

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1922 . Nov. 1922-Jun. 1923.

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***

**Tome 105**

**Volume 69**

***Berlin* 1922-23**

2745

JOURNAL  
FÜR  
PRAKTISCHE  
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 213.

---

LEIPZIG, 1922—1923.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

JOURNAL

*CPm 127*

FÜR

PRAKTISCHE

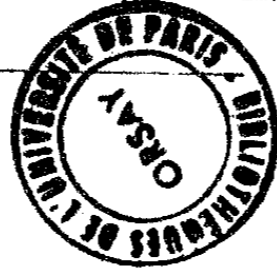
C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

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



BAND 105.

MIT EINEM BILDNIS VON J. BREDT.

---

LEIPZIG, 1922—1923.

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.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



# Inhalt

zu Band 105.

(Neue Folge.)

Erstes bis sechstes Heft.

Bredt-Jubiläumsheft.

(November 1922.)

	Seite
P. Lipp: Einleitung . . . . .	1
J. Houben: Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryl- iminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine . . . . .	7
J. Houben: Die Anwendung der Rastschen Campher- methode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten	27
A. Schleicher, H. Henkel und L. Spies, Über Komplexe mit der Koordinationszahl 5 . . . . .	31
Kuno Wolf: Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung .	39
<b>Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium der Tech- nischen Hochschule Aachen.</b>	
P. Lipp: Die Bromierung des Camphens, der Dicumphenyl- äther und ein Ring-homologes Camphenilon . . . .	50
<b>Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.</b>	
L. Claisen: Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadiens . . . .	65
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
162. Ernst Mohr: Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetriellehre im stereochemischen Unterricht	93

	Seite
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.</b>	
K. v. Auwers: Zur Spektrochemie der Tropanderivate	102
<b>Mitteilung aus der chemischen Abteilung von Schimmel &amp; Co. in Miltitz bei Leipzig.</b>	
F. Rochussen: Über einige neue Bestandteile des Campheröls	120
R. Stollé: Über N-substituierte Oxindole und Isatine. (Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn und W. Wacker).	137
<b>Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.</b>	
Maria Bredt-Savelsberg: Versuch zur Darstellung des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windauschen „Glutarsäureabbaus“.	149
Richard Anschütz: Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide	158
G. Schroeter und Chr. Seidler: Über die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids	163

### Siebentes bis neuntes Heft.

(April 1923.)

<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
163. Theodor Curtius und Friedrich Schmidt: Die Zersetzung des Carbaminsäureazids $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen	177
R. Ehrenstein und H. Stuewer: Über die Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure	199
<b>Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.</b>	
J. Tröger und K. von Seelen: Synthese von $\beta$ -Arylsulfonchinolyl- $\alpha$ -arylsulfonmethanen und von $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen	208
Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.	
V. Die Hydrolyse des Xylans mit verdünnter Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme	232
W. Kesting: Über Cyanurphosphinimine und über pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure	242



	Seite
E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus, Über $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid, nebst einem Anhang über Böhmers $\beta$ -Dibromchinondiazide . . . . .	251
E. Bamberger, Marie Baum und Leo Schlein: Über $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid . . . . .	266
E. Bamberger und S. Wildi: $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid und methylalkoholisches Kali . . . . .	278
Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane. VI. Die Oxydation des Xylans mit Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme . . . . .	283
L. Claisen: Berichtigung . . . . .	288

### Zehntes bis zwölftes Heft.

(Juni 1923.)

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

164. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg:  
Synthese des  $\beta$ -Alanin aus Succinylglycinester . . . . . 289
165. Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg:  
Synthese der  $\gamma$ -Aminobuttersäure aus Glutarsäure-  
glycinester . . . . . 319

#### Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

- Ernst Beckmann und Erich Bark: Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide . . . . . 327
- A. Schleicher: Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen . . . . . 350
- A. Schleicher: Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese. (Nach Versuchen von Dipl.-Ing. E. Büttgenbach; ausgeführt aus den Mitteln des A. Classen-Jubiläumsfonds) . . . . . 355

#### Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

- K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuften Konjugationen . . . . . 361

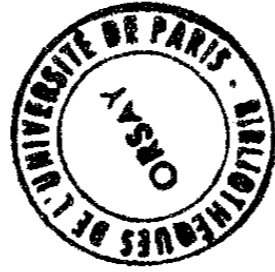


B. U.  
ORSAY



*J. Breed*

5-7C



**J. BREDT**

ZUM FÜNFUNDZWANZIGJÄHRIGEN LEHRJUBILÄUM  
AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZU AACHEN





Im Herbst 1897 trat der als Nachfolger L. Claisens nach Aachen berufene Bonner Extraordinarius Julius Brecht seine Lehrtätigkeit als Vorstand des organisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule in Aachen an. Als langjähriger Mitarbeiter und Assistent von R. Fittig und späterhin von A. Kekulé war er, wie wenige, geeignet, die klassischen Methoden der organisch-chemischen Forschung zu lehren und zu pflegen und das zwar noch junge, aber bedeutende Erbe eines Michaelis und Claisen an der Aachener Hochschule anzutreten. Seine Tätigkeit und Erfahrungen in der Farbstoffindustrie sowohl, wie in der Färbereipraxis gaben ihm obendrein noch eine besondere Eignung für den hiesigen Lehrstuhl.

Es ist zwar hier nicht der gegebene Ort, um über die wissenschaftliche und Lehrtätigkeit Brechts in diesen 25 Jahren lückenlos zu berichten. Aber die Dankbarkeit erfordert es, daß wir wenigstens einen flüchtigen Blick zurückwerfen auf das, was Brecht in seiner Aachener Periode Schülern und Freunden in Lehre und Wissenschaft gegeben hat.

Seine Neigung gehörte von Anfang an der aliphatischen Chemie; diese Vorliebe, die sich später auf das alizyklische Gebiet übertragen hat, stammt offenbar aus der ausgezeichneten Schule Fittigs und wird verständlich, wenn wir bedenken, daß die ersten wissenschaftlichen Erfolge, die Entdeckung und Erforschung des Isocaprolaktone und damit der typischen Eigenschaften der Laktonklasse überhaupt, eben auf diesem Gebiete errungen wurden. Die Beschäftigung mit den Laktonen führte ihn dann zum genauen Studium der Camphoronsäure, in der man damals eine Laktonsäure vermutete. Dank seiner vorzüglichen Beobachtungsgabe und experimentellen Exaktheit gelang es ihm, manche Irrtümer seiner Vorgänger richtig zu

stellen und der wahren Natur dieser Säure auf die Spur zu kommen. Bei dem engen Zusammenhang der Camphoronsäure mit Campher als dessen Abbauprodukt lag es natürlich nahe, die gewonnene Erkenntnis auf das bedeutungsvolle Konstitutionsproblem des Camphers selbst anzuwenden, um dessen endgültige Lösung sich seit langem hervorragende Köpfe vergebens bemüht hatten. Nach Überwindung mancher Schwierigkeiten konnte 1893 auf der Naturforscherversammlung in Nürnberg das Resultat in jenem bekannten Vortrage mitgeteilt werden, in dem Bredt seine neue Campherformel mit der „Mesomethylenbrücke“ entwickelte, begründete und mit ihr die wesentlichsten damals bekannten Umsetzungen des Camphers erklärte. In der außerordentlichen Mannigfaltigkeit dieser Umsetzungs- und Abbaureaktionen, sowie der ungewöhnlichen Umlagerungsfähigkeit der Campherderivate lag es begründet, daß noch verschiedene Widersprüche zu lösen und Einwände, die man gegen die neue Formulierung erhob, zu entkräften blieben.

Diesen Aufgaben vor allem widmete Bredt seine wissenschaftliche Arbeit in den letzten Bonner und ersten Aachener Jahren. Wenn auch gelegentlich ein der aromatischen Reihe entnommenes Problem bearbeitet wurde, wie das Chloryl- und Bromylphtalimid und ihre interessanten Umsetzungen, so blieb das Hauptthema von nun an doch die Campherchemie. Außer dem Studium der Étardschen Reaktion beim Camphen und der Bearbeitung der Tricyclensäure waren es im Zeitraum von 1900—1913 vornehmlich zwei wichtige Campherderivate, von denen mehrere Untersuchungen ausgingen: die Dehydrocamphersäure und die Bornylencarbonsäure.

Die erstere gab zu sehr fruchtbaren stereochemischen Betrachtungen Anlaß. Nachdem Bredt schon 1900 gelegentlich der in Aachen tagenden Naturforscherversammlung auf die Ausnahmestellung des Camphers gegenüber den vant'Hoffschen Regeln über das asymmetrische Kohlenstoffatom hingewiesen hatte, erweiterte er seine Anschauungen in einer viel zu wenig bekannten stereochemischen Studie aus dem Jahre 1905; sie erschien in einer, A. Wüllner gewidmeten Festschrift. Aus den Erfahrungen der Dehydrocamphersäure-Arbeiten konnte schließlich die „Bredtsche Regel“ abgeleitet werden, nach der eine Äthylenbindung an einem zwei Pentamethylenringen des

Camphoceansystems gemeinsamen Kohlenstoffatom nicht auftreten kann; sie hat bereits ihren heuristischen Wert bewiesen bei der Konstitutionserforschung des „Camphenons“ von Angeli.

Die zweite Untersuchungsreihe schloß sich an die Entdeckung der Bornylencarbonsäure an, deren Darstellung erst ermöglicht wurde durch die lange vergeblich versuchte Reduktion der Camphocarbonsäure, einer  $\beta$ -Ketonsäure. Hier führte die elektrolytische Reduktion an einer Hg-Kathode zum Ziel; sie ist heute im hiesigen Laboratorium bis zur Virtuosität ausgebildet. Die Bornylencarbonsäure nun hat einerseits in einer sehr eleganten Reaktionsfolge zu einem Strukturisomeren des gewöhnlichen Camphers, dem Epicampher, geführt, andererseits aber auch zu recht verwickelten Umlagerungsreaktionen, deren Entwirrung viele Mühe kostete, aber unlängst auch erfolgreich beendet werden konnte.

Diesen beiden Gruppen schlossen sich in den letzten Jahren, etwa seit 1914, zwei weitere an. Eine vorläufige Mitteilung in diesem Journal aus dem Jahre 1918 läßt erkennen, welche Fülle von Material die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Campher gebracht hat. Sie ist unterdessen mit dem gleichen Erfolg auf Fenchon und Camphenilon ausgedehnt worden; die reichen Resultate sind aber noch unveröffentlicht. Die vierte Gruppe von Arbeiten endlich befaßt sich mit Polyketonen des Camphans. Hierher zu rechnen ist, allerdings mehr formell, die Aufspaltung des Campherchinons zur Camphoceanaldehydsäure, vor allem aber die Studie über die Konstitution von Schrötters „Oxycampher“ und das daraus gewonnene Diketocamphan. Die genaue Kenntnis dieses Körpers hat endlich in jüngster Zeit dazu geführt, daß man ihn auch durch direkte Oxydation von Campher mit Chromtrioxyd darstellen lernte, ebenso wie ein entsprechendes Diketofenchon aus Fenchon, Ergebnisse, die bis jetzt ebenfalls noch unveröffentlicht sind. Diese Verbindungen verdienen nicht nur in konstitutiver Hinsicht Interesse, sondern — dies trifft vor allem für Schrötters Oxycampher zu — sie versprechen auch physiologische Bedeutung zu gewinnen.

So sehen wir heute das Gebäude der Campherchemie vor uns stehen, errichtet auf sicheren Fundamenten, fein durch-



dacht in seinen Einzelheiten, wohl geformt und fast vollendet bis zum First, seinem Meister Bredt zum Ruhme. Eine Schar tüchtiger Mitarbeiter hat ihm dabei geholfen und mancher organische Anfänger hat daran wissenschaftlich denken und arbeiten gelernt; denn das Unterrichten in Hörsaal und Laboratorium versteht Bredt ebensogut wie das Forschen. Unermüdlich steht er seinen Mitarbeitern zur Seite — nicht nur in den offiziellen Arbeitsstunden — und hilft ihnen über experimentelle Schwierigkeiten hinweg. Manch praktischer Apparat, der heute allgemein benützt wird, ohne daß man sich seines Urhebers mehr bewußt ist, geht auf ihn zurück. Manche Methode ist von ihm bis zur Vollkommenheit ausgebildet worden; erwähnt sei nur diejenige der Vakuumdestillation, die Bredt vollendet beherrscht.

Es ist also ganz natürlich, wenn die große Zahl seiner Schüler und befreundeten Kollegen das Bedürfnis empfindet, ihm anlässlich des 25jährigen Lehrjubiläums an der Aachener Hochschule ihre Dankbarkeit und Wertschätzung zum Ausdruck zu bringen. Wir glaubten nun der bescheidenen, zurückhaltenden Natur Bredts, der jeder äußeren Ehrung abhold ist, am ehesten dadurch gerecht zu werden, daß wir ihm eine kleine Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten widmen. Der gegebene Ort war dafür dieses Journal, dessen Mitherausgeber Bredt seit Jahren ist. Die Themen, welche in den nachfolgenden Zeilen behandelt sind, stehen natürlich nur zum kleinen Teil im Zusammenhang mit der Chemie des Camphers; es findet sich auch die anorganische und technische Chemie vertreten. Viele der ehemaligen Mitarbeiter sind heute in der Industrie tätig und sahen sich zu ihrem lebhaften Bedauern durch ihr Berufsgeheimnis verhindert, sich mit Beiträgen an diesem Jubiläumshft zu beteiligen. Sie alle sind heute so, wie wir, von dem innigen Wunsche beseelt, daß uns Bredt noch recht lange als Freund, Forscher und Lehrmeister erhalten bleiben möge.

Aachen, im Herbst 1922.

P. Lipp.

Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester und die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine.

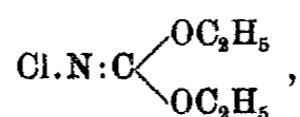
Von

**J. Houben**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt, Berlin-Dahlem.]

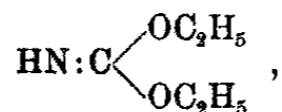
(Eingegangen am 17. Juli 1922.)

Durch Einwirkung von Chlor auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Kali und Cyankalium gewann T. Sandmeyer<sup>1)</sup> den Chloryliminokohlensäureester der Formel



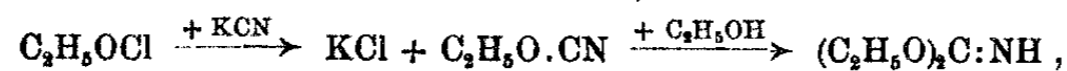
eine krystallisierte und von ihm wohl gekennzeichnete Verbindung.

Der Versuch, von dieser zum reinen Iminokohlensäureester,



zu gelangen, ist ihm, wie Houben und Schmidt<sup>2)</sup> gezeigt haben, mißglückt. Die für die Iminoverbindung angesehene Flüssigkeit war bestenfalls ein Gemisch von Iminoäther und Urethan.

Auch die Sandmeyersche Auffassung der Reaktionsvorgänge — Bildung von Äthylhypochlorit, dann des bis heute noch unbekanntem Cyanätholins und schließlich des Anlagerungsprodukts aus letzterem und Alkohol,



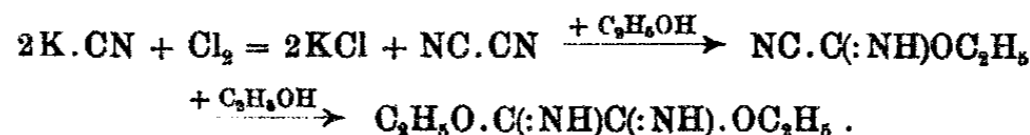
ist angefochten worden. Nef<sup>3)</sup> hat sie zugunsten der primären Bildung von Chlorcyan verworfen, ohne jedoch die folgenden Phasen einleuchtend wiederzugeben.

<sup>1)</sup> Tr. Sandmeyer, Ber. 19, 862 (1886).

<sup>2)</sup> J. Houben u. E. Schmidt, Ber. 46, 2447 (1913).

<sup>3)</sup> U. Nef, Ann. Chem. 287, 295 (1895).

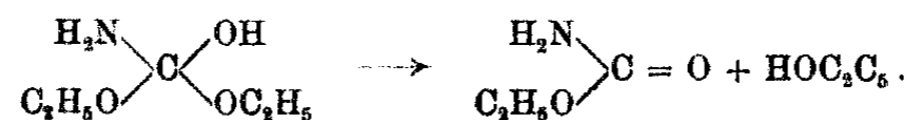
Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß beim Fortlassen des Alkalis zwei ganz andere Verbindungen, der Cyanimino-kohlensäureester  $\text{NC}(\text{HN}:)\text{C}.\text{OC}_2\text{H}_5$  und in geringerer Menge der Diiminoxalsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{C}(\text{:NH}).\text{C}(\text{:NH}).\text{OC}_2\text{H}_5$  entstehen und dies folgendermaßen erklärt:



In der Tat gelingt es auch, den Cyaniminoester mittels Cyankali mit Alkohol zum Diiminoester zu vereinigen, wie Nef gleichfalls zeigen konnte.

Man könnte sich mit der von Sandmeyer oder Nef gegebenen Deutung der zum Iminokohlensäureester führenden Reaktion vielleicht begnügen, wenn nicht erstens der größte Teil des zur Verwendung kommenden Cyankalis, etwa 80%, sich der Beobachtung völlig entzöge und wenn nicht zweitens in beträchtlicher Menge Nebenprodukte entstünden, die zwar Sandmeyer entgangen, aber doch regelmäßig bei jedem neu angesetzten Versuch nachzuweisen sind.

Das eine von diesen, das Urethan, wurde zwar bisher nur bei der Reduktion des Chloryliminokohlensäureesters zum Iminoester mit alkalischem Arsenit beobachtet. Es mußte aber, nachdem die Behauptung Nefs<sup>1)</sup>, der Iminoester sei gegen Alkali beständig, von Houben und Schmidt<sup>2)</sup> als unzutreffend nachgewiesen worden war, schon bei der Herstellung des Chloryl-esters damit gerechnet werden, da hierbei immer zuerst der Iminoester auftritt, der mit wäßrigem Alkali — die Chlorierungslauge ist stark ätzkalihaltig — ziemlich rasch in Urethan übergeht, wie es der halbacetalartigen Gruppierung seines Hydrats<sup>3)</sup> entspricht:



<sup>1)</sup> U. Nef, Ann. Chem. 287, 287, 288 (1895): „Es gelingt auf keine Weise, mittels wäßriger Ätzalkalien den Imidokohlensäureester in Ammoniak und Kohlensäure zu spalten.“

<sup>2)</sup> J. Houben u. E. Schmidt, a. a. O.

<sup>3)</sup> Der Iminoester bildet mit Wasser ein Hydrat. Siehe Nef sowie Houben u. Schmidt, a. a. O.

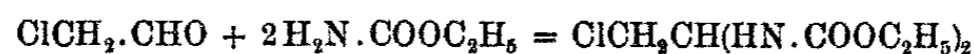
Die experimentelle Nachprüfung dieser Überlegung führte zu ihrer Bestätigung. Führt man die Reaktion nur bis zur Bildung des Iminoesters durch, so findet sich nebenher in erheblichen Mengen nach kurzer Zeit Urethan, und leitet man den Prozeß weiter bis zum Chloryliminoester, so kann der Carbaminsäureester sogleich nachgewiesen werden, falls man ihn nicht durch ein Übermaß von Chlor zerstört. Arbeitet man z. B. mit dem Doppelten der von Sandmeyer angewandten Verdünnung, so steigt nicht nur die Ausbeute an Chlorylester von 21% — soviel erhält man bei Einhaltung der Sandmeyerschen Bedingungen — auf 34%, sondern man gewinnt zugleich etwa 21% des Cyankalis als Urethan, womit nun also schon der Verbleib von 55% des Ausgangsstoffes klarliegt.

Neben dem Urethan tritt aber in wechselnder, mit der Abnahme der Urethanausbeute steigender, mit der Zunahme fallender Menge eine andere, aus Wasser schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149° auf, die, mit verdünnter Mineralsäure erwärmt, in Ammonsalz und einen sehr flüchtigen, chlorhaltigen Stoff von ausgesprochenem Acetaldehydgeruch zerfällt. Das oben erwähnte Verhältnis der Ausbeuten ließ einen Abkömmling des Urethans, entstanden durch Einwirkung von Chlor auf dieses, in ihm vermuten, und daß er vielleicht im gleichen Verhältnis zum Urethan stehe wie der Chloryliminoester zum Iminoester. In der Tat konnte er durch Einleiten von Chlor in eisgekühlte wäßrige Urethanlösung erhalten werden. Aber sein Verhalten gegen Mineralsäure wies ihm eine ganz andere Zusammensetzung zu. Das Chlor besaß keinen Chlorylcharakter mehr. Es haftete nicht an Stickstoff, sondern an Kohlenstoff und zwar an einem sauerstofffreien C-Atom, weil es beim Kochen mit Wasser nicht zu entfernen war. (Gruppen wie Cl.CH<sub>2</sub>-OR, Cl.CH<sub>2</sub>OH, Cl.CHO, COCl sind bekanntlich gegen Wasser nicht beständig, sondern sie verlieren das Chlor als Chlorwasserstoff.)

Molekulargewichtsbestimmungen — außer der gewöhnlichen kryoskopischen Methode benutzten wir die von K. Rast<sup>1)</sup> angegebene mit gutem Erfolge — ergaben im Verein mit den Analysen die Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Es war also ein ziemlich weitgreifender synthetischer Prozeß vor sich ge-

<sup>1)</sup> K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

gangen. Denn das Urethan hat die Zusammensetzung  $C_3H_7O_2N$ , eine Formel, die selbst nach Verdoppelung noch immer um  $C_2HCl$  hinter der fraglichen zurückbleibt. Der Verlauf des Vorgangs machte eine kernsynthetische Verknüpfung von C-Atomen unwahrscheinlich. Dann konnte der Rest  $C_2HCl$  wohl nur aus dem alkoholischen Spaltprodukt des Carbaminsäureesters, aus Alkohol also, sich gebildet haben, da sonst eine zweigliederige Kette nicht vorhanden ist; und da an dem chlortragenden C-Atom Sauerstoff nicht haftet, war wohl nur mit der Gruppierung  $:C.CH_2Cl$  zu rechnen. Bei dem oben erwähnten chlorhaltigen Stoff von Acetaldehydgeruch mußte dann zunächst an Chloracetaldehyd gedacht werden und die Kette  $:C.CH_2Cl$  um ein H-Atom zu  $:CH.CH_2Cl$  sich erweitern. Zieht man diesen Rest von der Gesamtformel ab, so verbleiben die 2 Urethanmolekeln minus 2 H-Atomen zukommenden Bestandteile, nämlich  $C_6H_{12}O_4N_2$  oder 2 mal  $-HN.COOC_2H_5$ . Es fehlte nun nur noch, diese beiden einwertigen Reste zur Absättigung der beiden Valenzen der  $:CH.CH_2Cl$ -Kette zu verwenden, um ein Produkt der gefundenen Gesamtformel zu erhalten. Die Verbindung mußte dann  $\beta$ -Chlorätylidendiurethan,  $ClCH_2CH(NHCOOC_2H_5)_2$ , vorstellen und sich durch Kondensation von Chloracetaldehyd mit Urethan nach der Gleichung



gebildet haben und herstellen lassen.

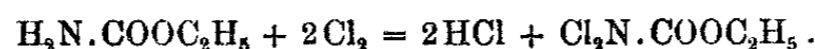
Die Richtigkeit dieser Erwägungen wurde durch den Versuch bestätigt. Die fragliche Verbindung konnte sowohl aus Chloracetaldehyd wie aus Chloracetal und Urethan durch Kondensation mittels Salzsäure hergestellt werden, und es ergab sich völlige Übereinstimmung beider Produkte. Der Körper erwies sich damit als bereits bekannt. Bischoff<sup>1)</sup> hat ihn beim Einleiten von Chlor in stark blausäurehaltigen eiskalten Alkohol, W. Schmidt<sup>2)</sup> durch Chlorieren von Ätylidendiurethan erhalten. Sehr einfach und wirtschaftlich am vorteilhaftesten gewinnt man ihn mit über 93% der theoretischen Ausbeute ohne jedes Kondensationsmittel durch schwaches Erwärmen eines Gemisches berechneter Mengen  $\alpha, \beta$ -Dichloräther mit Urethan.

<sup>1)</sup> Bischoff, Ber. 7, 628, 630 (1874).

<sup>2)</sup> W. Schmidt, dies. Journ. [2] 24, 120 (1881).

## Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 11

Bei dem Versuch, ihn aus Chlor und wäßrigem Urethan zu bereiten, fanden wir ein recht interessantes und reaktives Vorprodukt, das noch unbekanntes Dichloryl-urethan, ein schweres, goldgelbes, äußerst intensiv und angreifend riechendes Öl, das sich durch Substitution des gesamten Amidwasserstoffs bildet:



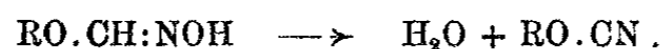
Es ist vielleicht berufen, in der Schädlingsbekämpfung eine Rolle zu spielen. Denn es zeigte sich, daß selbst der blausäurefeste Kornkäfer in einer Atmosphäre, die nur Spuren von Dichlorylurethan enthält, zugrunde geht.

Auch das Dichlorylurethylan,  $\text{Cl}_2\text{N}.\text{COOCH}_3$ , das Chloryl- $\beta$ -Chloracetylendiurethan, den Chlorylallophansäureester und das Methylendichloryldiurethan haben wir daraufhin hergestellt und untersucht.

Nachdem durch die mitgeteilten Befunde eine weitere Aufklärung der bei dem Sandmeyerschen Versuch vor sich gehenden Umsetzungen gewonnen worden war, wurde daran gegangen, die Cyanätholinhypothese des genannten Forschers zu prüfen.

Das Cyanätholin, der Äthylester der wahren Cyansäure,  $\text{NC}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , ist wie diese ganze Klasse bis heute noch nicht bekannt und hat den Bemühungen der Chemiker um seine Gewinnung seit Jahrzehnten Widerstand geleistet.<sup>1)</sup>

Als der aussichtsvollste Weg erschien derjenige der Wasserabspaltung aus den Formhydroximsäureestern der Formel  $\text{HON}:\text{CH}.\text{OR}$  nach der Gleichung

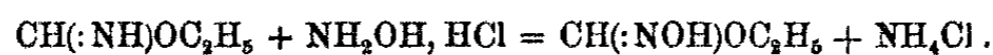


Zu diesem Zweck mußten erst die wahren Formhydroximsäureester, die bis heute gleichfalls noch unbekannt sind, bereitet werden. Leider hatten aber die von Houben und Schmidt unternommenen Versuche, die Hydroximsäureester

<sup>1)</sup> Wird man sich darüber klar, daß die einer Veresterung stets vorangehende Anlagerung sich im Falle der Cyansäure auf die dreifache Bindung zwischen C und N erstrecken muß, so muß man im Hydrat des Iminokohlensäureesters das notwendige Vorprodukt der Cyansäureveresterung sehen und damit zur Erkenntnis kommen, daß eine Bildung von Cyanätholin auf dem gewöhnlichen Wege der Veresterung von Cyansäure mit Alkohol nicht möglich ist.

der Fettreihe herzustellen, gerade vor dem Anfangsglied der Reihe, dem Formhydroximsäureester, haltmachen müssen, während die homologen in ziemlicher Zahl analysenrein gewonnen werden konnten.<sup>1)</sup> Eine Explosion veranlaßte meinen Mitarbeiter damals, sich anderen Zielen unserer Arbeit zuzuwenden. Doch war diese nicht geeignet, mich vom Glauben an die Existenz und Beständigkeit der Formhydroximsäureester abzubringen.

Viel mehr Bedenken weckte der Umstand, daß der zur Bereitung des Formhydroximsäureesters vorgesehene Ausgangsstoff, der Formiminoester bzw. sein Chlorhydrat nach Nefs<sup>2)</sup> Behauptung selbst nicht existierte. Sonst hätte man versuchen können, wie aus dem Acetiminoester den Acethydroximsäureester durch Schütteln der ätherischen Lösung des Formiminoesters mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat den Formhydroximsäureester zu bereiten:



Leider ließ sich bis dahin nicht eine Reaktion ausführen, die den Formiminoäther Pinner's als existierend erwiesen hätte. Auch die von uns unternommene Chlorierung versagte vollständig, während sie bei den anderen Iminoestern durchweg zum Ziel führte. So war es verständlich, daß das Pinner'sche Formiminoesterchlorhydrat von Nef aus der Literatur gestrichen und als ein Gemisch von nicht weniger als fünf verschiedenen Salzen erklärt worden war.

Ich beschloß, die Frage nach der Existenz der Formiminoester gleichzeitig mit derjenigen der Herstellung der Formhydroximsäureester endgültig zur Entscheidung zu bringen und zwar auf dem schon einmal ohne Erfolg beschrittenen Wege der Umsetzung des Pinner'schen Präparats mit Hydroxylamin. Im Hinblick auf die mit Sicherheit vorauszusetzende große Wasserlöslichkeit des Formhydroximsäureesters und seine Zersetzlichkeit sollte dabei das Wasser vollständig ausgeschlossen werden.

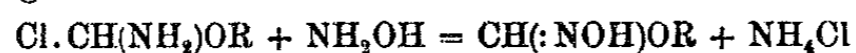
Der Weg führte zum Ziel. Frisch nach Pinner's<sup>3)</sup> Vor-

<sup>1)</sup> Houben u. Schmidt, Ber. 46, 3616, 2447 (1913).

<sup>2)</sup> U. Nef, Ann. Chém. 287, 331—345 (1895).

<sup>3)</sup> Pinner, Ber. 16, 352 u. 1643 (1883); Pinner, Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 14—23.

schrift hergestelltes „Formiminoäthylesterchlorhydrat“ mit freiem Hydroxylamin, Äther und Glasperlen mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt, lieferte nach der Gleichung



mit 30% der theoretischen Ausbeute eine sehr in Wasser lösliche, daraus mit Kalicarbonatlösung in schönen, farblosen Nadeln abscheidbare Substanz, die alsbald als der wahre, monomere Formhydroximsäureäthylester erkannt wurde. Das Formiminoäthylesterchlorhydrat war somit als bei Abwesenheit von Wasser existenzfähig nachgewiesen.

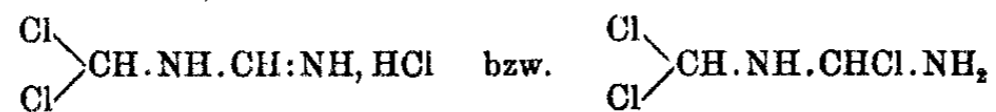
Weiter glückte es dann, und zwar mit noch um 6% besserer Ausbeute, die normale Umsetzung freien wäßrigen Formiminoäthylesters und analog des Methyl- und Propylformiminoesters mit Hydroxylaminchlorhydrat durchzuführen.

Somit sind also in den von Pinner aus Blausäure, Chlorwasserstoff und Alkohol hergestellten „Formiminoesterchlorhydraten“ wirklich die bezeichneten Verbindungen — und zwar beim Äthylderivat zu mindestens 36%<sup>1)</sup> — vorhanden, und die Feststellungen Nefs, soweit sie ihre Existenz bestreiten, unrichtig. Sogar die freien Iminoester sind innerhalb gewisser Grenzen beständig.

Im Anschluß hieran wurde auch das von Claisen und Matthews<sup>2)</sup> aus ätherischer Blausäure und Chlorwasserstoff gewonnene Salz 2HNC, 3HCl der Umsetzung mit Hydroxylamin unterworfen. Nef legt ihm die von ihm entdeckte dimolekulare Blausäure, das Imidoformylcyanid zugrunde, dem er die Formel



gibt. Dem oben bezeichneten Sesquichlorhydrat kommt nach Gattermann<sup>3)</sup> die Konstitution



zu. Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin tritt an Stelle von

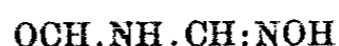
<sup>1)</sup> Sie sind inzwischen bis zu 60% von uns nachgewiesen.

<sup>2)</sup> Claisen u. Matthews, Ber. 16, 311 (1883).

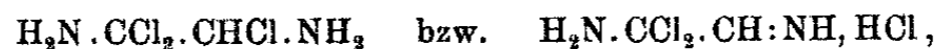
<sup>3)</sup> Gattermann, Ber. 31, 3852 (1898).



2 Chloratomen, 1 Sauerstoffatom; eine Imidgruppe wird in die Oximidogruppe verwandelt, und es entsteht eine Verbindung, deren procentische Zusammensetzung der eines Formylformamidoxims



entspricht. Sie als solches aufzufassen, würde mit der Gattermannschen Vermutung gut vereinbar sein. Das Imidoformylcyanid der Nefschen Formulierung<sup>1)</sup> sollte jedoch zu einem Sesquichlorhydrat von der Formel



mithin mit Hydroxylamin zu  $\text{H}_2\text{N.CO.CH:NOH}$ , dem Oximidoacetamid, führen. Da das von uns erhaltene Produkt mit diesem letzteren nicht übereinstimmt, so spricht dies für die Auffassung als Formylformamidoxim. Dem Nefschen Imidoformylcyanid muß aber dann die Formel  $\text{HN:CH.NC}$  zukommen. Es werden noch einige Versuche nötig sein, um diese Frage völlig zu klären.

Mit den Formhydroximsäureestern in den Besitz der Vorstufe zu den Cyanätholinen gelangt, sind wir daran gegangen, die bekannte Reaktion, die von den Aldoximen zu den Nitrilen führt, auf die erstgenannten zu übertragen und haben zu diesem Zweck auch das Acetylderivat des Formhydroximsäureäthylesters analysenrein dargestellt. Denn bekanntlich verläuft die Bildung der Nitrile aus den Aldoximen mit Hilfe von Essigsäurechlorid oder -anhydrid über die Acetylderivate der Oxime. Über diese Versuche, die im Anfang stehen, soll demnächst besonders berichtet werden.

#### Experimentelles.

(Gemeinsam mit E. Pfankuch und K. Kühling.)

##### Verbesserte Darstellung von Chloryliminokohlensäureester (P).

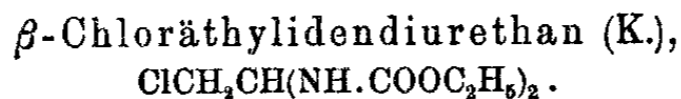
Statt der von Sandmeyer vorgeschriebenen 80 g NaOH, 80 g CNK, 200 g Alkohol und 600 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt man vom letztgenannten 1200 ccm, d. h. man arbeitet unter Verdünnung mit dem doppelten Volumen Wasser, sonst wie angegeben. So

<sup>1)</sup> U. Nef, Ann. Chem. 287, 337 (1895).

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 15

erhält man statt 45—50 g etwa 76 g fließpapiertrockenen Chlorylesters und durch Ausäthern des Filtrats außerdem etwa 24 g Urethan. Bei Verdünnung mit dem dreifachen Volumen Wasser ist die Ausbeute weniger gut, aber immer noch besser als nach der Originalvorschrift.

Arbeitet man nach Sandmeyer, so erhält man auf etwa 50 g Chlorylester gewöhnlich etwa 17 g in heißem Wasser löslicher und beim Abkühlen in langen Nadeln ausfallender Krystalle, die namentlich bei längerem Stehen des vom Chlorylester abgesaugten Filtrats auftreten und nicht selten die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Es ist das bereits besprochene



Aus Wasser krystallisiert, schmilzt es in der Capillare bei 148—149°. Man stellt es am besten dar, indem man nach Entfernen des Chlorylesters in das Filtrat weiter Chlor einleitet, wobei zunächst ein gelbes, stechend riechendes Öl auftritt, das bei längerem Stehen einem Krystallbrei Platz macht. Nimmt man statt der oben genannten 80 g CNK die entsprechende Menge Kaliumcyanat, so entsteht kein Chlorylester, sondern nur das gelbe Öl und die Krystalle vom Schmp. 148 bis 149°. Sie sind in Alkohol und Äther löslich, zersetzen sich beim Kochen mit Alkalien unter Braunfärbung und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Salmiakabscheidung und Entwicklung von Chloracetaldehyd.

0,0994 g gaben 0,1432 g CO<sub>2</sub> und 0,0524 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2150 g „ 24,9 ccm N bei 25° und 757 mm  
 0,1690 g „ 19,5 ccm N bei 23° „ 755 mm } E. Schmidt.  
 0,1813 g „ 0,1149 g AgCl.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:	
C	40,24	39,3	%
H	6,34	5,9	„
N	11,74	12,9	12,93 %
Cl	14,86	15,68	15,56 „

Molekulargewichtsbestimmung der Substanz:

A. Durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Phenol (Beckmannscher Apparat).

0,1172 g in 4,9430 g Phenol gaben 0,73° Erniedrigung.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
M	239	234.

B. Nach dem Rastschen Verfahren (Ber. 55, 1051) durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Campher).

0,0474 g und 0,3408 g Campher gaben 23° Erniedrigung.

Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_2Cl$ :	Gefunden:
M 238,6	241,9.

Das Rastsche Verfahren gelang am besten, wenn bei der Schmelzpunktbestimmung nicht zu langsam erhitzt wurde.

Die beste Darstellungsmethode für die Substanz ist folgende:

4,5 g Urethan ( $\frac{1}{20}$  Mol) werden in 3,6 g  $\alpha, \beta$ -Dichloräther ( $\frac{1}{40}$  Mol) unter schwachem Erwärmen gelöst und der Abkühlung überlassen. Das Gemisch erstarrt plötzlich unter Entwicklung von Wärme und chlorwasserstoffhaltigen Dämpfen. Nach dem Wiedererkalten krystallisiert man aus Wasser um und erhält so 5,5 g, d. h. mehr als 93% der theoretischen Ausbeute (5,9 g) an schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 146°. Durch erneutes Umkrystallisieren erhöht sich der Schmelzpunkt auf 148—149°.

$\beta$ -Chloräthylidendiurethylan,



7,5 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) Carbaminsäuremethylester werden in 7,2 g ( $\frac{1}{20}$  Mol)  $\alpha, \beta$ -Dichloräther durch schwaches Erwärmen gelöst. Das nach langsamem Erkalten erstarrte Gemisch wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und so in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 136° erhalten. Die Ausbeute ist weniger gut als bei dem Homologen.

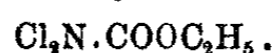
0,1702 g gaben 19,4 ccm N bei 18° und 759 mm.

0,1364 g „ 0,941 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_2Cl$ :	Gefunden:
N 13,31	13,35 %
Cl 16,84	17,07 „

Es ist in Alkohol und Äther löslich.

Dichlorylurethan,



10 g Urethan werden in 500 ccm Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und unter Turbinieren und steter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Nach einigen Stunden trübt sich die Flüssigkeit

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 17

und am Boden des Gefäßes sammelt sich ein gelbes Öl von außerordentlich stechendem und betäubendem Geruch. Nimmt die Menge des Öles nicht mehr zu, so unterbricht man die Chlorierung, trennt das Öl ohne Ätherzugabe von der überstehenden Flüssigkeit und filtriert es durch ein einfaches Kegelfilter. Man erhält so 12 g Rohprodukt, das unter gewöhnlichem Druck bei 147° siedet, bei 155° bereits heftige, häufig explosive Zersetzung erleidet. Zweckmäßig destilliert man es zweimal im Vakuum, wodurch man es als schön goldgelbes Öl analysenrein erhält. Bei 18 mm siedet es scharf zwischen 66 und 67°.

Die Ausbeute läßt sich durch Zugabe von Calciumcarbonat oder Marmor, wodurch die bei der Chlorierung entstehende Salzsäure abgebunden wird, nur wenig erhöhen. 10 g Urethan ergeben statt der theoretischen Ausbeute von 17,7 g, 12 g Ausbeute bei der oben beschriebenen Chlorierung, 14 g bei Zugabe von pulverigem  $\text{CO}_3\text{Ca}$  und 14 g bei Zugabe von Marmor; in den beiden letzten Fällen mithin 79% der Theorie.

Das Dichlorylurethan ist mit Wasserdampf flüchtig, in Alkohol und Äther löslich und löst sich auch beim Erwärmen mit Salmiaklösung. Mit Kalinitritlösung färbt es sich grün unter Entwicklung brauner Dämpfe und schließlich heftiger Zersetzung mit starker Gasentwicklung. Aus wäßriger Jodkalilösung scheidet es augenblicklich Jod aus; sein Halogengehalt kann deshalb auch titrimetrisch bequem ermittelt werden.

0,2279 g gaben 0,1898 g  $\text{CO}_2$  und 0,0649 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1135 g „ 8,8 ccm N bei 19,5° und 756 mm.  
 0,1859 g „ 0,3558 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ :		Gefunden:
C	22,79	22,72 %
H	3,19	3,19 „
N	8,87	9,00 „
Cl	44,89	44,69 „

Mehr als 10 g der Verbindung auf einmal zu destillieren, ist nicht ratsam, da gelegentlich explosive Erscheinungen durchaus nicht harmloser Art beobachtet wurden. Auf der Haut erzeugt die Verbindung Dunkelfärbung und stundenlang dauernde brennende Schmerzen.

1,7 g der Verbindung mit 1 g Urethan und der berechneten Menge Alkohol geschüttelt und sich selbst überlassen, gibt in 3 Tagen eine krystallinische Masse von  $\beta$ -Chloräthylidenurethan. Schüttelt man statt mit Alkohol mit 11,2 ccm n-Salzsäure, so braucht die Umsetzung zu Chloräthylidenurethan 2—3 Wochen.

Dichlorylurethylan,  
 $\text{Cl}_2\text{NCOOCH}_3$ .

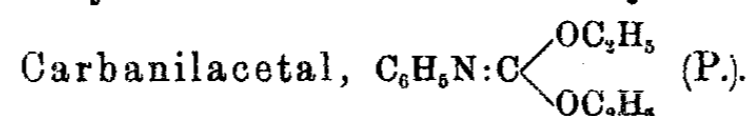
25 g Carbaminsäuremethylester werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren Chlor eingeleitet. Im übrigen wird ebenso verfahren wie bei dem Äthylderivat und so 20 g gelbes, scharf und stechend riechendes Öl gewonnen. Zugabe von pulverigem Calciumcarbonat während der Chlorierung erhöht die Ausbeute auf 24 g, d. s. 50% der Theorie. Die Verbindung, der bereits beschriebenen in allem äußerst ähnlich, siedet unter 21 mm Druck bei 56—57°.

0,1099 g gaben 0,0675 g  $\text{CO}_2$  und 0,0209 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1073 g „ 9,1 ccm N bei 18° und 767 mm.  
 0,2052 g „ 0,4080 g  $\text{AgCl}$ .

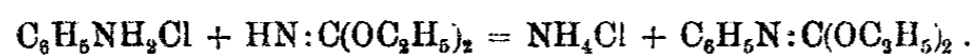
Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ :		Gefunden:
C	16,68	16,75 %
H	2,10	2,13 „
N	9,73	10,04 „
Cl	49,26	49,19 „

Diese Verbindung wurde hergestellt, um ihr Verhalten mit dem des Dichlorylurethans vergleichen zu können. Wenn bei ihrer Zersetzung eine Wanderung von Chlor vom Stickstoff an Kohlenstoff eintrat, so hätte dabei ein  $\beta$ -Chlorprodukt nicht entstehen können, und es wäre ein Chlormethylendiurethan  $\text{ClCH}(\text{NHCOOCH}_3)_2$  zu erwarten gewesen. Eine solche Verbindung gedachten wir in die Dichlorylverbindung  $\text{ClCH}(\text{NCl. COOCH}_3)_2$  überzuführen und hofften dann, den  $\text{ClCH}$ -Rest abspalten und das Monochloryläthan, das im Hinblick auf die Vorgänge bei der Darstellung des Chloryliminokohlensäureesters interessierte, gewinnen zu können. Es stellte sich aber heraus, daß der Dichlorylcarbaminsäuremethylester in ganz anderer Weise sich zersetzt als das Äthylderivat. Auf Jodkali- und Nitritlösung reagiert das Dichlorylurethylan ganz ähnlich dem Homologen.

Phenyliminokohlensäurediäthylester,



Ein Teil des bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Chloryliminokohlensäureesters wurde auf die bereits früher von Houben und Schmidt<sup>1)</sup> angegebene Weise zum Iminokohlensäureester reduziert und dieser durch Umsetzung mit Anilinchlorhydrat in das noch unbekannte Carbanilacetal verwandelt nach der Gleichung



7 g Iminokohlensäurediäthylester, gelöst in etwa 20 ccm Alkohol, wurden mit 7,7 g, der auf 1 Molekel berechneten Menge, Anilinchlorhydrat versetzt und kurze Zeit geschüttelt, wobei unter sehr geringer Erwärmung sich die Umsetzung vollzieht, die sich äußerlich durch Vermehrung des festen Bodensatzes kundgibt. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der gebildete Salmiak abdestilliert, mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat im Vakuum bei etwa 40° Badtemperatur von Alkohol befreit. Dabei scheiden sich etwa 0,4 g feiner Nadeln aus, die nach Abfiltrieren, Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in der Capillare bei 233° schmelzen. Sie erwiesen sich als symm. Diphenylharnstoff (Mischschmp. 232—233°). Die davon befreite Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktioniert, wobei unter 16 mm Druck bei etwa 56° eine kleine Menge Anilin und bei 136—137° der Phenyliminokohlensäurediäthylester als etwas ölige, aber noch leicht bewegliche, schwach anilinartig riechende Flüssigkeit übergang. Die Ausbeute betrug etwa 4 g.

0,1561 g gaben 0,3913 g CO<sub>2</sub> und 0,1122 g H<sub>2</sub>O.

0,1647 g „ 10,9 ccm N bei 23° und 750 mm, 33% KOH.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N:		Gefunden:
C	68,35	68,40 %
H	7,83	8,04 „
N	7,25	7,40 „

Der Ester zeigt gegen verdünnte Mineralsäuren fast dieselbe Empfindlichkeit wie die Iminokohlensäureester und spaltet

<sup>1)</sup> Houben u. Schmidt, Ber. 46, 2453 (1913).

sich mit ihnen in Anilinsalz und Kohlensäureester. Alkalien gegenüber ist er weit beständiger.

Er bietet als Acetal des Phenylisocyanats, das sonst auf keine Weise zu erhalten ist, ein gewisses Interesse und soll auf seine Fähigkeit zu Additionsreaktionen untersucht werden, die bei Gegenwart von Wasser vorgenommen werden müssen. Bei solchen versagt das Carbanil wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser.

Nachdem alle bei der Sandmeyerschen Synthese auftretenden Nebenprodukte aufgeklärt und ihre Beziehungen zur Hauptreaktion erkannt waren, wurde nun daran gegangen, den Verlauf der zum Chloryliminoester führenden Umsetzung klarzustellen. Daß sich diese auch ganz anders auffassen läßt, als Sandmeyer bzw. Nef es getan haben, bedarf kaum des Hinweises. So wäre es von vornherein nicht ganz unwahrscheinlich, wenn sich das Chlor gleichzeitig mit KOH und CNK zu Kaliumchlorid und Cyansäure,



und diese sich als solche unter zweimaliger Anlagerung von Alkohol zu Iminokohlensäureester umsetzte. Ihre Isoform O:CNH könnte nur eine Molekel Alkohol addieren, um das — ja bereits nachgewiesene — Urethan zu erzeugen. Es wurde für zweckmäßig gehalten, zuerst die Cyanätholine darzustellen und erst mit der Kenntnis ihres Verhaltens an die theoretische Erörterung heranzutreten.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete

#### freie Hydroxylamin

wurde nach der Methode von Lecher und Hofmann<sup>1)</sup> gewonnen, die wir durch eine Abänderung wesentlich verbessern konnten. Dies gelang einmal durch stärkere Abkühlung — wir nahmen als Kältemischung zum Ausfrieren des Hydroxylamins statt Eiskochsalz ein Gemisch von Eis, Kalinitrat und Rhodanammonium — und zweitens durch Benutzung des Umstandes, daß Hydroxylamin in Äther so gut wie unlöslich ist. Setzt man zu der vom ausgeschiedenen Kochsalz befreiten alkoholischen Hydroxylaminlösung wasserfreien Äther, so ge-

<sup>1)</sup> H. Lecher u. J. Hofmann, Ber. 55, 912 (1922).

lingt es leicht, die Ausbeute an festem Hydroxylamin von 40% der Theorie — soviel erhielten Lecher und Hofmann — auf 60% zu steigern. Das Produkt wird nach dem Absaugen durch Waschen mit absolutem Äther von anhaftendem Alkohol befreit.

Die zur Umsetzung kommenden

#### Formiminoesterchlorhydrate

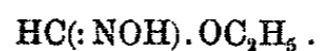
werden zweckmäßig unmittelbar vor der Verwendung aus wasserfreier Blausäure, Chlorwasserstoff und dem entsprechenden wasserfreien Alkohol bei Gegenwart von absolutem Äther frisch dargestellt. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure benutzten wir das ausgezeichnete Zieglersche Verfahren<sup>1)</sup>, das sich statt des Ferrocyankaliums des Cyankalis bedient. Der Ersatz dieses durch das billigere Cyankali-Cyannatrium-Doppelsalz gestaltete bei über 90% Ausbeute an wasserfreier Blausäure die Methode noch wirtschaftlicher.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, sind auch die freien

#### Formiminoester

innerhalb gewisser Grenzen existenzfähig, was angesichts der Isolierbarkeit des freien Diiminooxaläthers und des freien Cyaniminokohlensäureesters,  $\text{NC}(\text{C}(\text{NH})\text{OR})$ , nichts Überraschendes bietet. Doch waren Versuche, sie unmittelbar aus wäßriger Blausäure und Alkohol unter Zugabe von Cyankali als Kondensationsmittel zu gewinnen, bisher ohne rechten Erfolg.

#### Formhydroximsäureäthylester,



7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) wurden mit 250 ccm Äther überschichtet, darauf unter gutem Rühren und Kühlung durch eine Eis-Kochsalzkältemischung mit einer Lösung von 5,6 g (1 Mol) Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser das Hydroxylamin in Freiheit gesetzt. Unter ständigem, gutem Rühren wurden im Laufe von 10 Minuten in kleinen Anteilen 10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde Kaliumcarbonat zugegeben, um den Formhydroximsäureester auszusalzen und die wäßrige

<sup>1)</sup> K. Ziegler, Ber. 54, 110 (1921).



Schicht in einen dicken Brei zu verwandeln, von dem sich der Äther gut abgießen ließ. Der Kaliumcarbonatbrei wurde sofort mit noch etwa 100 ccm Äther gut verrührt, die beiden Ätherlösungen vereinigt und mehrere Stunden über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann bei 200—300 mm Vakuum und 35° Badtemperatur abgedunstet. Man erhält so 3,2 g = 36% der Theorie eines weißen oder nur schwach gelblichen Produktes. Mit einem Überschuß von Hydroxylamin zu arbeiten, erwies sich als sehr ungünstig. So sank z. B. bei einem Versuch mit 2 Mol Hydroxylamin die Ausbeute auf 20% bei größerer Unreinheit des erhaltenen Produktes.

Zur völligen Reinigung kann der Formhydroximsäureäthylester gut aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden, wobei eine geringe ölige Verunreinigung ungelöst zurückbleibt. Der Ester bildet dann lange farblose Nadeln, die leicht in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, Xylol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, in ganz reinem Zustande auch in trockenem Äther nicht leicht löslich sind.

Aus einer nicht zu verdünnten Lösung in Wasser kann der Äthylester durch eine konzentrierte Kaliumcarbonatlösung ausgesalzen werden; er ist gegen Kaliumcarbonat und auch gegen Wasser bei Siedehitze längere Zeit beständig, wird jedoch durch verdünnte Säuren augenblicklich zu Hydroxylaminsalz und Ameisensäureäthylester, am Geruche kenntlich, zersetzt; ersteres wurde als Hydroxylaminchlorhydrat durch Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (147° statt 151°) nachgewiesen.

Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung des Esters nur eine schwach braunrote Färbung. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gibt er mit Chlor eine bläulichgrüne, bald verschwindende Farbe.

Der Äthylester destilliert im Vakuum von 15 mm bei 76 bis 77° unter nur geringer Zersetzung. Zur Analyse wurde zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, der Schmelzpunkt liegt dann bei 80°.

0,1238 g gaben 0,1824 g CO<sub>2</sub> und 0,0868 g H<sub>2</sub>O.

0,1835 g „ 25,7 ccm N bei 19° und 753 mm, 33% KOH.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N (89,1):		Gefunden:
C	40,42	40,19 %
H	7,92	7,85 „
N	15,72	16,1 „

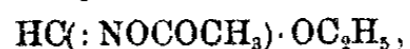
Die Darstellung wurde zuerst auf folgende Weise bei vollkommenem Ausschluß von Wasser, bei dessen Gegenwart eine zu schnelle Zersetzung des Formiminoäthylesterchlorhydrates befürchtet wurde, durchgeführt und die deshalb schon hier mitgeteilt sei, da nur mit ihrer Hilfe der entsprechende Methyl- und Propylester gewonnen werden konnte. 13,2 g Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden in etwa 300 ccm absolutem Äther suspendiert und mit 4 g Hydroxylamin versetzt. Bei lebhaftem Schütteln schien eine Reaktion unter nur geringer Wärmeentwicklung einzusetzen. Nach Zusatz von viel Glasperlen wurde auf der Schüttelmaschine etwa zwei Stunden lang geschüttelt, hierauf der Äther abgegossen und ohne weitere Trocknung sofort im Vakuum bei 35—40° Badtemperatur abgedunstet. Die letzten Anteile des Äthers wurden schließlich im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei der Formhydroximsäureäthylester meist schön krystallisiert zurückblieb. Ausbeute 30—32% der Theorie (aus 20,3 g Iminoesterchlorhydrat wurden so 5,6 g = 32% Ester erhalten).

