  2-Biphenyl-4,6-diphenylpyrylium (W. Dilthey) 101, 199.

## — 29 III —

- $C_{29}H_{22}NCl$  Chlorid (W. Dilthey) 102, 225.  
 $C_{29}H_{22}O_2N$  Triacetylverbindung des 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)pyridins (W. Dilthey) 102, 240.

 $C_{37}$ -Gruppe.

- $C_{37}H_{25}O_4N$  Dibenzoylverbindung des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridins (W. Dilthey) 102, 237.  
 2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) 102, 238.