Sind die bisherigen Versuche ein Beweis für das Vorhandensein erheblicher Mengen von Formiminoäthylesterchlorhydrat in dem Kondensationsprodukt von Blausäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, so ist folgender Versuch ebenfalls infolge der Bildung von Formhydroximsäureester ein Beweis für die Existenzmöglichkeit des freien Formiminoesters.

10,9 g (1 Mol) Formiminoäthylesterchlorhydrat wurden unter Rühren und Kühlung durch Kältemischung in eine Lösung von 4 g (1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser langsam eingetragen. Die Lösung war zur sofortigen Aufnahme des freigemachten Formiminoäthylesters mit 250 ccm Äther überschichtet. Nach vollendetem Eintragen wurde auf dieselbe Weise 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) eingetragen. Die weitere Verarbeitung geschah, wie im ersten Versuch angegeben. Die Ausbeute betrug 1,4 g = 16% der Theorie.

Für weitere synthetische Versuche wurde noch der

Acetylformhydroximsäureäthylester,



hergestellt.

13,4 g Formhydroximsäureäthylester werden mit 25 g

(1 $\frac{1}{4}$  Mol) Essigsäureanhydrid übergossen, wobei man die auftretende starke Erwärmung durch Eintauchen in kaltes Wasser mildert, und dann nach freiwilligem Erkaltenlassen mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird die ätherische Lösung mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat längere Zeit geschüttelt. Nach Zusatz von viel Natriumsulfat läßt sich der Äther gut abgießen und der Rückstand mit etwas Äther nachwaschen. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Unter 17 mm Druck geht bei 82° das Acetat des Formhydroximsäureäthylesters als ölige, schwach sauer riechende Flüssigkeit über. Bei einer weiteren Destillation wird das Öl geruchlos erhalten.

0,2307 g gaben 0,3850 g CO<sub>2</sub> und 0,1455 g H<sub>2</sub>O.  
0,1940 g „ 18,2 ccm N bei 23° und 758 mm, 38% KOH.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N (131,1):		Gefunden:
C	45,79	45,53 %
H	6,92	7,01 „
N	10,69	10,60 „

Formhydroximsäuremethylester,  
HC(:NOH)·OCH<sub>3</sub>.

Der Formhydroximsäuremethylester konnte durch Oximierung des Formiminomethylesterchlorhydrates in ätherisch-wäßriger Suspension nicht erhalten werden, als einziges Produkt erschien dabei Formamidoxim, das als Verunreinigung schon bei der Herstellung des Äthylesters manchmal beobachtet worden war. Brauchbar erwies sich dagegen die schon oben angegebene Methode der Umsetzung des Iminoesterchlorhydrates mit freiem Hydroxylamin in trockenem Äther unter völligem Ausschluß von Wasser.

21 g Formiminomethylesterchlorhydrat wurden mit 7 g Hydroxylamin und 400 ccm Äther in einer 1 Literflasche zwei Stunden lang geschüttelt. Schon während des Abdunstens des schwach grünlich gefärbten Äthers schieden sich Krystallkrusten ab. Der Rückstand wurde dann aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 99 bis 100°.

Chloryliminokohlensäureester u. Cyanätholine. 25

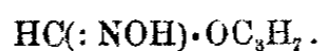
Sie sind nicht leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, sehr leicht löslich in Wasser.

Die wäßrige Lösung gibt ähnlich wie der Äthylester nur eine schwach bräunlichrote Färbung. Chlor in Chlorkohlenstoff färbt ebenfalls bläulichgrün. Mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofort ein süßlicher, esterartiger Geruch auf (Ameisensäuremethylester).

0,1329 g gaben 0,1569 g CO<sub>2</sub> und 0,080 g H<sub>2</sub>O.  
0,1592 g „ 25,8 ccm N bei 19° und 751 mm, 33% KOH.

Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N (75,1):		Gefunden:
C	31,97	32,22 %
H	6,71	6,79 „
N	18,65	18,47 „

Formhydroximsäure-n-propylester,



Die Darstellung des Formhydroximsäure-n-propylesters gelang ebenfalls nur wieder mit freiem Hydroxylamin.

35 g Formimino-n-propylesterchlorhydrat wurden in 400 ccm trockenem Äther unter Zusatz von viel Glasperlen mit 10 g Hydroxylamin durch zweistündiges Schütteln umgesetzt. Das nach Verdunsten der wieder schwach grünlich gefärbten Lösung zurückbleibende Öl schied nach dem Stehen über Nacht lange Nadeln ab, die, von dem Öl getrennt und auf Ton abgepreßt, fast völlig weich wurden.

Nach dem Umkrystallisieren aus viel Petroläther zeigten sie den Schmp. 61—62°.

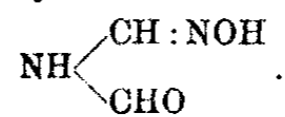
Der Propylester ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, mäßig leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Die Eisenchloridreaktion ist nur sehr schwach rötlichgelb, die Färbung mit Chlor wie bei den anderen Estern blaugrün.

0,1270 g gaben 0,2156 g CO<sub>2</sub> und 0,0991 g H<sub>2</sub>O.  
0,1537 g „ 18,2 ccm N bei 18° und 762 mm, 33% KOH.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N (103,1):		Gefunden:
C	46,58	46,32 %
H	8,80	8,94 „
N	13,59	13,75 „

Vergleichend sei noch darauf hingewiesen, daß der Schmelzpunkt für jedes höhere Homologe um ziemlich genau  $19^{\circ}$  fällt, die Löslichkeit aber mit wachsendem Molekulargewicht sehr erheblich zunimmt.

## Formylformamidoxim,



Eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd (3 Mol) in 17 ccm Wasser wurde mit 200 ccm Äther unter Kühlung durch eine Kältemischung kräftig emulgiert und dabei langsam 4,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol) hinzugefügt. In diese Lösung von 2 Mol Alkali und 1 Mol Hydroxylamin wurde sogleich danach 1 Mol = 10 g Blausäuresesquichlorhydrat eingetragen. Der Äther wurde nun von der wäßrigen, durch Zusatz von Natriumsulfat in einen Brei verwandelten Schicht abgegossen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedunstet. Als Rückstand blieb nur eine geringe weiße Masse, die sich aus Alkohol oder Wasser umkrystallisieren ließ. Die Ausbeute betrug etwa 0,5—0,6 g.

Das Produkt ist leicht löslich in Aceton, heißem Wasser und Alkohol, mäßig leicht in Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Xylol, Ligroin, Petroläther. Natronlauge löst leicht unter Gelbfärbung, die wäßrige Lösung gibt eine braunrote Eisenchloridreaktion. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei  $140^{\circ}$  unter geringem Aufschäumen.

Die geringen, bisher erhaltenen Mengen haben eingehendere Versuche noch nicht gestattet, doch möchten wir uns die Untersuchung dieses ersten Diformamidderivates im Zusammenhange mit anderen Arbeiten noch vorbehalten.

0,1218 g gaben 0,1208 g  $\text{CO}_2$  und 0,0525 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0911 g „ 25,5 ccm N bei  $22,0^{\circ}$  und 765 mm, 33% KOH.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ (88,1):		Gefunden:
C	27,25	27,07 %
H	4,58	4,82 „
N	31,81	32,08 „

Die Anwendung der Rastschen Campher-  
methode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von  
Flüssigkeiten.

Von

**J. Houben**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Biologischen Reichs-Anstalt  
Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. September 1922.)

Vor kurzem hat Rast<sup>1)</sup> eine Methode der Mikromolekulargewichtsbestimmung beschrieben, die darauf beruht, die Schmelzpunktserniedrigung des Camphers zu bestimmen, die durch Zusatz einer abgewogenen Menge der fraglichen Verbindung eintritt. Die starke Gefrierpunktsdepression des Camphers, die für eine Normalität (1 Mol Substanz auf 1000 g Campher) 40 Grad beträgt, also etwa 10 mal größer ist als z. B. die des Eisessigs, gestattet, auf ein Beckmannsches Thermometer zu verzichten und mit einem gewöhnlichen, in ganze Grade geteilten Normalthermometer<sup>2)</sup> auszukommen, während andererseits das große Lösungsvermögen des Camphers für viele organische Stoffe die Herstellung starker Lösungen mit bequem meßbaren Depressionszahlen ermöglicht. Diese Vorteile gestatten es, das Verfahren zu einer Mikromethode zu gestalten und den Schmelzpunkt des Lösungsgemisches mit einer kleinen, in ein Capillarröhrchen eingefüllten Menge zu bestimmen. Rast hat Molekulargewichtsbestimmungen auf diese Weise an vier festen Substanzen ausgeführt und gut stimmende Werte erhalten.

Zur Bestimmung von Flüssigkeiten hat er sein Verfahren anscheinend für ungeeignet angesehen, jedenfalls weder der-

---

<sup>1)</sup> K. Rast, Ber. 55, 1051 (1922).

<sup>2)</sup> Auf ein Normalthermometer habe ich im Hinblick auf die häufige Ungleichheit einzelner Skalenstrecken der gewöhnlichen Instrumente trotz der gegenteiligen Ansicht Rasts nicht zu verzichten gewagt.

artige Bestimmungen mitgeteilt, noch auch die Übertragung des Verfahrens auf flüssige Verbindungen erwähnt. Er mag wie andere Fachgenossen unter dem Eindruck gestanden haben, eine solche Übertragung verbiete sich von selbst. Daß hierfür aber theoretische Gründe ausschlaggebender Art nicht ins Feld geführt werden können, ist leicht einzusehen. Denn ein Gemisch von bestimmtem Schmelzpunkt kann sich ebensowohl aus zwei festen wie aus einer festen und einer flüssigen Verbindung zusammensetzen. Das Schmelzen muß auch nicht unbedingt eine stärkere Verflüchtigung der flüssigen als der festen Substanz mit sich bringen. Denn es gibt flüssige Verbindungen von hohem, feste von niedrigem Siedepunkt. Wo man das Verfahren als Mikromethode anwendet, wird es sich freilich bei der dann erforderlichen Arbeitsweise, nach welcher auf ein Achat- oder Glasschälchen aufgebrachte Schmelze in ein Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt werden muß, nicht ohne weiteres auf niedrigsiedende Flüssigkeiten übertragen lassen. Wohl aber gelingt die Übertragung ganz glatt bei höhersiedenden, wobei man, wie die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, nicht einmal besonders enge Grenzen zu ziehen braucht. So gab das Acetylentetrachlorid vom Siedepunkt  $147^{\circ}$  nicht wesentlich von der Theorie abweichende Zahlen.

Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, Gemische mit mäßigen bis kleinen Depressionen zu wählen. So gab eine Campher-Heptylalkoholschmelze von  $31^{\circ}$  Schmelzpunktdepression ein um 10 Einheiten zu hohes Molekulargewicht für den Alkohol, während ein Gemisch von  $14^{\circ}$  Depression genau stimmende Zahlen lieferte. Trotz dieses und ähnlicher Befunde und der dem Depressionsgesetz gezogenen Grenzen ist aber auch der entgegengesetzte Weg versucht worden, durch Verwendung von Schmelzen starker und übermäßiger Depressionen die Methode für leichtsiedende Flüssigkeiten geeignet zu machen. Bei den leichtflüchtigen Flüssigkeiten handelt es sich im allgemeinen um Substanzen von niedrigem Molekulargewicht, so daß ein Mol eine verhältnismäßig nicht so große Menge vorstellt. Das Ziel dieser Arbeitsweise war, den Schmelzpunkt der Mischung möglichst tief unter den Siedepunkt des leichtflüchtigen Stoffs herabzudrücken, so

Mikromolekulargewichtsbest. bei Flüssigkeiten. 29

Substanz	Siedepunkt	Mischung	Schmelzpunkt der Mischung	A		M	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
n-Heptylalkohol	175°	0,0092 g Substanz 0,2272 g Campher	162° 161 } = 161° 161	14,0°	14°	116	116
Geraniol	229°	0,0185 g Substanz 0,1651 g Campher	148° 146 } = 147° 147	29,1°	28°	154	160
Terpineol	212°	0,0148 g Substanz 0,1735 g Campher	152° 152 } = 152° 152	22,2°	23°	154	148
Salicylsäuremethylester	224°	0,0055 g Substanz 0,0955 g Campher	159° 159 } = 159° 158	15,2°	16°	152	144
Anthranilsäuremethylester	182° bei 14 mm	0,0187 g Substanz 0,2239 g Campher	152° 153 } = 152° 152	22,1°	23°	151	145
Anilin	182°	0,0180 g Substanz 0,3143 g Campher	158° 157 } = 158° 159	17,8°	17°	93	97
n-Decylalkohol	231°	0,0190 g Substanz 0,2241 g Campher	154° 155 } = 154° 153	21,5°	21°	158	162
Benzylbenzoat	345°	0,0332 g Substanz 0,3197 g Campher	156° 154 } = 155° 155	19,6°	20°	212	208
Äthylbenzoat	212°	0,0067 g Substanz 0,0857 g Campher	153° 152 } = 153° 154	20,9°	22°	150	142
Methylnonylketon	224°	0,0099 g Substanz 0,1321 g Campher	156° 158 } = 158° 159	17,6°	17°	170	176
Benzonitril	191°	0,0151 g Substanz 0,3015 g Campher	155° 156 } = 155° 155	19,5°	20°	103	100
Acetylen-tetrachlorid	147°	0,0307 g Substanz 0,5375 g Campher	162° 162 } = 162° 164 161	13,6°	13°	168	176



daß bei der nötigenfalls im zugeschmolzenen Röhrchen oder unter Preisgabe des Mikrocharakters der Methode durch Eintauchen des Thermometers in die Schmelze zu bewirkenden Schmelzpunktbestimmung nichts des flüchtigen Stoffes verloren ginge. Hier sind einzelne ermutigende Werte, im allgemeinen aber noch keine brauchbaren Ergebnisse erzielt worden. Immerhin aber ist heute der schönen Rastschen Methode bereits ein erheblich erweitertes Anwendungsgebiet gesichert, so daß sie sich bald in allen Laboratorien einbürgern dürfte.

Herrn Regierungsrat Dr. Hilgendorff danke ich an dieser Stelle noch besonders für die wertvolle mir geleistete Hilfe.

---

## Über Komplexe mit der Koordinationszahl 5.

Von

**A. Schleicher, H. Henkel und L. Spies.**

[Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium  
der Technischen Hochschule Aachen.]

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden aus Mitteln der  
Liebig-Stiftung bestritten.

(Eingegangen am 3. August 1922.)

### Einleitung.

Nachdem die Konstitution der Komplexe mit der Koordinationszahl 4 und 6 durch die Koordinationslehre eine befriedigenden Aufklärung erhalten hat, entsteht die Frage nach der Konstitution von Komplexen mit anormaler Koordinationszahl. Solche sind durchaus nicht selten<sup>1)</sup>, doch sind die Komplexe entweder sehr unbeständig, oder es bildet das zugehörige Zentralatom andere — normale — Komplexe, deren Konstitution nicht sicher erkannt ist. So kennt man vom  $\text{CuSO}_4$  ein Pentammin, das über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beständig ist, ferner bilden Zn und Cd Pentammine und Pentäphenylhydrazine, wie auch Co und Ni; Cu bildet ein Pentapyridin usw. Beim Platin nun, welches ein von Cleve<sup>2)</sup> dargestelltes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3]\text{SO}_4$  bildet, kennt man die Konstitution der Komplexe mit den Koordinationszahlen 4 und 6, so daß es möglich sein dürfte, jenes Salz als eine Zwischenstufe aufzufassen. Es galt daher zunächst, von Platosalzen ausgehend, zu einem der theoretisch möglichen Isomeren zu gelangen.

<sup>1)</sup> Vgl. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbb. Stuttgart 1919, S. 253 u. f.

<sup>2)</sup> K. Sv. Vet. Akad. Handl. 10, No. 9, 76 (1872).

**Über die isomeren Dijododianilinplatine.**

Von H. Henkel.

Da Cleves Salz,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$ , durch Behandeln von  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$  mit Anilin entsteht, so wurde versucht, von einem trans-Salz, z. B. von  $\text{tr-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$ , auszugehen. Dieses wurde nach Angaben von Ramberg<sup>1)</sup> dargestellt. Beim Behandeln desselben mit Anilin entstand in außerordentlich geringer Menge das  $\text{tr-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{J}_2$ , dagegen in guter Ausbeute bronzefarbenes  $\text{tr-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$ , neben einem violetten amorphen Pulver.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,74	30,58    30,65 %
J	39,96	39,85 %

Beim Versuch,  $\text{tr-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  durch direktes Behandeln von  $\text{PtJ}_2$  mit Anilin darzustellen, wurde eine neue, hellgelb krystallisierende Verbindung derselben Zusammensetzung gefunden, die sich im Laufe der Untersuchung als das zugehörige cis-Isomere herausstellte.

Analyse:	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,74	30,91 %

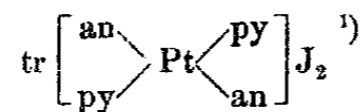
Der Beweis wurde derart erbracht, daß  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$  mit Anilin behandelt wurde und dabei zu demselben cis-Körper führte, wie die direkte Behandlung von  $\text{PtJ}_2$  mit Anilin. Das  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$  wurde erhalten, indem nach Ramberg<sup>1)</sup>  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit Ammoniak behandelt wurde.

Es entstehen bei dieser Reaktion drei Verbindungen:  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  und  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ , die erste in einer Ausbeute bis zu 80 %.

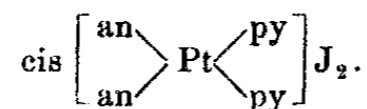
Durch ihre verschiedene Löslichkeit lassen sich die drei Stoffe leicht trennen. Durch Behandeln des  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  mit neutralem  $\text{AgNO}_3$  entstand das  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ , das durch Versetzen mit Jodkalium in das  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$  überging. In diesem lassen sich die beiden Jodatome durch Behandeln mit neutralem  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  durch die Gruppe  $\text{SO}_4$  ersetzen und es entsteht das Ausgangsprodukt zu Cleves Salz.

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 83 (1913).

Zur weiteren Stütze der Untersuchung der beiden Isomeren wurden beide mit Pyridin behandelt. Dabei liefert das trans-Salz



und das cis-Salz



Analyse zu  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{an})_2(\text{py})_2]\text{J}_2$ .

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,61	24,58 %.

Beide Verbindungen sind Elektrolyte — die beiden Jodatome sind durch  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte fällbar — im Gegensatz zu den beiden Ausgangskörpern. Behandelt man nun diese Jodide in Anlehnung an eine Beweisführung von A. Werner<sup>2)</sup> mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht beim trans-Salz ein Gemisch von gelben  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{an})_2\text{J}_2]$  und weißen  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{py})_2\text{J}_2]$ , während das cis-Salz einheitlich  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{an})(\text{py})\text{J}_2]$  bildet.

Weiterhin wurde der Unterschied zwischen cis- und  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{an})\text{J}_2]$  im Verhalten gegen Äthylendiamin gezeigt. Ersteres löst sich leicht im wäßrigen Äthylendiamin<sup>3)</sup>, während letzteres nur schwer löslich ist. Beim Versuch, das aus dem cis-Salz entstandene Produkt durch Zusatz von Alkohol abzuscheiden, entstand ein braunes Öl, das sich erst beim mehrmaligen Abdampfen im Vakuum und Behandeln mit Wasser zur Krystallisation bringen ließ. Es ist weißes  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{J}_2$  und nicht wie zu erwarten war  $\text{cis}[\text{Pt}(\text{an})_2\text{en}]\text{J}_2$ .

Aber auch das  $\text{tr}[\text{Pt}(\text{an})_2\text{J}_2]$  lieferte dasselbe  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{J}_2$  jedoch noch schwieriger, weil ja hierbei eine vollständige Umlagerung des Moleküls erfolgt.

Dasselbe  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{J}_2$  entstand in leichter Weise über das  $[\text{Pt}(\text{en})\text{J}_2]$  durch Behandeln von  $\text{PtJ}_2$  mit wäßrigem Äthylendiamin. Dieses  $[\text{Pt}(\text{en})\text{J}_2]$  bildet glänzende, gelbe Krystallnadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	38,34	38,21 %.

<sup>1)</sup> an = Anilin; py = Pyridin.

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chem. 3, 310 (1893).

<sup>3)</sup> In den Formeln als „en“ bezeichnet.

Das in Wasser gelöste  $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{J}_2$  zeigt zu verdünnter Schwefelsäure ein eigenartiges Verhalten; es tritt dabei eine Farbänderung von Farblos in Gelb ein unter Ausscheidung von  $\text{PtJ}_2$ . Nach Abfiltrieren des  $\text{PtJ}_2$  und freiwilligem Verdunsten der gelben Lösung entsteht eine durch seine goldähnliche Farbe auffallende Verbindung, deren Konstitution der Gegenstand einer weiteren Arbeit ist.

### Über die Konstitution des Dichloro-diäthylendiamin-plato-chlorids.

Von L. Spies.

Um zu einer anderen beständigeren Verbindung mit der Koordinationszahl 5 zu gelangen, wurde zunächst versucht, an Diäthylendiamin plato-chlorid unter verschiedenen Bedingungen Ammoniak bzw. Pyridin anzulagern. Diese Versuche hatten jedoch keinen Erfolg.

Da Komponenten von basischem Charakter nicht aufgenommen wurden, ist die Möglichkeit der Einlagerung solcher saurer Natur nicht ausgeschlossen.

Kurnakow<sup>1)</sup> hat bei Gelegenheit einer Untersuchung: „Über die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bei den Haloiddoppelsalzen“ das Diäthylendiamin-plato-chlorid mit Chlorgas behandelt und einen orangegelb gefärbten Körper erhalten, den er nicht weiter untersucht hat.

Durch Einleiten von Chlor in verschiedenen Zeiteinheiten gelang es mir nicht, die Angaben von Kurnakow zu bestätigen. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt ich drei verschiedene wasserhaltige Verbindungen des  $\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_4$ .

Nach dem Ausfällen des chlorierten Salzes mit absolutem Alkohol schied sich ein weißer, gut krystallisierter Körper aus von der Formel  $\text{Pt}(\text{en})_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse:	Gefunden:	Berechnet:	
Pt	39,56	39,59 %	
2 Cl	14,59	14,38 „	durch Fällung mit Silbernitrat in der Kälte
2 Cl	14,12	14,38 „	durch Kochen des Filtrats mit Silbernitrat
H <sub>2</sub> O	7,19	7,31 „	

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 17, 226 (1898).

Ließ ich die chlorierte Lösung längere Zeit über Phosphor-pentoxyd stehen, so schossen verschieden gefärbte Krystalle an, die sich durch Krystallisation trennen ließen. Der eine Körper war in so kleiner Ausbeute vorhanden, daß eine Untersuchung nicht möglich war. Durch fraktionierte Krystallisation ließen sich die beiden Verbindungen vollständig voneinander trennen. Nach längerem Stehen schieden sich aus der schwach gelb gefärbten Mutterlauge schön ausgebildete Verwachsungs- und Durchdringungszwillinge aus von gelblicher Farbe und der Formel  $\text{Pten}_2\text{Cl}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse:	Gefunden:		Berechnet:
Pt	40,84	41,25	41,08 %
Cl	29,38		29,8 „
H <sub>2</sub> O	3,6		3,78 „

Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeeengt. Dabei schied sich ein Salz von der Formel  $\text{Pten}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus.

Analyse:	Gefunden:		Berechnet:
Pt	38,35		38,18 %
2 Cl	14,32		13,87 „ Fällung mit $\text{AgNO}_3$ in der Kälte
2 Cl	13,43		13,87 „ Fällung des Filtrats mit $\text{AgNO}_3$
H <sub>2</sub> O	10,20		10,55 „

Der Nachweis, daß es sich bei diesen wasserhaltigen Verbindungen um Hydrate handelte, konnte dadurch erbracht werden, daß durch Umsetzung mit Kaliumplatinchlorür bei sämtlichen Verbindungen eine weißbraune, wasserunlösliche Substanz entstand, der auf Grund der Platinanalyse die Formel  $\text{Pt}_2\text{en}_2\text{Cl}_6$  zukam. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich  $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]\text{PtCl}_4$ .

Es ergibt sich hieraus, daß die Verbindungen als Hydrate des Dichloro-diäthylendiamin-plato-chlorids anzusprechen sind.

Durch Einwirkung von Chlor auf Diäthylendiamin-plato-chlorid findet also nicht eine Einlagerung eines einzigen Chloratoms statt, sondern es werden unter Erhöhung der Wertigkeit des Platinatoms sofort zwei Chloratome aufgenommen.

Ebenso resultierte beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Diäthylendiamin-plato-chlorid mit alkoholischer Bromlösung eine gelbe Verbindung, die sich an der Luft allmählich grün färbte, von folgender Zusammensetzung:  $[\text{Pten}_2\text{Br}_2]_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Beim Versetzen mit Silbernitrat fiel ein weißer, käsiger Niederschlag aus.

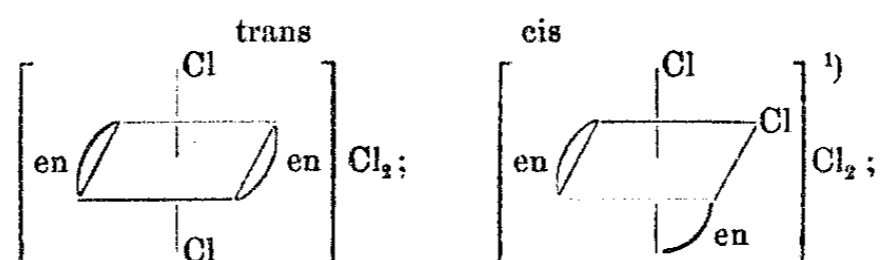
Analyse:	Gefunden:	Berechnet:
Pt	33,4	33,53 %
H <sub>2</sub> O	6,55	6,83 „

Mit Kaliumplatinchlorür bildete sich ein gelbes, wasserunlösliches Salz.

Obgleich vorausszusehen ist, daß beide Chloratome der oben beschriebenen Verbindungen in trans-Stellung zur Ebene der beiden Äthylendiaminmoleküle treten, wurden doch einige Versuche gemacht, um dies zu erhärten.

Der Versuch, ein weiteres Molekül Äthylendiamin durch Kochen mit der Base auf dem Wasserbade einzulagern, gelang nicht.

Sodann wurden Versuche gemacht, zu dem bereits erhaltenen Dichloro-diäthylendiamin-plate-chlorid das theoretisch mögliche Isomere darzustellen.



Zu diesem Zwecke stellte ich zunächst aus dem Dichloro-monoäthylendiaminplatin [Pt(en)Cl<sub>2</sub>] durch Chlorieren das Tetrachloro-monoäthylendiaminplatin dar. Diese Verbindung bildet schön ausgebildete gelbe Krystalle.

Analyse:	Gefunden:	Berechnet:
Pt	49,09	49,1 %
Cl	35,75	36,02 „

Durch Kochen dieses Tetrachlor-monoäthylendiaminplatins mit Äthylendiamin bildete sich nicht das erwartete Isomere, sondern das weiße Triäthylendiamin-plate-chlorid, das bereits von Werner<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhalten und in die optisch aktiven Komponenten gespalten worden ist.

Analyse:	Gefunden:	Berechnet:
Pt	37,36	37,73 %

<sup>1)</sup> Zu erwarten ist natürlich nur das Racemat.

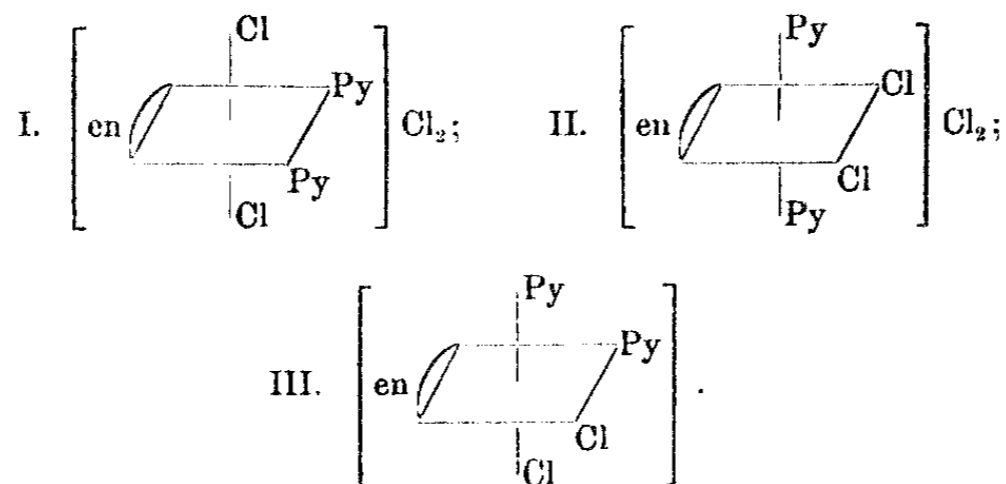
<sup>2)</sup> Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellsch. Zürich 62, 553 (1917).

Durch Versetzen des Tetrachloro-monoäthylendiamin-platochlorid in der Kälte mit Pyridin bildete sich ein Salz von der Formel  $\text{Pt}(\text{en})\text{Py}_2\text{Cl}_4$ .

Analyse:	Gefunden:	Berechnet:
Pt	35,36	35,15 %
Gesamt-Cl	25,19	25,45 „
2Cl	12,4	12,77 „

Es wurde versucht, durch die stärkere Äthylendiaminbase das schwächere Pyridin zu verdrängen, um so zu dem gesuchten Isomeren Dichloro-diäthylendiamin-platochlorid zu gelangen.

Theoretisch sind von dem Dipyridinmono-äthylendiamin-platochlorid drei Isomere möglich:



Die Verdrängung des Pyridins durch Äthylendiamin gelang. Die erhaltene Verbindung erwies sich jedoch nach dem Trocknen als übereinstimmend mit dem durch Chlorieren des Diäthylendiamin-platochlorids erhaltenen Salz.

Die experimentellen Ergebnisse erlauben auch, zwischen den drei möglichen Formeln für das Dipyridino-monoäthylendiamin eine Entscheidung zu treffen. Formel II scheidet von vornherein aus, weil sich die Pyridinmoleküle durch ein Äthylendiaminmolekül ersetzen lassen. Da das auf diesem Wege erhaltene Dichloro-diäthylendiamin-platochlorid mit dem früher erhaltenen in Aussehen und Verhalten übereinstimmt, gelten auch für das Dipyridino-monoäthylendiamin-platochlorid dieselben Überlegungen, wie für das Dichloro-diäthylendiamin-platochlorid. Ich lege deshalb dem Dipyridino-monoäthylendiamin-platochlorid die Formel I bei.



## Zusammenfassung.

1. Die Versuche, einen zu Cleves  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  isomeren Komplex, ausgehend von einem  $\text{tr}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ , darzustellen, schlugen fehl, führten jedoch zum  $\text{tr}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$ , dessen Konstitution durch Gegenüberstellen mit  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{J}_2]$  aus Synthese und chemischen Verhalten beider gegenüber Pyridin und Äthylendiamin festgelegt wurde. Außerdem wurde das  $[\text{PtenJ}_2]$  dargestellt und  $[\text{Pten}_2]\text{J}_2$  auf fünf verschiedenen Wegen erreicht.<sup>1)</sup>

2. Die Behandlung von  $[\text{Pten}_2]\text{Cl}_2$  mit Ammoniak und Pyridin lieferte ebenfalls keinen Komplex mit der Koordinationszahl 5. Die Einlagerung von Cl und Br führte zu  $[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ,  $-2\text{H}_2\text{O}$ ,  $-3\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Pten}_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Konstitution dieser als Hydrate des  $\text{tr}-[\text{Pten}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  bzw.  $[\text{Pten}_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2$  wird durch Umsetzung mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , Äthylendiamin und Pyridin erwiesen.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> H. Henkel, „Über zwei neue Komplexe des zweiwertigen Platins“. Diss. Aachen 1922.

<sup>2)</sup> L. Spies, „Über die Konstitution des Dichloro-diäthylendiaminplate-chlorids“. Diss. Aachen 1922.

## Einiges über die Kohleschwimmaufbereitung.

Von

**Kuno Wolf.**

(Eingegangen am 13. Juli 1922.)

968/7<sup>a</sup>

Zeitlich einander folgende technische Fortschritte sind immer kausal miteinander verknüpft. Jedes neue Verfahren, jede neue Maschine oder Apparatur setzt ältere unvollkommenere Verfahren und Einrichtungen voraus. Der augenblickliche Stand der Technik ist immer die Resultierende aus den technischen Erfahrungen der Vergangenheit. Und diese Resultierende ändert sich von Tag zu Tag und mit ihr auch unsere Anschauungen, unser Einblick in die Mechanik des Geschehens.

Mit der Schwimmaufbereitung der Erze<sup>1)</sup> ist die Kohleschwimmaufbereitung kausal verknüpft. Das Verständnis der letzteren ist nur unter Voraussetzung der ersteren möglich. Im folgenden seien daher zunächst die Grundlagen der Erzschwimmaufbereitung skizziert.<sup>2)</sup>

I. Alle Schwimmaufbereitungsmethoden der Erze bestehen darin, daß meist auf eine bestimmte, recht kleine Korngröße zerkleinerte Erzmaterialien, die spezifisch schwerer als Wasser

<sup>1)</sup> Die Fachausdrücke für diesen Teil der Erzaufbereitung haben sich aus einem Chaos empirischer Versuche ab 1885 entwickelt. Mit dem technischen Fortschritt hat sich deren Begriffsinhalt geändert. Die Fachliteratur, insbesondere die ältere und die Patentliteratur, ist daher mit Vorsicht zu genießen. — Der Ausdruck Schwimmaufbereitung ist in den folgenden Ausführungen gleichbedeutend mit Schaumschwimmaufbereitung. Der aus der englischen und amerikanischen Literatur stammende Begriff: „flotation“ ist zweifellos der umfassendere. Wortkombinationen mit „flotation“ haben zwar den Vorzug der Kürze, aber nicht immer den der Schärfe.

<sup>2)</sup> Hinsichtlich der geschichtlichen Entwicklung der Erzschwimmaufbereitung sei unter anderem auf P. Vageler, „Die Schwimmaufbereitung der Erze“ S. 1—7, 1921 und auf die Werke von Hoover, McGraw, Taggart hingewiesen.

sind, derartig zum Schwimmen auf der Oberfläche der Erztrübe veranlaßt werden, daß gleichzeitig eine möglichst weitgehende Trennung von den Gangartteilchen stattfindet. Um diese Trennung praktisch herbeizuführen, benötigt man verhältnismäßig wenig Hilfsmittel. Ein oben offener, vertikal stehender Behälter mit am Boden befindlichen verschließbaren Öffnungen zum Lufteinleiten, Entleeren und mit einem eingebauten Rührwerk, genügt als einfaches Modell eines Flotationsapparates. In diesen Apparat wird die Erztrübe gegeben, die praktisch so gewählt wird, daß auf einen Gewichtsteil zerkleinertes Erzmaterial 4—5 Gewichtsteile Wasser kommen. Nach erfolgter Zugabe von Flotationsmitteln, beispielsweise Schwimm- und Schaummittel, oder während dieser Zugabe wird das Rührwerk in Gang gesetzt unter gleichzeitigem Einpressen von Luft. Der erzbeladene Schaum fließt oben aus dem Mischbehälter ab. Das Verhältnis zwischen Konzentrat und Ausbringen ist für die Rentabilität ausschlaggebend. — Die Stellung der Flotationsverfahren innerhalb der allgemeinen Aufbereitung ist kurz diese: Es werden zurzeit bereits mehr als 80 Millionen Tonnen Erz pro Jahr verarbeitet, wobei zu berücksichtigen ist, daß der größte Anteil des nach Schwimmverfahren aufbereiteten Materiales bereits die Naßaufbereitung passiert hat. Außer den Abgängen der Naßaufbereitung kommen solche Erze als Ausgangsmaterial in Betracht, die entweder für die sonst üblichen Aufbereitungsmethoden zu arm sind oder solche, die Erzmineral und Gangart oder andere Erzminerale untereinander in solch feinsten Verwachsung führen, daß eine Trennung nach anderen Methoden praktisch versagt. Mit Hilfe der Schwimmaufbereitung werden derartige Erze mit möglichst geringen Unkosten von der Gangart und voneinander getrennt. Man erhält hochprozentige verkaufs- und hüttenfähige Produkte.<sup>1)</sup>

Auch die Erzschwimmaufbereitung ist aus rein empirischen Versuchen hervorgegangen. Die Phasenverschiebung zwischen Praxis und Theorie blieb zunächst eine sehr erhebliche; der wissenschaftliche Dilettantismus feierte Orgien. Wer jemals die geschichtliche Entwicklung der Flotationstechnik

<sup>1</sup> Br. Simmersbach, Glasers Ann. 1922, S. 183—187.

beschreibt, wird nicht umhin können, festzulegen, daß in keiner anderen technischen Literatur der letzten 40 Jahre so viel sinnlose Behauptungen in dogmatisch-wissenschaftlicher Form aufgestellt, so viel richtige Beobachtungen so falsch interpretiert wurden, wie gerade auf diesem Gebiete. Erfreulicherweise haben sich die Dinge nach dieser Seite hin in den letzten 15 Jahren wesentlich gebessert. Letzteres dank der Entwicklung der physikalischen Chemie, dank dem von immer weiteren Kreisen der Kolloidforschung entgegengebrachten Verständnis. Es besteht heute darüber kein Zweifel mehr, daß die Schwimmaufbereitung ein physikalisch-chemisches Problem, speziell auf dem Gebiete der Kolloidchemie, darstellt. Trotzdem für viele Erzvorkommen dieses Problem praktisch gelöst ist, steht eine einheitliche Theorie noch aus. Zwar liegt eine Reihe wichtiger theoretischer Ansätze vor, die erkennen läßt, daß die in der Erztrübe während der Schwimmaufbereitung sich abspielenden Vorgänge Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Geltung gehorchen, das Schwimmaufbereitungsproblem bleibt aber nach wie vor noch immer ein sehr verwickeltes. Nur zu leicht entstehen Trugschlüsse, insbesondere dann, wenn es einem gelingt, einen ordnenden Grundsatz auf ein bisher ungeordnetes Gebiet von Erscheinungen anzuwenden.<sup>1)</sup> Von diesem Gesichtspunkte aus sind alle theoretischen Ansätze zu beurteilen. Es ist somit ohne weiteres verständlich, daß der eine auf Benetzbarkeit, Oberflächenspannung, Randwinkelmessung, der andere auf Adsorption und Koagulation schwört, und schließlich ein Dritter, um ganz sicher zu gehen, die Ergebnisse der modernen Atomforschungen (Stark, Bohr, Sommerfeld, Fajans, Kossel) mit Werners grundlegenden Arbeiten zu verknüpfen sucht. Führen derartig einseitig orientierte Einstellungen auch niemals zu einem, insbesondere die Praxis voll befriedigenden Endergebnis, die moderne Flotationstechnik verdankt gerade diesen konsequent theoretisch und experimentell durchgeführten Untersuchungen ihren neuerdings so erfreulichen Aufschwung. In diesem Zusammenhange möge einiges über Randwinkel und deren Bedeutung für das Verständnis der Flotationsvorgänge mitgeteilt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 1, 1922.

Bringt man einen Tropfen einer beliebigen Flüssigkeit auf eine ebene Grenzfläche eines festen Körpers, so läßt sich über sein Verhalten von vornherein nichts Allgemeines aussagen. Entweder bleibt der Tropfen kugelförmig liegen, oder er zerfließt völlig und breitet sich über die feste Ebene aus, oder es tritt keiner dieser Grenzfälle ein, der Tropfen fließt nur teilweise aus, die Grenzflächen flüssig-gasförmig und festflüssig schneiden sich in einem bestimmten Winkel, den man als Randwinkel bezeichnet. Man hat so die drei Fälle der Nichtbenetzung, der völligen Benetzung und der teilweisen Benetzung mit der Bildung eines Randwinkels. Die Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen eine reine Flüssigkeit ist für die Erscheinungen der Benetzung und der Verdrängung zweier Flüssigkeiten wichtig. Da man im allgemeinen ein Grenzflächenspannung eines festen Stoffes gegen ein Gas oder gegen eine Flüssigkeit nicht messen kann, gelangt man nur zu qualitativen Beziehungen, die für viele Erscheinungen bedeutsam sind.<sup>1)</sup>

Wird irgendein feingemahltes Erz mit Wasser gemischt, vorzugsweise derart, wie es bei der Schwimmaufbereitung üblich ist, so läßt sich folgendes beobachten. Das Gemisch erscheint zunächst homogen; nur die größten Teilchen setzen sich am Boden des Mischgefäßes ab, es entsteht eine deutliche Grenzfläche zwischen diesen und der darüber stehenden Erztrübe. Nach kurzer Zeit beobachtet man in der Nähe der freien Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht aus klarem Wasser, die von der Erztrübe durch eine Fläche getrennt wird, die fast so scharf ist wie die zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die Dicke dieser Schicht klaren Wassers nimmt zu, während die Teilchen in der darunter befindlichen Erztrübe sich zusammenballen und zu Boden sinken. Eine Probe der Erztrübe läßt unter dem Mikroskop eine große Anzahl kleiner Gasbläschen, die mit winzigen Erzteilchen beladen sind, erkennen. Das Absetzen schreitet weiter fort, bis schließlich das Mischgefäß am Boden eine dicke Schicht abgesetzter Teilchen und darüber klares Wasser aufweist.

Ganz andere Verhältnisse treten jedoch auf, wenn man

---

<sup>1)</sup> H. Freundlich, a. a. O., S. 22, 211.

von vornherein der Erztrübe eine kleine Menge Wasserglas zusetzt. Auch jetzt sinken die größten Teilchen zu Boden, in dem oberen Teile der Erztrübe beobachtet man, wie jedes Teilchen von seinem benachbarten getrennt bleibt und entsprechend seiner Größe allmählich zu Boden sinkt. Letzterer Vorgang kann, je nachdem, Stunden, Wochen, Monate dauern.

Im ersten Falle erfolgte Sedimentation nebst Flockenbildung, im zweiten Falle entstand eine Suspension von kürzerer bzw. längerer Lebensdauer. Ein Erfahrungssatz<sup>1)</sup> der Schwimmaufbereitung besagt nun: Was sedimentiert und ausflockt, kann flottiert werden: was in Suspension bleibt (im sogen. Solzustand) ist nicht flottierbar. E. Edser<sup>2)</sup> weist zunächst darauf hin, daß bislang in der Literatur das Verhalten der Teilchen einer Suspension durch die Annahme voneinander abstoßenden Teilchen mit gleicher Ladung erklärt, dagegen wenig über das Zusammenballen der Teilchen in einer einfachen Erztrübe ohne Elektrolytzusatz ausgesagt wird. Für letzteren Fall zieht Edser den Randwinkel in Betracht.

Es sei  $s_1$  die Oberflächenspannung des festen Körpers,  $s_2$  die der Flüssigkeit,  $s_{12}$  die Grenzflächenspannung des festen Stoffes gegen die Flüssigkeit. Zwischen diesen drei Größen besteht die Beziehung:

$$s_1 - s_{12} = h \cdot s_2.$$

Es sei  $A$  die Arbeit pro Flächeneinheit der Grenzfläche festflüssig, die geleistet werden muß, um die Flüssigkeit von dem festen Körper zu trennen, mit anderen Worten: um die Anziehungskraft zwischen Flüssigkeit und festem Körper zu überwinden. Da durch diese Arbeit  $A$  aus der Grenzfläche mit der Energie  $s_{12}$  pro Flächeneinheit, eine freie feste Oberfläche mit der Energie  $s_1$  und eine freie Flüssigkeitsoberfläche mit der Energie  $s_2$  pro Flächeneinheit entstehen, gilt die Beziehung:

$$s_{12} + A = s_1 + s_2$$

$$A = s_1 + s_2 - s_{12} = (1 + h) \cdot s_2.$$

<sup>1)</sup> H. L. Sulman, Trans. Instit. Min. Met. 29, S. 44 (1920).

<sup>2)</sup> E. Edser, 4. Report on Colloid-Chemistry, S. 263—326. 1922. (Department of Scientific and Industrial Research.)

Herr Prof. Edwin Edser war so liebenswürdig, mir vor Erscheinen des 4. Berichts Korrekturabzüge seiner Abhandlungen zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Hieraus ergeben sich folgende drei Fälle:

1.  $k = 1$ . In diesem Falle ist der Randwinkel  $= 0$  und

$$A = 2 s_2.$$

Die zur Trennung der Flüssigkeit von dem festen Körper aufgewandte Arbeit ist identisch mit der Arbeit, welche zur Trennung der Flüssigkeit selbst in zwei Teile an irgendeiner im Inneren derselben gewählten Grenzfläche erforderlich ist. Mit anderen Worten: die Anziehungskraft in der Grenzfläche fest-flüssig ist identisch mit derjenigen, welche ausgeübt würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

2.  $k < 1$ . In diesem Falle ist  $k = \cos \alpha$ , worin  $\alpha$  der Randwinkel zwischen der Grenzfläche flüssig-gasförmig und fest-flüssig:

$$A = (1 + \cos \alpha) \cdot s_2 < s_2,$$

so daß die an der Grenzfläche fest-flüssig ausgeübte Anziehungskraft kleiner ist als diejenige, die auftreten würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

3.  $k > 1$ . In diesem Falle ist

$$A = (1 + k) \cdot s_2 > 2 s_2,$$

so daß die an der Grenzfläche fest-flüssig ausgeübte Anziehungskraft größer ist als diejenige, die auftreten würde, wenn an Stelle des festen Körpers Flüssigkeit tritt.

Sind zwei Teilchen in einer Flüssigkeit suspendiert, ihre gegenseitige Entfernung klein, so genügen die Bedingungen des 2. Falles, um eine Anziehung zwischen ihnen hervorzurufen, und da aus diesen Bedingungen ein bestimmter Randwinkel resultiert, sind die Teilchen schwimmfähig. Auf diese Weise kann die Tatsache erklärt werden, daß sedimentierende bzw. ausflockende Teilchen in einer Flüssigkeit an deren Oberfläche zum Schwimmen gebracht werden können. Unter den Bedingungen des Falles 3, unter denen kein Randwinkel möglich ist, werden die Teilchen untereinander sich abstoßen; im Falle 1 werden die Teilchen einander weder anziehen, noch abstoßen. In den beiden letztgenannten Fällen bleiben die Teilchen voneinander getrennt in der Flüssigkeit und bilden — falls sie genügend klein sind — eine mehr oder weniger beständige Suspension.

Wichtig für den Vorgang des Zusammenballens der Teilchen ist die Gegenwart feiner Gasbläschen in der Erztrübe. Ein in der Erztrübe sich bewegendes Gasbläschen hat außerdem die Gelegenheit, solche Teilchen zu sammeln, die zu fein verteilt sind, um aufeinander eine Anziehung auszuüben. Die Bedingung dafür, daß Teilchen einander anziehen, wenn sie einander hinreichend nahe sind, befähigt auch die Gasbläschen zum Anhaften an die Teilchen; in beiden Fällen hat der Randwinkel einen bestimmten Grenzwert.<sup>1)</sup>

Die Randwinkeltheorie hat die Schwimmaufbereitung un-  
gemein befruchtet, trotzdem noch viele Fragen offen bleiben, so z. B. die Frage, ob eine teilweise Benetzung und Verdrängung als Gleichgewichtszustand mit der Ausbildung eines eindeutig bestimmten Randwinkels vorkommt. Bisher fehlt noch immer ein Beispiel, in dem der Randwinkel die Forderungen erfüllt, die er erfüllen müßte, wenn er einem Gleichgewichtszustand entspräche.<sup>2)</sup> Ferner der Einfluß der verschiedenen Elektrolyte, speziell auch der Schwermetallsalze auf gewisse Prozesse bei kaum meßbarer Beeinflussung des Randwinkels, aus welchen sich praktisch die Möglichkeit der differentiellen Schwimmaufbreitung ergab, d. h. der Trennung nicht nur von Sulfid und Gang, sondern auch von Sulfiden untereinander, und schließlich die Möglichkeit der Aufbereitung oxydischer Erze, die sich bezüglich der Randwinkel kaum vom Gang unterscheiden.<sup>3)</sup> Die Lösung des Schwimmaufbereitungsproblems ist somit von unserem Einblick in die untereinander verknüpften Vorgänge ab Anfangsstufe bis Endstufe abhängig. Wie sich diese Zustandsreihenfolgen gruppieren lassen, wurde an anderer Stelle ausgeführt.<sup>4)</sup> Bezüglich der Wahl der Flotationsmittel sei der Kürze halber darauf hingewiesen, daß durch die verschiedenen Grenzflächenspannungen der Trübe-  
teilchen die Adsorbierbarkeit und Oberflächenaktivität der Öle bedingt werden. Mitbestimmend ist hierbei nicht nur die geologische Vorgeschichte des Ausgangsmaterials, sondern auch die Art und der Grad der Zerkleinerung. Da die erforder-

<sup>1)</sup> E. Edser, a. a. O., S. 311.

<sup>2)</sup> H. Freundlich, a. a. O., S. 218.

<sup>3)</sup> P. Vageler, a. a. O., S. 11.

<sup>4)</sup> K. Wolf, Edel-Erden und -Erze, S. 85—87. 1922.



liche weitgehende Zerkleinerung des Rohmaterials mit großen Kosten verknüpft ist, folgt ferner, daß für die Schwimmaufbereitung nur hochwertige Erze oder metallhaltige Schlämme, die bereits die übliche Aufbereitung passiert haben, in Frage kommen.

II. Erst in den letzten 6—8 Jahren wurden die Erfahrungen der Erzflotation auf die Kohle ausgedehnt. Es handelt sich hierbei nicht um eine einfache Übertragung bekannter Maßnahmen auf eine neue Stoffgruppe, vielmehr sah man sich hier wieder vor ganz neue Aufgaben und Schwierigkeiten gestellt, die auch bis heute noch nicht alle technisch gelöst sind. Die bisherige Aufbereitung von Rohkohlen bezweckt, deren Aschegehalt möglichst weitgehend zu verringern, um auf diese Weise ein Material mit hohem Heizwert zu erhalten. Bei der Kohlenflotation wird jedoch nicht nur dieses Ziel verfolgt, sondern außerdem ein anderes, ökonomisch sehr wichtiges: alle kohlehaltigen Abgänge der bisherigen Kohlenaufbereitung nutzbar zu machen. Besonders in England, Frankreich, Holland, vor allem in Amerika hat man den Gedanken aufgenommen, die Schwimmverfahren sowohl für die Aufbereitung der rohen Förderkohle wie auch für die Nutzbarmachung der Waschbergen, des Lesegutes und der Schlammkohle aus den Wäschen durchzuführen.<sup>1)</sup> Unabhängig vom Auslande entstand eine analoge Entwicklung in Deutschland, dank der Pionierarbeit der Elektro-Osmose Aktiengesellschaft, die in zielbewußter Weise ihre kolloidchemischen Erfahrungen auf die Schwimmaufbereitung von Erzen und Kohle ausdehnte. Dieses außerordentlich ausbaufähige Arbeitsgebiet wird neuerdings durch die Elektro-Osmose A.-G., die Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., die Humboldt-A.-G. und die Minerals Separations Limited gemeinsam weiter bearbeitet.<sup>2)</sup>

Ähnlich wie die sulfidischen Erze wird die Kohle völlig benetzt, während die Berge nur vom Wasser benetzt werden. Hieraus ist schon ohne weiteres ersichtlich, daß von den Verunreinigungen der Rohkohle der Schwefelkies das Trennungs-

<sup>1)</sup> R. Wüster, Glückauf, 1922, Heft 1 u. 3.

<sup>2)</sup> Metall und Erz, 1922, S. 311.

problem erschwert. Letzteres ist besonders dann der Fall, wenn der Schwefelkies mit der Rohkohle in feinsten Verteilung verwachsen ist. Wie bei der Erzflotation, beeinflussen auch bei der Kohleflotation die Verunreinigungen alle mit der Flotation zusammenhängenden Vorgänge in weitgehendstem Maße. So ist beispielsweise die erforderliche Zerkleinerung der Rohkohle von der Art der Verwachsung zwischen Kohle und Verunreinigungen abhängig. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen ist es wahrscheinlich, daß für jedes Kohlevorkommen prinzipiell ein Verfahren ausarbeitbar ist, nach welchem die differentielle Trennung der einzelnen Komponenten der Rohkohle möglich ist. Daß für die Durchführung derartiger Verfahren spezielle apparative Anordnungen getroffen werden müssen, liegt auf flacher Hand; erwähnt sei die Minerals Separation.<sup>1)</sup>

In welchem Maße die Kohleflotation die Kohlenaufbereitung beeinflußt, ergibt sich beispielweise aus folgendem. Aus den Kohlenwäschen unserer Zechen fließt stoßweise oder ständig verbrauchtes Waschwasser ab, das feinen Kohleschlamm enthält, der mit Letten und anderen Gesteinsteilen gemischt ist. Dieser abfließende Kohleschlamm verschmutzt nicht nur die Flüsse, sondern bedeutet zugleich einen großen wirtschaftlichen Verlust. Das Kohlewaschwasser wird durch Absetzen gereinigt. Die ganze Schlammkohle kann auf einfachstem Wege durch Kohleflotation zurückgewonnen und verwertet werden. Es erübrigt sich somit, etwa die Naßwäsche der Kohle zu vermeiden oder einzuschränken, da von der in das Kohlenwaschwasser geratenen Kohle nichts verloren geht.<sup>2)</sup> In allen den Fällen, wo der Klärschlamm aus Kohle und tonigen Verunreinigungen besteht, erhält man durch die Schwimmaufbereitung neben dem hochwertigen Kohlenkonzentrat zugleich einen feinen feuerfesten Ton. Es zeigte sich, daß diese tonhaltigen Abgänge der Kohlenflotation durch Anwendung elektroosmotischer Tonreinigungsverfahren ein besonders hochwertiges feuerfestes Material liefern. Durch Gewinnung dieses wertvollen Nebenproduktes bei der Kohlen-

<sup>1)</sup> Vgl. Glückauf, 1922, Heft 1.

<sup>2)</sup> Vgl. K. Imhoff, Glückauf, 1922, S. 776—778.

flotation erhöht sich wiederum die Rentabilität der ganzen Anlage.

Der getrocknete Kohenschlamm ist zwar kalorienreich, aber wegen seiner Feinkörnigkeit als Brennstoff nur mit Einschränkungen brauchbar. Letzteres gilt auch für die bei der Kohlenflotation erhaltenen Kohlenkonzentrate.

Schließlich sei noch auf eine Weiterbildung der Kohlenflotationsverfahren durch die Minerals Separation hingewiesen, wobei in überraschender Weise zwei Vorgänge miteinander verknüpft werden, nämlich die Gewinnung von Kohlenkonzentraten und das gleichmäßige Umhüllen der feinen Kohlentelchen mit einem verflüssigten Bindemittel. Jeder dieser beiden Vorgänge kann für sich angewandt oder in eine einzige Verfahrensstufe zusammengezogen werden. Geht man z. B. aus von Kohlenkonzentraten, so besteht das Verfahren darin, daß die in Wasser in der Schwebelage gehaltenen Kohlentelchen mit einem verflüssigten Bindemittel, z. B. Pech oder einem Gemisch von Pech und Teer heftig verrührt werden, so daß sie mit dem Bindemittel überzogen und zu Flocken geballt werden, worauf sie leicht aus dem Wasser abgeschieden werden können. Die so behandelte Kohle läßt sich ohne weiteres brikettieren. Die ausgeflockte Kohle trennt sich nämlich so leicht von dem Wasser, daß eine annähernde Trocknung bereits durch Ablaufenlassen bewirkt werden kann. Benutzt man z. B. eine Nutsche, so genügt ein minimaler Über- oder Unterdruck; das Wasser fließt ganz klar ab. Durch die Anwendung eines Preßdruckes üblicher Art bei der Brikettierung wird das Wasser fast vollständig entfernt. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Brikett hat beim Verlassen der Presse etwa 4—5 % Wasser; nach 48 stündigem Trocknen bei Zimmertemperatur beträgt der Feuchtigkeitsgehalt durchschnittlich 1,52—2,14 %. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf die weiteren Vorteile dieses Verfahrens näher einzugehen.

Wie die Kohlenflotation in die bisherige Kohlenaufbereitung einzuordnen ist, läßt sich nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden. Ihre weltwirtschaftliche Bedeutung nimmt in dem Maße zu, wie der Weltvorrat an Kohle abnimmt. Der jährliche Weltverbrauch an Kohle wächst in

### Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung. 49

beschleunigtem Maße, er spiegelt das stolze Aufblühen der Technik. Man darf sich aber nicht durch dieses Spiegelbild darüber hinwegtäuschen lassen, daß die Weltkohlenvorräte nicht unerschöpflich sind. Die Gegenwart hat die Pflicht und die Aufgabe für die Zukunft zu sorgen. Wenn daher die rationelle Einführung der Kohlenflotation lediglich das Kohlenverbrauchstempo verlangsamt, so ist damit schon etwas außerordentlich Wertvolles gewonnen, nämlich kostbare Zeit für das Ausfindigmachen neuer, von der Kohle unabhängiger technischer Entwicklungsmöglichkeiten.

Mitteilung aus dem organ.-chemischen Laboratorium  
der Technischen Hochschule Aachen.

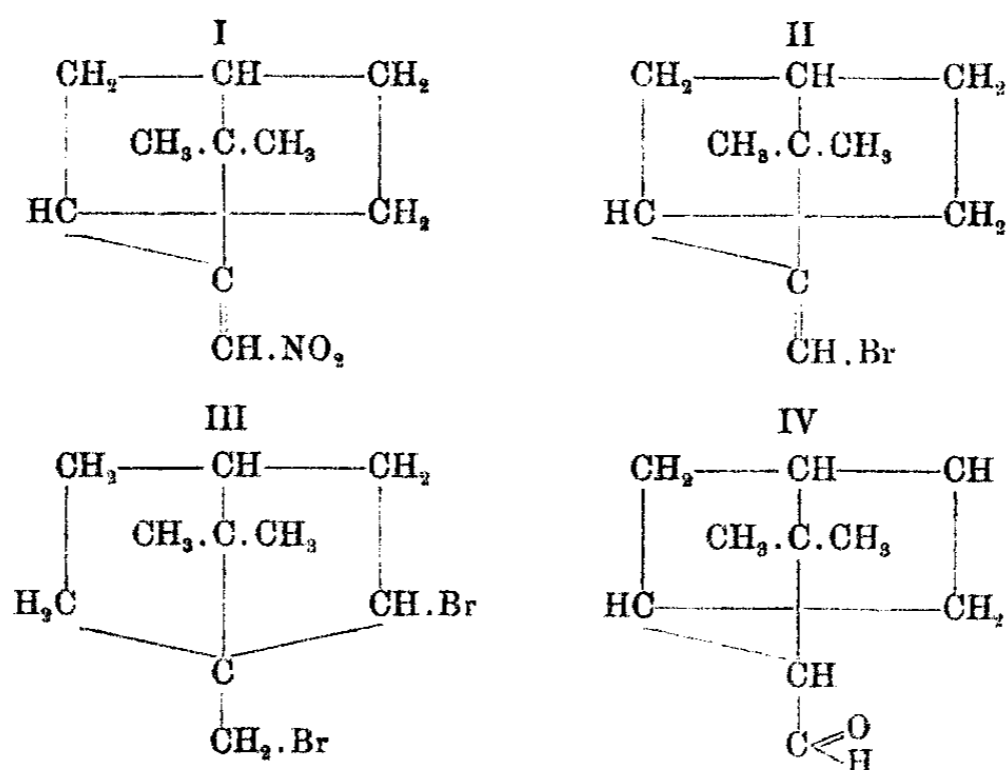
Die Bromierung des Camphens; der Dicumphenyläther  
, und ein Ring-homologes Camphenillon.

Von

P. Lipp.

(Eingegangen am 7. August 1922.)

Meine Studien über das Nitrocamphen (I) führten mich seinerzeit zu der Auffassung, daß das Monobromcamphen ganz analog konstituiert, also ebenfalls ein  $\omega$ -Substitutionsprodukt des Camphens sei (II).<sup>1)</sup>

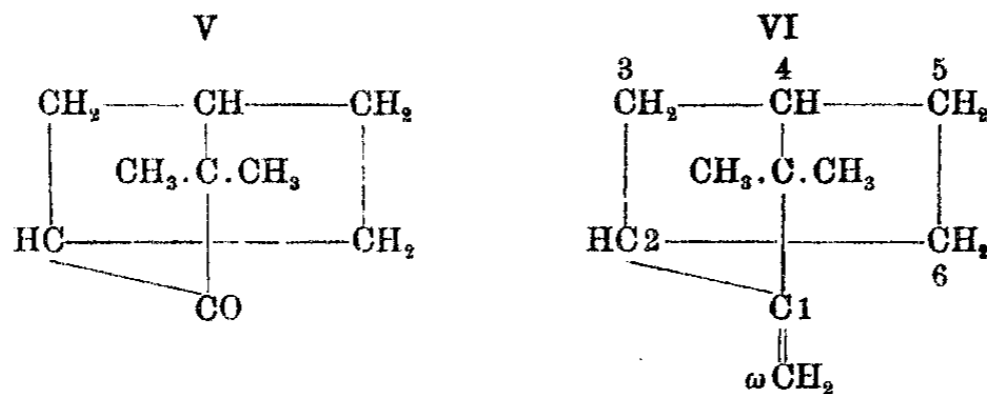


Die experimentellen Tatsachen, auf die ich mich damals stützte, waren außer der großen Haftfestigkeit des Halogenatoms, die das Bromcamphen mit anderen Vinylbromiden gemein

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 399, 243 (1913).

hat, die von Eltekow ausgeführte Umwandlung des „Camphenbromids“ — gemeint ist das  $\omega$ -2-Dibromcamphan (III) — in Camphenilanaldehyd (IV)<sup>1)</sup>, die Reduktion des  $\omega$ -Bromcamphens zu Camphen, die Semmler beschrieben hat<sup>2)</sup>, ferner die Ergebnisse eines Oxydationsversuches mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung, bei dem ich schon damals aus Bromcamphen Camphenilon (V) erhalten hatte. Eine Wiedergabe dieses Versuches erübrigt sich heute, da in der Zwischenzeit Langlois in eingehender Weise meine Annahme bestätigte<sup>3)</sup>, indem er nicht nur das  $\omega$ -Bromcamphen, sondern auch zahlreiche Abkömmlinge desselben mit Permanganat zu Camphenilon abbaute.

Dagegen bedürfen die herrschende Anschauung über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Camphen (VI), sowie die Angaben über die beiden Bromierungsprodukte, das



$\omega$ -2-Dibromcamphan und das  $\omega$ -Bromcamphen, in manchen Punkten der Berichtigung. Man nimmt heute an<sup>4)</sup>, daß Brom zunächst eines der besonders beweglichen Wasserstoffatome der semicyclischen Methylengruppe im Camphen substituiert und daß der dabei entstehende Bromwasserstoff sich sekundär an das  $\omega$ -Bromcamphen unter Bildung des  $\omega$ -2-Dibromcamphans wieder addiert. Das Studium der Bromierungsvorgänge brachte mich jedoch zur Überzeugung, daß auch hier, wie in vielen anderen Fällen<sup>5)</sup>, der Substitution eine Addition

<sup>1)</sup> Vgl. Godlewski, Chem.-Zeitg. 1905, II, 788.

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3425 (1900).

<sup>3)</sup> Ann. chim. 12, 250 (1919).

<sup>4)</sup> Eine Auffassung, die wohl im wesentlichen auf Marsh [Proc. 15, No. 33 (1899)] zurückgeht; dort wird allerdings das Camphen noch als gesättigter Kohlenwasserstoff angesprochen.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Wieland und Sakellarios, Ber. 53, 201 (1920).

von Brom an der Äthylenbindung des Camphens vorausgeht, und zwar daß die Addition am  $\omega$ -Kohlenstoff schneller erfolgt, als an Kohlenstoffatom 1. So wird es möglich, daß sich ein gewisser Teil des Camphens nach Lösung seiner Äthylenbindung in die Camphanform umlagert und nun erst das zweite Bromatom an Kohlenstoffatom 2 bzw. 6 anlagert. Ein anderer Teil dagegen wird eine normale Bromaddition eingehen, das tertiär stehende Bromatom aber sofort als Bromwasserstoff unter Regenerierung der semicyclischen Doppelbindung wieder abspalten. Man umgeht auf diese Weise die vom energetischen Standpunkt aus anfechtbare Annahme der Abspaltung und Wiederanlagerung ein und desselben Moleküls — in unserem Falle des Bromwasserstoffes —, die so oft gemacht wird, um intramolekulare Umlagerungen plausibel erscheinen zu lassen.

Die Bromierungsbedingungen werden zweckmäßig je nach dem gewünschten Endprodukt variiert. Zur Erzielung guter Ausbeuten an  $\omega$ -2-Dibromcamphan verwendet man ein Lösungsmittel, das Bromwasserstoff leicht löst, wie Eisessig nach Semmlers Vorgang<sup>1)</sup>, oder man löst das Camphen noch besser in Eisessigbromwasserstoffsäure<sup>2)</sup>, wobei allerdings zunächst Isobornylbromid entsteht, der Bromierungsvorgang also ein etwas anderer ist, als oben auseinandergesetzt. Soll das rohe Bromierungsprodukt auf  $\omega$ -Bromcamphen weiter verarbeitet werden, so löst man das Camphen in Äther-Alkohol, wie dies Wallach<sup>3)</sup> und später Reychler<sup>4)</sup> getan haben, oder bromiert in petrolätherischer oder ätherischer Lösung nach Langlois Vorschrift.<sup>5)</sup> Zur Abspaltung von Bromwasserstoff habe ich mich nicht des Chinolins<sup>6)</sup> bedient, sondern vorteilhafter nach Langlois Vorgang des Dimethylanilins. Eingehende Arbeitsvorschriften zur Gewinnung der beiden Bromierungsprodukte werden im experimentellen Teil gegeben werden. Auch die Literaturangaben über ihre physikalischen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3426 (1900).

<sup>2)</sup> Marsh, a. a. O.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 230, 235 (1885).

<sup>4)</sup> Ber. 29, 900 (1896).

<sup>5)</sup> A. a. O.

<sup>6)</sup> Jünger und Klages, Ber. 29, 545 (1896).

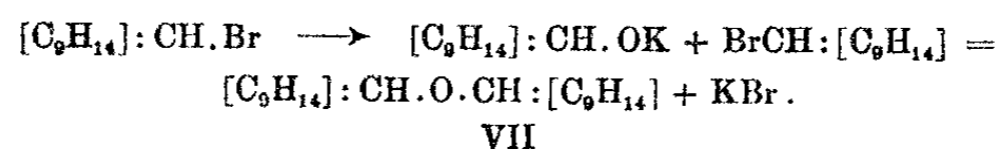
und chemischen Eigenschaften finden dort ihre Ergänzung bzw. Berichtigung, soweit dies nicht schon durch Godlewski<sup>1)</sup> und später durch Langlois geschehen ist.

Letzterer hat sich vergeblich bemüht, das  $\omega$ -Bromcamphen durch Erhitzen mit Kalk unter Druck zu verseifen. Trotzdem schien es mir nach den Erfahrungen Eltekows am  $\omega$ -2-Dibromcamphan nicht ganz aussichtslos, einen Austausch des Halogenatoms im  $\omega$ -Bromcamphen zu erzwingen. Bleioxyd und selbst Silberoxyd blieben zwar auch unter energischen Reaktionsbedingungen wirkungslos oder führten zu vollständiger Verharzung. Gegen konzentriertes wäßriges und alkoholisches Kali ist  $\omega$ -Bromcamphen im Gegensatz zum Nitrocamphen ebenfalls beständig. Eine sehr merkwürdige Reaktion dagegen findet statt, wenn man es mit wasserfreiem Ätzkali zum Sieden erhitzt. Durchschnittlich nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde tritt Abscheidung von Bromkali ein, die überstehende Reaktionsflüssigkeit läßt sich mit Wasserdampf in ein flüchtiges Nebenprodukt und einen nicht flüchtigen Hauptanteil trennen, der nach dem Herausarbeiten und Reinigen ein glycerinartiges Öl darstellt. Seine Konstitutionsaufklärung bereitete erhebliche Schwierigkeiten; die analytisch festgelegte Formel  $C_{20}H_{30}O$  wies auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen hin, die zwar durch eine Titration mit Brom festzustellen waren, nicht aber durch eine Hydrierung nach Fokin-Willstätter. Die Wasserstoffaufnahme kommt vor der Zeit zum Stillstand und liefert kein einheitliches Reaktionsprodukt. Ebensowenig gaben Oxydationsversuche mit Permanganat brauchbare Resultate; es greift die fragliche Verbindung erst unter Bedingungen an, die zur vollständigen Zerstörung der Oxydationsprodukte führen. Chromtrioxyd in Eisessig wirkt zwar bedeutend leichter ein und lieferte ein Keton, das durch sein Semicarbazon als  $C_{10}H_{16}O$  charakterisiert, aber bisher mit keinem bekannten Keton dieser Reihe identifiziert werden konnte. Eine Aufklärung brachte erst die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, die versucht wurde in der Annahme, daß ein substituierter Divinyläther vorliegen könnte. Für Monovinyläther ist ja ihr leichter Zerfall durch Aufnahme von Wasser neben

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitg. 29, 788 (1905).



dem Äther-Sauerstoff unter dem Einfluß von Mineralsäuren typisch<sup>1)</sup>; er ist auch für Divinyläther zu erwarten. Kurzes Aufkochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure genügte, um die fragliche Verbindung glatt in zwei Mole Camphenilanaldehyd (IV) zu zerlegen, wodurch ihre Konstitution als die eines Dicapphenyläthers (VII) festgelegt war.<sup>2)</sup> Damit steht auch die Indifferenz des Sauerstoffatoms in Einklang, die sich darin äußert, daß man den Äther in Xylollösung mit Natrium ohne wesentliche Veränderung kochen kann. Seine Bildung dürfte wohl folgendermaßen zu formulieren sein:



Es soll versucht werden, ob aus einfacheren, ähnlich gebauten Vinylbromiden durch Kali gleichfalls symmetrische Divinyläther entstehen, die, außer ihrem einfachsten Vertreter<sup>3)</sup>, kaum bekannt sind.

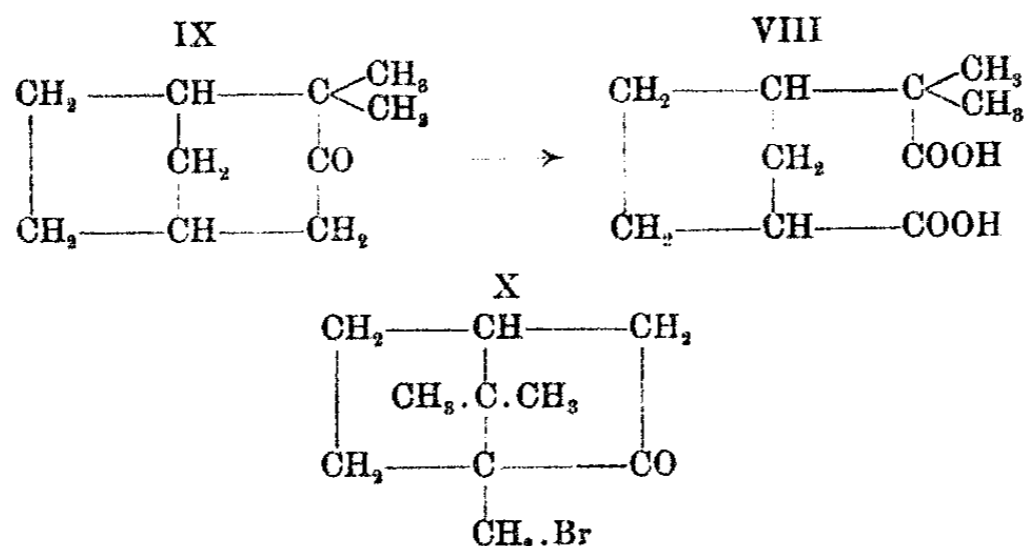
Das oben bereits erwähnte Nebenprodukt der Kali-„schmelze“, ein öliges, im Geruch an Camphenilon erinnerndes Ketongemenge, kondensierte ich mit Semicarbazid. Aus dem rohen Semicarbazon ließ sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren eine ziemlich einheitlich schmelzende Fraktion herausarbeiten, die merkwürdigerweise die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$  hatte, sich also nicht vom Camphenilon ableitete, die aber, wie durch direkten Vergleich festgestellt, auch nicht mit Camphersemicarbazon identisch war. Das daraus regenerierte Keton zeigte zwar große Ähnlichkeit mit Camphenilon, unterschied sich aber doch deutlich von ihm durch einen etwas höheren Schmp. (38—40°) und Siedep. (85° bei 14 mm) und vor allem durch sein Verhalten gegen Permanganat, das es in alkalischer Lösung bei Wasserbadtemperatur leicht angreift unter Bildung von Camphencamphersäure (VIII). Dieser Befund läßt sich kaum anders deuten, als daß man dem Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. Wislicenus, Ann. Chem. 192, 118 (1878).

<sup>2)</sup> Nach den von Langlois (a. a. O. S. 230) aufgestellten Nomenklaturprinzipien müßte man diesen Äther „Dicamphenyliden-dimethyläther“ bezeichnen.

<sup>3)</sup> Semmler, Ann. Chem. 241, 114 (1887).

vom Schmp. 38—40° die Formel eines Ring-homologen Camphenilons zuerkennt (IX), wobei zunächst unentschieden bleiben



muß, ob die Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  die in IX gegebene Lage zur Isopropylgruppe einnimmt oder die umgekehrte. Die über dieses neue Keton gemachten Angaben sind überhaupt als vorläufige zu betrachten, da mir bisher nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Ein eingehenderes Studium desselben behalte ich mir vor, besonders aus dem Grunde, weil es als vermutliches Zwischenglied der Oxydation von Camphen zu Camphencamphersäure<sup>1)</sup> Interesse beansprucht. Ein analoger Fall der Erweiterung des dimethylbeschwerten Fünfringes im Camphen zum Sechsring ist bereits von Hintikka beschrieben worden, der  $\alpha$ -Oxycamphenilansäure unter geeigneten Bedingungen in Carbocamphenilonon überführen konnte.<sup>2)</sup> Endlich tritt das R-Homocamphenilon in Parallele zu dem neuerdings von Lapworth und Royle beschriebenen Homocampher.<sup>3)</sup>

Wie schon Langlois mitgeteilt hat, ist das  $\omega$ -Bromcamphen der Bertram-Wahlbaumschen Reaktion mit Eisessig nicht zugänglich. Wie ich gemeinsam mit F. Lausberg gefunden habe, läßt sich jedoch die weit stärker dissoziierte Trichloressigsäure verhältnismäßig leicht an Bromcamphen addieren und liefert ein prachtvoll krystallisierendes Trichloracetat  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ . Dieses sollte durch Verseifung und

<sup>1)</sup> Vgl. P. Lipp, Ann. Chem. 399, 246 (1913) Anm. 2.

<sup>2)</sup> Ber. 47, 512 (1914).

<sup>3)</sup> Soc. 117, 743 (1920).

Oxydation in einen, am  $\omega$ -Kohlenstoffatom gebromten Campher übergeführt werden, der mit dem „ $\beta$ -Bromcampher“ von Armstrong und Lowry<sup>1)</sup> hätte identisch sein müssen, wenn die Schlußfolgerungen, welche R. Stüsser in seiner ausgezeichneten Dissertation<sup>2)</sup> über die Konstitution des  $\beta$ -Bromcamphers zog, richtig sind. Wir sind zwar bei der Durchführung der angegebenen Reaktionsfolge auf Schwierigkeiten gestoßen, haben unser Ziel aber auf einem anderen Wege erreicht. Im  $\omega$ -2-Dibromcamphan besitzen die beiden Bromatome eine ganz verschiedene Haftfestigkeit, so daß durch Oxydation in saurer Lösung — alkalische Reagenzien führen meist zum  $\omega$ -Bromcamphen — die Aufspaltung zur Bromcamphersäure gelingt, die nach Armstrong und Lowry durch Oxydation aus  $\beta$ -Bromcampher direkt entsteht. Für den „ $\beta$ “-Bromcampher und seine Abkömmlinge ist also die  $\omega$ -Stellung des Halogenatoms mit Sicherheit nachgewiesen (X), die Stüsser bereits auf anderem Wege wahrscheinlich<sup>3)</sup> gemacht hat. Ausführlicher soll über diese Versuche später in anderem Zusammenhange berichtet werden.

#### Versuche.

##### $\omega$ -2-Dibromcamphan (III).<sup>4)</sup>

13,6 g Camphen<sup>5)</sup> (= 0,1 Mol) werden in 11,5 ccm = 15 g Eisessig-Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) gelöst, wobei anfänglich festes Camphenhydrobromid ausfällt, durch die eintretende schwache Erwärmung aber bald wieder in Lösung geht. Dazu läßt man unter Eiskühlung 5,4 ccm (= 0,1 Mol)

<sup>1)</sup> Soc. 81, 1462 (1902).

<sup>2)</sup> „Über  $\beta$ - und  $\pi$ -Chlorcamphersulfoxid und die Konstitution der Reyhlerschen Camphersulfonsäure“. Dissertat. Straßburg 1913 (unter Leitung von E. Wedekind), S. 15.

<sup>3)</sup> Aus der Konstitution der Campher- $\omega$ -sulfonsäure (Reychler) kann m. E. nicht zwingend auf diejenige des „ $\beta$ “-Bromcamphers geschlossen werden, da seine Bildung aus dem Camphersulfonsäurebromid durch thermische Zersetzung erfolgt, also das Halogenatom nicht notwendig den gleichen Platz einnehmen muß, wie die Sulfongruppe der Reyhlerschen Säure.

<sup>4)</sup> Im Prinzip nach Marsh, a. a. O.

<sup>5)</sup> Ich verwendete ein d-Camphen:  $[\alpha]_D = + 37,8^\circ$ .

Brom langsam zutropfen. Das Brom wird anfänglich mit großer Begierde und bedeutender Wärmeentwicklung aufgenommen, später aber langsamer und unter Bromwasserstoffentwicklung.<sup>1)</sup> Nach Zugabe des gesamten Broms rührt man die Lösung, die sich in zwei Schichten getrennt hat, in Eiswasser ein, saugt das noch etwas teigige Bromierungsprodukt ab, wäscht mit Sodalösung und streicht auf Ton. Ausbeute an Rohprodukt 20 g = 67,5% der Theorie (Marsh gibt 70% an), die schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol auf 12,5 g zusammenschrumpfen, zur vollständigen Reinigung aber noch ein zweites Mal umkrystallisiert werden müssen. Schmp. 91—91,5° korr., übereinstimmend mit den Angaben Godlewski's.<sup>2)</sup> Ligroin ist als Krystallisationsmittel wegen seines zu großen Lösungsvermögens ungeeignet. Aus Alkohol durch rasches Abkühlen flache Prismen bzw. Blättchen von ganz schwachem, an Cedernholz erinnernden Geruch.

I. 0,1734 g gaben 0,2200 g AgBr.  
II. 0,1900 g „ 0,2418 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> (296):		I.	II.
Br	54,04	53,99	54,13 %
[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> = - 24,72 (bestimmt in 10 prozent. methylalkoholischer Lösung).			

Daß die beiden Bromatome im ω-2-Dibromcamphan entgegen den Angaben Semmlers<sup>3)</sup> ganz verschiedene Haftfestigkeit besitzen, hat Godlewski<sup>4)</sup> schon lange vor Langlois<sup>5)</sup> festgestellt. Sowohl bei der Wasserdampfdestillation als bei der Vakuumdestillation (Siedep.<sub>11</sub> etwa 146—149°) tritt partielle Zersetzung unter Bromwasserstoffabspaltung ein, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck ab 140° stürmisch verläuft und sogar quantitativ durchgeführt werden kann:

Erhält man z. B. 20 g Dibromcamphan  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden, destilliert dann langsam über, entsäuert, trocknet und fraktioniert, so erhält man 14,5 g (ber. 14,6 g!) eines schon ziemlich einheitlich siedenden Bromcamphens.

<sup>1)</sup> Getrennte Phasen, die sich durch verschiedene Wärmetönung hätten kundgeben können, wurden nicht beobachtet.

<sup>2)</sup> Ber. 32, 2304 Fußnote (1899).

<sup>3)</sup> Ber. 33, 3426 (1900).

<sup>4)</sup> Chem.-Zeitg. 29, 788 (1905).

<sup>5)</sup> A. a. O.

Gegen hydroxylfreie, HBr bindende Reagenzien besitzt jedoch reines Dibromcamphan eine viel größere Widerstandsfähigkeit, als man erwarten sollte. So kann es mit einem Überschuß an Pyridin (Siedep. 117°) und sogar mit Dimethylanilin (Siedep. 195°) kurze Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Erst siedendes Chinolin (Siedep. 240°) greift rasch an, so daß die HBr-Abspaltung weniger von der Basizität der zugesetzten Reagenzien, als vielmehr von der Reaktionstemperatur abzuhängen scheint. Rohes Dibromcamphan dagegen gibt unter den angegebenen Bedingungen viel leichter 1 Mol Bromwasserstoff ab.

#### $\omega$ -Bromcamphen (II).

Systematische Versuche führten mich zu folgender Arbeitsvorschrift:

27,2 g Camphen werden in 20 g Äther mit 10,8 cm Brom nach Langlois bromiert, das rohe Bromierungsprodukt nach restlosem Entfernen von Äther und Bromwasserstoff mit 120 g Dimethylanilin<sup>1)</sup> (ber. 23,4 g!) 5 Stunden bei 180° digeriert. Die Fraktionierung des herausgearbeiteten Rohproduktes liefert 20 g eines schon ziemlich reinen Bromcamphens vom Siedep.<sub>10</sub> 90—100° (Hpt. Menge 95°). Zur weiteren Reinigung wird diese Fraktion ein zweites Mal mit der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Dimethylanilin wie oben behandelt und zweimal im Vakuum fraktioniert. Den Siedepunkt des reinen  $\omega$ -Bromcamphens fand ich bei 89,5—91° (9 mm) korr., unter gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung bei 226—228° korr. (740 mm). Auffallend ist der abnorm steile Verlauf seiner Dampfdruckkurve und die starke Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur. Schon die Handwärme führt z. B. zur Schlierenbildung auch in den reinsten Präparaten. In Kältemischung war es bis jetzt nicht zum Erstarren zu bringen.

0,2770 g gaben 0,5719 g CO<sub>2</sub> und 0,1757 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Br (215,0):		Gefunden:
C	55,81	56,81 %
H	7,03	7,10 „

<sup>1)</sup> Die von Langlois angewandte Dimethylanilinmenge ist nach meinen Erfahrungen nicht ausreichend.

$$d_4^{7,8} = 1,285; n_D^{7,8} = 1,52865.$$

	$M_D$
Gefunden: . . . . .	51,57
Berechnet für $C_{10}H_{16}Br$ : . . . . .	51,15
$EM_D$ . . . . .	+ 0,42
$ES_D$ . . . . .	+ 0,20

Seine große Indifferenz gegen Alkalien, die neuerdings auch wieder Langlois feststellte, wird noch durch die Tatsache erwiesen, daß Bleioxyd bei Anwesenheit von Wasser auch im Druckrohr bei  $220^\circ$  ohne Einwirkung bleibt.  $Ag_2O$  bzw.  $AgOH$  wirkt unter gleichen Bedingungen zwar ein, führt aber zu vollständiger Verharzung. Die von Godlewski<sup>1)</sup> beschriebene Überführung von Dibromcamphan in Camphenilaldehyd kann also nicht über  $\omega$ -Bromcamphen als Zwischenstufe gehen.

#### Dicamphenyläther (VII).

15 g  $\omega$ -Bromcamphen<sup>2)</sup> werden mit 18 g festem Ätzkali in einem Rundkölbchen mit aufgesetztem Steigrohr über freier Flamme unter häufigem Schütteln allmählich zum Sieden erhitzt. Meist beginnt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde die Bromkaliumabscheidung, der Inhalt nimmt eine dickliche Konsistenz und schwachbräunliche Farbe an; nach 1stündigem Erhitzen kann die Reaktion unterbrochen werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser aufgenommen, die Reaktionsprodukte mehrerer Versuche werden vereinigt und durch Dampfdestillation von einem flüchtigen neutralen Nebenprodukt (s. S. 63) befreit. Dem alkalischen Destillationsrückstand läßt sich das Hauptreaktionsprodukt mit Äther entziehen. Durch zweimaliges Fraktionieren gewinnt man ein Produkt vom Siedep.  $182\text{—}186^\circ$  (9 mm) als glycerinartiges, fast farbloses Öl in einer Ausbeute von etwa 4,5 g aus 15 g Bromcamphen.

Kochen mit Natrium unter gewöhnlichem Druck führt zur Zerstörung des Dicamphenyläthers; dagegen wird er zweckmäßig mit Xylol verdünnt, unter Luftabschluß mit Natrium etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Man dekantiert vom Metall, entfernt

<sup>1)</sup> Chem.-Zeitg. 1905, II, 788.

<sup>2)</sup> Größere Chargen in Arbeit zu nehmen, ist unzweckmäßig.

das Lösungsmittel im Vakuum und fraktioniert neuerdings; Siedep.<sub>9,5</sub> 182° korr., vollkommen farblos; der schwache Geruch erinnert an Geranium.

0,1717 g gaben 0,5289 g CO<sub>2</sub> und 0,1615 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O (286,24):		Gefunden:
C	83,85	84,03 %
H	10,56	10,53 „

$[\alpha]_D^{12,5} = -9,19^\circ$ . 0,4201 g deprimierten in 18,7 g Benzol den Gefrierpunkt um  $\Delta = 0,427^\circ$ ; daraus  $M = 263$ ; ber.: 286.

Der Dicamphenyläther entfärbt Brom in Chloroformlösung momentan, alkalische Permanganatlösung allmählich. Eine Titration mit Brom nach Parker Mc Ilhiney<sup>1)</sup> hatte folgendes Resultat:

0,5592 g verbrauchten 0,53065 g Brom.

Ber. für 4 Brom auf C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O: 0,6251 g Br,  
 „ „ 2 „ „ „ : 0,3125 g Br.

Durch Kaliumjodatzusatz frei gemachtes Jod verbrauchte 25,3 ccm n/10-Thiosulfatlösung = 0,821 g J, entsprechend 0,2021 g Br, das als Bromwasserstoff wieder abgespalten wurde, umgerechnet auf das Mol C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O: 103,4 g Br; berechnet für 1 Atom: 79,9 g Br.

Diese Näherungswerte lassen immerhin erkennen, daß 1 Mol Dicamphenyläther 4 Atome Brom aufzunehmen vermag, davon aber mindestens eins wieder als Bromwasserstoff abspaltet.

#### Oxydation des Dicamphenyläthers.

##### a) Mit Permanganat.

Wäßrig-alkalische Suspensionen des Dicamphenyläthers wurden mit Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur kräftig turbiniert. Ein Stillstand im Verbräuche des Oxydationsmittels konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Reaktionslösung enthielt neben noch unangegriffenem Ausgangsmaterial keine faßbaren Oxydationsprodukte.

##### b) Mit Chromtrioxyd.

3 g Dicamphenyläther wurden in Eisessiglösung mit 2 g CrO<sub>3</sub> (ber. für 3 O: 2,1 g CrO<sub>3</sub>) in Eisessig allmählich bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Vgl. H. Meyer, Analyse und Konst. Ermittlung org. Verbd. II. Aufl. S. 950.

temperatur versetzt, wobei lebhaftere Erwärmung unter Reduktion des Chromtrioxyds eintrat. Schließlich erwärmte man noch 1 Stunde auf kochendem Wasserbad, alkalisierte mit Pottasche und trieb das leicht flüchtige, in allen Eigenschaften dem Camphenilon gleichende Oxydationsprodukt mit Dampf ab. Das Semicarbazon dieser Carbonylverbindung vom Zersetzungspunkt  $227-228^{\circ}$  korr. deprimierte aber sowohl den Schmelzpunkt von dl-, von l-Camphenilonsemicarbazon als den eines Präparates, welches zu Vergleichszwecken aus dem Ausgangscamphen hergestellt war. Ein quantitativer Versuch ergab aus 1,8 g Dicamphenyläther 0,8 g Carbonylverbindung und 0,7 g Semicarbazon. Die Analyse bestätigte, daß nicht das Semicarbazon des erwarteten Camphenilons vorlag, sondern das eines Ketons der  $C_{10}$ -Reihe. Seine Identifizierung muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

I. 0,1039 g gaben 0,2413 g  $CO_2$  und 0,0857 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1085 g „ 0,2509 g  $CO_2$  und 0,0885 g  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{11}H_{19}ON_3$ (209,17):	I.	II.
C	63,11	63,36	63,09 %
H	9,15	9,23	9,13 „

#### Versuch zur Hydrierung des Dicamphenyläthers.

Von den verschiedenen Ansätzen möge lediglich einer hier Platz finden: 9,15 g Dicamphenyläther, in 20 ccm absolutem Äther gelöst, nahmen bei Anwesenheit von 1 g Platinmohr<sup>1)</sup> in 3 Stunden nur 150 ccm Wasserstoff auf (ber. etwa 1,4 l unter Normalumständen). Da das Hydrierungstempo von hoher Anfangsgeschwindigkeit sehr rasch absank, wurde eine Vergiftung des Katalysators vermutet. Neuerlicher Zusatz von 1 g eines frisch bereiteten Platinmohrs bewirkte die Aufnahme von weiteren 200 ccm Wasserstoff, wonach die Hydrierung wieder zum Stillstand kam. Die Fraktionierung der Reaktionsprodukte lieferte eine Fraktion vom Siedep.<sub>9</sub> bis etwa  $140^{\circ}$  in Form eines leicht erstarrenden, camphenilonartigen Produktes vom ungefähren Schmp.  $45-50^{\circ}$  (1,5 g). Diese bestand nur zum kleinen Teil aus einer Carbonylverbindung (Zersetzungsp. des Semicarbazons

<sup>1)</sup> Nach Feulgen Ber. 54, 360 (1921) hergestellt.



236<sup>0</sup>), im wesentlichen aber aus einem, auf Natrium lebhaft einwirkenden Produkt, vermutlich einem Alkohol, dessen Identifizierung wegen Materialmangels einstweilen nicht möglich war.

Außer dieser kleinen Fraktion wurde der Dicamphenyläther im wesentlichen unverändert wiedergewonnen, wovon ich mich durch Analyse überzeugte.

Ein derart abnormer Verlauf der Hydrierung mit Spaltung des Moleküls ist bis jetzt meines Wissens ohne Analogie.

#### Hydrolyse des Dicamphenyläthers zum Camphenylaldehyd (IV).

3 g Dicamphenyläther werden mit etwa 10 ccm 50 Prozent Schwefelsäure kalt versetzt, die Reaktion durch schwaches Erwärmen eingeleitet und nach dem Aufhören der Selbsterwärmung zur Vervollständigung  $\frac{1}{4}$  Stunde unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser und bläst mit Wasserdampf den gebildeten Camphenylaldehyd ab, der leicht schon im Kühler erstarrt. Er zeigt nach seiner Isolierung Siedep.<sub>14</sub> 92—97° in H<sub>2</sub>-Atmosphäre und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Reinausbeute 3 g (ber. 3,2 g); im Rückstand bleibt etwas Harz. Als Nebenprodukt ließen sich nur geringe Mengen des Stereoisomeren gemisches der beiden Camphenylsäuren<sup>1)</sup>, Schmp. zwischen 50 und 85°, isolieren, die man der ätherischen Lösung des rohen Aldehyds mit Soda entziehen kann.

Zu analytischen Zwecken verwandelte ich die gesamte Aldehydmenge in das Semicarbazon. Rohausbeute 4,0 g; zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert: unscheinbare, matte Blättchen vom Zersetzungsp. 193° korr. übereinstimmend mit meiner früheren Angabe.<sup>2)</sup>

0,1770 g (im Hochvakuum getrocknet) gaben 0,4099 g CO<sub>2</sub> und 0,1453 g H<sub>2</sub>O.

0,1443 g gaben 25,8 ccm N<sub>2</sub> bei 21° und 736 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>3</sub> (209,17):		Gefunden:
C	68,11	63,18 %
H	9,15	9,19 „
N	20,10	20,10 „

<sup>1)</sup> Bredt und Jagelki, Ann. Chem. 310, 122 (1899).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 399, 254 (1918).

Andere Produkte waren bei der Hydrolyse des Dicumphenyläthers nicht aufgetreten.

#### R-Homocamphenilon (IX).

Das leicht flüchtige, neutrale, ölige Nebenprodukt aus  $\omega$ -Bromcamphen und Ätzkali (s. S. 59) wurde in das Semicarbazon verwandelt — 12 g aus 60 g Bromcamphen —, das Rohprodukt durch Dampfdestillation von Spuren nichtcarbonylischer Beimengungen befreit und dann einer fraktionierten Krystallisation aus verdünntem Alkohol unterzogen. Dabei ließ sich in der Hauptsache ein Krystallisat herausarbeiten, das bei etwa 235° unter Zersetzung schmolz und einen gedrungen prismatischen Habitus zeigte.<sup>1)</sup>

0,1290 g (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet) gaben 0,2999 g CO<sub>2</sub> u. 0,1044 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>2</sub> (209,17):		Gefunden:
C	63,11	63,41 %
H	9,15	9,06 „

Identität mit Camphersemicarbazon, mit dem es sonst große Ähnlichkeit aufwies, lag nicht vor, da es den Schmelzpunkt des aktiven und des inaktiven Präparates deprimierte. Zur Regenerierung des zugrunde liegenden Ketons destillierte ich die verdünnt schwefelsaure Suspension mit Dampf. Das leicht erstarrende Destillat zeigte bei der Vakuumdestillation Siedep.<sub>14</sub> etwa 85° korr. und Schmp. 38—40°, besaß eine sehr zähe, paraffinartige Konsistenz und glich im Geruch und Aussehen vollkommen dem Camphenilon. Ganz im Gegensatz zu diesem wird es aber in alkalischer Emulsion von Permanganat bei Wasserbadtemperatur sehr leicht angegriffen; man setzt so lange von einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Oxydationsmittels zu, bis der Geruch des Ketons im wesentlichen verschwunden ist, trennt vom Manganschlamm, kühlt das Filtrat stark ab und säuert mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Bei den geringen Mengen, die ich in Arbeit nahm, fiel die gebildete Camphencamphersäure nicht sofort aus, sondern krystallisierte erst

<sup>1)</sup> Ein niedriger schmelzendes Krystallisat hatte die gleiche Zusammensetzung.

nach einigen Stunden in unansehnlichen Aggregaten rein aus. Nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 136—138° korr. (konstant!). Ein Misch-Schmelzpunkt mit inaktiver cis-Camphencamphersäure kann erst bestimmt werden, wenn der ganze Versuch mit inaktivem Material wiederholt ist.

0,1028 g gaben 0,2220 g CO<sub>2</sub> und 0,0732 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (200,12):		Gefunden:
C	59,96	59,97 %
H	8,06	7,97 „

Das Verhalten gegen organische Solventien, besonders die charakteristische Löslichkeit in Chloroform, stimmt mit demjenigen der Camphencamphersäure vollkommen überein.

---

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von  
L. Claisen in Godesberg a/Rh.

Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des  
Isoprens und des  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadiens.

Nach Versuchen von F. Kremers, F. Roth und E. Tietze mitgeteilt

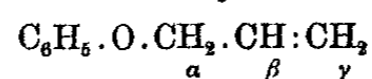
von

L. Claisen.

(Eingegangen am 16. August 1922.)

Im Anschluß an die Arbeiten über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren C-Allylphenole<sup>1)</sup> war es erwünscht festzustellen, ob auch die höheren Homologen des Phenolallyläthers,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_nH_{2n-1}$  ( $n > 3$ ), zu entsprechenden Umlagerungen befähigt sind.

Von diesen Äthern sind bis jetzt nur solche bekannt, die im Vergleich mit dem Phenolallyläther



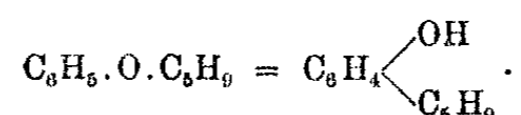
die Doppelbindung an anderer Stelle — nicht in  $\Delta_\beta$ , sondern in  $\Delta_\gamma$ ,  $\Delta_\delta$  usw. — enthalten; z. B. Phenol- $\Delta_\gamma$ -butenyläther  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ , Phenol- $\Delta_\delta$ -pentenyläther  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  und noch höhere bis zum Phenolnonenyläther  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_9H_{17}$ <sup>2)</sup>. Zur Umlagerung scheinen diese Äther wenig oder gar nicht geneigt zu sein, denn trotz ihrer zum Teil sehr hohen Siedepunkte sieden sie, soweit sich nach der Beschreibung urteilen läßt, unzersetzt; von Erscheinungen,

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ber. 45, 3157 (1912); Ann. Chem. 418, 69 (1919); L. Claisen und O. Eisleb, Ann. Chem. 401, 21 (1913).

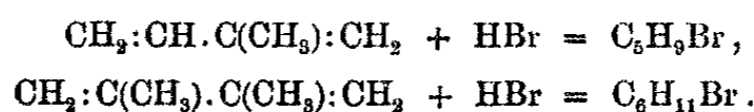
<sup>2)</sup> Solonina, Chem. Zentralbl. 1899 I, 25 und 248; v. Braun, Ber. 42, 4541 (1910) und Ann. Chem. 382, 34 (1911); v. Braun und Deutsch, Ber. 44, 3699 (1912); v. Braun, Deutsch und Schmatloch, Ber. 45, 1246 (1912); v. Braun und Danziger, Ber. 46, 104 (1913); Dionneau, Chem. Zentralbl. 1913 II, 344.

wie sie für die Destillation von Phenolallylthern mit gleich hohen Kochpunkten so charakteristisch sind — freiwilliges Aufkochen, Ansteigen des Siedepunkts während der Destillation —, findet sich nichts erwähnt.

Homologe des Phenolallylthers im engeren Sinne, mit gleicher Lage der Doppelbindung ( $\Delta_\beta$ ) wie im Grundkörper, scheinen noch nicht bekannt zu sein. Sie mußten sich aber aus den Homologen des Allylbromids (auch hier wieder im engeren Sinne) durch Umsetzung mit Phenol und Kaliumcarbonat leicht erhalten lassen. Aus  $\alpha, \gamma$ -Dimethylallylalkohol<sup>1)</sup>  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  bzw. aus dessen Bromid haben wir in dieser Weise den entsprechenden Phenoläther dargestellt und uns überzeugt, daß dieser sich beim Kochen mit Diäthylanilin ziemlich glatt in das isomere Phenol umlagert:



Zu den Homologen des Allylbromids (im engeren Sinne) gehören nun auch die beiden Bromide, die aus Isopren und  $\beta, \gamma$ -Dimethylbutadien durch Anlagerung von Bromwasserstoff entstehen:



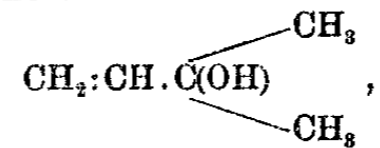
Dimethylbutadienhydrobromid scheint noch nicht bekannt zu sein, das Hydrobromid des Isoprens aber ist schon vor langer Zeit (1900) von Mokijewsky<sup>2)</sup> in dieser Weise bereitet und bezüglich seines Verhaltens nach verschiedenen Richtungen hin untersucht worden. Unter anderem stellte er aus ihm durch Behandlung mit wäßrigem Alkalicarbonat den schon vorher von Gladziatzky<sup>3)</sup> aus Isoprenhydrochlorid gewonnenen „Isoprenalkohol“  $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{OH}$  dar, dem er wegen seiner Eigenschaften — namentlich wegen des niedrigen Siedepunkts (98°) und der sehr niedrigen Veresterungskonstante — die zweifellos richtige und durch Späteres (siehe im speziellen

<sup>1)</sup> Aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumbromid, vgl. Grignard, Chem. Zentralbl. 1901 II, 622.

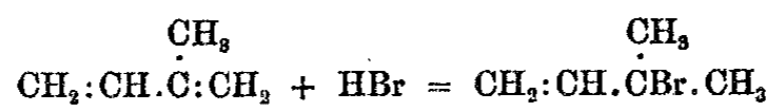
<sup>2)</sup> Jahresber. 1900, 560.

<sup>3)</sup> Ber. 1887, 700.

Teil) völlig bestätigte Formel eines tertiären Alkohols, eines  $\alpha, \alpha$ -Dimethylallylalkohols

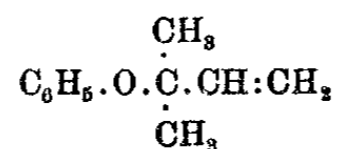


gab. Hauptsächlich aus diesem Grunde, nebenbei noch aus einem anderen<sup>1)</sup>, der aber heute nicht mehr als zwingend gelten kann, wies Mokijewsky dem Hydrobromid die dem Alkohol entsprechende Formel eines tertiären Bromids<sup>2)</sup> zu und drückte seine Bildung durch die Gleichung



aus, die ja auch nach den Regelmäßigkeiten, die man bei der Addition von Halogenwasserstoff an Kohlenstoffdoppelbindungen beobachtet hat, von vornherein als die weitaus wahrscheinlichste erscheint.

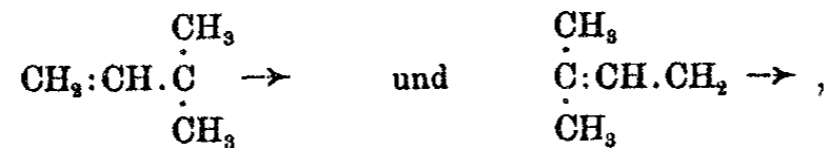
Aus dem Isoprenhydrobromid (Isopentenylbromid) stellten wir nun durch Behandlung mit Phenol und Kaliumcarbonat den zugehörigen Phenoläther dar, der, wenn die obige Form des Bromids zutrif, ein tertiärer Äther (Phenol- $\alpha, \alpha$ -dimethylallyläther)



hätte sein müssen. In der Ansicht, daß dieser Äther vorlag, bestärkte uns das Verhalten desselben beim Kochen, indem

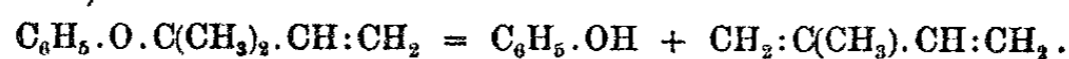
<sup>1)</sup> Weil dasselbe Hydrobromid auch aus dem dem Isopren isomeren Dimethylallen entsteht. Dieser Schluß ist richtig, sofern man nur die 1,2-Addition in Betracht zieht, wird aber hinfällig, wenn auch die 1,4-Addition, die zur Zeit der Mokijewsky'schen Arbeit noch kaum in Frage kam, als möglich zugelassen wird.

<sup>2)</sup> Im folgenden sollen die beiden Reste, um die es sich hier handelt,



als tert. Isopentenyl ( $\alpha, \alpha$ -Dimethylallyl) und prim. Isopentenyl ( $\gamma, \gamma$ -Dimethylallyl) unterschieden werden.

er, wie man es von einem tertiären Äther wohl erwarten durfte, dabei ziemlich glatt in Phenol und Isopren zurückzerfiel<sup>1)</sup>:

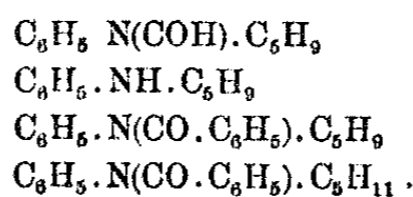


Zum weiteren Nachweis der angenommenen Formel wurde der Äther hydriert, und da zeigte sich nun das Unerwartete, daß hierbei nicht Phenol-tert. amyläther  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , sondern Phenol-isoamyläther  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  entstand. Damit war ausgeschlossen, daß in dem ursprünglichen, dem nichthydrierten Äther der Phenol-tert.-isopentenyläther vorlag.

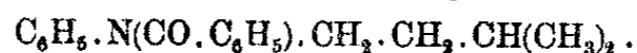
In dieser selben Weise, also unter Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_9$ -Derivaten, die bei der Hydrierung in Isoamylderivate übergehen und demnach kein tertiäres Isopentenyl enthalten können, scheint das Isoprenhydrobromid stets mit den in wasserfreien Medien gelösten oder suspendierten Natriumderivaten organischer Körper zu reagieren. Dafür die folgenden Beispiele:

1. Umsetzung mit Natriumäthylat. Es entsteht ein Äther  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_9$ , der schon durch seinen Siedepunkt ( $125^\circ$ ) mit aller Sicherheit zeigt, daß er nicht der Äthyläther des bei  $98^\circ$  siedenden tertiären Alkohols sein kann. In Übereinstimmung damit wurde aus ihm bei der Hydrierung nicht Äthyl-tert.-amyläther, sondern Äthyl-isoamyläther erhalten.

2. Umsetzung mit Natriumformanilid. Das entstandene N-Isopentenylderivat wurde in die freie Base (N-Isopentenyilanilin), diese in die Benzoylverbindung und letztere in das Dihydroderivat verwandelt:

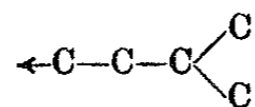


Das Endprodukt erwies sich als identisch mit dem aus N-Isoamylanilin dargestellten N-Isoamylbenzanilid:

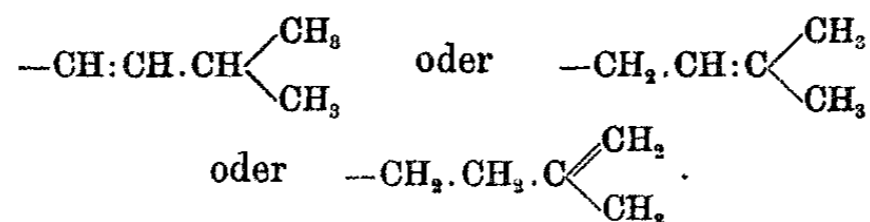


<sup>1)</sup> Durch Zusatz von etwas calcinierter Soda kann diese Spaltung vermieden werden. Die dann eintretende und wegen ihres Verlaufs sehr bemerkenswerte Umlagerung soll in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

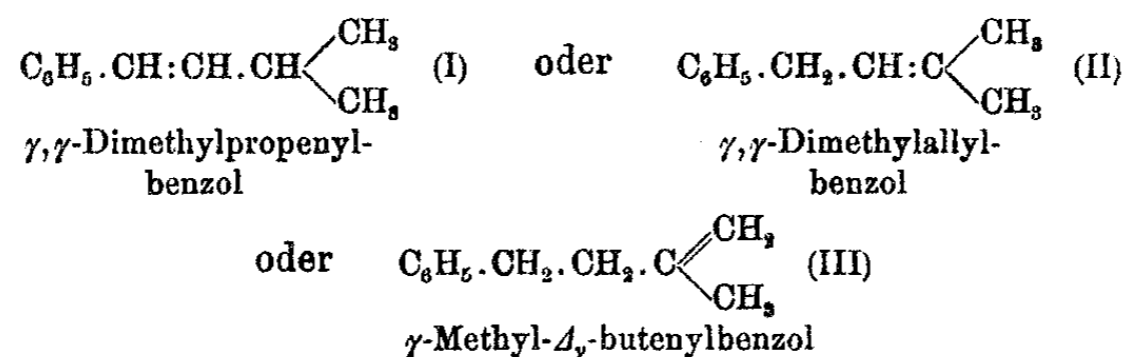
In drei Fällen also — bei Äthylalkohol, Phenol und Formanilid — ist nachgewiesen, daß die über die Natriumderivate gewonnenen Isopentenylverbindungen nicht das tertiäre Radikal, sondern die einem primären Radikal angehörige Kette



enthalten, in der nun noch die Lage der Doppelbindung — ob in  $\Delta_\alpha$  oder  $\Delta_\beta$  oder  $\Delta_\gamma$  — zu bestimmen blieb:



Um auch über diesen Punkt ins Klare zu kommen, wurde die Untersuchung auf das Phenylmagnesiumbromid ausgedehnt und dieses mit dem Isoprenhydrobromid zu Isopentenylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_5\text{H}_9$  umgesetzt. Die Hydrierung des letzteren ergab, in genauer Übereinstimmung mit den anderen Fällen, Isoamylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; das Isopentenylbenzol selbst konnte demnach nur



sein.

Bei der Auswahl unter diesen drei Formeln sind wir längere Zeit dadurch irreführt worden, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff Mercuriacetat leicht und quantitativ zu dem Merkursalz reduzierte. Da dieses Verhalten nach Balbiano<sup>1)</sup> nur den aromatischen Propenyl-, nicht aber den Allyl- und wohl auch nicht den  $\Delta_\gamma$ -Butenylverbindungen zukommt, glaubten wir es bestimmt mit dem Propenylderivat (I) zu tun zu haben.

<sup>1)</sup> Ber. 35, 2994 (1902); 36, 3575 (1903); 42, 1502 (1909); 48, 394 (1915).



Erst durch einen genaueren Vergleich mit den von Schramm<sup>1)</sup> und Klages<sup>2)</sup> schon vorher auf anderen Wegen dargestellten Kohlenwasserstoffen I und II, die äußerlich sehr ähnlich und daher nur in den Derivaten zu unterscheiden sind, konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß in unserem Isopentenylbenzol nicht das Propenyl-, sondern das Allylderivat —  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbenzol — vorlag. Es scheint also, daß die Balbianosche Reaktion, die die einfachen Allyl- und Propenylverbindungen so leicht und sicher zu unterscheiden gestattet, bei den Homoallyl- und Homopropenylverbindungen — wenigstens bei manchen derselben — ihren diagnostischen Wert verliert. Die Ursache der leichteren Oxydierbarkeit von  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  durch das Mercuriacetat im Vergleich zu  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  dürfte in dem Vorhandensein des tertiären Kohlenstoffatoms zu suchen sein.<sup>3)</sup>

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß in den Verbindungen, die man aus dem Isoprenhydrobromid durch Umsetzung mit den Natrium- und Brommagnesiumderivaten organischer Körper gewinnt, stets das primäre Isopentenyl —  $CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  — enthalten ist. Danach würde man gewiß berechtigt sein, auch dem Bromid selbst die entsprechende Formel  $Br - CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  zu geben, wenn nicht, wie schon erwähnt, diesen Umsetzungen eine andere — die mit wäßrigem Alkalicarbonat — gegenüberstände, die ebenso ausschließlich zu einem tertiären Derivat, dem Isoprenalkohol, führt. Dieser Fall, wenn auch vorläufig noch vereinzelt, hat um so größeres Gewicht, als die Beziehung hier eine doppelseitige ist; denn so glatt wie der Alkohol aus dem Bromid entsteht, so glatt gibt er, wie wir festgestellt haben, mit Bromwasserstoff das ursprüngliche Bromid und nicht etwa ein Isomeres desselben zurück.

Das Bromid zeigt also das Verhalten eines tautomeren Körpers, indem es bei seinen Umsetzungen zwei verschiedene Klassen von Derivaten ergibt. Die Konstitution dieser Derivate

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 218, 390, 393 (1883).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 2814 (1904); 39, 2593 (1906).

<sup>3)</sup> Auch bei anderen aromatischen Verbindungen mit der an den Kern gebundenen Gruppe —  $CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  konnten wir feststellen, daß Mercuriacetat von ihnen leicht reduziert wird.

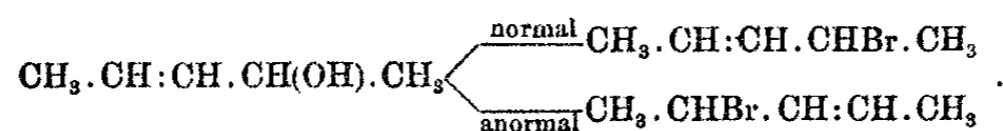
ist leicht zu bestimmen, aber für die Konstitution des Grundkörpers ist damit nichts gewonnen, weil man nicht weiß, welche der beiden Klassen durch normale und welche durch anormale Umsetzung entstanden ist. Nicht aus den Derivaten, sondern nur aus anderen Beziehungen kann, wie die Geschichte der Tautomerie zeigt, in solchen Fällen die Struktur des Grundkörpers ermittelt werden. Glücklicherweise ist auch hier eine solche Beziehung gegeben, die einen ziemlich sicheren Anhalt gewährt, nämlich das Siedepunktverhältnis, das zwischen dem Alkohol (Siedep. 98°) und dem Bromid (Siedep. 130°) besteht. Nach einer bekannten Gesetzmäßigkeit siedend die Bromide der Alkohole so gut wie alle niedriger, zum Teil ganz erheblich niedriger als die Alkohole selbst. Das trifft, wie die folgenden Beispiele zeigen, auch für die ungesättigten Alkohole zu:

	Alkohole	Bromide
Allylalkohol . . . . .	97°	71°
Crotylalkohol . . . . .	118°	103°
Propargylalkohol . . . . .	115°	89°
Zimtalkohol . . . . .	255°	248—251°

In unserem Falle aber kehrt sich das Siedepunktverhältnis um, indem das Bromid nicht niedriger, sondern über 30° höher siedet als der Alkohol. Das ist unverständlich bei der Annahme, daß der Alkohol und das Bromid korrespondierende Verbindungen sind, aber selbstverständlich, wenn man annimmt, daß das Bromid primär und der Alkohol tertiär ist. Als Beispiel für dieses letztere Verhältnis diene das primäre Isobutylbromid, das ebenfalls nicht niedriger, sondern um 9° höher siedet als der tertiäre Butylalkohol.

Um jeden Zweifel auszuschließen, haben wir noch die folgenden Fälle untersucht:

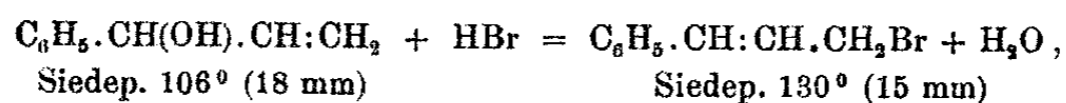
1.  $\alpha, \gamma$ -Dimethylallylalkohol. Die Umsetzung mit Bromwasserstoff könnte normal oder anormal verlaufen:



Aber hier würden, anders wie beim Isoprenalkohol, die beiden Umsetzungen nicht zu verschiedenen, sondern zu identischen

Bromiden führen. Also unter allen Umständen, mag die Reaktion verlaufen wie sie will, muß hier das Bromid das dem Alkohol entsprechende sein. In Übereinstimmung damit wurde zwischen den beiden Körpern das der allgemeinen Regel entsprechende Siedepunktverhältnis — Alkohol 72—74° (110 mm), Bromid 62—63° (110 mm) — gefunden.

2. Die Zimtalkohole. Der gewöhnliche (primäre) Zimtalkohol gibt mit Bromwasserstoff in normaler Reaktion das primäre Bromid  $C_6H_5.CH:CH.CH_2Br$ , dieses in Übereinstimmung mit der Regel etwa 6° niedriger siedend als der Alkohol. — Dagegen liefert der sekundäre Zimtalkohol<sup>1)</sup> ( $\alpha$ -Phenylallylalkohol)  $C_6H_5.CH(OH).CH:CH_2$ , wie wir im Widerspruch mit Klages und Klenk<sup>2)</sup>, aber in Übereinstimmung mit Moureu und Gallagher<sup>3)</sup> fanden, vermöge anormaler Umsetzung nicht das zugehörige sekundäre Bromid  $C_6H_5.CHBr.CH:CH_2$ , sondern ebenfalls das primäre. Dementsprechend hat man zwischen dem sekundären Alkohol und dem aus ihm entstehenden Bromid dieselbe Umkehrung des normalen Siedepunktverhältnisses,



wie sie zwischen dem Isoprenalkohol und dem Isopentenylbromid besteht.<sup>4)</sup>

Danach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Isoprenhydrobromid das primäre Bromid ist und nicht das tertiäre. Normale Umsetzungen des Bromids sind also die mit Natriumäthylat, Kaliumphenolat, Natriumform-

<sup>1)</sup> Klages und Klenk, Ber. 39, 2554 (1906).

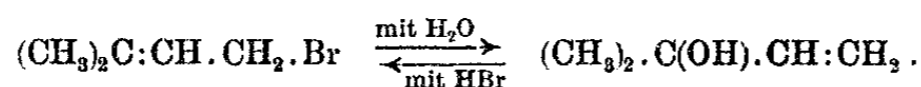
<sup>2)</sup> Ebenda S. 2555.

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1922 I, 741.

<sup>4)</sup> Aus dem Obigen ergibt sich, daß die ganze Reihe der Homologen und Analogen des Allylalkohols daraufhin zu revidieren ist, ob die aus ihnen dargestellten Halogenide auch wirklich die den Alkoholen entsprechenden sind. Bei manchen, vielleicht bei allen primären, Alkoholen wird das zutreffen, bei manchen sekundären und tertiären aber nicht. Schon das Siedepunktverhältnis wird hier einen vorläufigen Anhalt geben. Erst nach Feststellung dieser Ausnahmen kann der Frage nach einer hier etwa vorliegenden Gesetzmäßigkeit näher getreten werden.

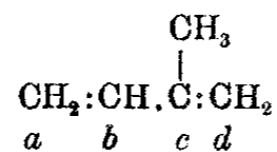
Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens. 73

anilid und Phenylmagnesiumbromid, während die zu dem tertiären Alkohol führende Umsetzung mit wäßrigem Natriumcarbonat als anormal zu betrachten ist, ebenso die Rückbildung des Bromids aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff:



Die große Unbeständigkeit des Bromids gegen Wasser — schon durch viertelstündiges Schütteln damit wird es vollständig zersetzt; in wäßrig-alkoholischer Lösung kann es mit Alkalilauge titriert werden — beruht daher nicht, wie wir anfangs glaubten, auf der tertiären Natur des Bromids, sondern auf dem Vorhandensein der Doppelbindung, die ja schon in den einfachen Allylhalogeniden eine starke Lockerung des Halogens herbeiführt und hier, vermöge der Verstärkung ihres Einflusses durch die beiden anliegenden Methylgruppen, dem Bromid einen fast ionogenen Charakter verleiht.

Es verbleibt noch zu erörtern, wie das als primär erkannte Hydrobromid aus dem Isopren entsteht. Die 1,2-Anlagerung des Bromwasserstoffs an



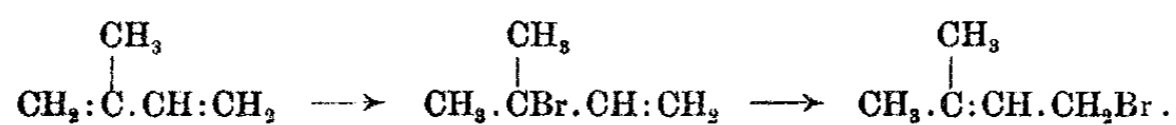
läßt vier Möglichkeiten zu:

H	a	b	c	d
Br	b	a	d	c
	sec.	prim.	prim.	tert.

Keine davon ergibt die Formel, die das Bromid in Wirklichkeit besitzt. Zu dieser führt erst die 1,4-Addition, für welche zwei Möglichkeiten vorliegen, von denen die zweite die tatsächliche Formel des Bromids ergibt:

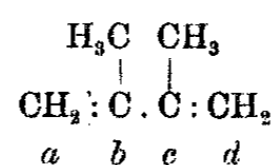
H	a	d
Br	d	a
	prim.	prim.

Trotzdem halten wir es nicht für wahrscheinlich, daß das Bromid durch direkte 1,4-Addition entsteht, glauben vielmehr, daß zunächst, durch 1,2-Addition, das tertiäre Bromid sich bildet und dieses erst nachträglich in das primäre Bromid übergeht:

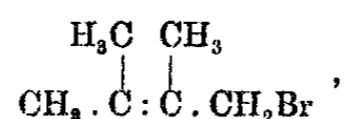


Wird nämlich die Anlagerung unter sehr starker Abkühlung und unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses von Bromwasserstoff vorgenommen, wird ferner gleich nach der Sättigung etwas calcinierte Soda zugefügt und auch die Destillation (unter vermindertem Druck) über etwas Soda ausgeführt, so geht das meiste ganz inkonstant bei einer ziemlich weit unter dem Siedepunkt des primären Bromids liegenden Temperatur über; erst bei den letzten Tropfen wird der Siedepunkt von jenem erreicht. Erwärmt man dann aber das Destillat kurze Zeit (ohne Soda) auf dem Wasserbade, so stellt sich bei erneuter Destillation sogleich der konstante und höherliegende Siedepunkt des primären Bromids ein. Wir vermuten also, daß das unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln dargestellte niedriger siedende Produkt zur Hauptsache noch aus dem tertiären Bromid besteht, das sich aber beim Stehen allmählich, beim Erwärmen sehr rasch in das primäre umlagert und daher in reinem Zustand nicht zu fassen ist.

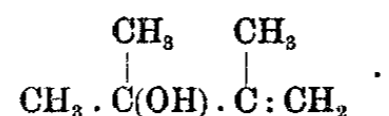
Bei dem im zweiten Abschnitt behandelten  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadien liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als für die Anlagerung von HBr an



infolge der symmetrischen Struktur des Moleküls nur drei Möglichkeiten (statt sechs beim Isopren) gegeben sind:  $ab$ ,  $ba$  und  $ad$ . Das tatsächlich entstehende Bromid ist auch hier das primäre,

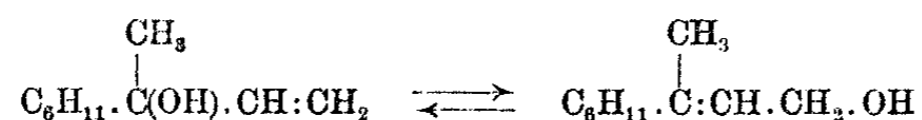


der daraus resultierende Alkohol aber der tertiäre,



Bezüglich der sonstigen Umsetzungen des Bromids (mit Natriumäthylat, Natriumformanilid und Phenylmagnesiumbromid) sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Umlagerungen und anormale Austausch nach Art der hier beschriebenen sind schon mehrfach beobachtet worden.<sup>1)</sup> Das älteste Beispiel dafür dürften die auf verschiedene Weise (direkt und über Derivate hinüber) bewirkten wechselseitigen Umwandlungen von Linalool und Geraniol<sup>2)</sup>



sein. Daß der sekundäre Zimtalkohol mit Bromwasserstoff nicht das sekundäre, sondern das primäre Bromid gibt, wurde schon erwähnt; umgekehrt fanden Dupont und Labaune<sup>3)</sup>, daß das primäre Cinnamylchlorid bei der Behandlung mit alkoholischem Silbernitrat ein Gemenge von primärem und sekundärem Alkohol nebst den zugehörigen Äthyläthern liefert.<sup>4)</sup> In naher Beziehung zu diesem Gebiet stehen auch die interessanten und umfassenden

<sup>1)</sup> Über eine theoretische Erklärung derselben unter Zuhilfenahme von Restvalenzen vgl. H. Finkelstein, Verhandl. der Naturforscherversamml. zu Karlsruhe 1911, II, 176.

<sup>2)</sup> Literatur darüber siehe in Beilstein, 4. Aufl., Bd. I, 458 u. 461; dazu noch Dupont und Labaune, Chem. Zentralbl. 1910, II, 734 und ganz neuerdings Locquin, Compt. rend. 174, 1551 u. 1711 (1922); in den Mitteilungen von Locquin noch einige weitere Beispiele für die Umlagerung von ungesättigten tertiären Alkoholen in die entsprechenden primären.

<sup>3)</sup> Berichte von Roure-Bertrand fils [3] 1, 38—41 (Grasse 1910); Chem. Centralbl. 1910, II, 734.

<sup>4)</sup> Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Verschiebungen zeigt auch die Fittigsche Umlagerung ungesättigter  $\alpha$ -Oxysäuren in die isomeren  $\gamma$ -Ketonsäuren, z. B.:



Ann. Chem. 299, 1 (1898).

Arbeiten von F. Straus<sup>1)</sup>, nach denen es möglich ist, von einem ungesättigten aromatischen Keton  $\text{Ar.CH:CH.CO.Ar'}$  über eine Reihe anormal entstehender Zwischenprodukte — „Keto-chloride“ und daraus gewonnener Alkoxyderivate — zu dem isomeren Keton  $\text{Ar.CO.CH:CH.Ar'}$  und vom Zimtaldehyd zu dem isomeren Phenylvinylketon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH:CH}_2$  zu gelangen. Das einfachste Beispiel aber scheinen bis jetzt die von uns bei den Derivaten der aliphatischen Butadiene beobachteten Umlagerungen zu sein und deshalb haben wir nicht zögern wollen, das darüber gefundene, wenn es auch in mancher Hinsicht noch der Vervollständigung bedarf, hier mitzuteilen.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Versuche mit Isopren.

##### I. Isoprenhydrobromid, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2.\text{Br.}^2)$

In das durch Eis-Kochsalzmischung scharf abgekühlte Isopren<sup>3)</sup> wird die berechnete Menge Bromwasserstoff — entwickelt aus Wasserstoff und der berechneten Menge Brom<sup>4)</sup> — in ziemlich raschem Strome eingeleitet. Ohne mit Wasser zu

<sup>1)</sup> Straus, Ann. Chem. 370, 315 (1909); 374, 40, 121 (1910); 393, 235 (1912); Straus u. Berkow, 401, 121 (1913); Straus u. Blankenhorn, 415, 232 (1918); Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] 103, 1 (1921).

<sup>2)</sup> Über Isoprenhydrochlorid vgl. die neuere Mitteilung von Aschan, Ber. 51, 1303 (1918). Wir haben dieses Hydrochlorid nicht rein erhalten können; es scheint eine Mischung von viel primärem Chlorid mit einer kleineren Menge des niedriger siedenden tertiären zu sein.

<sup>3)</sup> Für die freundliche Überlassung beträchtlicher Mengen von absolut reinem Isopren und Dimethylbutadien sagen wir den Farnefabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verbindlichen Dank. — Beim Aufbewahren dieser Kohlenwasserstoffe findet außer Polymerisation auch Autoxydation statt; der nach dem Abdestillieren aus dem Wasserbade verbleibende gummöse Rückstand enthält außer Kautschuk ein Superoxyd, das beim Erhitzen über freier Flamme heftig und unter Verbreitung stechend riechender Dämpfe (Formaldehyd?) verpufft. Es empfiehlt sich also, die Butadiene in zugeschmolzenen Flaschen aufzubewahren.

<sup>4)</sup> Vgl. Ann. Chem. 401, 28 (1913).

waschen, das einen beträchtlichen Teil des Bromids zersetzen würde, läßt man das Produkt zunächst einige Stunden für sich, dann zugleich über Chlorcalcium und Kaliumcarbonat stehn, gießt ab und destilliert unter vermindertem Druck, wobei weitaus das meiste bei 62—64° (67 mm) übergeht. Im Rückstand bleibt etwas Bis-hydrobromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ .<sup>1)</sup> Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Unter gewöhnlichem Druck siedet das Bromid unter Bräunung, Abgabe von etwas Bromwasserstoff und Hinterlassung eines Rückstands unscharf bei 129—133°.  $D_{15}^{15} = 1,2930$ .<sup>2)</sup> — Die in Acetonlösung versuchte katalytische Hydrierung zu Isoamylbromid, die den einfachsten und sichersten Beweis für die Konstitution des Bromids geliefert hätte, gelang leider nicht, da der Katalysator ( $\text{PdCl}_2$ ) bald unwirksam wurde.

## II. Versuch zur Feststellung der Zwischenbildung des tertiären Bromids.

Bei einer der Darstellungen des Hydrobromids war, entgegen den bis dahin gemachten Erfahrungen, außer der Hauptfraktion (62—64° bei 67 mm) ein nicht unbeträchtlicher Vorlauf (etwa ein Drittel) erhalten worden, der schon bei 50—62° überging. Nachdem dieser aber einige Tage gestanden hatte, versiedete er fast vollständig bei der richtigen Temperatur 61—64°. Die dadurch nahegelegte Vermutung, daß zunächst das tertiäre Bromid entsteht, das sich erst nachträglich — vielleicht unter dem Einfluß vorhandenen Bromwasserstoffs<sup>3)</sup> — in das höher siedende primäre umlagert, veranlaßte zu dem folgenden Versuch, der diese Ansicht in der Tat zu stützen scheint:

In 10,2 g Isopren wurden unter scharfer Kühlung mit Eis-Kochsalz 8 g Bromwasserstoff (nur  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge) eingeleitet. Das Produkt blieb 10 Minuten für sich und  $\frac{1}{2}$  Stunde über Chlorcalcium und Kaliumcarbonat stehen und wurde dann über 1 g frisch ausgeglühter Soda destilliert

<sup>1)</sup> Ipatiew, dies. Journ. [2] 55, 2, 8 (1897).

<sup>2)</sup> Nach Mokijewsky  $D_{15}^{15} 1,3075$ ,  $D_{20}^{20} 1,2819$ .

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die unter dem Einfluß von Bromwasserstoff erfolgende Umlagerung von  $\alpha$ -Bromacetessigester in  $\gamma$ -Bromacetessigester, Hantzsch, Ber. 27, 355, 3168 (1894).

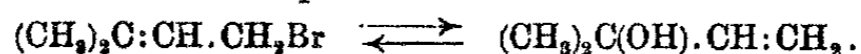


und zwar bei einem Druck von 40 mm, bei dem, wie wir vorher festgestellt hatten, das primäre Bromid bei 50—51° siedet. Die Menge des Niedrigsiedenden zeigte sich nun stark vergrößert, denn mehr als drei Viertel gingen unterhalb — zum Teil weit unterhalb — des zu erwartenden Siedepunkts über:

—34°	1,6 g
34—40°	3,2 g
40—44°	1,7 g
44—49°	4,4 g .

Alsdann wurden alle Fraktionen wieder vereinigt und das Ganze bei 165 mm Druck unter Rückfluß mit eintauchendem Thermometer sieden gelassen. Das primäre Bromid kocht unter diesen Bedingungen bei 85—86°. Der Anfangssiedepunkt der Mischung lag bei 75° und stieg von da langsam, in 1¼ Stunde, um 11° auf 86°, wo das Thermometer konstant wurde. Beim Abdestillieren ging alles, ohne Vorlauf und fast ohne Rückstand, bei 85—87° über.

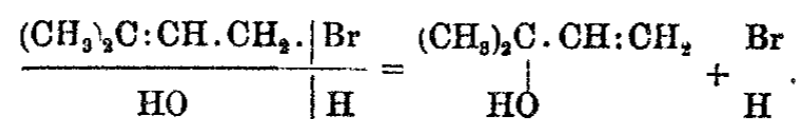
III. Umwandlung des primären Bromids in den tertiären Alkohol und Rückumwandlung des letzteren in das primäre Bromid:



Die außergewöhnliche, schon an die der Säurebromide herankommende Unbeständigkeit des Bromids gegen Wasser erhellt aus dem folgenden Versuch: 0,613 g wurden mit der 20fachen Menge Wasser ½ Stunde geschüttelt; schon nach 15 Minuten war das meiste gelöst. Zur Neutralisation der entstandenen Säure waren 40,4 ccm n/10-Kalilauge erforderlich, woraus sich ein Zerfall des Bromids zu 98,2% berechnet. — Ein Gegenversuch mit Allylbromid zeigte, daß von diesem nach Ablauf derselben Zeit erst 5% zerfallen waren. Die Zersetzung des Isopentenylbromids erfolgt also mindestens 20 mal so rasch wie die des Allylbromids, obgleich schon in dem letzteren, wie man weiß, das Brom außergewöhnlich lose gebunden ist.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Zu der geringen Bindungsfestigkeit des Halogens in den Allylhalogeniden siehe die Literaturzusammenstellung bei v. Braun und Köhler, Ber. 51, 79 (1918).

Zur Darstellung des Isoprenalkohols ist dieses Verfahren nicht brauchbar, weil außer dem Alkohol und zurückgebildetem Isopren noch ein höhersiedender Körper, wahrscheinlich das Glykol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ <sup>1)</sup>, entsteht. Leicht und glatt erhält man ihn aber, indem man das Bromid mit 10 Teilen 10prozent. Natriumcarbonatlösung mehrere Stunden kräftig turbiniert, mit Äther ausschüttelt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat und danach über Bariumoxyd trocknet und schließlich destilliert. Ausbeute an annähernd reinem Alkohol (Siedep. 95—98°) 50—60% der Theorie. — Der von Moki-jewsky<sup>2)</sup> gegebenen Beschreibung des Alkohols ist nichts beizufügen. Die von ihm angenommene Konstitution kann jetzt als sicher gelten, da der primäre Alkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  — der einzige, dessen Bildung noch in Frage käme — inzwischen von Courtot<sup>3)</sup> auf einem anderen Wege, aus  $\beta$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethylbutyrolakton durch Zersetzung mit Alkalicarbonat, dargestellt worden ist. Dieser Courtotsche Alkohol also und nicht der Isoprenalkohol ist es, der konstitutiv dem Isoprenhydrobromid entspricht; zwischen diesen ist ja auch das normale Siedepunktverhältnis — Alkohol 140°, Bromid 130° — vorhanden. Von Wichtigkeit ist, daß aus der Courtotschen Arbeit keine Andeutung dafür zu entnehmen ist, daß der primäre Alkohol irgendwie Neigung hätte, sich in den tertiären umzulagern. Als Zwischenprodukt kann er also nicht in Frage kommen, die Bildung des tertiären Alkohols aus dem Bromid muß demnach eine direkte sein:



Rückbildung des primären Bromids aus dem tertiären Alkohol.

In 4,6 g Isoprenalkohol wurde sehr langsam, binnen einer Viertelstunde, die berechnete Menge gasförmigen Bromwasser-

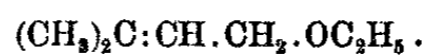
<sup>1)</sup> Über andere Bildungen dieses Glykols vgl. Kondakow, Ber. 26, Ref. 96 (1893) und Ipatiew, dies. Journ. [2] 53, 151 (1896).

<sup>2)</sup> Jahresber. 1900, 561; vgl. auch Gladziatzky, Jahresber. 1887, 700 und Kondakow, Chem. Zentralbl. 1890, I, 311.

<sup>3)</sup> Bull. [3] 35, 661 (1906).

stoffs (4,4 g) unter Eiskühlung eingeleitet. Die Flüssigkeit trübte sich sofort, zu Ende des Einleitens hatte sich eine obere Schicht von Wasser abgeschieden, die sogleich entfernt wurde. Das Bromid wurde kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert, wobei es unter 69 mm Druck vollständig bei 64—66° überging.

#### IV. Primärer Isopentenyl-äthyläther,



Durch allmähliches Eintragen des Bromids in eine abgekühlte Lösung von alkoholischem Natriumäthylat (étwas mehr als die berechnete Menge), einstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur und zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Aufarbeitung in üblicher Weise ergibt mit guter Ausbeute (80%) ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum vom scharfen Siedep. 124,7—125° und der Dichte ( $^{15^\circ/15^\circ}$ ) 0,8005.<sup>1)</sup> Der Äther wird von Natrium nicht angegriffen, Brom wird von ihm sofort entfärbt.

0,1808 g gaben 0,4860 g CO<sub>2</sub> und 0,1985 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O:		Gefunden:
C	73,61	73,31 %
H	12,37	12,29 „

Die zur Feststellung der Konstitution unternommene Hydrierung<sup>2)</sup> verlief nicht besonders glatt, da infolge teilweiser reduktiver Spaltung des Äthers die binnen 2 Stunden aufgenommene Wasserstoffmenge um etwa  $\frac{1}{8}$  größer als die berechnete war. Die Fraktionierung ergab mit einer Ausbeute von 30% ein Öl vom Kochp. 110—112°, das mit Natrium nicht reagierte und in chloroformischer Lösung Brom nicht mehr entfärbte. Ein Vergleich mit synthetisch dargestelltem Isoamyläthyläther (Siedep. 111—112°) zeigte, daß es mit diesem in allen Stücken identisch war.

<sup>1)</sup> Ipatiew [dies. Journ. [2] 55, 8, 11 (1897) und [2] 59, 522 (1899)] gibt für einen aus Isoprenhydrobromid mit alkoholischem Kali gewonnenen Äthyläther den Siedep. 121° und die Dichte 0,8079 bei 0° an.

<sup>2)</sup> Alle Hydrierungen in dieser Arbeit wurden in alkoholischer Lösung, mit PdCl<sub>2</sub> als Katalysator und bei  $\frac{3}{4}$  Atmosphäre Überdruck ausgeführt.

Über die in demselben Sinne, unter Bildung von prim.-Isopentenyl-aryläthern  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OAr}$  verlaufenden Umsetzungen des Bromids mit Alkaliphenolaten soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

V. Umsetzung des Bromids mit Phenylmagnesiumbromid zu prim.-Isopentenylbenzol ( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbenzol),  
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <sup>1)</sup>

Die mit 44,7 g des Bromids vorgenommene Umsetzung verlief sehr glatt und ergab nach der Behandlung des Einwirkungsprodukts mit Wasser und etwas Salzsäure ein Öl, das zum größten Teil (36 g) bei 86—98° (16,5 mm) versiedete. Nach zweimaligem Destillieren unter gewöhnlichem Druck (751 mm) resultierten 28 g Reinprodukt vom Siedep. 204,5—207° (205 bis 206,5°) und der Dichte (<sup>15°/15°</sup>) 0,8958.

0,1641 g gaben 0,5424 g  $\text{CO}_2$  und 0,1450 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ :		Gefunden:
C	90,34	90,14 %
H	9,66	9,88 „

Der Kohlenwasserstoff, ein farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl von Rosengeruch, reagierte (gegen Erwärmen, vgl. in der Einleitung) leicht mit Merkuriacetat:

0,73 g, mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in starker Essigsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, schieden 2,44 g Merkuroacetat ab statt der berechneten 2,59 g.

Mit Brom entstand ein Dibromid, das aus Alkohol in dünnen rhombischen Tafeln krystallisierte und nicht ganz scharf bei 63—65° schmolz.

0,1544 g, nach Baubigny-Chavannes zersetzt, verbrauchten 10,2 ccm n/10-Silbernitrat.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ :		Gefunden:
Br	52,24	52,80 %

<sup>1)</sup> Über die für das Folgende in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe —  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl- und  $\gamma,\gamma$ -Dimethylpropenylbenzol — vgl. Schramm, Ann. Chem. 218, 393 (1883); Kuncell, Ber. 37, 1087 (1904); Klages, Ber. 37, 2314 (1904) und 39, 2593 (1906).

Danach ist der Kohlenwasserstoff identisch mit dem von Klages<sup>1)</sup> aus Benzylaceton und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  erhaltenen  $\gamma, \gamma$ -Dimethylallylbenzol. Zum genauen Vergleich haben wir uns letzteres nochmals bereitet und zwar auf einem anderen Wege als dem von Klages angewandten, nämlich vom Hydrozimsäureäthylester aus:



Als Zwischenprodukt erhält man hier dasselbe Carbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (Siedep.  $124-125^\circ$  bei 15 mm) wie bei dem anderen Verfahren. Die Schwierigkeit, daß dieses nicht leicht Wasser abspaltet, hat Klages dadurch überwunden, daß er es mit Salzsäure zunächst in das Chlorid verwandelte und letzteres mit Pyridin erhitzte. Weniger umständlich kommt man zum Ziel, indem man das Carbinol einige Male über  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Ammoniumjodid destilliert, unter jedesmaligem Trocknen des Destillats über Chlorcalcium, und den letzten Rest von Wasser durch zweimalige Destillation (im Vakuum) über etwas Phosphorsäureanhydrid wegnimmt. — Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs waren genau dieselben wie die unseres Isopentenylbenzols; nur für das Dibromid wurde der Schmelzpunkt eine Kleinigkeit höher, bei  $65-66^\circ$ , gefunden.

Ein Hydrobromid des Isopentenylbenzols, wahrscheinlich  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ , konnte durch 10 stündiges Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf  $100^\circ$  erhalten werden. Die Eisessiglösung wurde direkt, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, im Vakuum destilliert. Farbloses, etwas dickliches, bei  $126-128^\circ$  (14 mm) siedendes Liquidum von angenehmem, an Zitronen erinnerndem Geruch. Wird beim Erhitzen mit Chinolin in den ursprünglichen Kohlenwasserstoff (identifiziert durch das Dibromid) zurückverwandelt; auch beim Schütteln mit Wasser wird es unter Bromwasserstoffbildung zersetzt.

0,2674 g verbrauchten 11,6 ccm n/10-Silbernitrat (B.-Ch.).

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ :		Gefunden:
Br	35,20	34,67 %.

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 2314.

$\gamma,\gamma$ -Dimethylpropenylbenzol,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

Nach einer von Claisen aufgefundenen (noch nicht veröffentlichten) Methode kann die Umlagerung aromatischer Allylderivate (Allylbenzole, Allylphenolalkyläther, aber nicht der freien Allylphenole) in die entsprechenden Propenylderivate rasch und vollständig dadurch bewirkt werden, daß man die betreffende Verbindung (an sich, ohne Lösungsmittel) mit einer kleinen Menge Kalikalk kocht. Da die Propenylderivate alle höher siedend als die zugehörigen Allylverbindungen, kann, wenn man ein Thermometer in die Flüssigkeit einsenkt, an dem Ansteigen und schließlich Konstantwerden der Siedetemperatur der Fortschritt und das Ende der Umlagerung leicht erkannt werden. Meist ist sie sehr rasch, in 5—15 Minuten, beendet.

Bei Anwendung dieser Methode auf unser Isopentenylbenzol blieb der erwartete Anstieg der Temperatur aus, vielmehr hielt sich dieselbe andauernd auf  $205^\circ$ , so daß wir schon dachten, das Verfahren habe hier, bei dem Homoallylderivat, versagt. Erst die Durchsicht der Literatur belehrte uns, daß die beiden Kohlenwasserstoffe ausnahmsweise fast denselben Siedepunkt haben, so daß ein Steigen der Temperatur hier ausgeschlossen war. Wir setzten daher das Kochen noch 2 Stunden fort, destillierten dann über, wobei ziemlich alles bei  $205$ — $207^\circ$  überging, und stellten aus dem Destillat das Dibromid dar. Dieses, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schoß nicht mehr in den flachen Rhomben vom Schmp.  $66^\circ$ , sondern in den für das Dibromid des Dimethylpropenylbenzols charakteristischen dünnen Säulen vom Schmp.  $128^\circ$  an. Die Umlagerung war also doch erfolgt, nur geht sie bei weitem nicht so rasch vonstatten wie bei den einfachen Allylverbindungen; denn als bei einem zweiten Versuch kürzere Zeit, nur  $\frac{1}{2}$  Stunde, gekocht wurde, zeigte sich, daß ein beträchtlicher Teil des Allylkörpers unverändert geblieben war.

Isoamylbenzol,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Bei der Hydrierung des Isopentenylbenzols in alkoholischer Lösung büßte der Katalysator ( $PdCl_2$ ) nach anfänglich guter

Wirkung bald seine Wirksamkeit ein, konnte aber durch Schütteln mit Sauerstoff nach dem Verfahren von Willstätter und Waldschmidt<sup>1)</sup> neubelebt werden. Nach 1 1/2 Stunde war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das entstandene Hydroderivat siedete scharf bei 198—199 (757 mm) und hatte die Dichte (<sup>15°/15°</sup>) 0,8620, war also identisch mit dem Isoamylbenzol von Schramm<sup>2)</sup> und Klages.<sup>3)</sup>

0,1982 g gaben 0,6459 g CO<sub>2</sub> und 0,1935 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> :		Gefunden:
C	89,11	88,87 %
H	10,89	10,92 „

Ein Versuch, den Kohlenwasserstoff aus Isoamyljodid und Phenylmagnesiumbromid zu erhalten, mißlang völlig, da weder in der Kälte noch in der Wärme Einwirkung eintrat. Dies ein weiterer Beweis, wie sehr die gesättigten Alkylhalogenide den ungesättigten an Reaktionsfähigkeit unterlegen sind.

#### VI. Umsetzung des Bromids mit Natriumformanilid zu N-prim.-Isopentenyl-formanilid,



Formanilid, in der 4fachen Menge Benzol gelöst, wurde durch andauerndes Erwärmen mit feindrahtigem Natrium in die Natriumverbindung verwandelt und nach dem Erkalten das Bromid zugesetzt. Bei erneutem Erwärmen trat um 50° lebhaftes Aufsieden ein, worauf noch 4 Stunden im Ölbad gekocht wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde die Benzolschicht abgetrennt, mit dem halben Volumen Benzin<sup>4)</sup> versetzt und noch vorhandenes Formanilid durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Mengen verdünnter Kalilauge beseitigt. Nachdem zur Entfernung freier Basen noch mit verdünnter Ameisensäure gewaschen worden war, wurde die Benzollösung getrocknet, das Benzol verjagt und das rückständige Öl im Vakuum de-

<sup>1)</sup> Ber. 54, 113, 130 (1921).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 218, 390 (1883).

<sup>3)</sup> Ber. 37, 2317 (1904).

<sup>4)</sup> Aus Benzol allein kann das Formanilid mit Kalilauge nicht oder nicht vollständig extrahiert werden. Die Kalilauge ist sofort abzutrennen, da das darin gelöste Formanilid sich rasch zu freiem Anilin zersetzt, das dann wieder in das Benzol hineingelangt.

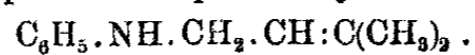
stilliert, wobei fast alles bei 163—164° (16,5 mm) überging. Ausbeute 75%.

0,1476 g gaben 10,1 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO:		Gefunden:
N	7,41	7,98 %.

Dickliches, bei — 20° nicht erstarrendes Öl. Dichte (15°/15°) 1,029.

N-prim.-Isopentenyl-anilin,

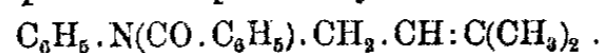


Aus der Formylverbindung durch einstündiges Erwärmen mit starker absolut-methylalkoholischer Kalilauge. Öl von schwachem, etwas an Krauseminze erinnerndem Geruch und dem Kochp. 136—137° (16,5 mm). Dichte (15°/15°) 0,9583.

0,1509 g gaben 11,4 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N:		Gefunden:
N	8,70	8,78 %.

N-prim.-Isopentenyl-benzanilid,



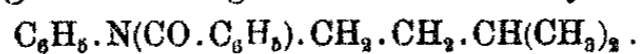
Aus der freien Base durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit Pyridin (1½ Mol) und Benzoylchlorid (1 Mol). Krystallisiert aus wenig heißem Benzol-Benzin in farblosen, derben, oft sternförmig zusammengewachsenen Säulen vom Schmp. 80—81°. Die chloroformische Lösung entfärbt Brom momentan.

0,1328 g gaben 0,3957 g CO<sub>2</sub> und 0,0856 g H<sub>2</sub>O.

0,1752 g „ 8,2 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO:		Gefunden:
C	81,46	81,27 %
H	7,22	7,21 „
N	5,28	5,42 „

Hydrierung des vorigen zu N-Isoamyl-benzanilid,



Die Hydrierung war, nachdem das anfangs ausgeflockte Palladium mit Sauerstoff frisch aktiviert worden war, in einer halben Stunde beendet. Das durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Äther isolierte, zunächst dickölige Reduktionsprodukt erstarrte nach einiger Zeit zu einer glitzernden Krystall-



masse, aus der durch zweimaliges Umlösen aus heißem Benzin lange derbe Säulen vom Schmp.  $75^{\circ}$  erhalten wurden. Die Mischprobe mit dem Ausgangskörper ergab eine Depression auf  $54-65^{\circ}$ . Von der chloroformischen Lösung wurde Brom nicht entfärbt.

0,1373 g gaben 0,4070 g  $\text{CO}_2$  und 0,0984 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1514 g „ 7,2 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ :		Gefunden:
C	80,85	80,85 %
H	7,92	8,02 „
N	5,24	5,51 „

Das zum Vergleich nötige N-Isoamylbenzanilid wurde durch ganz entsprechende Reaktionen (Formanilid  $\rightarrow$  Isoamylformanilid  $\rightarrow$  Isoamylanilin  $\rightarrow$  Benzoylierung des letzteren) gewonnen. Bei der Darstellung des Isoamylformanilids zeigte sich wieder die viel größere Reaktionsträgheit der gesättigten Alkylhalogenide im Vergleich zu den ungesättigten; in benzolischer Lösung trat keine Umsetzung ein, vielmehr mußte das trockene Kaliumformanilid mit Isoamylbromid bis zum Kochpunkt des letzteren erhitzt werden. Das aus der Formylverbindung abgeschiedene Isoamylanilin (Siedep.  $253-255^{\circ}$ ) gab ein Benzoylderivat, das nach Krystallform und Schmelzpunkt ( $75^{\circ}$ , Mischprobe) mit dem obigen vollkommen identisch war.

#### B. Versuche mit $\beta, \gamma$ -Dimethylbutadien.

Die folgenden Verbindungen können kürzer behandelt werden, da sie genau so dargestellt wurden wie die entsprechenden des ersten Abschnitts. Von Hydrierungen wurde nur eine — die des Isohexenylbenzols zu Isohexylbenzol — ausgeführt wegen des größeren Widerstandes, den das Isohexenyl, im Vergleich zum Isopentenyl, der Wasserstoffaufnahme entgegensetzte.

##### I. Dimethylbutadien-hydrobromid (prim. Isohexenylbromid), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{Br}$ .

Aus 205 g des Kohlenwasserstoffs wurden durch Sättigen mit 203 g Bromwasserstoff unter scharfer Abkühlung 365 g (85%) annähernd reines Hydrobromid vom Siedep.  $62-65^{\circ}$

(31 mm) erhalten. Farblose, beim Aufbewahren sich allmählich bräunende, stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit vom spez. Gew. ( $^{15^{\circ}}/_{15^{\circ}}$ ) 1,254. Siedet unter gewöhnlichem Druck mit einiger Zersetzung unscharf und unter Hinterlassung eines Rückstandes bei 144—148°. Sehr unbeständig gegen Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit 50 Prozent. Essigsäure binnen wenigen Minuten in Bromwasserstoff und Dimethylbutadien zurück.

1,703 g, mit 150 ccm Wasser turbiniert, erforderten nach 3 Minuten zur Neutralisation 9 ccm n-Kalilauge, nach weiteren 9 Minuten noch 1,3 ccm, im ganzen 10,3 ccm.

Berechnet für $C_8H_{11}Br$ :	Gefunden:
Br 49,03	48,84 %.

Mit Brom verbindet sich das Hydrobromid in Chloroformlösung zu einem öligen Dibromid, das schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Bromwasserstoff abspaltet und bei der Vakuumdestillation vollständig in ein bei 115—119° (14 mm) siedendes öliges  $C_8H_{10}Br_2$ <sup>1)</sup> übergeht.

## II. Versuch zum Nachweis der Zwischenbildung des tertiären Bromids, $(CH_3)_2CBr.C(CH_3):CH_2$ .

14 g Dimethylbutadien wurden so, wie es bei dem entsprechenden Versuch mit Isopren beschrieben worden ist, mit  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge Bromwasserstoff behandelt und auch die weitere Verarbeitung genau wie dort vorgenommen. Dann wurde bei 20 mm Druck destilliert, nachdem der Siedepunkt des primären Bromids für diesen Druck zu 51—54° festgestellt worden war:

27—35°	3,7 g
35—41°	4,5 g
41—45°	8 g
45—50°	1,5 g.

Wie man sieht, wurde der Siedepunkt des primären Bromids überhaupt nicht erreicht; der bei weitem größte Teil versiedete

<sup>1)</sup> Dieses nach dem Siedepunkt und der öligen Beschaffenheit verschieden von dem von Courtot [Bull. [3] 35, 974 (1906)] beschriebenen festen Dimethylbutadiendibromid, Schmp. 49°, Siedep. 105° (14 mm).

schon bei 27—45°. Hierauf wurden die wiedervereinigten Fraktionen  $\frac{1}{2}$  Stunde unter gewöhnlichem Druck auf 100° erhitzt. Bei erneuter Destillation (wieder unter 20 mm Druck) ging bis auf wenige Tropfen Vorlauf alles bei 50—54° über.

III. Dimethylbutadien-bis-hydrobromid,  
wahrscheinlich  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{Br}$ .

Entsteht mit mangelhafter Ausbeute bei andauerndem Durchleiten gasförmigen Bromwasserstoffs durch das auf 0° abgekühlte Dimethylbutadien. Die nach 1 bis 2 Tagen vorhandene feste Ausscheidung wird durch Zusatz von Ligroin vervollständigt und das abgesaugte Produkt aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Salmiakähnliche Krystalle von starkem Kampfergeruch, die sich zwischen 160° und 180° verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Eisessig spaltet sich unter plötzlichem Aufkochen Bromwasserstoff ab. Die Verbindung kann in erwärmter wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kalilauge titriert werden.

0,1866 g gaben 0,2872 g AgBr.

0,2236 g verbrauchten in alkoholischer Lösung bei 50° 17,3 ccm n/10 Kalilauge.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ :	Gefunden:
Br 65,52	65,50 %
Mol.-Gew. 244	257,8

IV. Umwandlung des primären Bromids in den  
tertiären Alkohol.

Der aus dem Bromid durch Turbinieren mit Sodalösung (vgl. die Vorschrift im ersten Abschnitt) leicht und mit guter Ausbeute (60—70 %) zu erhaltende Alkohol hat folgende Eigenschaften: Flüssigkeit von angenehmem, schwach kampferartigem Geruch; Siedep. 118—119°<sup>1)</sup>, Dichte ( $^{15^\circ}/_{15^\circ}$ ) 0,8527; durch Kochen mit einem Tropfen syrupöser Phosphorsäure wird er in wenigen Minuten in Dimethylbutadien und Wasser gespalten.

<sup>1)</sup> Wegen Neigung zur Wasserabspaltung besser unter vermindertem Druck zu destillieren: Siedep. 58,5—59° (66 mm).

0,1629 g gaben 0,4292 g CO<sub>2</sub> und 0,1712 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O:		Gefunden:
C	71,93	71,86 %
H	12,09	11,76 „

Nach diesen Eigenschaften ist der Alkohol identisch mit dem zuerst von Chupotsky und Mariutza<sup>1)</sup> aus Monochlortetramethyläthylen, später von Courtot<sup>2)</sup> aus Methacrylsäureester und Methylmagnesiumjodid gewonnenen  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethylallylalkohol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub>.

Das durch Erwärmen des Alkohols mit Benzoylchlorid und überschüssigem Pyridin leicht zu erhaltende Benzoat, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ist ein dickliches Öl, das im Vakuum unzersetzt siedet (Siedep. 126—127° [12 mm]), aber beim Kochen unter gewöhnlichem Druck rasch und vollständig in Dimethylbutadien und Benzoesäure zerfällt.

0,1419 g gaben 0,3965 g CO<sub>2</sub> und 0,0996 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	76,42	76,21 %
H	7,90	7,86 „

Das Benzoat ist noch ein Derivat des tertiären Alkohols, denn bei der Verseifung mit Kali gibt es diesen zurück. Dagegen ist das Bromid, das aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff entsteht, wieder das primäre [Siedep. 62—65° (31 mm)]. Dem primären Alkohol gehört auch der aus dem Bromid mit alkoholischem Natriumäthylat sich bildende Äthyläther an: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 143—143,2° (757 mm) und der Dichte (<sup>15°/15°</sup>) 0,8167. Schon sein Siedepunkt, 25° höher als der des tertiären Alkohols, schließt aus, daß er diesem letzteren entsprechen kann.

0,1427 g gaben 0,3896 g CO<sub>2</sub> und 0,1600 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O:		Gefunden:
C	74,92	74,46 %
H	12,59	12,55 „

<sup>1)</sup> Ber. 22, Ref. 760 (1889).

<sup>2)</sup> Bull. (3) 35, 978 (1906).

V. Prim. Isohexenylbenzol ( $\beta, \gamma, \gamma$ -Trimethylallyl-benzol),  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3)_2$ .

Die Umsetzung des Bromids mit Phenylmagnesiumbromid ergab mit sehr guter Ausbeute (80%) den Kohlenwasserstoff als geranienartig riechendes, in Kältemischung nicht erstarrendes Liquidum vom Siedep. 220—221° (750 mm) und der Dichte ( $^{15^\circ}/_{15^\circ}$ ) 0,903.

0,1306 g gaben 0,4293 g  $CO_2$  und 0,1164 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{12}H_{16}$ :		Gefunden:
C	89,93	89,65 %
H	10,07	9,97 „

Merkuriacetat wird von ihm quantitativ zu dem Merkurosalz reduziert:

0,8 g gaben bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in starker Essigsäure 2,72 g  $CH_2 \cdot CO_2 \cdot Hg$  statt berechnet 2,59 g.

Das Dibromid ist ölig. — Die Umlagerung in die Propenylverbindung erfolgt noch schwieriger als bei dem Isopentenylderivat; nach einstündigem Kochen mit Kalikalk schien das meiste noch unverändert zu sein.

Bei längerem Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 100° entsteht ein Hydrobromid  $C_6H_5 \cdot C_6H_{12}Br$ . Öl von angenehmem, an Apfelsinenschalen erinnerndem Geruch; Siedep. 134—136° (15 mm). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zurück. Auch beim Turbinieren mit Wasser wird es allmählich in seine Komponenten zersetzt. Infolge dieser Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde bei einem Präparat, das einige Tage an der Luft gestanden hatte, der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden:

0,1713 g gaben 0,1244 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{17}Br$ :		Gefunden:
Br	33,15	30,91 %

Prim. Isohexylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Die Hydrierung verlief langsam und ging erst zu Ende, nachdem der Katalysator durch Schütteln mit Sauerstoff aufs neue aktiviert worden war. Aromatisch riechendes Öl; Siedep. 216,5

bis 217,5 (755 mm); Dichte ( $^{15^{\circ}}/_{15^{\circ}}$ ) 0,8765. Mit Mercuriacetat reagierte der Kohlenwasserstoff nicht mehr.

0,1203 g gaben 0,3915 g  $\text{CO}_2$  und 0,1188  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ :		Gefunden:
C	88,91	88,75 %
H	11,19	11,05 „

VI. N-prim. Isohexenyl-formanilid,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

Genau so dargestellt wie die entsprechende Isopentenylverbindung bildete dieses Formanilidderivat ein dickflüssiges, bei  $-20^{\circ}$  nicht erstarrendes, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Öl vom Siedep.  $169-171^{\circ}$  (16 mm).

Durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali erhielt man daraus das freie N-prim. Isohexenylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  als frischdestilliert farbloses, aber an der Luft sich bald orange färbendes Öl von schwachem, etwas an Dimethylanilin erinnerndem Geruch. Siedep.  $144-146^{\circ}$  (16,5 mm), Dichte ( $^{15^{\circ}}/_{15^{\circ}}$ ) 0,9622.

0,1574 g gaben 10,8 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ :		Gefunden:
N	8,00	8,03 %

Das beim Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid und Pyridin sich bildende Benzoylderivat krystallisierte aus heißem Ligroin in derben quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt  $97,5-98,5^{\circ}$ .

0,1823 g gaben 7,9 ccm N bei  $15^{\circ}$  und 759 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$ :		Gefunden:
N	5,02	5,13 %

Di-Isohexenylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ .

Ein Körper von wahrscheinlich dieser Konstitution entstand, als eine eisgekühlte Lösung von Isohexenylbromid (16,3 g) in dem 3 fachen Volumen Benzin allmählich mit einer ätherischen Lösung von Anilin (9,3 g) versetzt wurde. Unter geringer Erwärmung schied sich bald festes Anilinbromhydrat ab. Nach mehrtägigem Stehen wurde, um die Abscheidung

zu vervollständigen, stark abgekühlt, von dem Festen abgesaugt und die Lösung verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine strahlige Krystallmasse (7 g), die aus wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde: rosettenförmig verwachsene Säulen vom Schmp. 58—59°. Die Verbindung hat den Charakter einer nur schwachen Base; von verdünnter Schwefelsäure wird sie erst beim Erwärmen reichlicher gelöst.

0,1319 g gaben 0,4044 g CO<sub>2</sub> und 0,1254 g H<sub>2</sub>O. .  
0,3019 g „ 14,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> N:		Gefunden:
C	83,97	83,62 %
H	10,58	10,64 „
N	5,45	5,55 „ .

---

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

162. Modelle zur Erläuterung einiger Sätze  
der Symmetriellehre im stereochemischen Unterricht.

Von

**Ernst Mohr.**

(Eingegangen am 17. August 1922.)

In Pasteurs Betrachtungen über die Asymmetrie der in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen<sup>1)</sup> spielt der Begriff des mit seinem Spiegelbilde nicht überdeckbaren Moleküls eine große Rolle. Es ist allgemein bekannt, daß ein Molekül, welches eine Ebene der einfachen Symmetrie hat, mit seinem Spiegelbilde überdeckbar ist, aber nicht ein solches, das überhaupt gar kein Symmetrieelement aufweist. Aus der Betrachtung des menschlichen Körpers einerseits, der Hand und des Fußes andererseits, ergibt sich das ja ohne weiteres. Dagegen war die Tatsache, daß ein Gegenstand, der keine Ebene der einfachen Symmetrie, wohl aber ein Symmetriezentrum oder eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie hat, mit seinem Spiegelbilde überdeckbar ist, in Chemikerkreisen längere Zeit nicht genügend bekannt.<sup>2)</sup> Auf diese den Krystallographen längst bekannte Tatsache hat in der chemischen Literatur als erster wohl Groth<sup>3)</sup> im Anschluß an eine etwas unvollständige Betrachtung Ladenburgs<sup>4)</sup> hingewiesen. Da aber auch die von Groth damals gegebene Definition der Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie un-

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 28.

<sup>2)</sup> Das war zu meinem lebhaften Bedauern einst auch bei mir der Fall; vgl. dies. Journ. [2] 87, 91 (1913).

<sup>3)</sup> Groth, Ber. 28, 2510 (1895).

<sup>4)</sup> Ladenburg, Ber. 28, 1995 (1895).



zulänglich ist, sollen zunächst die hier in Betracht kommenden Definitionen und Sätze der Symmetriellehre kurz besprochen werden.

Ein Körper, der eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie (Drehspiegelungsebene) hat, kommt mit sich selbst zur Deckung, wenn man ihn nach Spiegelung an dieser Ebene um die Normale zu dieser Ebene (Drehspiegelachse) um  $360^\circ/n$  dreht. Spiegelung und Drehung, die hier untrennbar miteinander verbunden sind, können auch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden. Der Divisor  $n$  ist immer eine ganze, gerade Zahl, und zwar bei krystallographischen Betrachtungen mit Rücksicht auf das Gesetz der rationalen Indices gleich 2 oder 4 oder 6. Je nach der Größe von  $n$  nennt man die Drehspiegelachse eine zwei-, vier- oder sechszählige. Betreffs der Auffassung einer Ebene und Achse der dreizähligen Drehspiegelung als einer dreizähligen Achse der einfachen Symmetrie, die mit einer dazu senkrecht stehenden Ebene der einfachen Symmetrie derart kombiniert ist, daß Drehung und Spiegelung vollkommen unabhängig voneinander ausgeführt werden können, vgl. z. B. Groth, *Physikalische Krystallographie*, 4. Aufl., S. 329 (1905).

Bei Untersuchung von Molekülmodellen kommt das Rationalitätsgesetz meist gar nicht in Betracht; daher kann  $n$  hier auch größer als 6 sein; vgl. z. B. das Cyclooctanmodell mit einer achtzähligen Drehspiegelungsachse: *dies. Journ.* [2] **98**, 350—351 (1918).

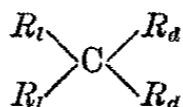
Betreffs der zweizähligen Drehspiegelungsachse sei noch folgendes erwähnt. Durch den Schnittpunkt einer solchen Achse mit ihrer Drehspiegelungsebene kann man in jeder beliebigen Richtung eine vollkommen gleichwertige, zweizählige Drehspiegelachse und senkrecht zu ihr die zugehörige Drehspiegelebene legen. Es gibt also keinen Körper, der nur eine einzige zweizählige Drehspiegelachse und nur die eine zu dieser Achse gehörende Ebene der zusammengesetzten Symmetrie hat; entweder hat er unendlich viele oder gar keine. Wenn also Groth in seiner *physikalischen Krystallographie* als Merkmal der pinakoidalen Klasse des triklinen Krystalldsystems (S. 335) „eine zweizählige Achse und dazu senkrechte Ebene der zusammengesetzten Symmetrie“ angibt, so ist das die in

der klassischen Philologie als „pars pro toto“ bekannte Ausdrucksweise. Vollständiger wäre hier die Angabe: „Unendlich viele zweizählige Achsen und dazu senkrechte Ebenen ...“ Zwecks Vereinfachung der Denkopoperationen und der Ausdrucksweise hat man für diese unendliche Mannigfaltigkeit einen sehr einfachen und anschaulichen Begriff eingeführt: das Symmetriezentrum, worunter man den Schnittpunkt aller dieser unendlich vielen zweizähligen Achsen und Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie versteht. In jedem Körper, der ein Symmetriezentrum hat, gehört zu jedem Punkte  $A$ , der nicht im Symmetriezentrum selbst liegt, ein zweiter Punkt  $B$  (und nur dieser eine) in solcher Lage, daß die Strecke  $AB$  vom Symmetriezentrum halbiert wird.

Von dem Inhalte dieser Sätze kann sich derjenige, der sich nur selten mit Symmetriellehre und Krystallographie beschäftigt, zunächst meist keine anschauliche Vorstellung machen, hauptsächlich aus dem Grunde, weil das alltägliche Leben keine Gegenstände darbietet, die nur ein Symmetriezentrum oder nur eine vier- oder sechszählige Drehspiegelachse haben. Hier sind also Modelle sehr erwünscht. Krystallographische Modelle, also Polyeder, sind nicht billig genug; ihre Herstellung ist meist zu schwierig und zu zeitraubend. Daher werden auf den folgenden Zeilen einige Modelle beschrieben, die man sich leicht und schnell mit den einfachsten Laboratoriumshilfsmitteln herstellen kann, und welche den meines Erachtens großen Vorzug haben, daß sie auf den ersten Blick überhaupt gar nichts mit Krystall- oder Molekülmodellen gemeinsam zu haben scheinen. Das scheint mir in didaktischer Hinsicht deswegen ein Vorzug zu sein, weil diese Modelle recht deutlich zeigen, daß den Gesetzen der Symmetriellehre nicht nur Krystalle, Polyeder und Punktgitter unterworfen sind, sondern alle Raumgebilde, selbst die allertrivialsten, wie z. B. ein geknicktes Stück Pappe oder ein krummer Draht. Durch solche Betrachtungen wird die geometrische Phantasie angeregt, das räumliche Vorstellungsvermögen geschult und die Übertragung einer geometrischen Erkenntnis z. B. von einer stereographischen Projektion oder einem Krystall auf ein Molekülmodell erleichtert.

Modelle, die außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse (und der damit untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie) keine Symmetrieelemente haben.

Substanzen, deren Moleküle nur eine vierzählige Drehspiegelungsachse aufweisen, sind meines Wissens bisher weder dargestellt, noch in der Natur aufgefunden worden; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß man in absehbarer Zeit auch auf solche Stoffe stoßen wird. Zum Beispiel hat das Molekül von der Formel



eine vierzählige Drehspiegelungsachse.<sup>1)</sup> Hier bezeichnen  $R_l$  und  $R_d$  strukturidentische Atomgruppen von enantiomorpher Konfiguration, z. B.:  $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ .

Einen einfachen Gegenstand, der außer einer vierzähligen Drehspiegelungsachse und der damit ja immer untrennbar verbundenen zweizähligen Achse der einfachen Symmetrie kein anderes Symmetrieelement enthält, erhält man, wenn man an dem in Abb. 1 dargestellten hakenkreuzähnlichen Kartonstück

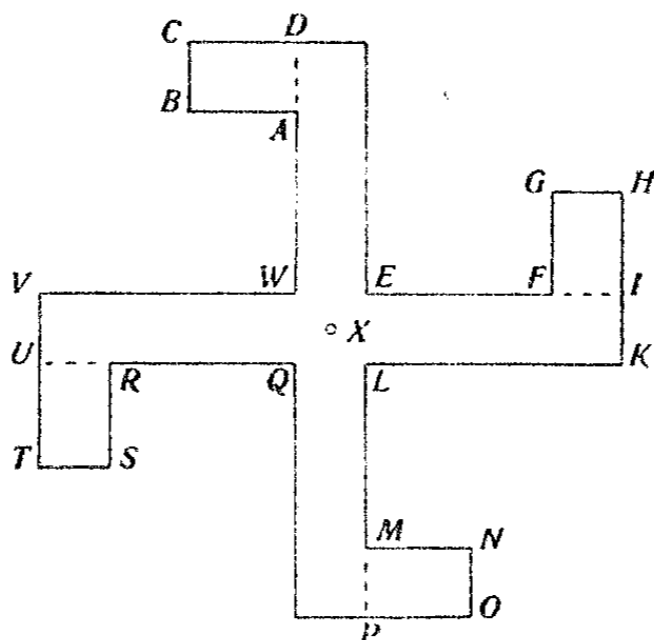


Abb. 1.

die zwei Lappen  $ABCD$  und  $MNOP$  senkrecht nach oben, und die beiden anderen Lappen  $EFGH$  und  $RSTU$  senkrecht nach unten biegt. Die gestrichelten Geraden  $AD$ ,  $FI$ ,  $MP$  und

<sup>1)</sup> Gösta Hartwall, Dissertation Helsingfors, 1904. Vgl. hierzu dies. Journ. [2] 87, 92 (1913).

$RU$  sind die Knicklinien;  $X$  ist der Durchstoßpunkt der vierzähligen Drehspiegelungsachse durch die zugehörige Drehspiegelebene. Stellt man zwei solche Modelle senkrecht übereinander derart, daß das eine Modell das Spiegelbild des anderen ist (Abb. 2; die Spiegelebene hat man sich in der Mitte zwischen den beiden Modellen horizontal liegend zu denken), so wird das eine Modell durch Drehung um  $90^\circ$  nach links oder nach rechts um die strichpunktiert gezeichnete Drehspiegelachse  $AB$  in parallele Stellung zu dem nicht gedrehten gebracht.<sup>1)</sup>

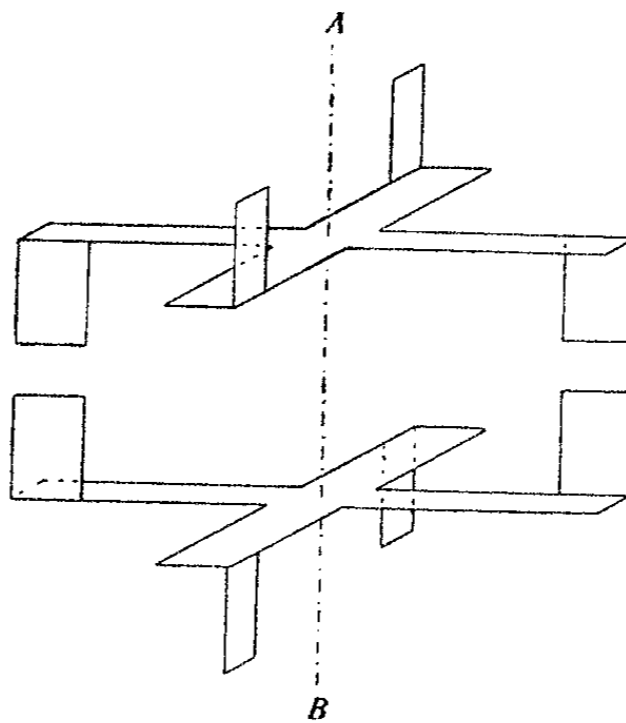


Abb. 2.

Ein ganz ähnliches, vielleicht noch etwas einfacher herstellbares Modell mit denselben Symmetrieeigenschaften erhält man, wenn man in eine kreisrunde Kartonscheibe (Abb. 3) vier Einschnitte  $BCD$ ,  $FGH$ ,  $KLM$  und  $OPQ$  macht und die vier Lappen ähnlich wie in dem zuerst beschriebenen Modell um die Knicklinien

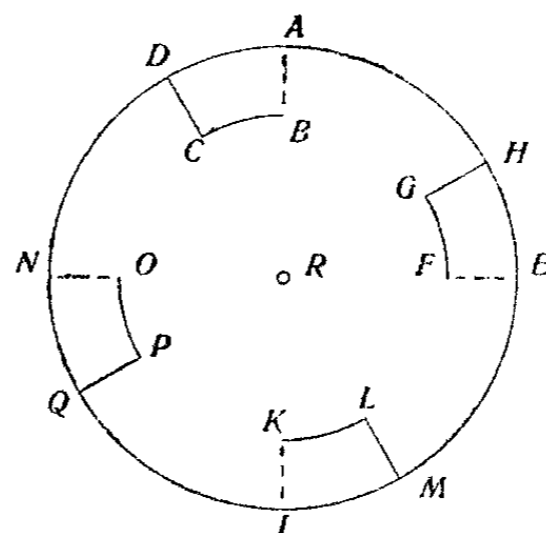


Abb. 3.

$AB$ ,  $EF$ ,  $IK$  und  $NO$  abwechselnd senkrecht (oder schräg) nach oben und unten biegt.  $R$  ist natürlich der Durch-

<sup>1)</sup> Deckoperationen mit Körpern, die eine Drehspiegelachse haben, werden besonders einfach und übersichtlich, wenn man, wie in Abb. 2, die zu vergleichenden Körper übereinander stellt, so daß ihre Drehspiegelachsen auf einer und derselben Senkrechten liegen. Die Drehspiegelebenen liegen dann also horizontal.

stoßpunkt der Drehspiegelungsachse durch die zugehörige Drehspiegelebene.

Ein drittes Modell mit vierzähliger Drehspiegelungsachse zeigt Abb. 4. Die zwei Korkstopfen *A* und *B* sitzen mit Reibung auf dem Glasrohr *CD*, dessen Achse die vierzählige Drehspiegelungsachse ist. Jeder Stopfen hat eine Durchbohrung senkrecht zu *CD*, in der die rechtwinklig gebogenen Glasrohre oder Glasstäbe *EFG*, *HIK*, *LMN* und *OPQ* stecken. Die Punkte *E*, *F*, *G*, *H*, *I* und *K* liegen in einer Ebene,

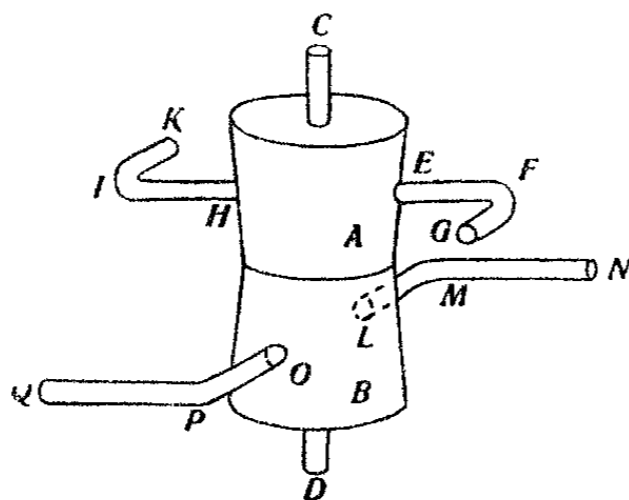


Abb. 4.

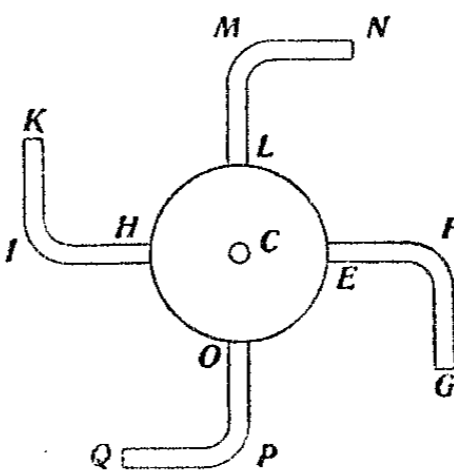
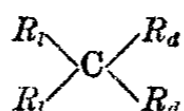


Abb. 5.

*L*, *M*, *N*, *O*, *P* und *Q* in einer anderen. Das Modell hat die richtige Form, wenn es in der Richtung *CD* betrachtet, die Form eines Hakenkreuzes zeigt (Abb. 5). Steckt man durch die Glasrohre *CD* zweier solcher Modelle einen gut passenden Glas- oder Eisenstab, so kann man durch Drehung eines der beiden Modelle um diesen Stab um  $90^\circ$  nach links oder rechts sehr einfach den Übergang aus der spiegelbildlichen Stellung in die parallele (oder umgekehrt) zeigen.

Verdreht man den Stopfen *A* gegen den Stopfen *B* um das Glasrohr *CD* um  $90^\circ$  nach rechts oder nach links, so erhält man ein Modell, welches nun eine Ebene der einfachen Symmetrie hat, nämlich die senkrecht auf *CD* stehende Ebene, in der sich die beiden Stopfen berühren. Diese Eigenschaft der Körper mit vierzähliger Drehspiegelachse kann unter Umständen, z. B. bei Molekülmodellen, die der obenerwähnten Formel



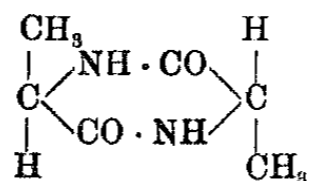


## Modelle zur Symmetriellehre.

oder einer anderen ähnlichen entsprechen, die Prüfung auf Symmetrieelemente und die Auffindung ihrer Lage erleichtern.

Modelle, die als einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum haben.

Ein recht einfach gebautes Molekül, dessen einziges Symmetrieelement ein Symmetriezentrum ist, ist z. B. das des *dl*-Alaninanhydrid<sup>1)</sup>:



Das Symmetriezentrum liegt natürlich im Mittelpunkte des Ringes.

Erstes Modell: Man macht, ähnlich wie in Abb. 3, in eine kreisrunde Kartonscheibe Einschnitte, aber nicht vier, sondern nur zwei, einander diametral gegenüberliegende (z. B.: *BCD* und *KLM*), und biegt dann den einen Lappen nach oben, den anderen nach unten.

Zweites Modell: Man schneidet an einem Modell der in Abb. 1 dargestellten Art die beiden Arme *EFGHIKL* und *QRSTU VW* durch zwei Schnitte (*EL* und *QW*) ab. Natürlich muß nun der Lappen *MNOP* senkrecht nach unten gebogen werden, wenn der Lappen *ABCD* senkrecht nach oben gebogen ist.

Drittes Modell: Man steckt drei verschieden lange Drahtstücke (Stücke von Stricknadeln) durch eine kleine Korkkugel so hindurch, daß ein triklinisches Achsenkreuz entsteht.

Ein viertes Modell desselben Symmetriegrades, hergestellt aus einem einzigen Stück biegsamen Drahtes, zeigt die perspektivische Abb. 6. Die Strecken *AB*, *BC*, *CD*, *DE* und *EF* sind gleich lang, die Winkel bei *B*, *C*, *D* und *E* gleich 90°. Bei der hier gewählten Aufstellung liegen die Drahtstücke *ABC* und *DEF* horizontal,

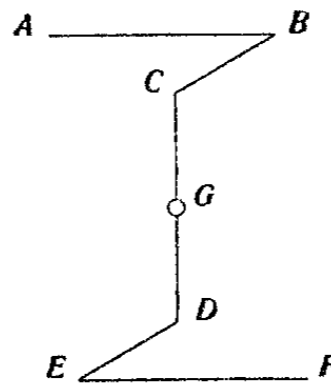


Abb. 6.

<sup>1)</sup> E. Fischer u. Karl Raske, Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, 371; Chem. Zentralbl. 1906, II, 59.

$CD$  vertikal. Die Stücke  $AB$  und  $EF$  verlaufen von links nach rechts,  $BC$  und  $DE$  von hinten nach vorn. Das Symmetriezentrum liegt in dem nötigenfalls durch eine Siegellackkugel markierten Punkte  $G$ , der in der Mitte zwischen den Ecken  $C$  und  $D$  liegt.

Fünftes Modell: Aus dem in Abb. 4 dargestellten Modell entfernt man die Glasstäbe  $HIK$  und  $OPQ$  und dreht die Stopfen  $A$  und  $B$  um das Glasrohr  $CD$  so, daß man, in der Richtung  $CD$  blickend, das durch Abb. 7 dargestellte Bild sieht.

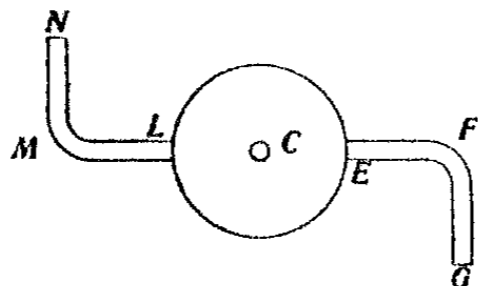


Abb. 7.

Daß man ein Symmetriezentrum ganz beliebig liegenden, zweizähligen Drehspiegelungsachsen und senkrecht auf ihnen stehen-

den Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie gleichsetzen darf, sofern nur Achsen und Ebenen sich im Symmetriezentrum schneiden, kann man an den hier beschriebenen Modellen in mannigfaltiger Weise zeigen. Es empfiehlt sich, diese Versuche in der Weise auszuführen, daß man zwei identische Modelle in der oben (Fußnote von S. 97) angegebenen Art spiegelbildlich zueinander senkrecht übereinander stellt und dann das eine durch Drehung um  $180^\circ$  um die senkrecht stehende Achse in parallele Stellung zum anderen bringt. Beim triklinen Achsenkreuz (3. Modell, S. 99) kann man auf diese Weise besonders einfach zeigen, daß jedes der drei schief zueinander stehenden Drahtstücke eine zweizählige Drehspiegelachse ist. In dem vierten Modell (Abb. 6) kann man leicht drei senkrecht aufeinander stehende zweizählige Drehspiegelachsen nachweisen, die durch den Punkt  $G$  gehen und den Drahtstücken  $AB$  bzw.  $BC$  und  $CD$  parallel sind. Das aus einer kreisrunden Kartonscheibe angefertigte (erste) Modell (S. 99) eignet sich besonders zum Nachweis der Tatsache, daß außer der senkrecht auf der Ebene des Kartonblattes stehenden, zweizähligen Drehspiegelachse noch unendlich viele andere vorhanden sind, die in der Ebene des Kartonblattes liegen. Aber auch unendlich viele schräg zur Ebene des Kartonblattes liegende Drehspiegelachsen kann man nachweisen, wenn man ein solches Modell mit einer Stativklammer schräg zur Horizontalebene

befestigt, das andere Modell (vgl. Fußnote von S. 97) in die Hand nimmt und so in die für die vorliegende Betrachtung nötigen Stellungen bringt.

---

Nach dem Muster einiger der hier beschriebenen Modelle kann man sich leicht auch solche für manche andere Symmetrieklassen herstellen. Sie kommen vielleicht für den kristallographischen Unterricht in Betracht, aber wohl kaum für den stereochemischen, brauchen also hier nicht besprochen zu werden.



Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Marburg.

Zur Spektrochemie der Tropanderivate.

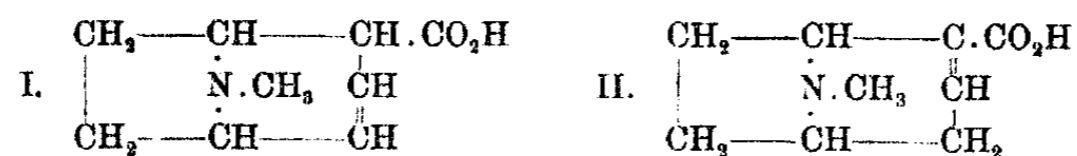
Von

**K. v. Auwers.**

(Eingegangen am 23. August 1922.)

In einer Sammlung von Aufsätzen, die dem hervorragenden Erforscher des Camphers gewidmet sind, mögen einige Beobachtungen am Platze sein, die sich auf das ähnlich gebaute Tropan und dessen Derivate beziehen.

Anlaß zu dieser Arbeit gab eine Untersuchung meines Kollegen J. Gadamer über das Anhydroekgonin, die ihn zu der Ansicht führte, daß an Stelle des früher bevorzugten



Symbols I Formel II der richtige Ausdruck für die Struktur dieser Verbindung sei.<sup>1)</sup>

Um diese Auffassung wennmöglich auch spektrochemisch zu beweisen, untersuchte ich den Äthylester des Anhydroekgonins optisch, fand aber statt der nach Formel II zu erwartenden Exaltationen das Zerstreuungsvermögen normal und das Brechungsvermögen sogar etwas zu niedrig. Entweder war also die Gadamersche Ansicht unrichtig, oder es lagen hier besondere spektrochemische Verhältnisse vor. Letztere Vermutung schien um so eher berechtigt, als bereits vor 30 Jahren Eykman<sup>2)</sup> an einigen Merlingschen Präparaten von Tropanderivaten abnorm niedrige spektrochemische Kon-

<sup>1)</sup> Gadamer u. John, Arch. f. Pharm. 1921, 227. — Vgl. auch Willstätter, Ann. Chem. 422, 22 (1921).

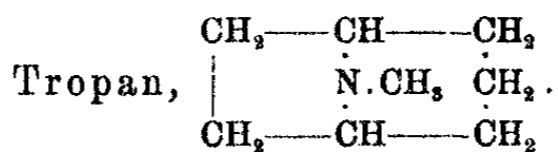
<sup>2)</sup> Ber. 25, 3069 (1892).

stanten festgestellt und die Ursache hierfür in dem eigenartigen Bau dieser Substanzen gesucht hat.

Um hier Sicherheit zu schaffen und spektrochemische Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet zu ermöglichen, war zunächst zu untersuchen, ob Abkömmlinge des Tropans regelmäßig niedrigeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, als nach den spektrochemischen Regeln zu erwarten ist, und vielleicht auch bei verwandten Systemen, wie beispielsweise bei den Angehörigen der Granatanin-Gruppe, die gleiche Erscheinung auftritt. Andererseits war zu prüfen, ob die Substanzen, aus deren Ringsystemen sich die Moleküle der Tropanderivate zusammensetzen, d. h. die Pyrrolidine und Piperidine und deren N-Methyl-derivate, im Gegensatz zu jenen Körpern stets optisch normal sind. Endlich war festzustellen, welchen Einfluß der Ersatz der Gruppe  $>N.CH_3$  durch ein anderes Radikal, z. B. ein *gem.* Dimethyl  $>C(CH_3)_2$ , auf die optischen Eigenschaften solcher polycyclischer Verbindungen ausübt. Hier boten sich die Abkömmlinge des Camphers als die nächstliegenden Vergleichsobjekte dar.

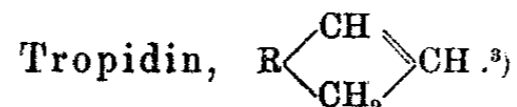
Ein Teil der zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen erforderlichen Materials konnte der Literatur, namentlich den Untersuchungen von Eykman, entnommen werden, jedoch waren in manchen Fällen Kontrollbestimmungen wünschenswert. Für die eigenen Untersuchungen wurden mir kostbare Präparate von den Herren Gadamer und Willstätter, sowie von den Firmen E. Merck und Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür ich meinen wärmsten Dank sage. Ebenso danke ich Fräulein Dr. Lechner und Herrn Dr. Krollpfeiffer aufrichtig für ihre Unterstützung bei der Darstellung weiterer Präparate und bei der Bestimmung von Dichten und Brechungsindizes bei hoher Temperatur.

Präparate.

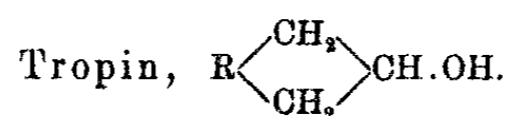


Die eine der untersuchten Proben war in der Merckschen Fabrik frisch bereitet worden und erwies sich als sehr rein,

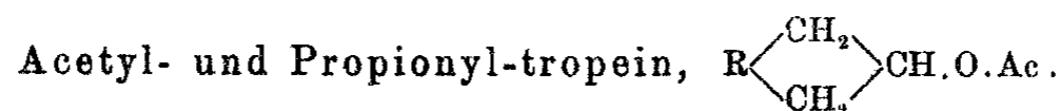
denn die Kontrollbestimmungen der nochmals über Natrium destillierten Substanz stimmten fast vollkommen mit denen an der ursprünglichen Probe überein. Fast die gleichen Werte lieferte auch ein Präparat, das Herr Alsfeld im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut dargestellt hatte. Beide Proben waren frei von ungesättigter Substanz. Ihre Dichte war  $d_4^{20} = 0,931$  und  $0,932^1)$ , was befriedigend mit der früheren Beobachtung von Willstätter<sup>2)</sup> stimmt, aus der sich  $d_4^{20} = 0,930$  berechnet.



Auch von dieser Verbindung kamen frische Präparate von E. Merck und Herrn Alsfeld zur Untersuchung, deren Konstanten fast identisch waren. Die Dichte beider Proben:  $d_4^{20} = 0,953$  und  $0,952$  war etwas höher als der seinerzeit von Eykman<sup>4)</sup> gefundene Wert  $0,946$ .



Der an einem reinen Präparat von E. Merck für die Dichte gefundene Wert  $d_4^{9,5} = 1,0164$  stimmt vortrefflich mit Eykmans Bestimmung  $d_4^{7,6} = 1,0392$  überein, denn wenn man diesen Wert auf  $99,5^0$  umrechnet, erhält man  $d_4^{9,5} = 1,016$ . Dagegen weichen die Bestimmungen der Indizes etwas voneinander ab, denn aus den Eykmanschen Beobachtungen ergibt sich beispielsweise  $n_D^{9,5} = 1,4760$ , statt  $1,4792$ .



Beide Ester, die von Herrn Alsfeld dargestellt wurden, sind Öle und konnten daher bei Zimmertemperatur unter-

<sup>1)</sup> Alle neuen Dichteangaben sind auf den luftleeren Raum bezogen.

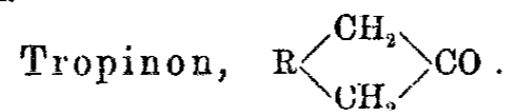
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 317, 326 (1901).

<sup>3)</sup> Der Raumerparnis halber wird in den Formeln der Tropan-

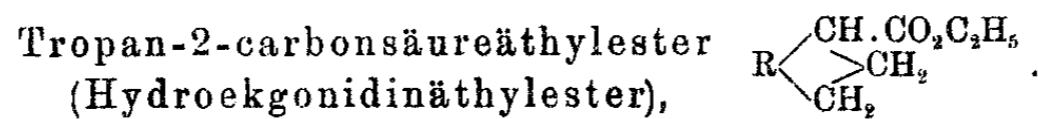
derivate die Molekülhälfte  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH---} \\ | \\ \text{N.CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{---CH---} \end{array}$  mit R bezeichnet.

<sup>4)</sup> Ber. 25, 3073 (1892).

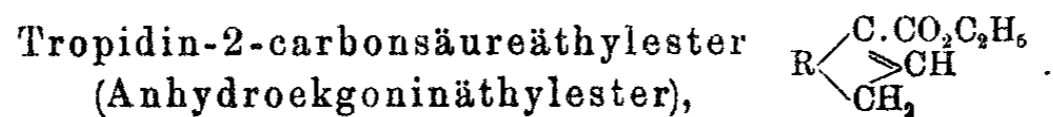
sucht werden. Herr Alsfeld wird diese Körper an anderer Stelle beschreiben.



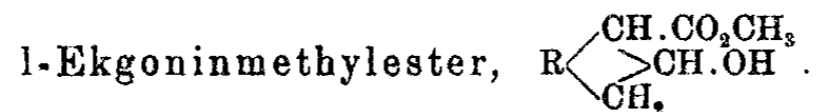
Ein Präparat von E. Merck wurde im Wasserstoffstrom destilliert und ging konstant bei 218—218,5° über. Obwohl das Tropinon schon bei 41° schmilzt, untersuchte man die Substanz im strömenden Wasserdampf, da auch andere Tropinonabkömmlinge auf etwa 100° erhitzt werden mußten, und im allgemeinen Indizes und Dichte sich unter diesen Bedingungen rascher und leichter bestimmen lassen als bei Temperaturen zwischen etwa 50—90°.



Von dieser Verbindung kamen zwei Präparate zur Untersuchung, die von Herrn K. John im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut hergestellt worden waren. Die Proben siedeten unter 15 mm Druck bei 137—139° und lieferten fast identische Werte. Auch Kontrollbestimmungen, die später mit einem Merckschen Präparat ausgeführt wurden, fielen ganz ähnlich aus.

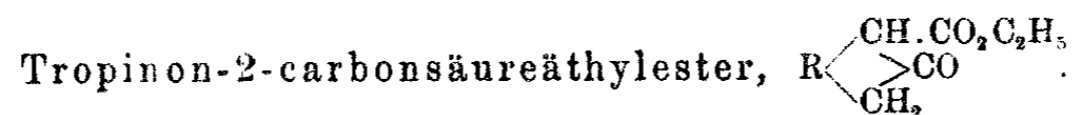


Auch von dieser Substanz standen zwei Präparate von Herrn John zur Verfügung, die einmal im ursprünglichen Zustande und ein zweites Mal nach erneuter Destillation im Vakuum untersucht wurden. Sämtliche Beobachtungsreihen stimmten gut überein. Die Siedepunkte der verschiedenen Proben entsprachen den Literaturangaben; beispielsweise wurde Siedep.<sub>12</sub> = 137—138° gefunden.

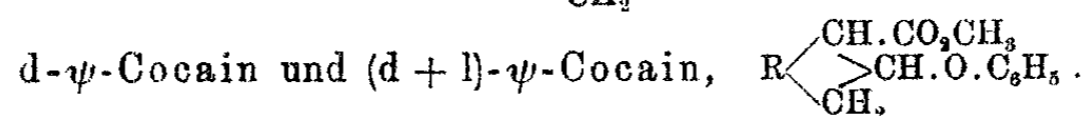
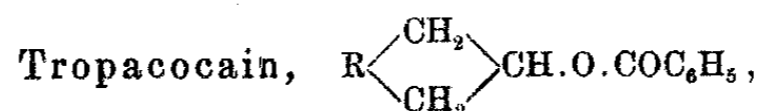


Das von der Firma E. Merck gelieferte Präparat war ein gelbes Öl, dessen Färbung so stark war, daß nur  $n_a$  und  $n_D$  bestimmt werden konnten. Von dem Versuch einer Destillation

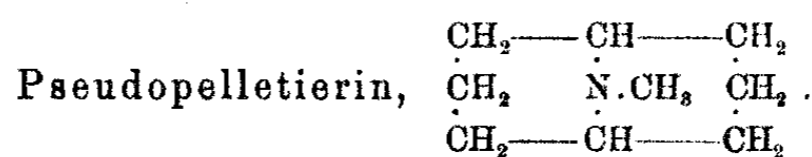
im Vakuum wurde auf sachverständigen Rat wegen der großen Empfindlichkeit der Substanz abgesehen.



Obwohl das Präparat, das gleichfalls von E. Merck stammte, etwas bräunlich gefärbt war, konnte in diesem Falle noch  $H_\beta$  gemessen werden. Die Bestimmungen wurden rasch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt, da das Öl begierig Wasser anzieht und dabei in ein festes Hydrat übergeht.



Sämtliche Präparate stammten von der Firma E. Merck und wurden im strömenden Wasserdampf untersucht. Das Tropacocain besaß den allgemein in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 49°. Das (d + l)- $\psi$ -Cocain schmolz bei 81,5°, wie auch Willstätter und Baumer<sup>1)</sup> kürzlich fanden. Das d- $\psi$ -Cocain erweichte gegen 40° und war bei 41° klar geschmolzen. Einhorn und Markquardt<sup>2)</sup> geben 43—45° unter vorhergehendem Erweichen an, während Silbermann und Giesel<sup>3)</sup> den Schmelzpunkt bei 46—47° fanden. Da der Körper nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, und das Präparat im übrigen einen guten Eindruck machte, kam es im ursprünglichen Zustand zur Untersuchung.



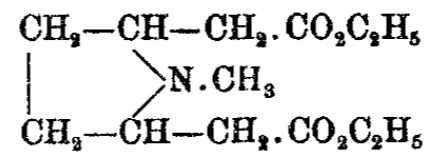
Ein Mercksches Präparat wurde im Vakuum destilliert, wobei es unter 10 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf bei 121,4—122° übergang. Der Schmelzpunkt lag bei 48—49°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 422, 34 (1921).

<sup>2)</sup> Ber. 23, 981 (1890).

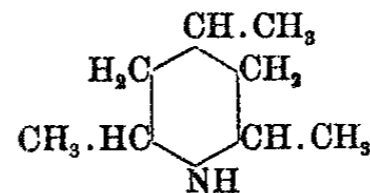
<sup>3)</sup> Ber. 23, 509 (1890).

N-Methylpyrrolidin-2,5-diessigsäurediäthylester,



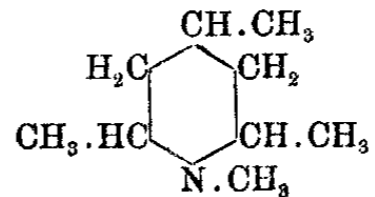
Ein Präparat von Herrn Willstätter wurde einmal im ursprünglichen Zustand, ein zweites Mal nach einer Destillation im Vakuum untersucht. Die Substanz ging unter 11 mm Druck bei 163,8—164,8° über, was mit Willstätters<sup>1)</sup> Beobachtung: Siedep.<sub>9</sub> = 162,5°, genügend übereinstimmt.

2,4,6-Trimethylpiperidin  
(sym. Copellidin),



Der Körper wurde in der üblichen Weise durch Reduktion des sym. Collidins mit Natrium und siedendem Alkohol gewonnen und dreimal über metallischem Natrium destilliert. Das Präparat siedete bei 145—147° (Jaeckle<sup>2)</sup>: 145—148° und besaß die Dichte  $d_4^{20} = 0,831$ .

N-Methyl-2,4,6-trimethyl-  
piperidin (N-Methyl-sym-copellidin),



Beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von Copellidin und Jodmethyl siedete das Gemisch auf und erstarrte alsbald zu einer festen Masse. Nach mehrstündigem Stehen löste man das Produkt in Wasser, entfernte Spuren von Öl durch Filtrieren, nahm die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base in Äther auf, trocknete über Ätzkali, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand zweimal über metallischem Natrium.

Die Base ist ein farbloses Öl, das bei 153—155° siedet; für die Dichte wurde  $d_4^{20} = 0,823$  gefunden.

0,1092 g gaben 9,45 ccm N bei 18° und 751,5 mm.

Berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ :

N 9,9

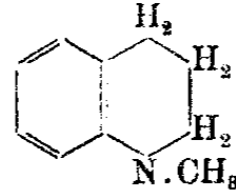
Gefunden:

9,8 %

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 422, 26 (1921).

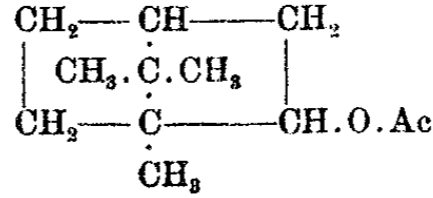
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 246, 43 (1888).

N-Methyl-tetrahydrochinolin  
(Kairolin),



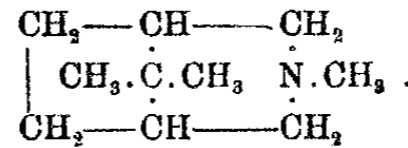
Das nach der Vorschrift von Feer und Koenigs<sup>1)</sup> durch Reduktion von Chinolinjodmethylat dargestellte Präparat siedete bei 244,5° und besaß bei 20° das spez. Gew. 1,021, was mit den Angaben in der Literatur gut übereinstimmt.<sup>2)</sup>

Bornylacetat, Isobornylacetat  
und Bornylisovalerianat,



Hochprozentige Präparate dieser Substanzen, die von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt waren, wurden durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet: Bornylacetat: Siedep.<sub>9</sub> = 89°; Isobornylacetat: Siedep.<sub>9</sub> = 88–89°; Bornylisovalerianat: Siedep.<sub>9</sub> = 117,5–118°.

N-Methyl-camphidin,



Zunächst wurde nach der Vorschrift von Tafel und Eckstein<sup>3)</sup> durch elektrolytische Reduktion von Campher-säureimid Camphidin dargestellt.<sup>4)</sup> Das, leider nur in sehr mäßiger Ausbeute erhaltene, Produkt entsprach in jeder Beziehung der von jenen Autoren gegebenen Beschreibung. Zur Methylierung verrieb man es unter Wasserkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl. Unter lebhafter Erwärmung wurde das Gemisch halbflüssig und erstarrte dann sofort zu einer harten Masse, die man in wenig kaltem Wasser

<sup>1)</sup> Ber. 18, 2388 (1885).

<sup>2)</sup> Brühl, Z. phys. Chem. 22, 390 (1897).

<sup>3)</sup> Ber. 34, 3274 (1901).

<sup>4)</sup> Da das hiesige Chemische Institut für derartige Operationen nicht eingerichtet ist, hatte Hr. Prof. Erich Müller die Güte, die Elektrolyse in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Ing. Friedrich Müller ausführen zu lassen. Beiden Herren sage ich hierfür aufrichtigen Dank.

löste. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, über Ätzkali getrocknet und dann rektifiziert wurde. Der Siedepunkt lag bei etwa 195—197°, konnte jedoch wegen der geringen Menge nicht genau bestimmt werden.

Nachdem Dichte und Brechungsindizes bestimmt waren, wurde die Substanz zum zweiten Mal destilliert, wobei sie bei der gleichen Temperatur übergang. Da die Konstanten dieses zweiten Destillates von denen des ersten etwas, wenn auch nur unbedeutend, abwichen, wurde die Verbindung ein drittes Mal, und zwar über Natrium, destilliert. Dichte und Indizes dieses Endproduktes waren so gut wie identisch mit denen des zweiten Destillates; das Präparat durfte daher als rein angesehen werden.

0,0974 g gaben 6,9 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}N$ :	Gefunden:
N 8,4	8,3 % .

Das Methylcamphidin ist im Gegensatz zu der bei 186° schmelzenden Stammsubstanz ein farbloses Öl, das wie diese campherähnlich riecht, doch ist der Geruch beider Basen etwas verschieden. In Wasser ist das Methylcamphidin wenig löslich, erteilt ihm aber stark alkalische Reaktion. Mit Sublimat und Platinchlorwasserstoffsäure gibt es ähnliche Niederschläge wie das Camphidin. Sein Pikrat krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen feinen Nadelchen vom Schmp. 234°, während das Pikrat der Stammbase bei 240—241° schmilzt und in längeren, haarfeinen Nadeln krystallisiert. Beide Schmelzpunkte sind übrigens nicht ganz scharf; ein Gemisch der beiden Pikrate schmolz zwischen 225° und 230°.

#### Beobachtungsmaterial.

Die an den vorstehend aufgezählten Substanzen ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle I zusammengestellt; nur von den Beobachtungsreihen, die lediglich zur Kontrolle dienten und mit den ursprünglichen im wesentlichen übereinstimmten, sind die meisten fortgelassen worden. Beobachtungen anderer Forscher und die aus ihnen berechneten Zahlen sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.



Tabelle

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>a</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>
1	Tropan . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sup>III</sup> . . . . .	125,13	10,5 <sup>0</sup> 21,6 <sup>0</sup>	0,9386 0,9307	1,47950 1,47427	1,48187 1,47659
2	Tropidin . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sup>III</sup> F . . . . .	123,11	18,4 <sup>0</sup> 10,5 <sup>0</sup>	0,9535 0,9609	1,48752 1,49199	1,49037 1,49486
3	Tropin . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	141,13	99,8 <sup>0</sup> 76 <sup>0</sup>	1,0161 1,0392	1,47917 1,48686	1,48113 —
4	Acetyltropein . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	183,15	15,4 <sup>0</sup>	1,0627	1,47456	1,47687
5	Propionyltropein . . . . .	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	197,16	19,6 <sup>0</sup>	1,0399	1,47208	1,47434
6	Tropinon . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	139,11	99,6 <sup>0</sup>	0,9872	1,45975	1,46205
7	Tropan-2-carbonsäure- äthylester (Hydroekgoni- dinäthylester)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	197,16	20,5 <sup>0</sup> 15,0 <sup>0</sup>	1,0408 1,0468	1,47272 1,47583	1,47562 1,47805
8	l-Ekgoninmethylester . . . . .	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	199,15	20,5 <sup>0</sup>	1,1468	1,48474	1,48765
9	Tropidin-2-carbonsäure- äthylester (Anhydro- ekgoninäthylester)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	195,15	21,3 <sup>0</sup> 11,7 <sup>0</sup>	1,0625 1,0721	1,49173 1,49615	1,49480 1,49930
10	Tropinon-2-carbonsäure- äthylester	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	211,15	20,8 <sup>0</sup> 18,7 <sup>0</sup>	1,1207 1,1228	1,49225 1,49312	1,49537 1,49626
11	Tropacocain . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	245,16	100,1 <sup>0</sup>	1,0426	1,50440	1,50801
12	d-ψ-Cocain . . . . .	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	303,18	99,6 <sup>0</sup>	1,1020	1,49862	1,50218
13	(d + l)-ψ-Cocain . . . . .	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	303,18	99,5 <sup>0</sup>	1,1026	1,49867	1,50209
14	Pseudopelletierin . . . . .	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	153,13	99,5 <sup>0</sup>	1,0014	1,47351	1,47596
15	1,2,5-Trimethyl-pyrrolidin	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sup>III</sup> . . . . .	113,13	9,2 <sup>0</sup>	0,8149	1,43345	—
16	N-Methyl-pyrrolidin- diessigsäurediäthylester	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> N <sup>III</sup> . . . . .	257,26	15,4 <sup>0</sup> 15,5 <sup>0</sup>	1,0490 1,0472	1,45872 1,45723	1,46113 1,45969
17	N-Methylpiperidin . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sup>III</sup> . . . . .	99,11	21,6 <sup>0</sup> 12,2 <sup>0</sup>	0,8184 0,8230	1,43516 1,43928	1,43779 —
18	sym. Copellidin . . . . .	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sup>II</sup> . . . . .	127,15	19,0 <sup>0</sup>	0,8315	1,44113	1,44354
19	N-Methyl-sym. copellidin	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sup>III</sup> . . . . .	141,16	19,7 <sup>0</sup>	0,8231	1,44063	1,44299
20	Tetrahydrochinolin . . . . .	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sup>II</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	133,10	23,9 <sup>0</sup>	1,0546	1,58675	1,59331
21	N-Methyl-tetrahydro- chinolin	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sup>III</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	147,12	17,3 <sup>0</sup> 23,1 <sup>0</sup>	1,0236 1,0191	1,57620 1,57354	1,58268 1,58015
22	Tetrahydroisochinolin . . . . .	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sup>II</sup> F <sub>3</sub> . . . . .	133,10	23,1 <sup>0</sup>	1,0642	1,57418	1,57982
23	Bornyläthyläther . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> O <sup>I</sup> . . . . .	182,18	24,7 <sup>0</sup> 26,6 <sup>0</sup>	0,8969 0,8967	1,45329 1,45232	1,45554 1,45462
24	Bornylacetat . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> . . . . .	196,16	22,6 <sup>0</sup>	0,9833	1,45998	1,46225
25	Isobornylacetat . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> . . . . .	196,16	23,4 <sup>0</sup>	0,9807	1,45978	1,46191
26	Bornylisovalerianat . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sup>I</sup> O <sup>I</sup> . . . . .	238,21	22,2 <sup>0</sup>	0,9487	1,45779	1,46001
27	N-Methyleamphidin . . . . .	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sup>III</sup> . . . . .	167,18	19,0 <sup>0</sup> 20,8 <sup>0</sup>	0,9011 0,8998	1,47378 1,47311	1,47625 1,47552

1) Eykman, Ber. 25, 3073 (1892).

2) Eykman, a. a. O., S. 3071.

3) Brühl, Z. f. phys. Chem. 22, 390f. (1897).

I.

$n_{\beta}^t$	$n_{\gamma}^t$	$M_{\alpha}$		$M_D$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		$EM_{\alpha}$	$EM_D$	$EM_{\beta}-EM_{\alpha}$	$EM_{\gamma}-EM_{\alpha}$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,48845	1,49394	38,50	37,84	38,68	38,00	0,67	0,60	1,07	0,97	-0,66	-0,68	-0,07	-0,10	1
1,48318	1,48854		37,80		37,96		0,61		0,97	-0,70	-0,72	-0,06	-0,10	
1,49793	1,50417	33,00	37,17	38,22	37,35	0,77	0,67	1,21	1,07	-0,83	-0,87	-0,10	-0,14	2
1,50257	1,50898		37,17		37,35		0,68		1,08	-0,83	-0,87	-0,09	-0,13	
1,48766	1,49269	40,02	39,40	40,21	39,54	0,68	0,59	1,09	0,94	-0,62	-0,67	-0,09	-0,15	3
1,49559	—		39,05		—		0,60		—	-0,97	—	-0,08	— <sup>1)</sup>	
1,48321	—	49,34	48,48	49,59	48,69	0,84	0,76	1,34	—	-0,86	-0,90	-0,08	—	4
1,48069	1,48591	53,93	53,10	54,19	53,32	0,91	0,83	1,45	1,33	-0,83	-0,87	-0,08	-0,12	5
1,46910	—	38,50	38,58	38,69	38,74	0,69	0,67	1,09	—	+0,08	+0,05	-0,02	—	6
1,48197	1,48719	53,93	53,11	54,19	53,39	0,91	0,89	1,45	1,39	-0,82	-0,80	-0,02	-0,06	7
1,48448	1,48968		53,11		53,32		0,82		1,31	-0,82	-0,87	-0,09	-0,14	
—	—	50,86	49,75	51,12	50,00	0,85	—	1,35	—	-1,11	-1,12	—	—	8
1,50300	—	53,43	53,26	53,72	53,54	1,00	1,04	1,60	—	-0,17	-0,18	+0,04	—	9
1,50768	1,51462		53,19		53,48		1,04		1,67	-0,24	-0,24	+0,04	+0,07	
1,50432	—	53,94	54,69	54,20	54,98	0,92	1,13	1,47	—	+0,75	+0,78	+0,21	—	10
1,50353	—		54,67		54,96		1,11		—	+0,73	+0,76	+0,19	—	
1,51840	1,52707	68,64	69,67	69,06	70,10	1,42	1,63	2,28	2,63	+1,03	+1,04	+0,21	+0,35	11
1,51199	1,51959	79,48	80,73	79,95	81,22	1,59	1,82	2,55	2,85	+1,25	+1,27	+0,23	+0,30	12
1,51193	1,51996	79,48	80,69	79,95	81,16	1,59	1,81	2,55	2,90	+1,21	+1,21	+0,22	+0,35	13
1,48239	1,48861	43,10	42,94	43,31	43,13	0,76	0,73	1,21	1,17	-0,16	-0,18	-0,03	-0,04	14
1,44218	—	36,08	36,11	36,27	—	0,65	0,64	1,01	—	+0,03	—	-0,01	— <sup>2)</sup>	15
1,46765	1,47305	66,96	67,01	67,28	67,31	1,12	1,12	1,78	1,79	+0,05	+0,03	+0,00	+0,01	16
1,46607	1,47148		66,94		67,25		1,11		1,79	-0,02	-0,03	-0,01	+0,01	
—	1,44951	31,49	31,61	31,65	31,78	0,58	—	0,90	0,91	+0,12	+0,13	—	+0,01 <sup>3)</sup>	17
1,44845	—		31,69		—		0,58		—	+0,20	—	+0,00	— <sup>2)</sup>	
1,44982	1,45524	40,35	40,39	40,54	40,58	0,67	0,69	1,06	1,12	+0,04	+0,04	+0,02	+0,06	18
1,44952	1,45471	45,28	45,28	45,50	45,47	0,79	0,80	1,24	1,26	-0,03	-0,03	+0,01	+0,02	19
1,61093	1,62721	41,26	42,40	41,56	42,79	0,97	1,41	1,55	2,35	+1,14	+1,23	+0,44	+0,80 <sup>4)</sup>	20
1,60057	—	46,19	47,58	46,52	48,01	1,09	1,63	1,73	—	+1,39	+1,49	+0,54	—	21
1,59739	1,61213		47,61		48,06		1,64		2,58	+1,42	+1,54	+0,55	+0,85 <sup>5)</sup>	
—	1,60681	41,26	41,28	41,56	41,61	0,97	—	1,55	1,90	+0,02	+0,05	—	+0,35 <sup>4)</sup>	22
1,46131	1,46591	54,63	54,93	54,86	55,17	0,81	0,84	1,33	1,32	+0,30	+0,31	+0,03	-0,01	23
1,46024	1,46488		54,85		55,09		0,82		1,31	+0,22	+0,23	+0,01	-0,02	
1,46827	1,47319	54,63	54,64	54,87	54,87	0,82	0,84	1,35	1,34	+0,01	+0,00	+0,02	-0,01	24
1,46798	1,47275	54,63	54,76	54,87	54,98	0,82	0,84	1,35	1,33	+0,13	+0,11	+0,02	-0,02	25
1,46590	1,47068	68,43	68,49	68,72	68,77	1,04	1,04	1,69	1,65	+0,06	+0,05	+0,00	-0,04	26
1,48308	1,48869	52,29	52,12	52,54	52,35	0,89	0,87	1,41	1,40	-0,17	-0,19	-0,02	-0,01	27
1,48230	1,48767	—	52,13	—	52,36	—	0,87	—	1,37	-0,16	-0,18	-0,02	-0,04	

<sup>3)</sup> Brühl, Z. f. phys. Chem. 16, 216f. (1895).

<sup>4)</sup> Brühl, a. a. O., S. 218f.

## Ergebnisse.

Die unten folgende Tabelle II enthält die aus den Beobachtungsdaten abgeleiteten charakteristischen  $E\Sigma$ -Werte, die für das spektrochemische Verhalten der Verbindungen maßgebend sind.

Da verschiedene Verbindungen bei hoher Temperatur untersucht werden mußten, und die Molrefraktionen mit der Temperatur etwas wachsen, sind in der letzten Spalte die auf  $20^\circ$  umgerechneten spezifischen Exaltationen und Depressionen aufgeführt. Sie sind für Vergleichszwecke zu benutzen; ihre Unsicherheit beträgt etwa eine halbe Einheit der ersten Dezimale. Die Moldispersionen nehmen zwar auch mit der Temperatur zu, jedoch verhältnismäßig so wenig, daß für sie eine Umrechnung nicht erforderlich war.

Werte für  $d_4^{20}$  und  $n_D^{20}$  sind nur dort angegeben worden, wo sie aus Beobachtungen bei naheliegenden Temperaturen mit genügender Sicherheit berechnet werden konnten.

Tabelle II.

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$\frac{E\Sigma_\beta}{-\Sigma_a}$	$\frac{E\Sigma_\gamma}{-\Sigma_a}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_b^{20}$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	10,5°	-0,53	-0,54	-10%	-9%	0,931	1,478	-0,55
		21,6°	-0,56	-0,58	-9%	-9%	0,932	1,477	
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH} \\   \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	18,4°	-0,67	-0,70	-13%	-12%	0,952	1,490	-0,70
		10,5°	-0,67	-0,70	-12%	-11%	0,953	1,491	
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,8°	-0,44	-0,47	-13%	-14%	—	—	-0,75
		76°	-0,69	—	-12%	—	—	—	
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	15,4°	-0,47	-0,49	-10%	—	1,058	1,475	-0,5
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	19,6°	-0,42	-0,44	-9%	-8%	1,040	1,474	-0,45

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$\frac{E \Sigma_\beta}{-\Sigma_a}$	$\frac{E \Sigma_\gamma}{-\Sigma_a}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E \Sigma_D^{20}$
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,6°	+0,06	+0,04	- 3%	—	—	—	-0,25
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	{ 20,5° 15,0°	{ -0,42 -0,42	{ -0,41 -0,44	{ - 2% -10%	{ - 4% -10%	{ 1,041 1,042	{ 1,476 1,476	{ -0,4
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	20,5°	-0,56	-0,56	—	—	1,147	1,488	-0,55
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	{ 21,3° 11,7°	{ -0,09 -0,12	{ -0,09 -0,12	{ + 4% + 4%	{ — + 4%	{ 1,064 1,064	{ 1,495 1,496	{ -0,1
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	{ 20,8° 18,7°	{ +0,36 +0,35	{ +0,37 +0,36	{ +23% +21%	{ — —	{ 1,122 1,122	{ 1,496 1,496	{ +0,35
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	100,1°	+0,42	+0,42	+15%	+15%	—	—	+0,1
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,6°	+0,41	+0,42	+14%	+12%	—	—	+0,1
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,5°	+0,40	+0,40	+14%	+14%	—	—	+0,1
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{N}\cdot\text{CH}_3 \quad \text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,5°	-0,10	-0,12	- 4%	- 3%	—	—	-0,4
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{N}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$	9,2°	+0,03	—	- 2%	—	—	—	+0,0

Tabelle II (Fortsetzung).

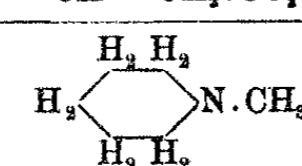
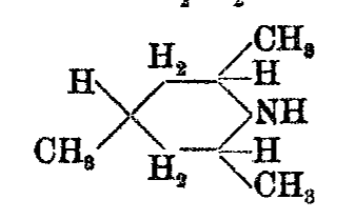
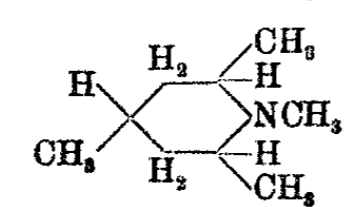
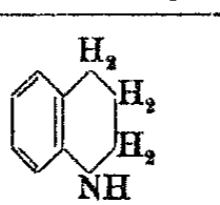
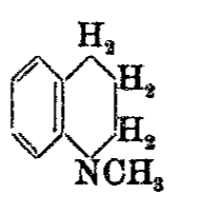
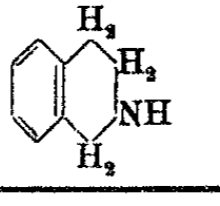
Nr.	Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ - $\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$ - $\Sigma_a$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_B^{20}$
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,4^0 \\ 15,5^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,02 \\ -0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,02 \\ -0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0^0/0 \\ - 1^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0^0/0 \\ + 1^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,045 \\ 1,044 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,459 \\ 1,458 \end{array} \right.$	$\pm 0,0$
17		$\left\{ \begin{array}{l} 21,6^0 \\ 12,2^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,12 \\ +0,20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,13 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ \pm 0^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 1^0/0 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,820 \\ 0,817 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,450 \\ - \end{array} \right.$	$+0,15$
18		19,0 <sup>0</sup>	+0,03	+0,03	+ 3 <sup>0</sup> /0	+ 6 <sup>0</sup> /0	0,831	1,443	+0,05
19		19,7 <sup>0</sup>	-0,02	-0,02	+ 1 <sup>0</sup> /0	+ 2 <sup>0</sup> /0	0,823	1,443	-0,0
20		23,9 <sup>0</sup>	+0,86	+0,92	+45 <sup>0</sup> /0	+52 <sup>0</sup> /0	1,058	1,595	+0,9
21		$\left\{ \begin{array}{l} 17,3^0 \\ 23,1^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,94 \\ +0,96 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +1,01 \\ +1,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +50^0/0 \\ +50^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ +49^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,021 \\ 1,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,582 \\ 1,582 \end{array} \right.$	$+1,0$
22		23,1 <sup>0</sup>	+0,02	+0,04	-	+23 <sup>0</sup> /0	1,067	1,581	+0,05
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 24,7^0 \\ 26,6^0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,16 \\ +0,12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,17 \\ +0,13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 4^0/0 \\ + 1^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 1^0/0 \\ - 2^0/0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,901 \\ 0,902 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,458 \\ 1,458 \end{array} \right.$	$+0,15$
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	22,6 <sup>0</sup>	+0,01	$\pm 0,00$	+ 2 <sup>0</sup> /0	- 1 <sup>0</sup> /0	0,986	1,463	$\pm 0,0$

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_o$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ - $\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$ - $\Sigma_a$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_D^{20}$
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \text{CH.O.COCH}_3 \end{array}$	23,4°	+0,07	+0,06	+ 2°/o	- 1°/o	0,984	1,463	+0,05
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \text{CH.O.COC}_4\text{H}_9 \end{array}$	22,2°	+0,03	+0,02	± 0°/o	- 2°/o	0,951	1,471	+0,0
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3 \quad \text{N}\cdot\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,0^\circ \\ 20,8^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,10 \\ -0,10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,11 \\ -0,11 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 2^\circ/\text{o} \\ - 2^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 1^\circ/\text{o} \\ - 3^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,900 \\ 0,900 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,476 \\ 1,476 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,1 \\ -0,1 \end{array} \right.$

Bei den ersten 8 in der Tabelle verzeichneten Substanzen ist ohne weiteres erkennbar, daß ihr Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hinter der Norm zurückbleiben, denn alle diese Verbindungen weisen Depressionen der spezifischen Refraktion und Dispersion auf, die sich meist mit geringen Schwankungen um die Mittelwerte  $E\Sigma_{\text{Refr.}} = -0,5$  und  $E\Sigma_{\text{Disp.}} = -9^\circ/\text{o}$  gruppieren. Nur das Tropidin (Nr. 2), Tropin (Nr. 3) und Tropinon (Nr. 6) weichen hiervon nach unten und nach oben etwas ab. Daß gerade das Tropin stärkere Depressionen besitzt, ist nicht auffällig, da man auch in anderen Körperklassen, z. B. bei den Cyclohexanderivaten, beobachtet hat, daß Carbinole vielfach niedrigere  $E\Sigma$ -Werte haben als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Ketone.<sup>1)</sup> Beim Tropinon ist zunächst zu berücksichtigen, daß der Körper bei rund 100° untersucht wurde, von den Werten für  $E\Sigma_a$  und  $E\Sigma_D$  daher ungefähr 0,3 abzuziehen ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Die dann noch verbleibenden kleinen Abweichungen

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Auwers, Ann. Chem. 410, 315, 316, 318 (1915).

vom Mittel mögen auf Rechnung der besonderen Natur dieses Ketons zu setzen sein.

Dagegen könnte es scheinen, als ob in den Verbindungen Nr. 9—13 Tropanderivate ohne die für die ersten 8 Substanzen charakteristischen Depressionen vorlägen. In Wirklichkeit sind jedoch hier die Depressionen nur durch andere Einflüsse verdeckt. Das *Tropacocain* (Nr. 11) und die beiden *ψ-Cocaine* (Nr. 12 und 13) enthalten nämlich in ihrer Benzoylgruppe ein konjugiertes System und sollten als Benzoesäureester bei der hohen Untersuchungstemperatur eine Exaltation der spezifischen Refraktion von etwa + 0,8 aufweisen, da der Normalwert für dergleichen Ester bei Zimmertemperatur etwa  $E\Sigma_{\text{Refr.}} = + 0,5$  beträgt<sup>1)</sup> und hierzu ein Zuschlag von etwa + 0,3 kommt. Der Dispersionsüberschuß sollte 25—30% betragen. Vergleicht man mit diesen Werten die Ergebnisse der Beobachtungen, so erkennt man, daß die  $E\Sigma$ -Werte dieser 3 Verbindungen tatsächlich in ganz der gleichen Weise herabgedrückt sind, wie die der einfacher gebauten Abkömmlinge des Tropans.

Über den Anhydroekgoninester (Nr. 9) wurde schon eingangs gesprochen. Als Ester mit einer doppelt gestörten

$$\begin{array}{c} \text{—CH=C—C=O} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{OR} \end{array}$$

Konjugation kämen ihm ungefähr Exaltationen

von + 0,4 für die spezifische Refraktion und + 16% für die spezifische Dispersion zu, während sich – 0,09 und + 4% ergeben haben. Der charakteristische Einfluß des Tropan-skeletts liegt also wiederum klar zutage. Umgekehrt beweist auf Grund des jetzt vorliegenden Materials das spektrochemische Verhalten des Esters, daß sich die Doppelbindung im Anhydroekgonin in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl befindet; ein Schluß, der durch den Vergleich mit dem zweifach hydrierten Ester (Nr. 7) in erwünschter Weise bestätigt wird.

Daß der Tropinoncarbonsäureester (Nr. 10) statt Depressionen leichte Exaltationen aufweist, ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung als  $\beta$ -Ketonsäureester mehr oder weniger weitgehend enolisiert sein wird, und die

<sup>1)</sup> Vgl. Auwers und Eisenlohr, *Dies. Journ.* [2] 84, 29 (1911).

Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OR} \end{array}$  die spektrochemischen Exaltationen sehr stark steigert.<sup>1)2)</sup>

Von besonderer Bedeutung ist, daß sich das Pseudopelletierin (Nr. 14) trotz des etwas abweichenden Baues seines Ringsystems in seinem spektrochemischen Verhalten eng an die Tropanderivate anschließt.

Dagegen sind, wie die Beobachtungen an den Substanzen Nr. 15—19 beweisen, monocyclische Pyrrolidine und Piperidine spektrochemisch völlig normal; auch wenn sie am Stickstoff methyliert und in beiden ortho-Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, in ihrer Struktur also bis auf den fehlenden zweiten Ring den Gliedern der Tropanreihe ähneln.

Ebensowenig sind anscheinend beim Chinolin und Isochinolin und deren Abkömmlingen (Nr. 20—22) Anomalien zu erwarten, die mit denen der Tropanderivate zu vergleichen wären, wenn sie auch im einzelnen ihre Besonderheiten bieten. Es lag daher zunächst kein Anlaß vor, diese Körper spektrochemisch näher zu untersuchen, doch soll dies unter einem anderen Gesichtspunkt später geschehen.

<sup>1)</sup> Auwers, Ber. 44, 3514 (1911).

<sup>2)</sup> Berechnet man aus den für den Ester gefundenen Daten und dem  $E_{\Sigma D}$ -Wert der Enolform des Acetessigesters (+1,08) unter Annahme einer Depression der Tropanderivate von -0,5, -0,6 oder -0,7 den vermutlichen Enolgehalt des Tropinoncarbonsäureesters, so findet man 55—68% Enol. Dagegen ergaben sich aus Titrationsen des Esters mit Brom noch höhere Werte (70—89%), und beim Chlorhydrat des Esters zeigte die Bromtitration sogar 92—94% Enol an. Dieser Widerspruch kann dadurch bedingt sein, daß in diesem Falle die Grundlage der spektrochemischen Rechnung sehr unsicher ist. Auch ist es denkbar, daß die von Willstätter, Ann. Chem. 422, 17 (1921), angenommene Absättigung zwischen der Enolgruppe und dem Stickstoff die sonst zu erwartende spektrochemische Wirkung des Hydroxyls am konjugierten System abschwächt, und aus diesem Grunde die Berechnung des Enolgehaltes einen zu niedrigen Wert ergibt. Andererseits könnte aber durch diese Eigentümlichkeit der Struktur auch der Verlauf der Bromtitration beeinflusst, und dadurch eine zu starke Enolisierung des Körpers vorgetäuscht werden. Auf jeden Fall ist aber die Verbindung weit stärker enolisiert als der Acetessigester und dessen Alkylderivate.



Die letzten Körper der Tabelle (Nr. 23—27) schließlich zeigen, daß Ringsysteme, wie sie im Tropan und Granatanin vorliegen, allein nicht die Ursache der spektrochemischen Eigentümlichkeit ihrer Angehörigen sind, denn die Äther und Ester des Borneols, sowie das Methylcamphidin verhalten sich spektrochemisch normal. Allerdings liegen die  $E_{\Sigma}$ -Werte dieser letzten Verbindung ein wenig unter Null, aber diese geringen Abweichungen lassen sich nicht mit den ausgeprägten Depressionen der Tropanderivate vergleichen und beruhen vermutlich darauf, daß im Molekül dieser Base gleichzeitig ein *gem.* Dimethyl und eine Methylimidogruppe vorhanden sind, wodurch eine verhältnismäßig dichte Zusammenlagerung dreier Methylgruppen hervorgerufen wird. Daß aber Anhäufung von Alkylgruppen auf engem Raum unter Umständen sogar zu recht kräftigen Depressionen führen kann, ist vielfach beobachtet worden.

Das Methylcamphidin verdient besonderes Interesse, weil es in seiner Konstitution dem Tropan nahe steht, in seinem spektrochemischen Verhalten aber trotzdem von ihm abweicht. Die Verschiebung der Methylimidogruppe im Ring bewirkt also eine Änderung des spektrochemischen Charakters. Eine genauere Untersuchung würde in rein chemischer und physiologischer Hinsicht voraussichtlich das gleiche ergeben, denn Tafel und Eckstein geben an, daß die Stammsubstanz, das Camphidin, und ebenso die beiden Camphidone campherähnliche Eigenschaften besitzen.

Das Endergebnis dieser Untersuchung besteht somit darin, daß Verbindungen, deren Moleküle einen sieben- oder achtgliederigen Ring mit einer  $NCH_3$ -Gruppe als Brücke enthalten, tatsächlich, wie es bereits die ersten Eykmanschen Beobachtungen vermuten ließen, durch eine gemeinsame spektrochemische Anomalie ausgezeichnet sind. An der Allgemeinheit der Erscheinung braucht, nachdem sie bei 14 Substanzen ausnahmslos nachgewiesen werden konnte, nicht mehr gezweifelt zu werden; erwünscht wäre nur, wenn gelegentlich noch weitere Glieder der Granataninreihe untersucht würden und ferner festgestellt werden könnte, ob auch die Nor-Derivate jener Verbindungen, die an Stelle der Methylimido- die Imidogruppe enthalten, ähnliche Depressionen aufweisen. Die Beträge, um welche die  $E_{\Sigma}$ -Werte der Refraktion und Dispersion

bei den Tropan- und Granatanin-Derivaten herabgedrückt werden, im Mittel  $-0,5$  und  $-9\%$ , sind groß genug, um als Hilfsmittel bei Fragen der Strukturbestimmung dienen zu können, wenn auch Vorsicht bei seiner Anwendung geboten ist. Vom spektrochemischen Standpunkt aus ist die Tatsache sehr bemerkenswert, daß optisch normale fünf- und sechsgliedrige stickstoffhaltige Ringe durch ringförmige Angliederung gesättigter oder ungesättigter Kohlenstoffketten in Gebilde mit einer typischen spektrochemischen Anomalie verwandelt werden können; ein Vorgang, für den Analogien bis jetzt nicht bekannt sind.

---

Mitteilung aus der chemischen Abteilung von  
Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Über einige neue Bestandteile des Campheröls.

Von

F. Rochussen.

(Eingegangen am 17. August 1922.)

538/25

Unter den zahllosen ätherischen Ölen nimmt das Campheröl eine gewisse Sonderstellung ein. Gleich dem Terpentinöl ist es ein Stapelartikel ersten Ranges und findet wie jenes Verwendung zu den mannigfachsten gewerblichen Zwecken; im Gegensatz aber zum Terpentinöl ist es gekennzeichnet durch eine Mannigfaltigkeit in seiner Zusammensetzung, wie sie kein anderes ätherisches Öl aufweist und die bezüglich der Zahl der Körperklassen, denen die einzelnen Bestandteile angehören, fast an die Zusammensetzung des Steinkohlenteers heranreicht.

Als solche Bestandteile des Campheröls, das übrigens schon am Gewinnungsort, in Japan und auf Formosa, von dem größten Teil seines wichtigsten Bestandteils, des Camphers, befreit wird, sind bisher bekannt<sup>1)</sup>:

Kohlenwasserstoffe:  $d, \alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen,  $d$ -Fenchon, Phellandren,  $d$ -Limonen, Dipenten, Bisabolen, Cadinen;

Alkohole:  $\alpha$ -Terpineol, Terpinenol-1, Borneol, Citronellol, Cuminalkohol, der Alkohol des „blauen Öls“;

Aldehyd: Acetaldehyd;

Oxyd: Cineol;

Ketone: Campher,  $\Delta^1$ -Menthenon-3;

Phenole: Carvacrol, Eugenol;

Phenoläther: Safrol;

Säuren: Caprylsäure, Säure  $C_9H_{16}O_2$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 2. Aufl., Bd. II., S. 480.

Daß hiermit die Reihe der Bestandteile des Campheröls vollständig ist, ist nicht anzunehmen. Schon gelegentlich einer vor 20 Jahren ausgeführten Untersuchung der alkalilöslichen Bestandteile des Öls<sup>1)</sup> war mir in der Phenolfraction ein das Carvacrol begleitendes, in dessen Nachlauf in geringer Menge vorkommendes Phenol begegnet, das ein nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 98—99° schmelzendes Phenylurethan lieferte. Späterhin hatten sich im Laufe der Zeit im Fabrikbetriebe der Firma Schimmel & Co. größere Mengen phenolischer wie saurer Anteile des Campheröls angesammelt, die geeignet erschienen, die Frage nach dem Vorkommen weiterer Bestandteile zu beantworten.

Die Phenolanteile hatten die Konstanten:  $d_{15^\circ}$  1,0067,  $n_{D_{15^\circ}}$  1,52674 ( $n_{D_{20^\circ}}$  1,52474); löslich in  $1\frac{1}{2}$  Volumen 70prozent. Alkohols. Im Ladenburgschen Kölbchen destilliert, gingen 90% der Phenole zwischen 233,6° und 234,5° u. gew. Druck über. Die Konstanten für spez. Gew. und Brechung lagen zwischen denen des Eugenols ( $d_{15^\circ}$  etwa 1,072,  $n_{D_{20^\circ}}$  etwa 1,541) und denen des Carvacrols (0,983 und 1,523). Letzteres verriet sich durch den Geruch der Phenolanteile als wahrscheinlich zugegen. Eugenol konnte dagegen seines hohen Siedepunktes wegen (252°) nur in ganz geringen Mengen zugegen sein. Daß aber ein ähnliches Phenol der Guajacolreihe zugegen sein mußte, dafür sprach das hohe spez. Gew. der Phenolanteile.

In der Literatur finden sich folgende Zahlenwerte für diese Konstante:

Guajacol:  $d_{0^\circ}$  (fl.) 1,1534,  $d_{15^\circ}$  1,1395—1,143;

Kreosol (1-Methyl-3-Methoxy-4-Oxy-Benzol):  $d_{0^\circ}$  1,1112,  $d_{15^\circ}$  1,0956;

1-Äthylguajacol-3,4:  $d_{0^\circ}$  1,0959.

Zur Abtrennung der Phenole vom Guajacoltypus von den Monophenolen (Kresol, Carvacrol u. a.) wurde folgendes, den bekannten Trennungsv erfahren<sup>2)</sup> nachgebildetes Anreicherungsverfahren mittels Kalk eingeschlagen. Die Kalksalze der Mono-

<sup>1)</sup> Ber. von Schimmel & Co. Oktober 1902, 21.

<sup>2)</sup> Vgl. Riehm, D.R.P. 53307 (Baryt); Chem. Fabr. von Heyden, D.R.P. 56003 (Baryt); Kumpf, D.R.P. 87971 (Magnesia); Béhal u. Choay, Bull. soc. chim. [3] 11, 698 (1894) (Strontian).

phenole sind größtenteils wasserlöslich, die der Guajacolhomologen schwer löslich. Ein Kilogramm des Phenolgemisches wurde in einer mit Rührwerk versehenen Kupferblase bei 80° in 15 kg 3 prozent. Natronlauge gelöst und dazu unter Rühren eine heiße Lösung von 0,75 kg CaCl<sub>2</sub> in 7 Liter Wasser gegeben. Die Kalkverbindung der Guajacolhomologen wurde nach halbstündiger Einwirkung abfiltriert, abgepreßt, gewaschen (die löslichen Kalksalze fanden vorerst keine Berücksichtigung) und mit Wasserdampf ausgeblasen, wobei 77 g Phenole mit einem spez. Gew. unter 1 übergangen. Sodann wurden die schwer löslichen Kalkphenolate mit HCl im Dampfstrom zerlegt, wobei 164 g Phenole übergangen, die nach dem Siedepunkt (92 bis 94°/5 mm) einheitlich zu sein schienen, deren Dichte (d<sub>15°</sub> 1,0480) und Brechung (n<sub>D,15°</sub> 1,53344) aber noch auf ein Gemisch hindeuteten. Selbst bei sorgfältiger Fraktionierung in einer gut wirkenden Kolonne zeigte das Phenol ein völlig einheitliches Sieden: 94–95°/5 mm; d<sub>15°</sub> 1,0473, n<sub>D,15°</sub> 1,53340. Zur weiteren Reinigung wurde aus dem Phenol nach Schotten-Baumann das Benzoat dargestellt, das nach dem Aufstreichen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 59° schmolz und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

0,1640 g gaben 0,4058 g CO<sub>2</sub> und 0,0950 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	75,00	74,97 %
H	6,25	6,44 „

Esterzahl: 1,64 g verbrauchten nach 7 Stunden Verseifung 12,5 ccm halbnormaler alkoholischer Kalilauge; 1,64 g nach 9 Stunden Verseifung 12,6 ccm Kalilauge.<sup>1)</sup>

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
E.-Z.	218,7	213,5 215,1

Hiernach kommt dem Phenol die Bruttoformel C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> zu, und es liegt die Annahme nahe, daß nach Analogie der anderen natürlich vorkommenden Phenole dieser Klasse es sich um das Äthylguajacol C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-1(OCH<sub>3</sub>)-3(OH)-4 handelt, oder (weniger wahrscheinlich) um ein Dimethylguajacol. Ersteres ist von Béhal und Choay (a. a. O.) in den Phenolen des Eichen-

<sup>1)</sup> Der Ester ist sehr schwer verseifbar; nach zweistündiger Verseifung war die E. Z. 187,7, nach dreistündiger: 206,5.

und Buchenteerkreosots, sowie von Ström<sup>1)</sup> im norwegischen und von Nencki und Sieber<sup>2)</sup> im russischen Nadelholzteerkreosot aufgefunden worden. Zur Isolierung des Phenols wurde das Benzoat vom Schmp. 59° durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und nach dem Abdunsten des Alkohols durch Einleiten von CO<sub>2</sub> das Phenol gefällt. Es zeigte den Siedep. 95—96°/5 mm und die Konstanten  $d_{15^\circ}$  1,0757,  $n_{D_{15^\circ}}$  1,53446. Der Geruch des Phenols ist mild und erinnert gleichzeitig an Guajacol und Eugenol. Das nach Weehuizen<sup>3)</sup> dargestellte Phenylurethan schmolz bei 107°. Mit dem oben erwähnten Phenylurethan des früher aus Carvacrolnachläufen isolierten Phenols (Schmp. 98—99°) gemischt schmolz das Phenylurethan zwischen 78 und 85°.

Zur Ermittlung der Struktur des Phenols C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> wurde dieses nach dem Vorgang von Nencki und Sieber sowie von Ström im Nickeltiegel mit Kali geschmolzen (5 g Phenol, 16 g KOH), bis die Masse flüssig geworden war und beim Lüften des Deckels Feuer zu fangen drohte. Nach dem Erkalten wurde die dunkelbraune Schmelze in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde durch Filtration von wenig harzig-kohligen Massen befreit, eingedampft und der feste Rückstand zweimal aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war der der Protocatechusäure, 194° (unkorr.); die wäßrige Lösung der Säure färbte sich, wie bei genannter Säure, mit Eisenchlorid blaugrün und auf weiteren Zusatz von Sodalösung dunkelrot.

Dieses Ergebnis bestätigt die schon oben ausgesprochene Vermutung, daß das Phenol C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Äthylguajacol der Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub> ist. Bemerkenswert ist, daß es Nencki und Sieber nicht gelungen war, mittels Benzoylchlorid und NaOH ein festes Benzoat des Phenols zu erhalten, was mir ohne jede Schwierigkeit gelang; das Benzoat ist dadurch

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharmaz. 237, 538 (1899).

<sup>2)</sup> Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmak. 33, 14 (1894).

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 37 (1918), 266; Ber. Schimmel & Co. 1919, 140.

ausgezeichnet, daß es in prachtvollen, halb-zentimetergroßen Krystallen sich aus der Lösung in Petroläther abscheidet.

Als neuer Bestandteil des Campheröls ist demgemäß das Äthylguajacol  $C_6H_3(C_2H_5)_1(OCH_3)_3(OH)_4$  nachgewiesen.

Die im Jahre 1902 (a. a. O.) von mir unternommene Untersuchung der Säuren des Campheröls hatte außer Caprylsäure, die durch ihren Schmelzpunkt, ihr Kalk- und ihr Silbersalz einwandfrei nachgewiesen wurde, das Vorliegen einer Säure  $C_9H_{16}O_2$  wahrscheinlich gemacht, da die Säureanteile, die — im Gegensatz zu Caprylsäure — leicht lösliche Kalksalze lieferten, ein Silbersalz ergaben, dessen Analysenzahlen auf jene Formel stimmten. Zur näheren Untersuchung dieser Säure wurde eine neue, größere Menge phenolfreier Campherölfettsäuren mehrfach gut durchfraktioniert, und zwar teils die freien Säuren, teils (vorteilhafter) deren Äthylester. Die Säuren ließen sich hierbei ohne Schwierigkeit glatt in einen capronsäurehaltigen Vorlauf (siehe später), Caprylsäure und einen zweiten, höher siedenden Hauptanteil zerlegen vom Siedep.  $116-118^{\circ}/3$  mm,  $121^{\circ}/3,5$  mm bzw.  $126^{\circ}/4$  mm. Die Bestimmung der Säurezahl dreier verschiedener, bei diesen Temperaturen siedender Muster ergab:

1,40 g	verbr.	16,34 ccm	n/2-alkoholische	Kalilauge
1,60 g	„	18,62	„	„
1,85 g	„	21,61	„	„
Gefundene S.-Z.: 326,8, 329,6, 327,1.				

Die Konstanten der letzteren, aus dem fraktionierten Äthylester gewonnenen Säure waren:  $d_{15^{\circ}} 0,9557$ ,  $\alpha_{D_{200\text{ mm}}} + 0^{\circ} 51'$ ,  $n_{D_{15^{\circ}}} 1,46231$ ,  $n_{D_{20^{\circ}}} 1,46062$ .

Die Säurezahlen deuten auf eine Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  mit der berechneten S.-Z. 329,4, während sich für die früher gefundene Säure  $C_9H_{16}O_2$  359,0 berechnet. Von anderen Säuren konnten in Betracht kommen: Caprinsäure mit S.-Z. 325,6, Campholensäure mit S.-Z. 333,3. Das Silbersalz der Säure gab Zahlen, die gleichfalls auf eine Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  hinwiesen:

0,6269 g	gaben	0,2448 g	Ag.	
0,6725 g	„	0,2639 g	Ag.	
Ber. f. $C_{10}H_{17}O_2Ag$ :		$C_9H_{15}O_2Ag$ :		Gefunden:
Ag	38,99	41,06		39,05 39,24 %.

Einige neue Bestandteile des Campheröls. 125

Das Amid der Säure, nach Aschan<sup>1)</sup> über Chlorid gewonnen, zeigte nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol den Schmp. 88—90°. Verbrennung:

0,1923 g gaben 0,5019 g CO<sub>2</sub> und 0,1923 g H<sub>2</sub>O.

	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ON:	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ON:	Gefunden:
C	71,01	69,68	71,18 %
H	11,24	10,97	11,11 „

Der Äthylester der Säure, durch 8-stündiges Kochen von 20 g Säure mit 50 g Alkohol und 3 ccm SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> gewonnen, siedete bei 86°/3 mm.

Esterzahl: 1,34 g verbr. 18,45 ccm n/2-KOH.

	Ber. f. C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> :	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> :	Gefunden:
E.-Z.	282,3	303,7	281,0.

Eine Säure der Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> mußte entweder aliphatisch-ungesättigt oder cyclisch-gesättigt sein. Ihr Verhalten gegen soda-alkalische Permanganatlösung in der Kälte, die sofort unter Abscheidung von MnO<sub>2</sub> entfärbt wurde, zeigte, daß sie ungesättigt war. Ein quantitativer Versuch mit 8,5 g (= 1/20 Mol) Säure, in CHCl<sub>3</sub> gelöst, ergab, daß von einer Lösung von 16 g (= 2/20 Mol) Brom, zu 100 ccm in CHCl<sub>3</sub> gelöst, 46 ccm = 92% der theoretischen Menge unter Entfärbung aufgenommen wurden. Ebenso addierten 14 g Säure in CCl<sub>4</sub>-Lösung 12 g Brom gegen berechnete 13,0 g, also gleichfalls 92% der Theorie. Die entstandene dibromierte Säure ging durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Kalipulver auf 200° im Autoklaven (wobei der Druck auf 8,5 Atm. stieg) in eine bromfreie Säure über, die zwischen 125 und 129°/4 mm siedete, nach den Analysenzahlen aber (wohl infolge der angewandten hohen Temperatur) nicht ganz rein war:

Säurezahl: 1,58 g verbr. 18,29 ccm n/2-KOH.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
S.-Z.	333,3	324,1.

Silbersalz: 0,2106 g gaben 0,0824 g Ag.  
0,5585 g „ 0,2183 g Ag.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Ag:	Gefunden:
Ag	39,24	39,16 39,09 %.

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2344 (1898).



Der Methylester dieser Säure, aus dem Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  dargestellt, zeigte den bekannten fruchtigen Geruch der Fettsäureester, nicht den für  $\alpha, \beta$ -Acetylen-carbonsäureester charakteristischen fettig-süßen Geruch (vgl. Moureu, D. R.-P. 132802, 133631, 158252). Eine bei der Abspaltung der beiden Bromatome unter den genannten Bedingungen etwa entstandene dreifache Bindung war also höchstwahrscheinlich nicht in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur  $\text{COOH}$ -Gruppe getreten.

Zur Ermittlung des Ortes der Doppelbindung wurden nachstehende Versuche unternommen.

#### 1. Verhalten der Säure gegen kochende wäßrige Schwefelsäure.

Wurde die Säure (29 g) nach Fittig<sup>1)</sup> mit dem fünffachen Gewicht einer Mischung gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser (je 52 ccm) 10 Minuten gekocht, so bildete sich, neben unveränderter Säure, ein Lacton (11 g), das durch seine Unlöslichkeit in kaltem Alkalicarbonat von der Säure abgetrennt werden konnte und bei der Destillation zwischen 110 und 115°/5 mm übergang. Nach der Aufspaltung mit alkoholischem Kali und wiederholtem Lactonisieren zeigte der Körper den Siedep. 102—103°/4,5 mm, also etwa 25° niedriger als die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

Verseifungszahl: 1,11 g verbr. 12,92 ccm n/2-KOH.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ :	Gefunden:
V.-Z. 329,4	326.

Beim Verseifen ging das Lacton, wie aus den Analysenzahlen des Ag-Salzes der resultierenden Säure zu entnehmen war, in ein Gemenge von Oxysäure und ungesättigter Säure über:

0,2250 g gaben 0,0844 g Ag.

0,2248 g „ 0,0840 g Ag.

Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Ag}$ :	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$ :	Gefunden:
Ag 36,56	38,99	37,51 37,37 %.

Diese Bildung eines Lactons spricht gegen die Lage der Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 283, 51 (1894).

2. Verhalten der Säure gegen kochende Natronlauge.

Nach Fittig<sup>1)</sup> gehen  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit der zehnfachen Menge 10 Prozent. Natronlauge teils in  $\alpha, \beta$ -ungesättigte, teils in  $\beta$ -Oxysäuren über, teils bleiben sie unverändert. Die  $\beta$ -Oxysäuren sind nicht mit Wasserdampf flüchtig. Bei der Behandlung von 17 g Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  aus Campheröl nach diesen Angaben wurden quantitativ 17 g wasserdampf-flüchtige Säure zurückerhalten, die bei 127 bis 132°/5 mm siedete; die Konstanten waren:

	vor dem Kochen mit Natronlauge:	nach
$d_{D_{15}^{\circ}}$	0,9614	0,9602
$n_{D_{15}^{\circ}}$	1,46318	1,46291 .

Säurezahl: 1,18 g verbr. 13,66 ccm n/2-KOH.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$ :	Gefunden:
S.-Z. 329,4	324,8 .
(Vor der NaOH-Behandlung: 326,5.)	

Silbersalz: 0,2386 g gaben 0,0941 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag$ :	Gefunden:
Ag 38,99	39,44 % .

Da beim Übergang einer  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säure in eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte die C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=O-Gruppe der Carboxylgruppe tritt, wodurch die Molekularrefraktion eine Exaltation erfährt, so müßte, falls die Ausgangssäure eine  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säure ist, die nach der NaOH-Behandlung erhaltene flüchtige Säure infolge ihres Gehalts an  $\alpha, \beta$ -Säure andere optische Konstanten aufweisen.<sup>2)</sup> Wie aber die Gegenüberstellung der Werte für Dichte und Brechung zeigt, sind diese bei der Reaktion fast unverändert geblieben, und es dürfte somit auch die Annahme einer  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säure auszuschließen sein.

Nach dem Verhalten der Säure gegen die vorgenannten Reagenzien muß also angenommen werden, daß die Doppelbindung mindestens in  $\gamma, \delta$ -Stellung oder noch weiter entfernt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 283, 50 (1894).

<sup>2)</sup> Wie groß die Änderung des Brechungsexponenten und der Dichte bei dieser Wanderung der Doppelbindung ist, darüber finden sich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keinerlei Zahlenangaben.

von der COOH-Gruppe gelagert ist. Daß die Fähigkeit zur Bildung von Lactonen nicht an die Lage der Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ - oder  $\gamma, \delta$ -Stellung geknüpft ist, ist von Fichter und Gully<sup>1)</sup> für die  $\delta, \epsilon$ -Hexen- und die  $\delta, \epsilon$ -Heptensäure, von Schukoff und Schestakoff<sup>2)</sup> für die Undecylensäure, ganz neuerdings von Grün und Wirth<sup>3)</sup> für die  $\vartheta, \iota$ -Decylensäure aus Butterfett nachgewiesen worden. Es wandert also die Doppelbindung selbst aus der  $\iota, \kappa$ -Stellung in der Undecylensäure näher an die COOH-Gruppe, und zwar werden hierbei nach Schukoff und Schestakoff  $\gamma$ -Lactone gebildet. (Wie Verf. fand, geht auch die Allylessigsäure beim Kochen mit wäßriger Schwefelsäure zum Teil in Lacton über.)

Um endgültig die Lage der Doppelbindung zu ermitteln, wurde das Verfahren des oxydativen Abbaus eingeschlagen.

1. Salpetersäure ( $d_{15}^{\circ}$  1,4, 76 g), die Undecylensäure an der Stelle der Doppelbindung zu Sebacinsäure aufspaltet, führte die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  (34 g) in der Wärme überwiegend in saure Anteile über; in ganz geringer Menge entstand ein neutraler, stickstofffreier, fester Anteil, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 166—168° schmolz. Zur Analyse war die Menge zu gering. Der Geruch des geschmolzenen Körpers erinnerte an Terpenketone. Die sauren Oxydationsprodukte wurden mit Wasserdampf destilliert; flüchtig waren nur 2 g Säure, die, nach dem Siedepunkt (110—125°/4 mm) zu urteilen, wohl unangegriffene Ausgangssäure waren. Das nichtflüchtige Oxydationsprodukt war wasserlöslich und hinterblieb beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als gelber Sirup (19 g), der keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Ein Versuch zur Trennung eines Teils des Säuregemisches in Glutar- bzw. Bernsteinsäure mittels heißer klarer Barytlösung gab keine Fällung von Ba-Salz, also war Bernsteinsäure nicht anwesend. Ein anderer Teil des Säuregemisches wurde mit KOH neutralisiert und mit Dimethylsulfat verestert. Die neutralen Anteile (4 g) ergaben beim Fraktionieren einen Teil vom Siedep. 80 bis 90°/5 mm, der bei der Verseifung die Esterzahl 581 ergab

<sup>1)</sup> Ber. 30, 2052 (1897).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, II, 1415.

<sup>3)</sup> Z. f. angew. Chem. 35, 313 (1922).

(1,34 g verbr. 0,14 ccm n/2-KOH zur Säurezahl und 27,80 ccm n/2-KOH zur Esterzahl; S.-Z. 2,9) und damit auf den Dimethylester einer Pimelinsäure (E.-Z. 596) hinwies. Hiernach wäre die Doppelbindung der Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  in solcher Entfernung von der COOH-Gruppe, daß bei der Spaltung eine Säure mit 7 C-Atomen entsteht.

2. Bichromatmischung. Genauen Aufschluß über die Lage der Doppelbindung gab die Behandlung der Säure mit diesem Oxydationsmittel. 34 g der Säure wurden mit 70 g  $Na_2Cr_2O_7$  (ber. f. 4 At. Sauerstoff), 105 g  $SO_4H_2$  und 600 g Wasser 4 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler gekocht. Hierbei trat ein deutlicher Geruch nach niedrigen aliphatischen Ketonen (Aceton oder Methyläthylketon) auf. Die gelbstichige grüne Oxydationslauge wurde mit Wasserdampf ausgeblasen, bis kein Öl mehr überging. Das wäßrige Destillat (10 Liter) wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen und zweimal ausgeäthert, wobei etwa 1 g eines minzigketonig riechenden Öls, nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung etwa 5 g hellgelber flüchtiger Säure erhalten wurden. Aus letzterer schieden sich in der Winterkälte Krystallnadeln in geringer Menge aus, von denen der flüssige Anteil abgegossen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz die feste Säure bei 177—179°. Das Na-Salz der Säure gab mit  $BaCl_2$ -Lösung starke, mit  $CaCl_2$ -Lösung geringe Fällung. Die Säurezahl 397 (0,1128 g Sbst.: 8,00 ccm n/10-KOH) und der Ag-Gehalt des Silbersalzes 59,4% (0,1214 g Sbst.: 0,0721 g Ag) deuteten auf eine Lactonsäure, die mit Alkali teilweise zur Oxydicarbonsäure aufgespalten wird. (Das Lacton der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Methyladipinsäure, von der später die Rede ist, hat die Säurezahl 301, und die entsprechende Oxydicarbonsäure enthält 55,4% Ag.) Hauptprodukt der Oxydation war aber die nichtflüchtige Säure, die aus der nunmehr rein grünen Chromlauge, nach Entfernung verharzter Anteile (sie enthielten, dem Geruch nach zu schließen, noch unveränderte Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ ) ausgeäthert wurde. Sechsmaliges Ausziehen lieferte 6 g einer bald fest werdenden Säure, die nach von Auwers<sup>1)</sup> durch Behandeln mit kaltem Acetyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 285, 216 (1895); 292, 149 (1896).  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 105.

chlorid vorgereinigt und mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt war scharf bei 94—95°.

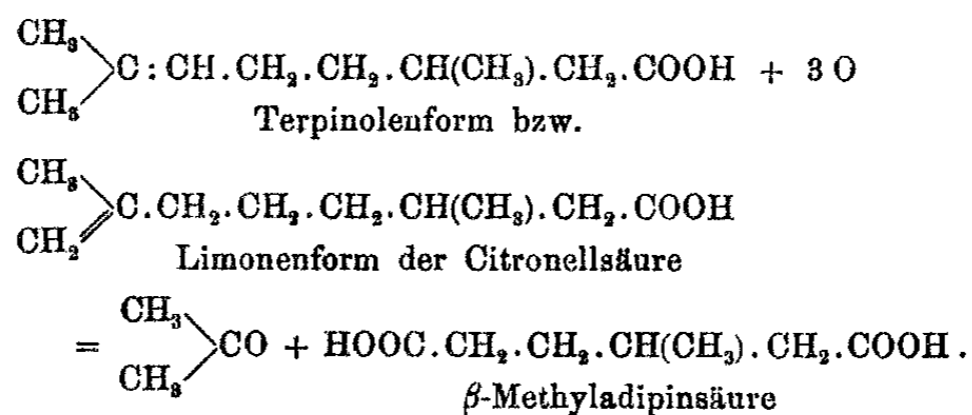
Säurezahl: 1,00 g verbr. 24,80 ccm n/2-KOH.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> :	Gefunden:
699,8	694,4.

Silbersalz: 0,3566 g gaben 0,2041 g Ag.  
0,3689 g „ 0,2134 g Ag.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>3</sub> :	Gefunden:
Ag 57,74	57,24 57,85 %.

Diesen Zahlen nach liegt in der Säure vom Schmp. 94—95° die von Semmler<sup>1)</sup>, Tiemann und Schmidt<sup>2)</sup> und von Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> als Oxydationsprodukt des Citronellols erhaltene  $\beta$ -Methyladipinsäure vor. Die optisch-aktiven Formen der Säure schmelzen bei 84,5—85,5°, während die inaktive Säure nach Mannich und Hancu<sup>4)</sup> bei 94 bis 95° schmilzt.<sup>5)</sup> Da nun die ursprüngliche Säure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> des Campheröls nur ganz schwach nach rechts drehte (im 200 mm-Rohr + 0° 51') und wohl der Hauptsache nach aus einer inaktiven Säure bestehen dürfte, so darf der Schluß gezogen werden, daß letztere inaktive Citronellsäure ist, die in folgender Weise oxydiert wird:



Das bei der Oxydation auftretende Aceton, dessen Bildung zunächst nicht erwartet war, weil in der Säure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> eine unverzweigte Kohlenstoffkette angenommen wurde, ist wohl durch die Wirkung der heißen Mineralsäure zu Mesityl-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2255 (1893).

<sup>2)</sup> Ebenda 29, 923 (1896).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122, 674 (1896).

<sup>4)</sup> Ber. 41, 569 (1908).

<sup>5)</sup> Über den von den einzelnen Forschern abweichend gefundenen Schmelzpunkt der Säure vgl. von Auwers, Ann. Chem. 292, 149 (1896).

oxyd oder Phoron kondensiert worden, was den bei den einzelnen Oxydationsversuchen beobachteten ketonig-minzigen Geruch erklären würde.

3. Kaliumpermanganat. Es sei vorausgeschickt, daß dieses Oxydationsmittel versucht wurde, ehe die Oxydation mit Bichromatmischung vorgenommen wurde. Auch hier wurden auf 1 Mol. Säure  $C_{10}H_{18}O_3$  mit angenommener unverzweigter Kohlenstoffkette 4 At. Sauerstoff angewandt — nach dem Ergebnis der Bichromatoxydation hätten 3 At. genügt —, um gleich zu Spaltstücken und nicht erst zum ungespaltenen Dioxyderivat der Säure zu gelangen. 51 g Säure ( $\frac{3}{10}$  Mol.) wurden in einer Lösung von 20 g (ber. 16,3 g) KOH und 700 ccm Wasser gelöst. Hierzu ließ man in einer großen Schale bei  $21^\circ$  eine Lösung von 126 g  $MnO_4K$  in 4 Liter Wasser unter Umrühren zerfließen, ohne zu kühlen. Die Temperatur des Schaleninhalts stieg allmählich auf  $31^\circ$ ; etwa das letzte Viertel der Permanganatlösung wurde erst entfärbt, als der Schaleninhalt auf dem Dampfbad gelinde angewärmt wurde. Bei der üblichen Aufarbeitung resultierte ein braunes klebriges K-Salz, das fast völlig in 96 prozent. Alkohol löslich war — unlöslich war, neben viel  $CO_3K_2$ , eine ganz geringe Menge des K-Salzes einer halbfesten, braunen, nicht weiter untersuchten Säure. Die alkoholische Lösung des K-Salzes wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser von Alkohol befreit, mit Schwefelsäure angesäuert (keine Trübung) und dreimal ausgeäthert. Die erhaltene Säure wurde zur Abtrennung möglicherweise anwesender flüchtiger Säuren mit Wasserdampf destilliert und aus der klaren rückständigen Lösung die nichtflüchtige Säure durch zwölfmaliges Ausäthern und Verdunsten des Äthers isoliert. Hierbei wurden 38 g einer rohen braunen, dickflüssigen Säure erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Eine Probe wurde mit wäßrigem KOH genau neutralisiert, in üblicher Weise in das Silbersalz übergeführt und letzteres analysiert:

0,3103 g gaben 0,1683 g Ag. Gefunden: 54,24 % Ag.

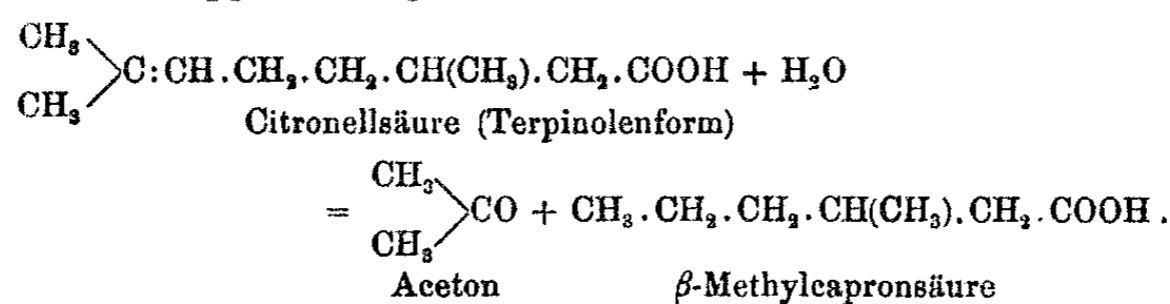
0,4385 g „ 0,2376 g Ag. „ 54,19 „ Ag.

Diese Zahlen deuten auf  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Methyladipinsäure, die Semmler<sup>1)</sup> aus Pulegon durch Weiteroxydation der zunächst

<sup>1)</sup> Ber. 25, 3517 (1892).

erhaltenen  $\beta$ -Methyladipinsäure mit Permanganat erhalten hat. Das von Genanntem analysierte Silbersalz der Säure enthielt normalerweise kein Krystallwasser (gef. 55,25% Ag, ber. 55,36% Ag), während die für obiges Silbersalz gefundenen Werte für ein Salz mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser stimmen würde (ber. 54,14% Ag). Weitere Untersuchungen hierüber stehen noch aus. Die Hydroxylierung des tertiären H-Atoms der zunächst entstehenden  $\beta$ -Methyladipinsäure ist fraglos durch das überschüssige vierte Sauerstoffatom der verwendeten  $MnO_4K$ -Menge erfolgt und steht im Einklang mit zahlreichen anderen Beobachtungen.<sup>1)</sup>

4. Kalischmelze. Diese Reaktion ist bekanntlich nicht ohne weiteres zu Konstitutionsbestimmungen verwendbar, weil häufig die Doppelbindung verschoben wird. Im vorliegenden Fall trat aber allem Anschein nach keine Bindungsverschiebung ein; es bildete sich in normaler Weise eine einbasische Säure mit 7 C-Atomen, und zwar durch glatte Anlagerung von  $H_2O$  an die Doppelbindung:



Die Umsetzung erfolgte durch langsames Erhitzen von 30 g der Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  mit 60 g KOH und 30 g Wasser im Kupfertiegel auf 250–300°, bis zum Aufhören der Bläschenbildung in der Schmelze. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert (der Ätherrückstand zeigte wieder den bekannten ketonigen Geruch) und angesäuert. Mehrfache Ätherextraktion ergab 14 g einer Säure, die nach zweimaliger Rektifikation 6 g eines Anteils vom Siedep. 85–87°/3 mm, 2 g Zwischenfraktion und 4 g Säure vom Siedep. 114 bis 115,5°/3 mm lieferten. Der erste Anteil hatte die Säurezahl 422,9 (1,21 g Sbst.: 18,24 ccm n/2-KOH), ber. f.  $C_7H_{14}O_2$ : 430,8, ber. f.  $C_8H_{16}O_2$ : 388,9. Daß nicht normale Heptylsäure (Önanthsäure), sondern ein Isomeres vorlag (zu erwarten war

<sup>1)</sup> Vgl. v. Richter-Anschütz, Lehrbuch d. organ. Chemie, XI. Aufl., Bd. 1, S. 394.

$\beta$ -Methylcapronsäure<sup>1)</sup> ging aus dem Schmelzpunkt des nach Aschan<sup>2)</sup> dargestellten Amids der Säure hervor, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 97 bis 98° schmolz, während Önanthsäureamid, zweimal umkrystallisiert, mit demselben Thermometer untersucht, bei 94 bis 95° und eine Mischung beider Amide bei 94° schmolz.

Für das Vorliegen von Citronellsäure in der Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  des Campheröls sprach weiter der Umstand, daß der Äthylester der Säure, nach Bouveault und Blanc (D. R. P. 164294) mit Natrium und Amylalkohol reduziert, ein Citronellol lieferte, dessen Geruch nach der üblichen Reinigung über das saure Phthalat besonders rein und frei von dem des gesättigten Dihydrocitronellols (des sog. Isodecylalkohols) war.

Endlich ergab die spektroskopische Betrachtung der Säure gewichtige Anhaltspunkte für die Annahme genannter Säure. Herr Prof. Eisenlohr in Königsberg war so liebenswürdig, die Konstanten der Säure  $d_{15^\circ}$  0,9557 und  $n_{D,15^\circ}$  1,46231 spektrochemisch auszuwerten und schrieb dem Verf. Nachstehendes, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichster Dank erstattet sei:

„Unter Benutzung der Äquivalente für den molekularen Brechungskoeffizienten berechne ich für die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  für den Fall der normalen Verbindung:  $n_{D,20^\circ}$  1,4576, für den Fall, daß die Säure eine  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ -Gruppe enthält:  $n_{D,20^\circ}$  1,4604, während die Umrechnung des von Ihnen gefundenen Index auf 20° 1,4600 ergibt.<sup>3)</sup>

Daß die Verbindung die Doppelbindung nicht in  $\alpha$ -Stellung enthält, darauf weist schon die Molekularrefraktion. Im Fall der Konjugation müßten Sie einen Überschuß ( $EM_D$ ) von etwa 1,5 Einheiten verzeichnen.

Mit Zuhilfenahme des Brechungsexponenten der allerdings nicht direkt vergleichbaren Daten der Geraniumsäure käme ich zum Mindestwert  $n_{D,20^\circ}$  1,4740 für die Ihrer Säure isomere Verbindung mit konjugiertem System.

<sup>1)</sup> Vgl. Ciamician und Silber, Ber. 41, 1077 (1908); Sernagiotto, Chem. Zentralbl. 1915, II, 468.

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

<sup>3)</sup> Es war direkt beobachtet worden (s. o.): 1,4606.



Der Brechungsindex  $n_{D_{20^\circ}}$  1,4604 hätte Geltung für eine Säure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ; ob die Doppelbindung der Carboxylgruppe um eine Stelle näher steht ( $\beta, \gamma$ ), könnte ich nach dem bisherigen Stand der Resultate nicht entscheiden.“

Die vorstehende spektrochemische Beurteilung der Säure deckt sich vollständig mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung. Die  $\alpha, \beta$ -Stellung der Doppelbindung war auf Grund des Verhaltens der Säure zu kochender Schwefelsäure ausgeschlossen. Die nach dem Brechungsindex vermutete Struktur der Säure konnte insofern auf chemischem Wege bestätigt werden, als die noch ausstehende Entscheidung über die Lage der Doppelbindung zur COOH-Gruppe durch das Ergebnis der Oxydation in dem Sinne herbeigeführt wurde, daß sie in  $\zeta, \eta$ - bzw.  $\eta, \vartheta$ -Stellung steht. Außerdem ergab sich hierbei eine weitere Verzweigung der Kohlenstoffkette, indem das  $\beta$ -Kohlenstoffatom eine Methylgruppe trägt.

Es ist somit das Vorkommen der inaktiven Citronellsäure im Campheröl zweifelsfrei nachgewiesen worden.

Die in der Literatur für (aktive?) Citronellsäure angegebenen Konstanten:  $d_{20^\circ}$  0,9308,  $n_D$  (Temperatur?) 1,4545, weichen von denen der Campherölcitronellsäure:  $d_{15^\circ}$  0,9557,  $n_{D_{15^\circ}}$  1,46231,  $n_{D_{20^\circ}}$  1,46062, wesentlich ab. Dieser Unterschied kann auf zwei Ursachen beruhen; zunächst auf einer geringen Verunreinigung der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , wofür einmal deren allerdings nur geringe optische Aktivität ( $\alpha_{D_{200\text{ mm}}} + 0^\circ 51'$ ), andererseits die Aufnahme von nur 92% der theoretischen Menge Brom spricht; wahrscheinlicher ist aber, daß die Inaktivität der Säure selbst andere Konstanten bedingt, wie dies ja auch vom Schmelzpunkt der verschiedenen  $\beta$ -Methyladipinsäuren bekannt ist. Dies würde auch den höheren Schmelzpunkt des Amids der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (88—90°) erklären gegenüber dem in der Literatur angeführten Schmelzpunkt des Amids der (aktiven?) Säure: 81,5—82,5°. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Tiemann, Ber. 31, 2899 (1898).

Was die Existenz der früher gefundenen Säure  $C_9H_{16}O_2$  angeht, so war diese nicht, wie jetzt die Citronellsäure, durch sorgfältiges Fraktionieren, sondern auf Grund der Wasserlöslichkeit des Kalksalzes isoliert worden. Beim Fraktionieren der citronellsäurehaltigen Rohsäuren des Campheröls hatte sich eine nicht unbedeutende Zwischenfraktion vom ungefähren Siedepunkt der Säure  $C_9H_{16}O_2$  angesammelt, und es muß späterer Untersuchung vorbehalten bleiben, diese Säure daraus zu isolieren und weiter zu kennzeichnen. Jedenfalls besteht vorerst keine Veranlassung, diese Säure als nicht-existent anzunehmen, oder sie als ein Gemenge von Capryl- und Citronellsäure anzusehen.

Bei der Esterifizierung größerer Mengen phenolfreier Campherölfettsäuren und der Fraktionierung der so gewonnenen Äthylester (der geeignetsten Methode zur schnellen Anreicherung der Citronellsäure) hatten sich, außer Caprylsäureester und den üblichen Zwischenfraktionen, nur unwesentliche Mengen von höher als Citronellsäureester siedenden Estern, aber verhältnismäßig erhebliche Mengen ganz niedrigsiedender Esteranteile gebildet. Siedepunkt und Geruch deuteten auf Capronsäureester. Ein Anteil vom Siedep.  $55-56^\circ/10$  mm hatte die Esterzahl 354,9 (1,44 g Sbst.: 18,30 ccm  $n/2$ -KOH); ber. f.  $C_8H_{16}O_2$  388,9; er bestand also zu über 90% aus Capronsäureester. Wie sich bei der Verseifung von 30 g der Fraktion zeigte, waren Kohlenwasserstoffe anwesend, unter denen dem Geruch nach Cymol vorzuherrschen schien. Die freie Säure siedete bei  $87-88^\circ/4$  mm und zeigte die Säurezahl 464,9 (1,54 g Sbst.: 25,65 ccm  $n/2$ -KOH), ber. 482,8, enthielt demnach noch indifferente Stoffe. Die neutrale Lösung des K-Salzes wurde zweimal mit Äther geschüttelt (letzterer hinterließ einen geringfügigen, deutlich nach unverseiftem Ester riechenden Rückstand) und ins Silbersalz übergeführt.

0,2408 g gaben 0,1165 g Ag.  
0,2511 g „ 0,1212 g Ag.

Berechnet für $C_8H_{11}O_2Ag$ :	Gefunden:
Ag 48,43	48,38 48,27 %.

Das Amid, nach Aschan dargestellt, schmolz bei  $99$  bis  $100^\circ$ , wie für n-Capronsäure angegeben. Den gleichen

Schmp.  $100^{\circ}$  hatte das zum Vergleich dargestellte Amid der Capronsäure aus Kokosöl, und die Mischung beider Amide schmolz ebenfalls bei  $99\text{--}100^{\circ}$ . Daß die Kokosölcapronsäure die normale ist und nicht, wie Ubbelohde<sup>1)</sup> meint, Isocapronsäure (Isobutylelessigsäure,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ), war früher vom Verfasser durch Überführen in Methylamylketon dargetan worden.<sup>2)</sup> Das Semicarbazon dieses Ketons hatte den Schmp.  $122\text{--}123^{\circ}$  des Methyl-Normalamyl-Ketons, während das Semicarbazon des Methyl-Isoramyl-Ketons nach Walbaum und Hüthig<sup>3)</sup> bei  $142\text{--}143^{\circ}$  schmilzt.

Als weiterer Bestandteil des Campheröls ist somit n-Capronsäure festgestellt. Den Mengenverhältnissen nach verteilen sich die drei im Campheröl aufgefundenen Säuren: Capronsäure, Caprylsäure und Citronellsäure, unter Berücksichtigung der Zwischenfraktionen, in der Rohsäure etwa in dem Verhältnis von 1:25:22.

Die Ergänzung und Fortsetzung vorstehender Arbeit behält sich der Verfasser vor.

<sup>1)</sup> Handb. d. Chem. u. Technol. d. Öle u. Fette, Leipzig 1908, Bd. I, S. 40.

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 66, 48 (1902).

## Über N-substituierte Oxindole und Isatine.

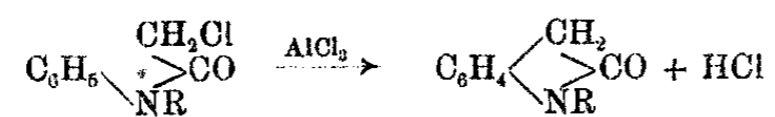
Von

R. Stollé.

[Nach Versuchen von R. Bergdoll<sup>1)</sup>, M. Luther<sup>2)</sup>, A. Auerhahn<sup>3)</sup>  
und W. Wacker.<sup>4)</sup>]

(Eingegangen am 23. August 1922.)

Das zur Darstellung von Phenyl- und Äthyloxindol benutzte Verfahren<sup>5)</sup> — Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetyldiphenylamid und Chloracetyläthylanilid —



führte auch bei den Chloracetylalkömmlingen einer Anzahl am Stickstoff nicht substituierter aromatischer Amine zu den entsprechenden Oxindolen. So wurden aus Chloracetanilid Oxindol selbst, aus Chloracet-o-toluidid und Chloracet-p-toluidid Methyl-7-oxindol und Methyl-5-oxindol gewonnen, wobei allerdings sorgfältig getrocknete Ausgangsstoffe verwandt und die Temperaturgrenzen genau innegehalten werden mußten.

Dagegen ist es bislang noch nicht gelungen, bei den Chloracetylnaphtylaminen, dem Chloracetyl- $\alpha$ -aminoanthrachinon und dem Bis-chloracetyl-m-phenylendiamin Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschluß zu erzielen. Ein solcher trat bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloracetylbenzylanilid

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Darstellung von Oxindol und Oxindolalkömmlingen.“

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Heidelberg 1920. „Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf N-substituierte Aniline.“

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über stickstoffsubstituierte Isatine.“

<sup>4)</sup> Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. „Über Abkömmlinge des Phenyl-oxindols und des Äthyloxindols.“

<sup>5)</sup> Ber. 47, 2120 (1914).

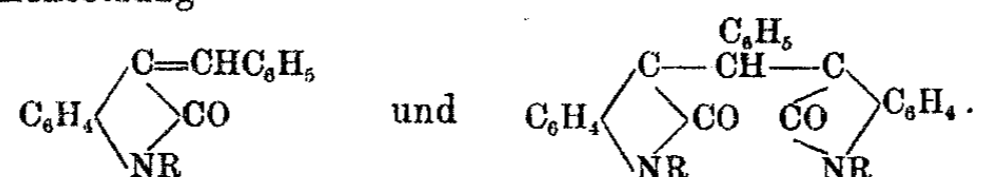
ein, doch fand zugleich oder bei der Weiterverarbeitung Abspaltung des Benzylrestes statt, so daß Oxindol erhalten wurde.

Da Methyl-1-, Äthyl-1- und Phenyl-1-oxindol so leicht zugänglich — die Ausbeuten betragen 90—100 v. H. — geworden waren, wurden sie einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der sich Phenylloxindol — im Gegensatz zum Oxindol<sup>1)</sup>, Methyl- und Äthyloxindol — schon beim Erwärmen mit Lauge auf dem Wasserbade aufspalten läßt. o-Anilidophenyllessigsäure geht, andererseits schon beim Schmelzen oder Erwärmen in ätherischer oder alkoholischer Lösung, wieder in Phenylloxindol über.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in den N-substituierten Oxindolen trat in zahlreichen Kondensationsreaktionen zutage:

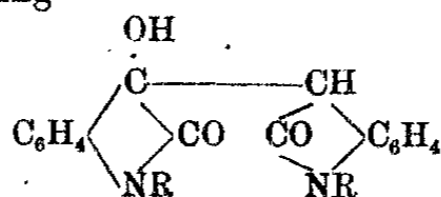
Mit Benzaldehyd entstanden je nach den Versuchsbedingungen Benzaloxindole und Benzylidenbisoxindole der Zusammensetzung



Phenyl-1-p-dimethylamidobenzal-3-oxindol wurde in zwei anscheinend stereoisomeren Formen erhalten<sup>2)</sup>, die bei der Reduktion das gleiche Phenyl-1-p-diamidobenzyl-3-oxindol lieferten.

Die der Darstellung von Isoindigotin<sup>3)</sup> entsprechende Bildung von Diphenyl-1,1'-isoindigotin ist schon beschrieben worden.<sup>4)</sup>

Es gelang aber auch, aus Äthyl-1-oxindol und Äthyl-1-isatin wie aus Phenyl-1-oxindol und Phenyl-1-isatin unter Anwendung von Piperidin als Kondensationsmittel die Anlagerungsprodukte der Zusammensetzung



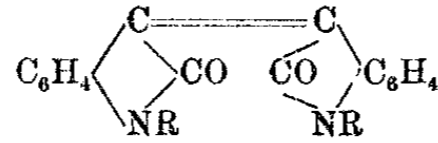
<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 55, 828 (1922).

<sup>2)</sup> Herr cand. chem. H. Hecht ist mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

<sup>3)</sup> A. Wahl u. P. Bayard, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1575.

<sup>4)</sup> R. Stollé, Ber. 47, 2120 (1914).

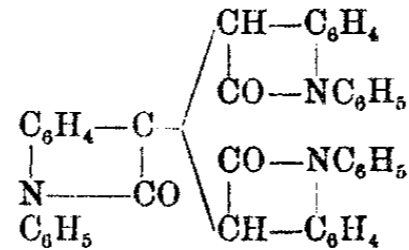
so Diäthyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin und Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin zu erhalten, die unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel die entsprechenden Isoindigotine



lieferten.

Diphenyl-1,1'-dihydro-3,3'-oxy-3-isoindigotin wurde auch, neben wenig Phenyl-1-isatin, bei der Darstellung von Phenyl-1-oxindol aus Chloracetyldiphenylamid im weithalsigen, nicht verschlossenen Kolben, also bei stärkerem Luftzutritt, und bei höherer Temperatur als Nebenprodukt beobachtet, indem offenbar ein Teil des Phenyloxindols zu Phenylisatin oxydiert wurde und letzteres sich dann an unverändertes Phenyloxindol anlagerte.

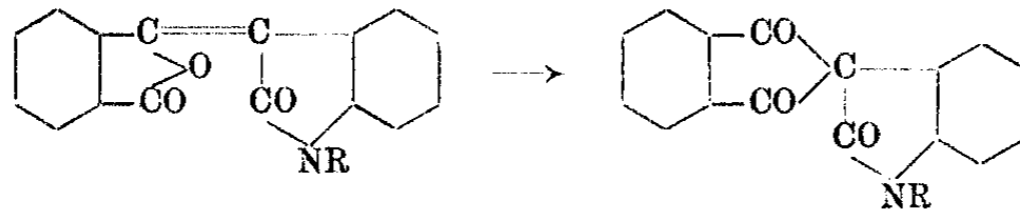
Ein Molekül Phenylisatin lagert sich unter dem Einfluß von Natriumäthylat auch mit zwei Molekülen Phenyloxindol zu



zusammen.

Die Kondensation von Äthyl- und Phenyloxindol mit Phtalsäureanhydrid, wobei Zusammenschmelzen genügte, entspricht der des letzteren mit Essigsäure<sup>1)</sup>, Malonester<sup>2)</sup> und Cyanessigester.<sup>3)</sup>

Versuche zur Überführung der Kondensationsprodukte



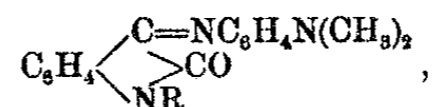
in Diketohydrindenabkömmlinge stehen noch aus.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 952 (1893).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 242, 26 (1887).

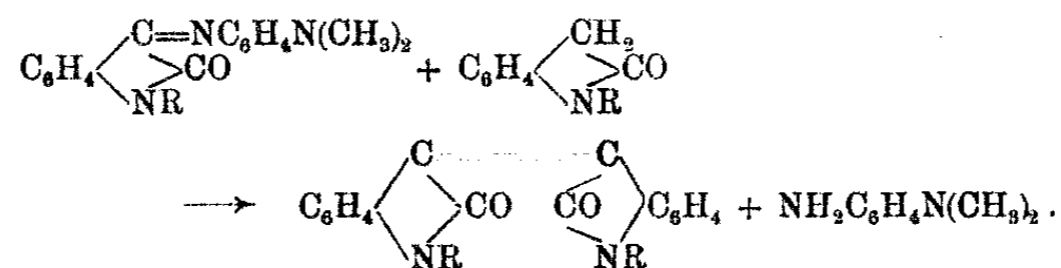
<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [7] 1, 499 (1894).

Nitrosodimethylanilin lieferte mit N-substituierten Oxindolen unter der Einwirkung von Natriumäthylat die entsprechenden Isatin-3-[(dimethylamino)-4-anile]:

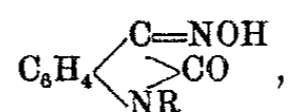


die bei der Spaltung mit Mineralsäuren glatt zu den Isatinen führten.

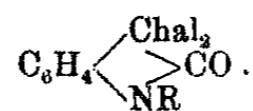
Wurden Äthyl- und Phenylloxindol mit Nitrosodimethylanilin in Eisessig gekocht, so wurden, wohl unter Zwischenbildung der Anile und Kondensation dieser oder der durch Hydrolyse entstandenen Isatine mit unveränderten Oxindolen, Isoindigotine erhalten:



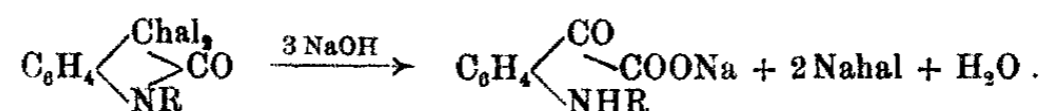
Die Überführung der Oxindole in die entsprechenden Isatine gelang gleicherweise über die Isonitrosoverbindungen



die glatt bei Einwirkung von Alkylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen und sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren spalten lassen, und besonders glatt über die Dihalogen-3,3-oxindole

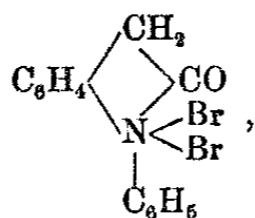


Diese wurden durch Einwirkung von unterchloriger oder unterbromiger Säure, von Halogenen in unempfindlichen Lösungsmitteln oder Phosphor-5-halogeniden auf die N-substituierten Oxindole gewonnen und bei Behandlung mit Alkalien in Isatine bzw. isatinsaure Salze übergeführt.



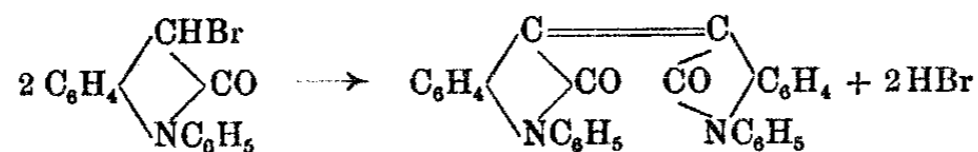
Bromwasser wirkte dagegen auf N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Phenyloxindol in wäßrig-alkoholischer bzw. Tetrachlorkohlenstofflösung unter Ersatz von Benzolkernwasserstoff ein, so daß Methyl-1-brom-5-oxindol, Methyl-1-dibrom-5,7-oxindol, Äthyl-1-brom-5-oxindol, Phenyl-1-brom-5-oxindol entstanden. Der Bau der so entstandenen Verbindungen konnte meist leicht durch Überführung in schon bekannte Isatin- oder Isoindigotin-abkömmlinge festgestellt werden.

Bei Einwirkung von Bromwasser auf die Tetrachlorkohlenstofflösung von Phenyloxindol und andererseits von Feuchtigkeit auf das unbeständige Anlagerungsprodukt von Brom an Phenyloxindol,



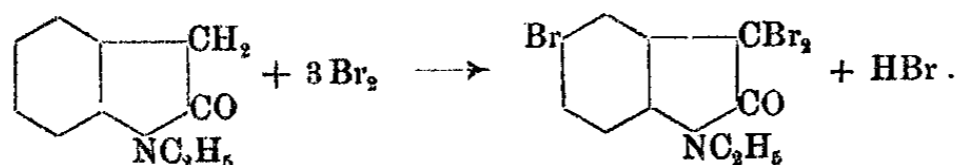
welches nur in der Kälte haltbar ist, wurde noch die Bildung von Phenyl-1-dibrom-3,5-oxindol und Phenyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol festgestellt. Letzteres wurde andererseits durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol in Gegenwart von Eisen erhalten.

Phenyl-1-brom-3-oxindol konnte nur durch Erwärmen von Phenyl-1-dibrom-3,3-oxindol und Phenyl-1-oxindol in molekularen Mengen in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen und durch Überführung in Diphenylisoindigotin



beim Erhitzen auf 280° gekennzeichnet werden.

Das Anlagerungsprodukt von einem Molekül Brom an ein Molekül Äthyloxindol lieferte bei Einwirkung zweier weiterer Moleküle Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung glatt Äthyl-1-tribrom-3,3,5-oxindol



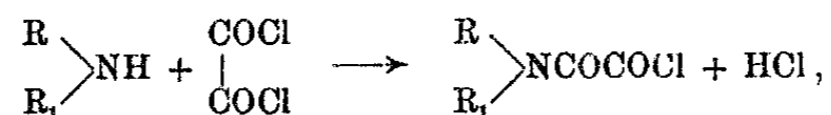
\*



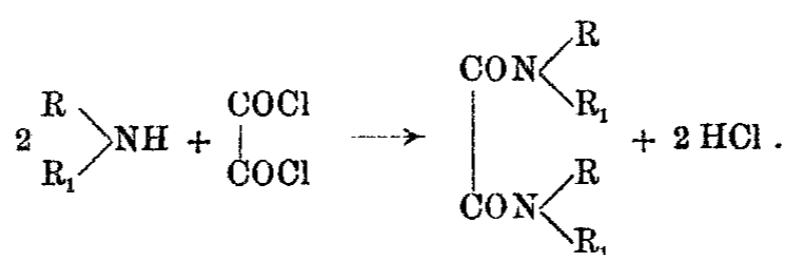
Unterjodigsäures Natron oxydierte Methyl-1-oxindol zu Dimethyl-1,1'-isoindigotin.

Von den Verfahren zur Darstellung von N-substituierten Isatinen<sup>1)</sup> dürfte das von Alkylaryl- und Diaryloxamidsäurechloriden ausgehende<sup>2)</sup> das einfachste sein.

Die disubstituierten Oxamidsäurechloride waren leicht durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf sekundäre Aniline und Naphtylamine zu erhalten, wobei natürlich Oxalylchlorid in einem gewissen Überschuß zur Verwendung kommen mußte,

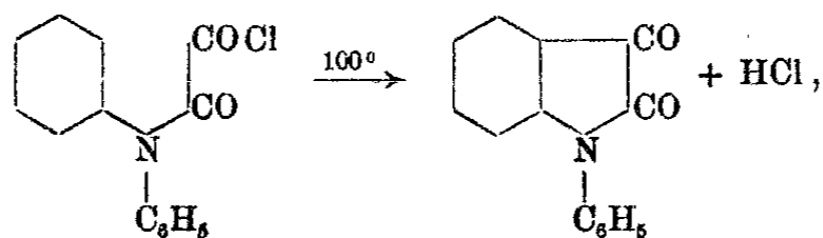


und leicht als Nebenprodukte tetrasubstituierte Oxamide entstanden:



Die substituierten Oxamidosäurechloride waren leicht durch Überführung in die entsprechenden Säuren, Anilide und Ester zu kennzeichnen.

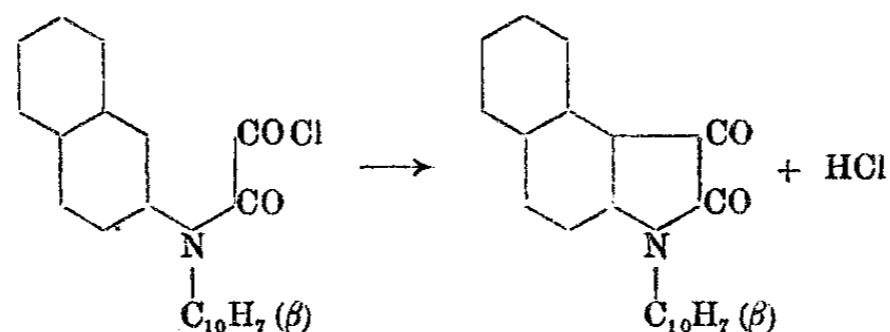
Ringschluß trat in verschiedenen Fällen ohne Zusatz von Aluminiumchlorid beim Erhitzen des Oxamidsäurechlorids



oder sogar schon beim Erwärmen der ätherischen Lösung

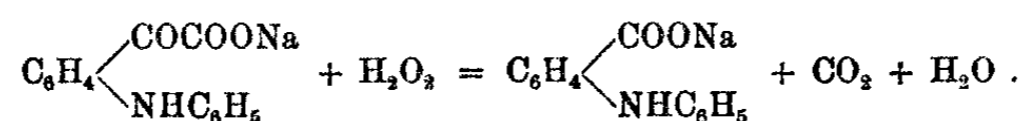
<sup>1)</sup> Ber. 16, 2193 (1883); 17, 563, 566 (1884); Ann. Chem. 248, 116 (1888); Ber. 30, 2813 (1897); Ann. Chem. 239, 221 (1887); Ber. 40, 1295 (1907); 44, 3103 (1911); Monatsh. 34, 787 (1913); Chem. Zentralbl. 1919, III, 569; 1921, III, 474.

<sup>2)</sup> R. Stollé, Ber. 46, 3915 (1913).

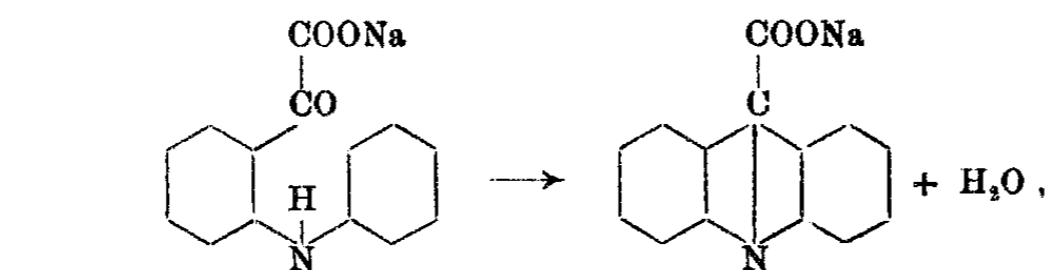


ein. Auch hier dürfte die Stellung der Kernsubstituenten für die Neigung zum Ringschluß maßgebend sein, entsprechend den Gesetzmäßigkeiten, die K. v. Auwers<sup>1)</sup> für die Festigkeit des Cumaranonringes aufgestellt hat und im Einklang mit den Erfahrungen, die R. Stollé und E. Knebel<sup>2)</sup> bei der Darstellung der Cumarandione gemacht haben. Der in Stellung 1 befindliche Rest scheint keinen so ausgesprochenen Einfluß auf den Ringschluß auszuüben, denn auch Methyloxanilsäurechlorid geht ohne Kondensationsmittel beim Erhitzen in Methyl-1-isatin über und Phenyl-1-benzo-4,5-isatin bildet sich nicht leichter als  $\beta$ -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin. Die N-substituierten Isatine und Benzoisatine ließen sich wie der Grundkörper leicht mit Hydroxylamin, Indoxyl,  $\beta$  Oxythionaphten und Oxindolen vereinigen.

Die isatinsauren Salze konnten in wäßriger Lösung durch Wasserstoffsperoxyd oxydiert, so Phenylisatinsäure in Phenylanthranilsäure übergeführt werden:



Die Mehrzahl der N-arylsubstituierten isatinsauren Alkalisalze lagerte sich beim Erhitzen für sich oder mit stärkerer Lauge in acridincarbonsäure Salze<sup>3)</sup> um:



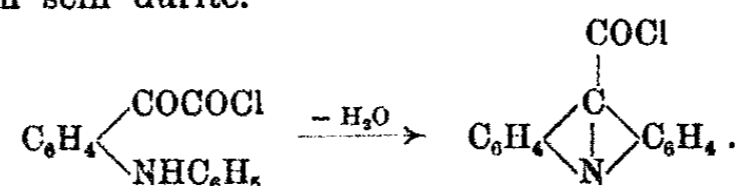
<sup>1)</sup> Ber. 49, 810 (1916); Ann. Chem. 421, 59, 108 (1920).

<sup>2)</sup> Ber. 54, 1213 (1921).

<sup>3)</sup> Vgl. Ber. 55, 1600 (1922).

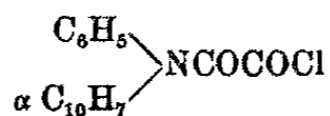
so daß auch beim Aufspalten dieser Isatine leicht Abkömmlinge der Acridincarbonsäure erhalten wurden.

Acridincarbonsäure wurde andererseits bei einem Versuch, Phenylisatin durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen, neben Phenylisatin und Tetraphenylloxamid herausgearbeitet, wobei als Zwischenprodukt wohl *o*-Anilidobenzoylameisensäurechlorid anzunehmen sein dürfte.

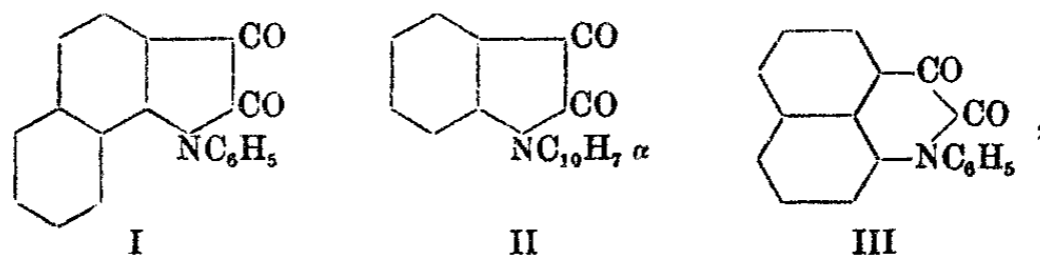


Auffallenderweise zeigte *p*-tolyl-1-methyl-5-isatinsaures Natron auch bei Einwirkung stärkerer Lauge in der Hitze keine Neigung, in dimethyl-2,7-acridincarbonsaures Natron überzugehen, während andererseits salzsaures Dimethyl-2,7-acridin schon bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Di-tolylamin neben Di-*p*-tolylamidooxalsäurechlorid erhalten wurde.

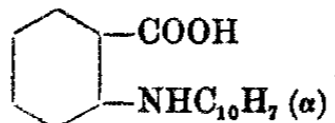
$\alpha$ -Naphtyloxanilsäurechlorid



konnte unter Salzsäureabspaltung übergehen in die drei nachstehenden Verbindungen:

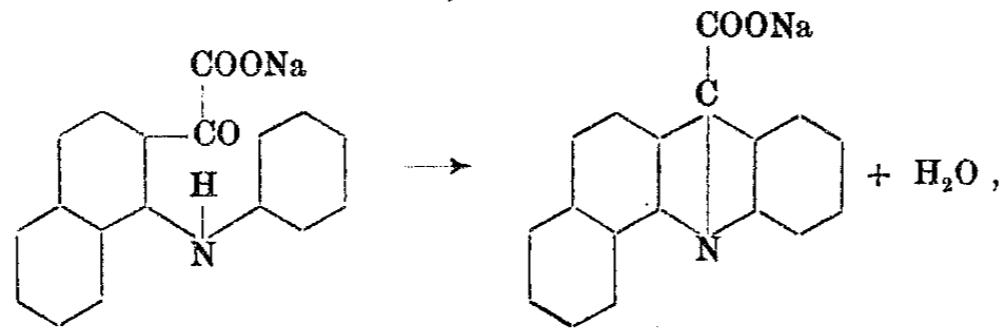


ergab dann beim Erhitzen für sich oder mit Aluminiumchlorid in weitaus der Hauptmenge Phenyl-1-benzo-6,7-isatin (I) vom Schmp. 217°, daneben  $\alpha$ -Naphtyl-1-isatin (II) vom Schmp. 176°. Letzteres lieferte in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert die schon bekannte  $\alpha$ -Naphtylanthranilsäure<sup>1)</sup> vom Schmp. 203° (unkorr.)



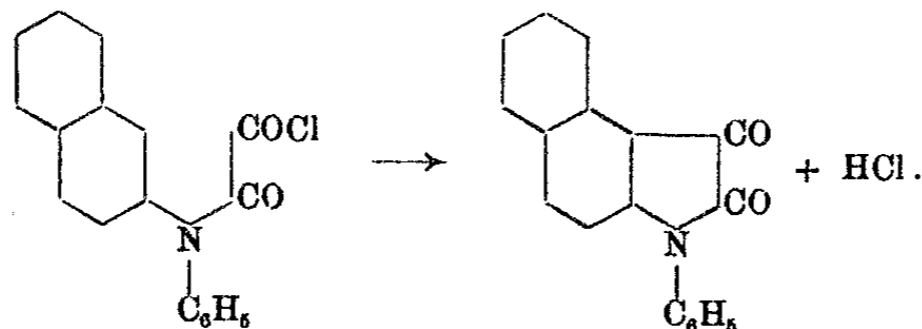
<sup>1)</sup> Ber. 39, 3229 (1906); Ann. Chem. 355, 348 (1907).

Phenyl-1-benzo-6,7-isatin (I) lagerte sich beim Behandeln mit starkem Alkali in der Wärme in das Salz der Benzo-5,6-acridincarbonsäure-9 um,

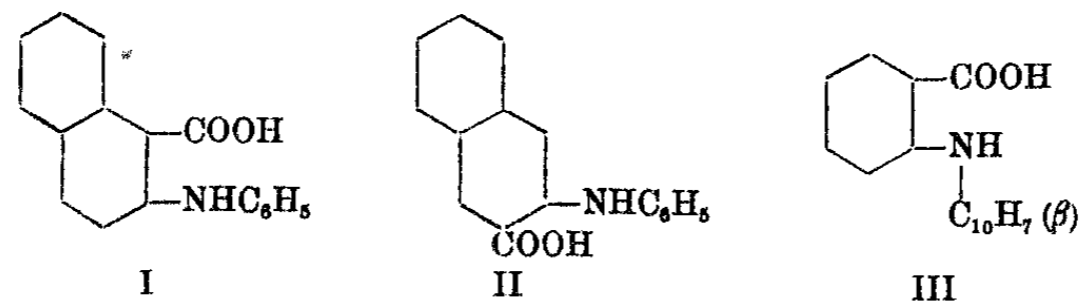


welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in das von F. Ullmann auf verschiedenen Wegen erhaltene Benzo-5,6-acridin<sup>1)</sup> überging. Bildung eines Perikondensationsproduktes konnte nicht festgestellt werden.

Wird  $\beta$ -Naphthyloxanilsäurechlorid für sich oder in Lösung erhitzt, so tritt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Ring-schluß zu Phenyl-1-benzo-4,5-isatin ein:



Die durch Oxydation in alkalischer Lösung entstehende Phenylamido-2-naphthalin-1-carbonsäure (I) unterscheidet sich



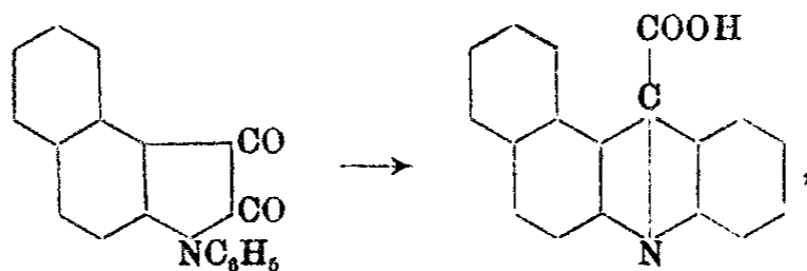
durch ihren Schmelzpunkt (146°) scharf von der Phenylamido-3-naphthalin-2-carbonsäure<sup>2)</sup> (II, Schmp. 235—237°) und der  $\beta$ -Naphthylamido-2-benzol-1-carbonsäure<sup>3)</sup> (III, Schmp. 212°), so

<sup>1)</sup> Ber. 37, 2924 (1904); Ann. Chem. 355, 349 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 25, 2741 (1892).

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1903, II, 1097; Ann. Chem. 355, 350 (1907).

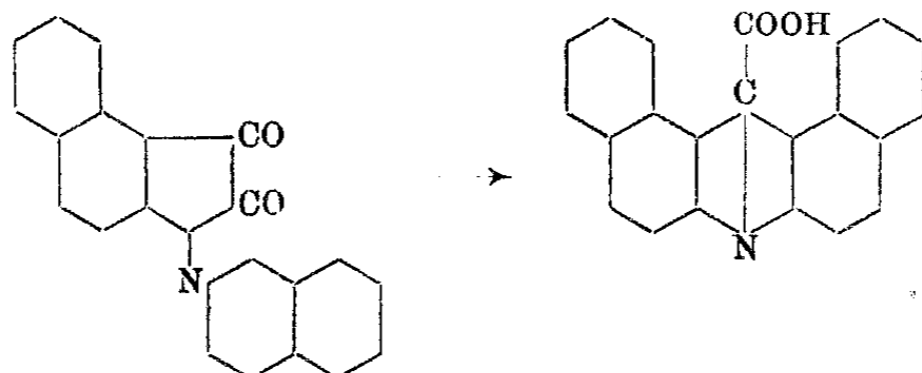
daß der Bau des aus  $\beta$ -Naphthylamidooxalsäurechlorid entstandenen Isatins als Phenyl-1-benzo-4,5-isatin sicher gestellt ist. Dazu ergab dieses bei der Behandlung mit starkem Alkali in der Wärme Salze der Benzo-7,8-acridin-9-carbonsäure,



die beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung Benzo-7,8-acridin<sup>1)</sup> von den im Schrifttum angegebenen Eigenschaften ergab.

Besonders leicht tritt Isatinbildung bei Di- $\beta$ -naphthylaminooxalsäurechlorid ein; sogar beim Erhitzen desselben mit Wasser bildete sich neben Di- $\beta$ -naphthylaminooxalsäure  $\beta$ -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin. Aber auch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd zu der schwach alkalischen Lösung der Isatinsäure bewirkte Ringschluß, so daß die Oxydation zu der entsprechenden Carbonsäure nicht gelang.

Stärkeres Alkali führte  $\beta$ -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin



in das Alkalisalz der Dibenzo-1,2—7,8-acridin-9-carbonsäure über, die beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln das schon von F. Ullmann<sup>2)</sup> dargestellte Dibenzo-1,2—7,8-acridin lieferte.

Phenyl-1-benzo-6,7-isatin unterscheidet sich auffallend von Phenyl-1-benzo-4,5-isatin und  $\beta$ -Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin durch die Färbung der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure,

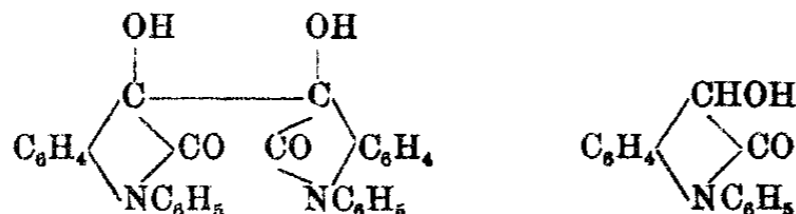
<sup>1)</sup> Ber. 35, 2671 (1902); Ann. Chem. 355, 351 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 36, 1028 (1903).

die in ersterem Falle grün, bei den beiden anderen Verbindungen violettrot ist.

Die Benzo-4,5-isatine zeigen andererseits in schwefelsaurer Lösung mit thiophenhaltigem Benzol keine Farbenänderung.

Phenylisatin wurde durch Natriumhydrosulfit zu Diphenyl-1,1'-isatyd und Phenyl-1-dioxindol

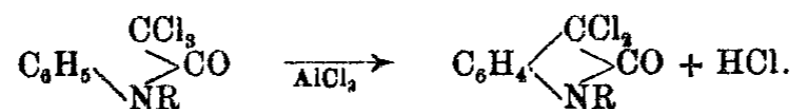


reduziert, die in alkalischer Lösung unter Übergang in phenylisatinsäure Salze je ein Molekül Sauerstoff verbrauchten. Diphenyl-1,1'-isatyd liefert, mit Essigsäureanhydrid gekocht, eine Diacetylverbindung.

Während Dioxindol in Pyridinlösung bei Zusatz von Barytwasser<sup>1)</sup> nicht gefärbt wird, färbte sich eine Lösung von Phenyl-1-dioxindol in Pyridin mit dem ersten Tropfen Barytwasser tief indigoblau. N-substituierte Isatyde und Dioxindole sollen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

Daß N-substituierte Isatine auch aus den leicht zugänglichen Oxindolen durch Ersatz der Wasserstoffatome in Stellung 3 durch Halogen, dann durch Sauerstoff gewonnen werden können, wurde erwähnt.

Dichlor-3,3-oxindole bzw. -isatine lassen sich auch unmittelbar aus den Trichloracetylalkömmlingen monosubstituierter Aniline gewinnen.<sup>2)</sup>



So wurden Methyl-1, Äthyl-1-, Phenyl-1-dichlor-3,3-oxindol dargestellt. Letzteres<sup>3)</sup> ist auch durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Phenyl-1-isatin erhalten worden und ließ sich leicht mit Zink und Salzsäure zu Phenyl-1-oxindol reduzieren,

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Ber. 54, 1285 (1921).

<sup>2)</sup> R. Stollé, Chem. Zentralbl. 1922, II, 35.

<sup>3)</sup> Ber. 46, 3915 (1913). Der Schmelzpunkt ist irrtümlich mit 100° statt mit 117° angegeben.

so daß die nach vorstehendem Verfahren leicht zugänglichen Dichlor-3,3-oxindole wie zur Darstellung der entsprechenden Isatine, auch zu der der Oxindole geeignet sind. Die Versuche zur Darstellung von Dichlor-3,3-oxindol aus Trichloracetanilid, wie die zur Gewinnung von Isatin aus Oxanilsäurechlorid sollen noch nicht als abgeschlossen gelten.

Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Säureanilide ist an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet worden.

Aus Dichloracetyldiphenylamid und Dichloracetmethyl-anilid die entsprechenden Monochlor-3-oxindole zu gewinnen, gelang bislang nicht.

Die Beschreibung der Versuche folgt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

<sup>1)</sup> R. Stollé u. M. Luther, Ber. 53, 314 (1920).

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Aachen.

Versuch zur Darstellung des Dihydrocampholytolactons  
mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus“.

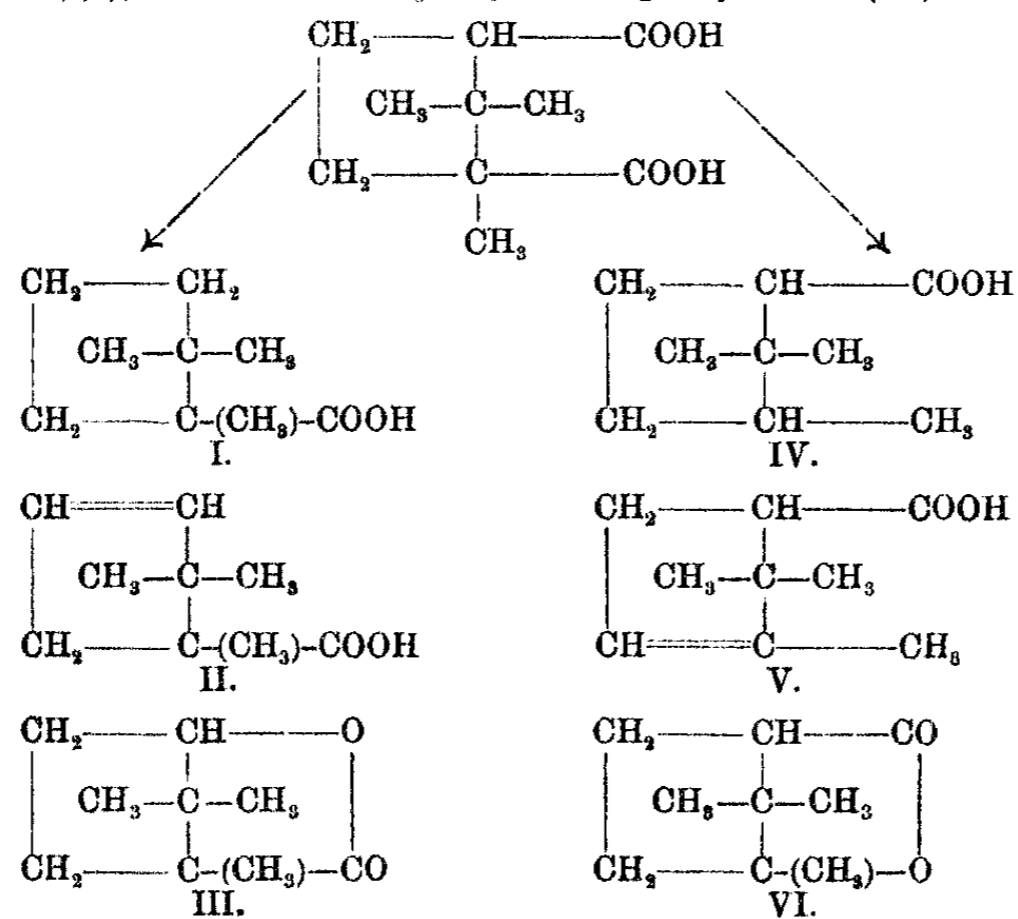
Von

**Maria Bredt-Savelsberg.**

(Eingegangen am 1. September 1922.)

**Theoretischer Teil.**

Von der zweibasischen Camphersäure  $C_{10}H_{16}O_4$  leiten sich bekanntlich zwei Reihen von einbasischen Säuren  $C_9H_{16}O_2$  ab, die dadurch entstehen, daß entweder die sekundär stehende oder die tertiär stehende Carboxylgruppe durch ein H-Atom ersetzt wird. Im ersteren Falle erhält man Camphonansäure (I)<sup>1)</sup>, im letzteren Dihydrocampholytsäure (IV). Beide

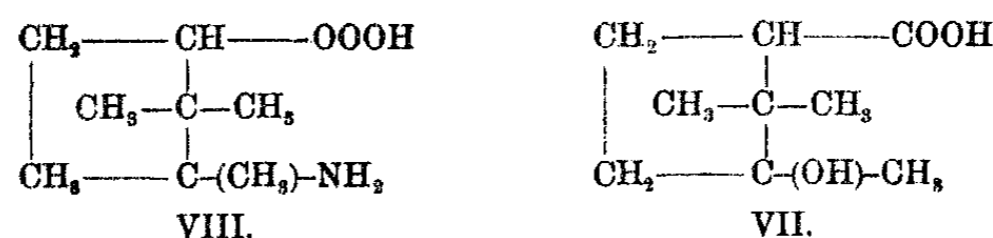


<sup>1)</sup> Nomenklatur, dies. Journ. [2] 87, 3 (1913).



Reihen von Camphersäureabbauprodukten sind sehr eingehend studiert, besonders auf die interessanten Umlagerungen hin, welche die entsprechenden ungesättigten Säuren, die Camphonensäure (II) und die campholytische Säure (V) erleiden. Isomer mit diesen beiden ungesättigten Säuren sind die entsprechenden Lactone der gesättigten Oxysäuren, der Camphonolsäure und der Dihydrocampholytsäure, nämlich das Camphonololacton (III) und das Dihydrocampholytolacton (VI).

Das Dihydrocampholytolacton (VI) ist von Tiemann<sup>1)</sup> unter Mitarbeit von Kerschbaum und Tigges neben der dihydrohydroxycampholytischen Säure (VII) und der campholytischen Säure (V) erhalten worden, als er salpetrige Säure einwirken ließ auf dihydroaminocampholytische Säure (VIII), die er durch Hofmannschen Abbau der Campher-(tert.-sek.)-amidsäure<sup>2)</sup> erhalten hatte.



Bredt und Pfeil<sup>3)</sup> ist es gelungen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Hydroxysäure das Lacton direkt herzustellen, was Noyes<sup>4)</sup> zunächst nicht erreicht hatte. Er erhielt, da er mit Schwefelsäure arbeitete, die  $\beta$ -Campholytsäure (Isolauronolsäure), das Umlagerungsprodukt der  $\alpha$ -Campholytsäure.

Durch Aufspaltung des Dihydrocampholytolactons haben Bredt und Pfeil dieselbe Oxysäure vom Schmp. 133—134° zurückgewonnen, aus der sie das Lacton hergestellt hatten. Tiemann<sup>5)</sup> hingegen gibt an, bei der Aufspaltung seines Lactons eine Oxysäure vom Schmp. 121° erhalten zu haben. Noyes ist späterhin zur Darstellung des Lactons sowohl von cis- als auch von cistrans-Campher-(tert.-sek.)-amidsäure aus-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2935 (1900).

<sup>2)</sup> Nomenklatur, dies. Journ. [2] 84, 788 (1911).

<sup>3)</sup> Pfeil, Dissertation Aachen 1900 und Ann. Chem. 314, 392 (1900).

<sup>4)</sup> Ber. 28, 547 (1895).

<sup>5)</sup> A. a. O.

gegangen. Die Zersetzung mit salpetriger Säure hat ergeben <sup>1)</sup>:

aus cis-Dihydroaminocampholytsäure:	
Isolaurolen . . . . .	0,9 %
Campholytolacton . . . . .	5,3 „
Campholytsäure . . . . .	2,0 „
Transdihydrohydroxycampholytsäure .	45,0 „
aus cistrans-Dihydroaminocampholytsäure <sup>2)</sup> :	
Campholytolacton . . . . .	5,2 %
Campholytsäure . . . . .	44,6 „
Transdihydrohydroxycampholytsäure .	19,0 „

Es bildet sich also in beiden Fällen gleich viel Lacton, das bei 114—115° schmilzt und bei der Aufspaltung nach Noyes eine Oxysäure vom Schmp. 117—118° gibt, die dieser in Anlehnung an Tiemann <sup>3)</sup> als cis-Dihydrohydroxycampholytsäure bezeichnet. Aus der Transdihydrohydroxycampholytsäure hat Noyes nach Bredt und Pfeil mit Essigsäureanhydrid ein Lacton vom Schmp. 115—117° erhalten. Da es jedoch den Schmp. 114—115° des oben erwähnten Campholytolactons auf 104—107° deprimierte und bei der Aufspaltung trans-Oxysäure vom Schmp. 134° zurückbildet, nimmt Noyes an, daß es sich bei diesem Lacton um ein cistrans-Lacton handelt. <sup>4)</sup>

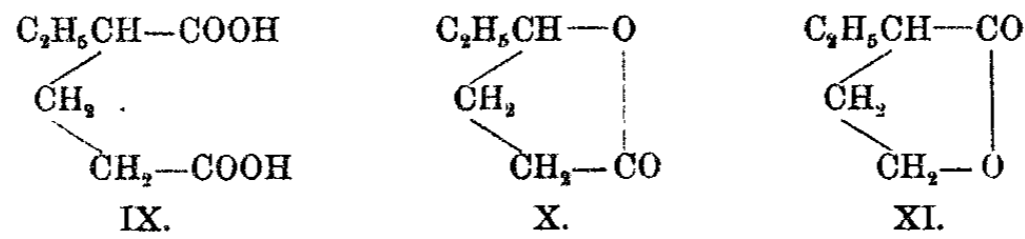
Aus sterischen Gründen ist jedoch die Existenz eines solchen trans-Lactons nicht sehr wahrscheinlich, vor allem wird seine Bildung fraglich durch das Verhalten der trans-dihydroaminocampholytischen Säure, die beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Lactam der cis-Säure übergeht. Um diese verwickelten Fragen zu lösen, wäre eine glatte und schnelle Darstellung des Dihydrocampholytolactons sehr erwünscht.

Da die Camphersäure eine ringsubstituierte Glutarsäure ist, lag es nahe, den von Windaus bewerkstelligten, eleganten Abbau der aliphatischen Glutarsäuren <sup>5)</sup> auf die Camphersäure zu übertragen. Die Windaussche Methode besteht in der

---

<sup>1)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1073 (1912).  
<sup>2)</sup> Ebenda **36**, 125 (1914) aus den Angaben von Noyes errechnet.  
<sup>3)</sup> Ber. **33**, 2938 (1900).  
<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1076 (1912) und **36**, 125 (1914).  
<sup>5)</sup> Ber. **54**, 581 (1921).

Zersetzung der glutarsauren Silbersalze mit Jod. Analog der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung und Bildung von Estern bei der Behandlung einbasischer fettsaurer Silbersalze mit Jod<sup>1)</sup> entstehen aus den Glutarsäuren innere Ester, d. h.  $\gamma$ -Lactone, neben den Glutarsäureanhydriden. Da weiterhin aus  $\alpha$ -Äthylglutarsäure (IX)  $\gamma$ -Caprolacton (X) und nicht  $\alpha$ -Äthylbutyrolacton (XI) entsteht,



war zu erwarten, daß auch in der Camphersäure die tertiär stehende Carboxylgruppe die geringere Haftfestigkeit besitzen und sich als  $\text{CO}_2$  ablösen würde, daß man also in einer Operation das sonst nur mühsam darstellbare Dihydrocampholytolacton mit Hilfe des Windausschen Glutarsäureabbaus aus der Camphersäure erhalten könne.

Der Versuch hat nun ein überraschendes Resultat ergeben: bei der Einwirkung von Jod auf camphersaures Silber entsteht als einzig faßbares Reaktionsprodukt Camphersäure. Der zu ihrer Bildung erforderliche Wasserstoff wird durch Zersetzung eines Teiles camphersauren Silbers geliefert.

Es ist zur Reaktion reine cis-Camphersäure verwendet worden, bei der infolge der Stellung der Carboxylgruppen die Lactonbildung ohne weiteres hätte eintreten können. Die zurückgewonnene Camphersäure war ebenfalls reine cis-Säure. Die Kohlensäureabspaltung kann also bei der Camphersäure nicht so leicht bewerkstelligt werden, worauf auch die kurzen Angaben über die Elektrolyse des camphersauren Kaliums hinweisen.<sup>2)</sup> Bourgoin hat nämlich festgestellt, daß sich hierbei nur wenig Gas entwickelt, das neben Sauerstoff und Kohlensäure namentlich Kohlenoxyd enthält. Die Kohlenoxydabspaltung deutet auf die Bildung der campholytischen Säure hin, die man aus Camphersäure unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  erhalten kann. Windaus hebt hervor<sup>3)</sup>, daß die Ein-

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 14, 81 (1894).

<sup>2)</sup> Jahresber. 1868, S. 570; Bourgoin, Journ. pharm. [4] VIII, 169.

<sup>3)</sup> A. a. O.

wirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren Analogie mit der Elektrolyse ihrer Alkalisalze aufweist. Bei der Camphersäure scheint eine solche Analogie insofern zu bestehen, als die Camphersäure sehr beständig ist und nur schwer ein Abbauprodukt mit  $C_9$  ergibt. Das Verhalten der Camphersäure bei der Zersetzung ihres Silbersalzes mit Jod erinnert sehr an das der Silbersalze einbasischer Fettsäuren bei der thermischen Zersetzung<sup>1)</sup>, bei der die freien Fettsäuren zurückgebildet werden.

Die mißlungenen Versuche, von der Camphersäure direkt zum Dihydrocampholytolacton zu gelangen, zeigen, daß die von Windaus<sup>2)</sup> für die Unterscheidung der Säuren der Bernsteinsäure- und Glutarsäurereihe ausgearbeitete Methode sich nicht ohne weiteres von aliphatischen Verbindungen, bei denen sie zuverlässig zu sein scheint, auf ringsubstituierte Körper übertragen läßt. Die Nichtbildung von Lacton könnte bei der Camphersäure zu dem falschen Schluß führen, sie als Bernsteinsäure zu formulieren, wie dies z. B. von Perkin<sup>3)</sup>, Bouvauld<sup>4)</sup>, Blanc<sup>5)</sup> und noch 1900 von Noyes<sup>6)</sup> geschehen ist.

Nach Walker, der eine Lösung von ortho-Äthylnatriumcamphorat (campher-sek.-tert.-äthylestersaurem Natrium) der Elektrolyse unterworfen hat, entsteht an der Anode „in ansehnlicher Menge“  $\alpha$ -Campholytsäureester neben dem Umlagerungsprodukt, dem  $\beta$ -Campholytsäureester.<sup>7)</sup> Hier findet also leicht eine  $CO_2$ -Abspaltung statt, und im Anschluß an diese Ergebnisse habe ich versucht, das Silbersalz des ortho-Methylcamphersäureesters (Campher-sek.-tert.-methylestersäure) mit Jod zu zersetzen, in der Hoffnung, den der Bildung von Essigsäuremethylester, Buttersäurepropylester usw. entsprechenden Ester folgender Form zu erhalten:

<sup>1)</sup> Kachler† und Lieben, Wien. Monatsh. 12, 338 (1891); vgl. Koenigs, Ber. 26, 3589 (1891).

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 584.

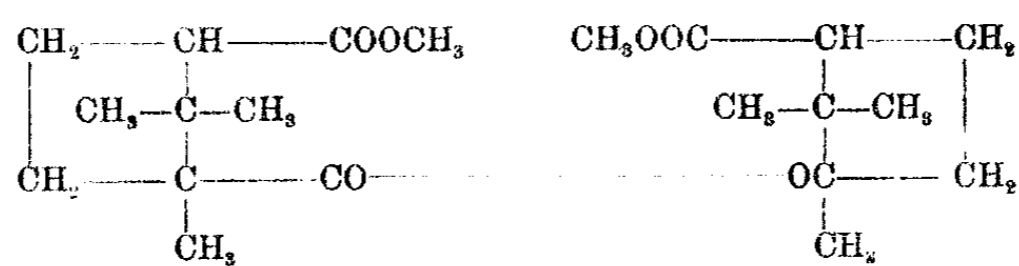
<sup>3)</sup> Proc. Chem. Soc. 1896, S. 191.

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 17, 990 (1897); Chem.-Zeit. 1897, S. 761.

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [7] 18, 181 (1899).

<sup>6)</sup> Ber. 33, 56 (1900).

<sup>7)</sup> Ber. 26, 459 (1893) und Journ. Chem. Soc. 63, 495, 504 (1893). Walkers camphotetische Säure ist  $\beta$ -Campholytsäure. Bezüglich der Nomenklatur der sauren Camphersäureester vgl. den Versuchsteil.



XII.

der durch Verseifen zur dihydrohydroxycampholytischen Säure führen würde. Doch auch dieser Versuch ist in anderer Richtung verlaufen. Es ist neben Camphersäureanhydrid unveränderter saurer Ester zurückgewonnen worden.

#### Versuchsteil.

##### cis-Camphersaures Silber.

cis-Camphersaures Silber wurde in der Weise hergestellt, daß eine neutrale, wäßrige Lösung von cis-camphersaurem Barium (gewonnen durch Versetzen der cis-Camphersäure mit einem Überschuß an Baryhydrat und Ausfällen dieses Überschusses als Carbonat) mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt wurde, wobei sich das Silbersalz der Camphersäure als käsiger Niederschlag abschied. Zusatz von Alkohol bei der Fällung ist günstig. Nach eintägigem Stehen unter Lichtabschluß ließ sich das Silbersalz gut abfiltrieren, es wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ist ein feinstiebiges, in Wasser etwas lösliches Pulver, das sich unter der Einwirkung des Lichtes bräunt.

Analyse: 0,5471 g und 0,4312 g Silbersalz gaben 0,2841 g und 0,2237 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$ , gefunden für Ag (52,12) — 0,17, — 0,24 %.

##### Einwirkung von Jod auf cis-camphersaures Silber.

Aus der Versuchsreihe von sechs Versuchen sei der eine herausgegriffen: 9 g camphersaures Silber wurden mit 5 g Jod und 10 g trockenem Sand unter Vermeidung von Feuchtigkeit innig verrieben und im Bombenrohr erhitzt. Nach langsamem Anwärmen wurde die Temperatur eine Stunde auf 150° gehalten. Beim Öffnen war nur schwacher Druck vorhanden. Das Reaktionsgemisch wurde im Soxhlet mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfitlösung vom Jod be-

freit und mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung zur Entfernung der sauren Bestandteile geschüttelt. Im Äther hätten sich die neutralen Bestandteile: also etwa entstandenes Lacton und Camphersäureanhydrid, die gegen Carbonatlösung beständig sind, befinden müssen. Erhalten wurden 0,1 g eines neutralen Bestandteiles, der weder Lacton noch Anhydrid war, sondern ein verharztes Produkt darstellte.

Aus der Kaliumcarbonatlösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 2 g einer schwach halogenhaltigen Säure herausgearbeitet, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser fast weiß und halogenfrei erschien und den Schmp. 180° zeigte (bei langsamem Erhitzen).

Titration: 0,1219 g und 0,1086 g Säure verbrauchten (13,66) + 0,14 ccm und (11,82) – 0,12 ccm einer Lösung, die 0,00367 g NaOH in 1 ccm enthielt.

Diese Werte stimmen auf Camphersäure. 1 g der erhaltenen Säure wurde unter Erwärmen mit 5 g Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt, das den Schmp. 222° zeigte und mit Camphersäureanhydrid gemischt ebenfalls bei 222° schmolz.

Diese 2 g zurückgebildeter Camphersäure entsprechen einer Ausbeute von 46%, da 9 g camphersaures Silber 4,34 g Camphersäure ergeben müßten. Die Ausbeuten an Camphersäure schwankten bei den Versuchen zwischen Werten von 46 und 53%.

0,6 g der wiedergewonnenen Camphersäure wurden in der Kälte mit Acetylchlorid behandelt. In dem Fall wird nur die cis-Säure in das Anhydrid übergeführt, während die trans-Säure unverändert bleibt und durch Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung nachgewiesen werden kann.<sup>1)</sup> Obige 0,6 g wurden quantitativ in das Anhydrid übergeführt, sie waren also reine cis-Säure wie das Ausgangsmaterial. Trotz dieser für die Lactonbildung günstigen Stellung der Carboxylgruppen war nicht die geringste Menge Lacton entstanden.

Der Rückstand der Soxhletextraktion enthielt neben dem Sand nur AgJ und war durch Kohle etwas dunkel gefärbt. Das Ammoniak-lösliche Silberjodat konnte nicht nachgewiesen

<sup>1)</sup> Vgl. Aschan, Ber. 27, 2003 (1894).

werden. Durch Behandeln mit Zink und Essigsäure wurden sowohl Jod wie Silber weitgehend zurückgewonnen.

Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des Camphersäureorthomethylesters (Campher-sek.-tert.-methylestersäure).<sup>1)</sup>

Dieses Salz findet sich bei Wegscheider erwähnt<sup>2)</sup>, der anführt, daß das Ammoniumsalz des Orthoesters (sek.-tert.-Estersäure) mit Silbernitrat einen geringen Niederschlag gebe im Gegensatz zum Alloesterammoniumsalz (tert.-sek.-Estersäure), aus dem mit  $\text{AgNO}_3$  ein starker Niederschlag entstehe. Ich habe<sup>3)</sup> durch Umsetzung der Natriumsalze mit Silbernitrat die Silbersalze der beiden sauren Ester dargestellt.

Der zur Umsetzung verwendete Camphersäureorthomethylester (Campher-sek.-tert.-methylestersäure) war bei der Veresterung der Camphersäure mit Methylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure neben neutralem Ester entstanden.<sup>4)</sup> Aus heißem Wasser umkrystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt  $77-78^\circ$  in Übereinstimmung mit den Angaben von Brühl und Braunschweig.<sup>5)</sup>

Titration: 0,2 g Orthoester verbrauchten  $(10,2) \pm 0,1$  ccm einer Lösung, die 0,00391 g NaOH in 1 ccm enthält.

Um einen gut krystallinen Niederschlag des Silbersalzes zu erhalten, ließen wir in die Lösung des orthomethylcamphersauren Natriums (campher-sek.-tert.-methylestersaures Natrium, gewonnen durch Titration des freien Esters mit NaOH-Lösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator) unter heftigem Turbinieren tropfenweise eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat zuffießen. Das Silbersalz des Esters fiel feinpulvrig aus und konnte nach Stehen

<sup>1)</sup> Über die beiden Reihen saurer Ester der Camphersäure vgl. Ber. 26, 289 (1893). In der ortho-Reihe ist die sekundär stehende, in der allo-Reihe ist die tertiär stehende Carboxylgruppe verestert (vgl. J. Bredt, dies. Journ. 84, 788 (1911) Anm. und 95, 73 (1917) Anm.

<sup>2)</sup> Wien. Monatsh. 20, 685 (1899).

<sup>3)</sup> Unter Mitarbeit von Herrn Gruber.

<sup>4)</sup> Wegscheider, a. a. O. daselbst auch ältere Angaben über die Gewinnung des Neutralestere.

<sup>5)</sup> Ber. 25, 1808 (1892).

über Nacht leicht abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge schied sich nach dem Einengen im Vakuum noch eine kleine Menge ab. Das Silbersalz wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Es ist in Wasser und Alkohol etwas löslich und färbt sich unter Einwirkung des Lichtes.

Analyse: 0,3006 g gaben 0,1010 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$ , gefunden für Ag (33,58) + 0,02 %.

Den Camphersäureallomethylester (Campher-tert.-sek.-methylestersäure) gewannen wir durch partielle Verseifung des Neutralestere, den wir in guter Ausbeute aus camphersaurem Natrium und Dimethylsulfat<sup>1)</sup> hergestellt hatten. Schmp. 87°. <sup>2)</sup> Das Silbersalz ließ sich in der gleichen Weise wie beim Orthoester angeführt gewinnen.

4 g orthomethylcamphersaures Silber (campher-sek.-tert.-methylcamphersaures Silber) wurden mit 1,6 g Jod und 10 g feinem Sand unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit gemischt, gepulvert und im Schießrohr eine Stunde auf 150 bis 160° erhitzt. Dann war alles Jod umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde, wie beim camphersauren Silber beschrieben, im Soxhlet mit Äther extrahiert und in neutrale und saure Bestandteile getrennt. Erhalten: 0,5 g neutrale und 1,85 g saure Substanzen.

Der neutrale Körper war in der Hauptmenge Camphersäureanhydrid, Schmp. 221°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Nebenbei war eine Spur eines Esters entstanden (Camphersäuredimethylester?), der nur durch den aromatischen Geruch wahrgenommen werden konnte.

Der saure Bestandteil des Reaktionsgemisches hat sich als Orthomethylcamphersäureester (Campher-sek.-tert.-methyl-estersäure) erwiesen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte er den Schmp. 77—78° wie das Ausgangsprodukt für die Darstellung des Silbersalzes.

Aus dem umgesetzten Jod war nur Jodsilber entstanden.

---

<sup>1)</sup> Nach D.R.P. Kl. 12, Gruppe 25, Nr. 189840 (1907) und Nr. 196152 (1908) der Riedel-A.-G. Berlin.

<sup>2)</sup> Vgl. Brühl u. Braunschweig, a. a. O.



## Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide.

Von

**Richard Anschütz.**

(Eingegangen am 1. September 1922.)

Das Lacton der Salicylsäure,  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CO \\ [2]O \end{Bmatrix}$ , ist nicht bekannt, und scheint nicht existenzfähig zu sein. Dagegen hat man nicht weniger als vier Polymere des hypothetischen Salicylsäurelactons erhalten, die man unter dem Begriff der Salicylide zusammenfaßt. Es sind dies das  $\alpha$ -Disalicylid oder Salosalicylid, das  $\beta$ -Disalicylid, das Tetrasalicylid und das Polysalicylid.

Vergleicht man die Salicylsäure mit der Milchsäure, so entspricht dem Lactid, dem cyclischen Doppellester der Milchsäure, von diesen vier Salicyliden das  $\alpha$ -Disalicylid. Obgleich die Konstitution der drei anderen Salicylide noch nicht sicher festgestellt ist, scheint es mir doch bei der Wichtigkeit der Frage angemessen, die Bildungsweisen der Salicylide, ihre genetischen Beziehungen zueinander und ihre Umwandlungsreaktionen zusammenzustellen. Es sind dies im Verein mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen die Tatsachen, über die man für die Ermittlung der Konstitution der Salicylide verfügt. Bei dieser Betrachtung wird sich ergeben, worin die Schwierigkeiten der zu lösenden Aufgabe bestehen.

### Bildungsweisen und genetische Beziehungen der vier Salicylide.

Zuerst sind Tetrasalicylid und Polysalicylid bekannt geworden, die ich<sup>1)</sup> beim Studium der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine heiße Lösung von Salicylsäure in Toluol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 73 (1893).

oder Xylol (4)<sup>1)</sup> erhielt. Viel später fanden Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer<sup>2)</sup> ein drittes Salicylid bei der Einwirkung von Phosgen auf eine abgekühlte Lösung von Salicylsäure in Pyridin (3), für das ich den Namen  $\beta$ -Disalicylid vorschlug, nachdem mir<sup>3)</sup> vor einigen Jahren bei der Destillation von Acetylsalicylsäure oder Aspirin unter vermindertem Druck neben  $\beta$ -Disalicylid das lang gesuchte, dem Lactid entsprechende, von mir  $\alpha$ -Disalicylid genannte Isomere in die Hände gefallen war (8). Kurz darauf zeigte Schroeter<sup>4)</sup>, daß sich das  $\alpha$ -Disalicylid auch beim Erhitzen einer Lösung von O-Salicylsalicylsäure oder o-Diplosalchlorid in Benzol mit Diäthylanilin bildet und nannte es Salosalicylid. Neuerdings untersuchte ich im Verein mit Herrn cand. chem. Heinrich Kuckerts das nach der Methode von Richard Wolfenstein<sup>5)</sup> bereitete Salicylchlorid auf sein Verhalten beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, wobei wir Tetrasalicylid und wenig Polysalicylid erhielten (5). Als wir Salicylchlorid, in Benzol gelöst, mit Diäthylanilin erhitzen, ließ sich durch Umkrystallisieren der Reaktionsprodukte aus Chloroform die Bildung von  $\alpha$ -Disalicylid feststellen (2).

Wie aus Aspirin (8), so wird auch aus Acetylsalicylsäureanhydrid oder Aspirinanhydrid (9), aus Salicylsäurephenylester oder Salol (10), aus O-Salicylsalicylsäurechlorid oder o-Diplosalchlorid (11), aus O-Acetyl-O-salicylsalicylsäure oder O-Acetyl-o-diplosal (12), aus Tetrasalicylid (13), aus Polysalicylid (14), aus reinem  $\alpha$ -Disalicylid (6) und aus reinem  $\beta$ -Disalicylid (7) bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid erhalten, in dem das  $\alpha$ -Disalicylid überwiegt.

Das folgende Schema gibt eine Übersicht über die Bildungsweisen und genetischen Beziehungen der vier Salicylide.

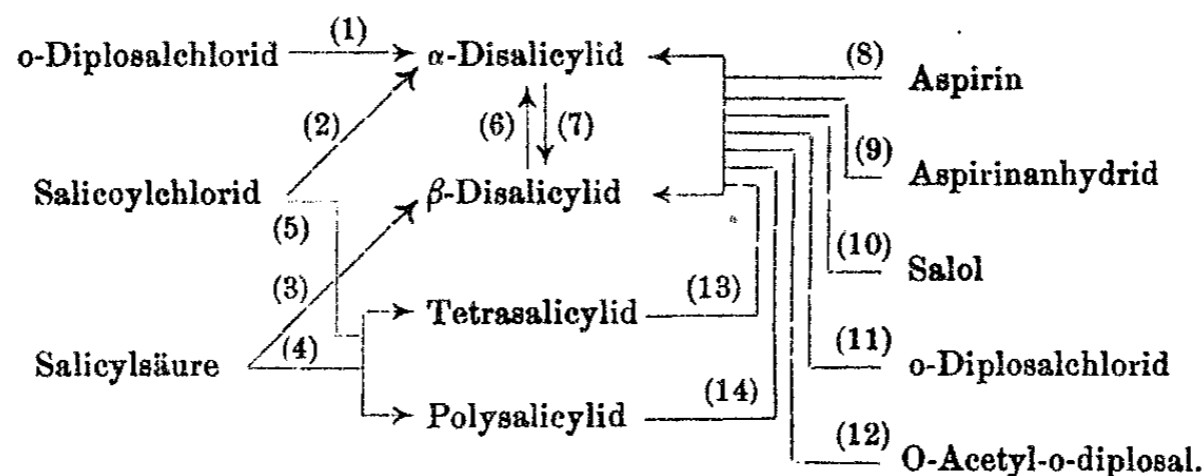
<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen hinter den Reaktionen beziehen sich auf das Schema der Bildungsweisen und genetischen Beziehungen der Salicylide.

<sup>2)</sup> Ber. 34, 2951 (1901).

<sup>3)</sup> Ber. 52, 1875 (1919).

<sup>4)</sup> Ber. 52, 2224 (1919).

<sup>5)</sup> Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation von P. Friedländer, 12, 667; D. R. P. Nr. 284161 (1915).



Zu diesen Reaktionen möchte ich bemerken, daß die Bildung von  $\alpha$ -Disalicylid am glattesten aus o-Diplosalchlorid mittels Diäthylanilin (1) erfolgt. Bei der Entstehung von  $\alpha$ -Disalicylid aus Salicylchlorid mittels Diäthylanilin (2) tritt wahrscheinlich o-Diplosalchlorid als Zwischenprodukt auf.

Bei allen diesen Reaktionen finden sich stets neben den krystallisierten Salicyliden größere oder geringere Mengen nicht krystallisierender Nebenprodukte, wohl verwickelt zusammengesetzte Gemische noch höhermolekularer Salicylide.

Tetrasalicylid und Polysalicylid entstehen nicht nur aus Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid (4), sondern auch aus Salicylchlorid beim Erhitzen (5). Da nun sowohl Tetrasalicylid als Polysalicylid bei der Destillation unter vermindertem Druck ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid (13, 14) gaben, so könnte man annehmen, daß bei den Reaktionen (8, 9, 10, 11 und 12) das Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid der Zersetzung von zunächst auftretendem Tetra- und Polysalicylid seine Entstehung verdankt.

Umwandlungsreaktionen der Salicylide. Sämtliche Salicylide gehen beim Kochen mit Alkalilauge in salicylsaure Alkalisalze, durch Erhitzen mit Phenol und mit Anilin quantitativ in Salol und in Salicylsäureanilid über.

Bei weitem am reaktionsfähigsten ist das  $\alpha$ -Disalicylid, nur bei ihm ist es leicht, eine halbseitige Aufspaltung zu erzielen. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° geht das  $\alpha$ -Disalicylid in o-Diplosalmethylester über, während keines der drei anderen Salicylide unter diesen Reaktionsbedingungen von Methylalkohol angegriffen wird. Man kann z. B. in einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid die darin enthaltene Menge

$\beta$ -Disalicylid durch Erhitzen mit Methylalkohol auf  $100^{\circ}$  bestimmen. Kocht man  $\alpha$ -Disalicylid mit Eisessig, so geht es in o-Diplosal über. Konzentrierte Schwefelsäure wandelt das  $\alpha$ -Disalicylid in Salicylsäure, konzentrierte Salpetersäure in Nitrosalicylsäure um.

Noch leichter wie diese Reagenzien wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, Anilin, p-Toluidin, p-Phenetidin auf  $\alpha$ -Disalicylid ein, indem O-Diplosalamid, -anilid, -p-toluidid und -p-phenetidid entstehen. Wendet man statt der äquimolekularen Menge Ammoniak einen Überschuß an, so wird das zunächst entstandene o-Diplosalamid in das isomere Disalicylimid umgelagert, das sich mit Ammoniak zu einer höchst kennzeichnend gefärbten, kanariengelben Ammoniumverbindung vereinigt.

Das  $\beta$ -Disalicylid wird von Anilin und von p-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung nicht angegriffen. Leitet man dagegen Ammoniak in eine Chloroformlösung von  $\beta$ -Disalicylid ein, so entsteht, auch wenn beide Substanzen in äquimolekularen Mengen aufeinander einwirken, die kanariengelbe Ammoniumverbindung des Disalicylimides.

Tetrasalicylid, das mit Chloroform die Verbindung  $C_{28}H_{16}O_8 \cdot 2CHCl_3$  bildet, hat Schroeter durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure wahrscheinlich in Acetyl-tetrasalicylsäure und durch Salpetersäure in Nitrobenzol wahrscheinlich in Nitrotetrasalicylsäure halbseitig gespalten, während mit einem Gemisch konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure ein Nitrosalicylid entstand. In alkoholischer Lösung wird das Tetrasalicylid durch geringe Mengen Natriumalkoholat in 4 Moleküle Salicylsäure zerlegt.

#### Konstitution der Salicylide.

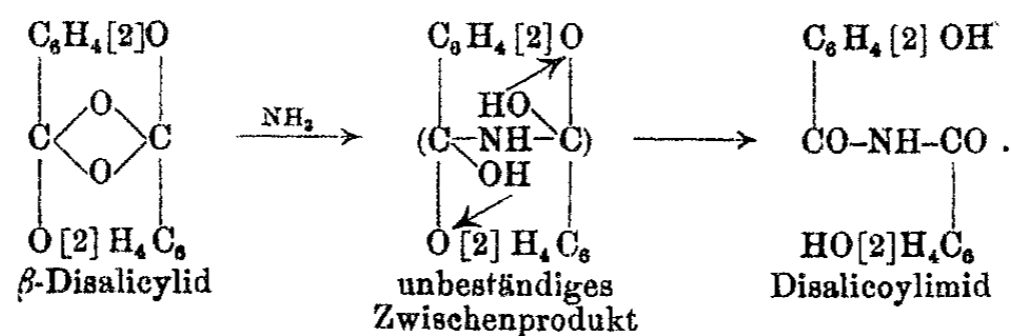
I.  $\alpha$ -Disalicylid. Die Gefrierpunktserniedrigung der Phenollösung (Anschütz und Jansen), sowie der Nitrobenzollösung des  $\alpha$ -Disalicylides (Schroeter), ebenso die Siedepunkterhöhung seiner Nitrobenzollösung (Schroeter) stimmten auf die Formel  $C_{14}H_8O_4$ .

Die halbseitige Aufspaltung des  $\alpha$ -Disalicylides mit Methylalkohol, Eisessig, Ammoniak, Anilin, p-Toluidin und p-Phenetidin in die entsprechenden Abkömmlinge der O-Salicylsalicyl-

säure oder des o-Diplosals, sowie seine Bildung aus dem o-Diplosalchlorid beweisen, daß das  $\alpha$ -Disalicylid, der dem Lactid entsprechende cyclische Doppel-ester der Salicylsäure ist.

II.  $\beta$ -Disalicylid. Die Gefrierpunktserniedrigung in Phenol und die Siedepunktserhöhung in Benzol gaben für  $\beta$ -Disalicylid auf die Formel  $C_{14}H_8O_4$  stimmende Werte (Einhorn und Pfeiffer).

Dagegen hat sich eine halbseitige Aufspaltung des  $\beta$ -Disalicylides bis jetzt nicht erreichen lassen, stets entstanden Salicylsäureabkömmlinge. Am leichtesten, wenn auch langsamer als auf  $\alpha$ -Disalicylid, wirkt Ammoniak in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf  $\beta$ -Disalicylid ein, wobei Disalicylimidammonium auftritt, ohne daß sich wie bei dem  $\alpha$ -Disalicylid das o-Diplosalamid als Zwischenprodukt der Reaktion festhalten läßt. Mit der von mir früher schon befürworteten Formel für das  $\beta$ -Disalicylid ließe sich das verstehen, wenn man seine Umsetzung mit Ammoniak im Sinne folgenden Schemas auffaßt:



III. Tetrasalicylid. In einer zurzeit ganz unerklärlichen Weise weichen die Ergebnisse der kryoskopischen von denen der ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes des Tetrasalicylides ab. Die Schmelzpunktniedrigung in Phenol (Anschütz und Schroeter<sup>1</sup>) und in Nitrobenzol (Schroeter und Eisleb<sup>2</sup>) gaben auf die Formel  $C_{28}H_{16}O_8$ , die Siedepunktserhöhung in Nitrobenzol und in Chloroform (Wintgen<sup>2</sup>) auf die Formel  $C_{14}H_8O_4$  stimmende Werte. Nachdem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid bekannt geworden waren, schien es möglich, daß das Tetrasalicylid, aus dem durch Erhitzen unter vermindertem Druck  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disalicylid entstehen, bei den ebullio-

<sup>1</sup>) Ann. Chem. 273, 98 (1893).

<sup>2</sup>) Ann. Chem. 367, 164 (1909).

skopischen Molekulargewichtsbestimmungen vielleicht in zwei Moleküle,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Disalicylid, vorübergehend zerfällt. Allein das ist sicher nicht der Fall, da, wie ich im Verein mit Herrn Carl Riepenkröger feststellte, beim Einleiten von Ammoniakgas in die kochende Chloroform- oder Nitrobenzollösung des Tetrasalicylides kein durch seine kanariengelbe Ammoniumverbindung gekennzeichnetes Disalicylimid auftritt; das Tetrasalicylid bleibt anscheinend unverändert.

Trotzdem möchte ich die früher von mir und Schroeter<sup>1)</sup> aufgestellte cyclische Formel für das Tetrasalicylid noch nicht völlig aufgeben, da Schroeter<sup>2)</sup> das Tetrasalicylid wahrscheinlich in Acetyltetrasalicylsäure und in Nitrotetrasalicylsäure gespalten hat.

IV. Polysalicylid besitzt von den vier Salicyliden den höchsten Schmelzpunkt und ist in den zu Molekulargewichtsbestimmungen verwendbaren Lösungsmitteln so wenig löslich, daß bis jetzt sein Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte.

Die Entscheidung über die Strukturformel des Tetrasalicylids und des Polysalicylids wird vielleicht auf dem von Schroeter für das  $\alpha$ -Disalicylid mit Erfolg eingeschlagenen Wege durch Synthese aus geeigneten höhermolekularen *o*-Depsidchloriden mit Diäthylanilin herbeigeführt werden können.

Schroeter faßt dagegen das Tetrasalicylid als „Polymolekül“ auf. „Denn“ sagt er, „ein solcher 16 gliedriger Ring dürfte gegen aufspaltende Reagenzien nicht beständiger sein, als der achtgliedrige des Salosalicylids, wie er sich tatsächlich in hohem Grade erweist<sup>3)</sup>“. Das Ausbleiben oder schwerere Eintreten der beim  $\alpha$ -Disalicylid so leicht eintretenden halbseitigen Spaltungsreaktionen könnte nach meiner Meinung bei den zwei hochmolekularen Salicyliden durch intramolekulare Nebenbindungen von nicht zu vernachlässigender Stärke verursacht sein. Jedenfalls hat man bei homologen und substituierten Salicyliden in der leichten Aufspaltung zu entsprechenden *o*-Diplosalen ein Mittel, um zu entscheiden, ob sie  $\alpha$ -Disalicylidabkömmlinge sind.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 100 (1893).

<sup>2)</sup> Ber. 52, 2232 (1919).

<sup>3)</sup> Ber. 52, 2236 (1919).

Schroeter<sup>1)</sup> vergleicht die Salicylidpolymerie mit der Ketenpolymerie und sieht in dem dimeren Keten ein Polymolekül. Staudinger<sup>2)</sup> hält dagegen das dimere Keten für 1,3-Cyclobutandion. Chick und Wilsmore<sup>3)</sup>, die Entdecker des dimeren Ketens fanden, daß alle Reaktionen im Verein mit der Molekularrefraktion sich am besten verstehen lassen, wenn man es als Acetylketen, Keten der Acetessigsäure,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ , auffaßt. Sie kamen von dieser Ansicht erst ab, als sie durch Anlagerung von Brom an das dimere Keten, statt des aus Acetylketen zu erwartenden  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -Bromacetessigsäurebromid erhielten.<sup>4)</sup> Sie zogen daraus den Schluß, daß in dem dimeren Keten das 1,3-Cyclobutandion vorliege. Ich halte diesen Schluß bei der Leichtigkeit, mit der  $\alpha$ -Bromacetessigester durch Spuren von Bromwasserstoff sich nach A. Hantzsch<sup>5)</sup> in  $\gamma$ -Bromacetessigester umlagert, nicht für zwingend. Warum sollte sich nicht ebenso leicht das  $\alpha$ -Bromacetessigsäurebromid durch Bromwasserstoff, der bei seiner Darstellung sicher auftritt, in  $\gamma$ -Bromacetessigsäurebromid umlagern. Die Bildung des tetrameren Ketens, der Dehydracetsäure, läßt sich ungezwungener mit der Acetylketen-, als mit der 1,3-Cyclobutandion-formel des dimeren Ketens erklären. Sieht man aber in dem dimeren Keten das 1,3-Cyclobutandion, so würde es in seinen halbseitigen Aufspaltungsreaktionen ein Gegenstück zum  $\alpha$ -Disalicylid sein.

Bonn, den 6. September 1922.

<sup>1)</sup> Ber. 52, 2236 (1919).

<sup>2)</sup> Ber. 53, 1085 (1920).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 93, 946 (1903).

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 97, 1978 (1910).

<sup>5)</sup> Ber. 27, 355, 3168 (1894).

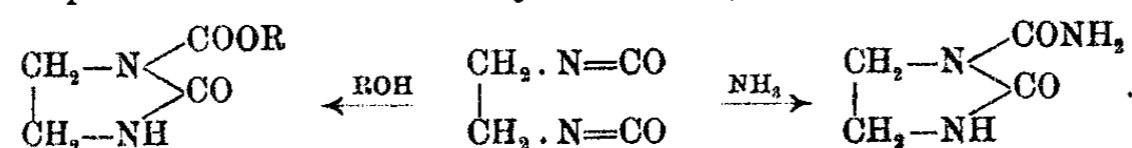
Über die  
spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids.

Von

G. Schroeter und Chr. Seidler.

(Eingegangen am 2. September 1922.)

In weiterer Verfolgung der von G. Schroeter aufgefundenen Bildung von Isocyan säureestern aus Carbonsäurechloriden mit Natriumazid<sup>1)</sup> sind schon vor längerer Zeit auch die Di carbon säurechloride für diese Reaktion verwendet worden. Es zeigte sich, daß Bernsteinsäurechlorid in Benzollösung mit 2 Mol Natriumazid das bis dahin noch unbekannte Diisocyanat des Äthylendiamins  $\text{OC}=\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}=\text{CO}$  liefert. Dieses Äthylen diisocyanat gibt mit Alkoholen, Phenolen und Aminen nicht die von Curtius aus Bernsteinsäurediazid durch Kochen mit Alkoholen erhaltenen Äthylendiurethane<sup>2)</sup> und Äthylendiharn stoffe, sondern es reagiert nur 1 Mol der Alkohole bzw. Amine mit dem Diisocyanat unter Bildung cyclischer Äthylen allophansäureester bzw. Äthylenbiurete<sup>3)</sup>



Diese Beobachtungen legten nahe die höheren und niederen Homologen des Bernsteinsäurechlorids, wie Malonylchlorid, Glutarylchlorid usw. den gleichen Umsetzungen zu unterwerfen.

In den Rahmen dieses Versuchsplanes wurde nun auch das Chlorid der Cyanessigsäure einbezogen. Dieses Chlorid ist im Schrifttum von Mulder beschrieben<sup>4)</sup>, jedoch offenbar nur sehr oberflächlich untersucht worden.

<sup>1)</sup> Ber. 42, 3356 (1909).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

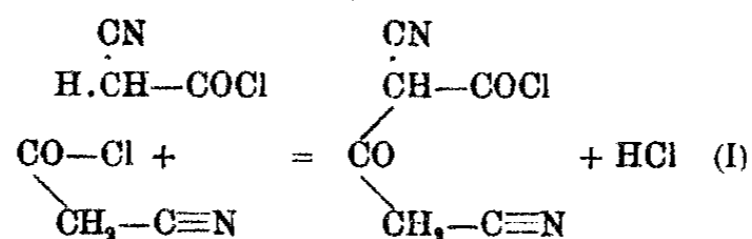
<sup>3)</sup> Nußhag, Inaug.-Diss. zur Erlang. d. W. eines Dr. med. vet., Berlin 1913.

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [2] 29, 533 (1878).

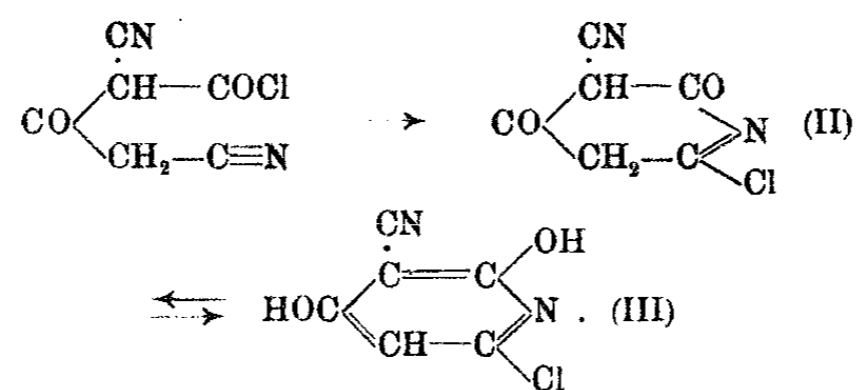


Denn als der eine von uns (Schr.) vor einigen Jahren größere Mengen dieses Cyanacetylchlorids herstellte und unter stark vermindertem Druck zu destillieren versuchte, trat eine außerordentlich heftige Zersetzung ein, bei welcher Stopfen und Thermometer aus dem Fraktionskolben herausgeschleudert wurde und eine gewaltige Dampf Wolke das Laboratorium erfüllte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Selbstzersetzung des Cyanessigsäurechlorids allmählich ein und nimmt, wenn man mit größeren Mengen des Chlorids arbeitet und nicht durch Kühlung die spontane Erwärmung hintanhält, auch dann heftige Formen an unter Ausstoßung großer Mengen von Dämpfen. Mildert man die Selbstzersetzung durch geeignete Kühlung, so wird nur eine geringe Menge HCl abgespalten, sonstige Gase wie Blausäure, Kohlenoxyd, waren nicht nachzuweisen. Das leichtflüssige, hellgelbe Chlorid wird dabei in ein mehr oder weniger dunkles, zähflüssiges Harz verwandelt. Unverändertes Cyanacetylchlorid ist aus diesem Harz nicht oder nur in sehr geringer Menge mit Äther, worin das Harz schwer löslich ist, zu extrahieren. In heißem Wasser ist das Harz bis auf einen geringen, gelbbraunen, amorphen Pulverrückstand löslich, und beim Erkalten der wäßrigen Lösung erscheinen Krystalle, die mit Tierkohle entfärbt farblose lange Nadeln bilden.

Dieser krystallinische Körper ist den Analysen, der Molekulargewichtsbestimmung und den Umsetzungen zufolge 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitril (Formel III). Seine Bildung kann folgenderart erfolgt sein: 1. Durch Vereinigung von 2 Mol Cyanacetylchlorid unter Abspaltung von HCl entsteht Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril (Formel I):



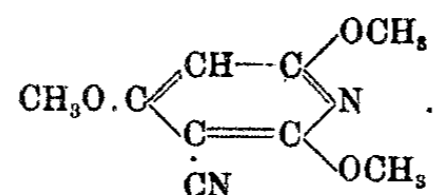
2. Aus dem Cyanacetondicarbonchloridsäurenitril bildet sich unter Ringschluß, wie in analogen, ähnlichen Fällen schon häufiger beobachtet, die desmotrope (Keto-)Form (Formel II) des Dioxychlornicotinsäurenitrils, welche sich in letzteres (Formel III) umlagert:



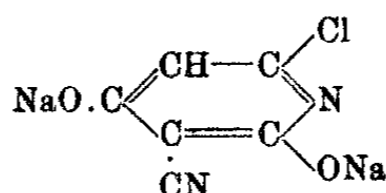
Der Beweis für die Struktur des 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitrils wurde, abgesehen von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgenderart erbracht:

Durch Titration in wäßriger Lösung mit  $n/10$ -Lauge und Phenolphthalein erweist sich die Substanz als einbasische Säure; dagegen erhält man mit überschüssiger stärkerer Natronlauge ein Dinatriumsalz, das sich krystallinisch abscheidet. Das Chlor erscheint zunächst als ziemlich fest gebunden; erst beim Erhitzen mit starker Lauge im Bombenrohr bei etwa 170 bis 180° wird es abgespalten, gleichzeitig wird die Hälfte des Stickstoffs als  $\text{NH}_3$  in Freiheit gesetzt. Ob hierbei, wie zu erwarten, 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entsteht, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Löst man das Dioxychlornicotinsäurenitril in konzentrierter Schwefelsäure, so wird es nach längerem Digerieren in einen neuen Körper verwandelt, welcher den Analysen zufolge das entsprechende Amid, also 1,3,5-Dioxychlornicotinsäureamid ist.

Wird die alkalische Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils mit Dimethylsulfat geschüttelt, so entsteht, auch bei Überschuß von Dimethylsulfat, ein Monomethyläther, der sich wiederum in alkoholischer Lösung als einbasische Säure titriert, und dessen Natriumsalz beim Kochen mit Dimethylsulfat in Xylollösung 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. In diesem letzteren läßt sich durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung leicht das Chlor durch Methoxyl ersetzen unter Bildung von 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril



Durch diese Daten scheint uns der Strukturbeweis sicher geliefert zu sein. Denn der saure Charakter der Substanz, welche zudem mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv violettrote Färbung gibt, erklärt sich aus dem Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}(\text{CN})-\text{CO}-$  im Ring (wenn man die Desmotropieformel II in der S. 167 entwickelten Bildungsgleichung in Betracht zieht); eine solche Gruppe wird besonders leicht in die Enolform  $-\text{CO}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{OH})-$  umgelagert und damit acid werden. Aber auch die andere CO-Gruppe, welche ihrerseits noch einer Gruppierung  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}$  (siehe oben Formel II) angehört, wird, wenn auch in schwächerem Maße als in der ersteren Gruppierung, zur Enolisierung neigen; dem im krystallisierten Zustande erhaltenen Dinatriumsalz des Nitrils wird daher die Formel

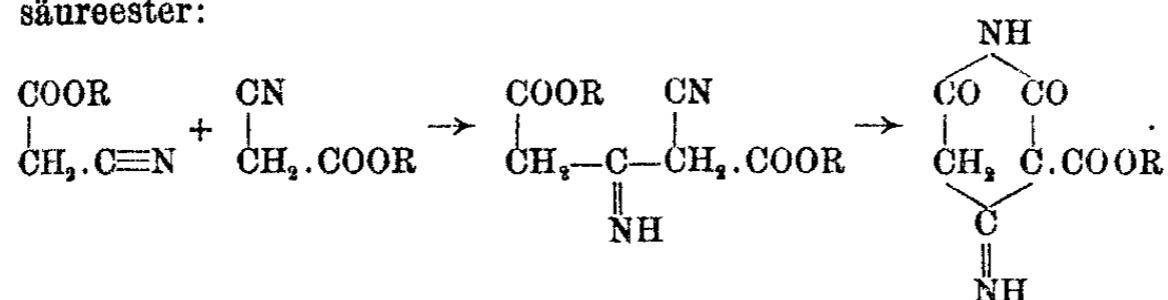


zukommen, es wird dieses Salz aber in verdünnter Lösung zur Hydrolyse neigen, so daß sich das Nitril in verdünnter Lösung nur einbasisch titriert und auch in wäßrig-alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat stets nur der Monomethyläther entsteht. Mit Eisenchlorid gibt aber auch dieser Monomethyläther noch Rotfärbung, er titriert sich in alkoholischer Lösung noch scharf als einbasische Säure und liefert mit Natriumalkohol noch ein krystallinisches Mononatriumsalz, das in nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln mit Dimethylsulfat das 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril liefert. Das Chlor endlich, einer Gruppierung  $\text{C}\begin{smallmatrix} \swarrow \text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}$  im Ring angehörend, ist besonders in dem Dimethyläther, der an sich kein Alkali mehr aufnehmen kann, in normaler Weise glatt durch Methoxyl ersetzbar. Die Nitrilgruppe schließlich ist einmal durch die Umwandlung mittelst Schwefelsäure in das Dioxychlornicotinsäureamid, sowie durch die Abspaltung von 1 Mol  $\text{NH}_3$  bei energischer Alkalieinwirkung als vorhanden erwiesen.

Der basisch-salzbildende Charakter des Pyridinrings ist

freilich in dem starksauren Dioxychlornicotinsäurenitril ganz in den Hintergrund getreten und ist auch in dem Dimethoxychlor- und dem Trimethoxynicotinsäurenitril infolge der Häufung der Substituenten nur schwach entwickelt.

Übrigens ist die Neigung von Cyanessigsäurederivaten zur Pyridinringbildung schon in anderen Fällen beobachtet worden. Nach Bacon, Remfry und Thorpe kondensiert sich Natriumcyanessigester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade<sup>1)</sup> zu Cyaniminoacetondicarbonsäureester, und die aus diesem durch Verseifen entstehende Estersäure zu Glutazincarbon säureester:



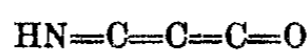
Indessen liegen, wenn man dieses letztere Reaktionsschema mit dem oben für das Cyanessigsäurechlorid aufgestellten vergleicht, im Falle des Cyanessigesters die Verhältnisse doch wesentlich anders, besonders fehlt auch bei der Chloridkondensation die Wirkung eines Kondensationsmittels, wie beim Cyanessigester das Natrium. Wir haben oben schon darauf hingewiesen, daß man zwar bei dem S. 166, 167 aufgestellten Bildungsschema des Dioxychlornicotinsäurenitrils aus Cyanacetylchlorid in erster Phase eine HCl-Abspaltung annehmen müsse, daß aber ein Entweichen von HCl bei der milden Selbstersetzung des Chlorids nur in sehr geringer Menge stattfindet. Dementsprechend ist auch das Dioxychlornicotinsäurenitril nicht das einzige Produkt dieser intermolekularen Kondensation; es entsteht in einer Ausbeute von 45 bestenfalls 55% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Daneben bilden sich in Wasser viel leichter lösliche und schwieriger krystallisierbare Substanzen, welche beim Eindampfen der wäßrigen Lösung ihren Chlorgehalt größtenteils als HCl verlieren und andererseits gleichfalls saurer Natur sind<sup>2)</sup>, indem sie z. T. kry-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 85, 1736 (1904).

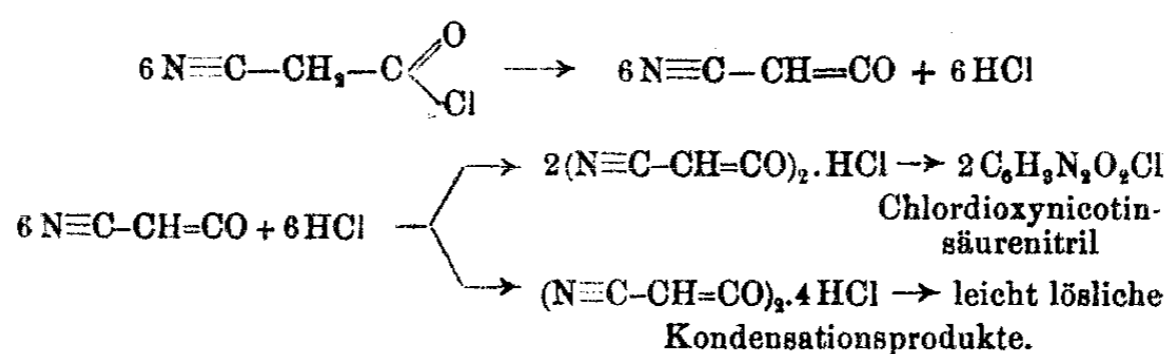
<sup>2)</sup> Es wurde eine in Äther lösliche Säure, anscheinend eine Dicarbonsäure, schon isoliert.

stallisierende Ba-, Cu-, Ag- usw. Salze bilden. Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht beendet, weshalb eingehendere Betrachtungen über ihre mögliche Struktur verfrüht wären.

Aber man kann schon jetzt von der gesamten Selbstzersetzung des Cyanacetylchlorids etwa folgendes Bild entwerfen: Cyanacetylchlorid zerfällt in erster Phase in HCl und Cyanketen  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ . Ein solcher Zerfall ist begreiflich, da ja viele Carbonsäurechloride zum Zerfall in Ketene neigen (vgl. die Arbeiten von Wedekind, Staudinger u. a. m.), der freilich meist durch Einwirkung tertiärer Amine hervorgerufen wird, hier aber infolge der Beweglichkeit der Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$  Gruppe des Cyanacetylchlorids schon freiwillig eintritt. Infolge der vermutlich sehr großen Molekularvalenzen des monomolekularen Cyanketens, für welches vielleicht auch die Desmotropieformel eines Kohlensuboxydimides



in Betracht kommt, werden sich aber die Cyanketenmoleküle alsbald polymerisieren und auch in verschiedener Art mit HCl-Molekülen vereinigen: 2 Mol Cyanketen könnten mit einem Mol HCl ein Trimolekül liefern, welches durch innere Kondensation das Dioxychlornicotinsäurenitril bildet, während sich ein anderer Teil der Cyanketenmoleküle mit mehr HCl-Molekülen vereinigt, etwa dem Schema entsprechend:



Wir hoffen, bald über die chlorreicheren Produkte der Zersetzung des Cyanacetylchlorids klarere Vorstellungen zu gewinnen und wollen dann auch die Homologen des Cyanacetylchlorids,  $\alpha$ -Cyanpropionsäurechlorid usw., darstellen und untersuchen, ob sich hier allgemeiner gültige Gesetzmäßigkeiten für diese interessante spontane Zerfallreaktionen aufstellen lassen.

## Versuche.

1. Cyanessigsäure. Cyanessigsäures Natrium, aus chlor-essigsäurem Natrium und Cyankalium in üblicher Weise gewonnen, wird in Äther verteilt, mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure zerlegt, das Kaliumchlorid abgesaugt, mit Äther gewaschen, und die Cyanessigsäure der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther völlig entzogen. Die mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers und Entfernen der letzten Äther- und Feuchtigkeitsreste im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  die Cyanessigsäure in krystallinischem Zustande und mit einem Gehalte an reiner  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  von etwa 98%; Ausbeute 78—80% der Theorie (z. B. aus 130 g  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  95 g  $\text{CNCH}_2\text{COOH}$ ). Zur völligen Reinigung kann die rohe Cyanessigsäure im Hochvakuum destilliert werden, aus 4,4 g roher Cyanessigsäure wurden unter 0,15 mm Druck bei 106—108° destillierende reine Cyanessigsäure vom Schmp. 66° in einer Ausbeute von 3,2 g als farbloser Krystallkuchen erhalten. Aber bei Destillationsversuchen mit mehr als 5 g Rohsäure zersetzte sich bereits ein größerer Teil unter Bildung schwer flüchtiger Harze noch unbekannter Zusammensetzung. Auch durch Umkrystallisieren aus Essigester-Benzol kann man die rohe Cyanessigsäure weiter reinigen, jedoch ist auch dieses Verfahren mit Verlusten verbunden, und für die Darstellung des Cyanessigsäurechlorids erwies sich eine weitere Reinigung der Säure als überflüssig, da durch die geringen Beimengungen der rohen Cyanessigsäure Ausbeute und Reinheit des Chlorids wenig beeinflußt werden.

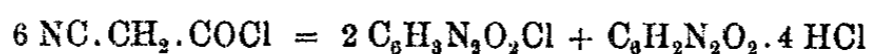
2. Cyanacetylchlorid. 39 g rohe Cyanessigsäure werden in 350 ccm trockenem Äther gelöst und mit 100 g Phosphor-pentachlorid allmählich versetzt, nach Beendigung der Reaktion (die abgespaltene HCl bleibt größtenteils im Äther gelöst) der Äther unter gewöhnlichem Druck, das entstandene Phosphor-oxychlorid unter stark vermindertem Druck (Kühlung der Vorlage mit Eis-Kochsalz) abdestilliert. Das Cyanacetylchlorid hinterbleibt als gelbliches, leichtflüssiges Öl in einer Ausbeute von 47,2 g (99,5% der Theorie). Es wurde analysiert durch Hydrolyse mit Wasser und Titration der H- und Cl-Ionen:

0,5304 g brauchten nach der Zersetzung 100,3 ccm n/10-NaOH.  
 0,5304 g „ „ „ Neutralisation 50,0 ccm n/10-NO<sub>3</sub>Ag.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NOCl:	Gefunden:
Mol.-Gew. 103,5	105 106.

3. Selbstersetzung des Cyanacetylchlorids. 45,6 g Cyanacetylchlorid wurden in einer geräumigen Saugflasche, die mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr und gewogener Wasservorlage verbunden war, unter Kühlung mit Eiswasser und schließlich Leitungswasser 2 Tage sich selbst überlassen. Es hatten sich während dieser Zeit nur 0,2 g HCl abgespalten. Der zähflüssige, harzartige, braungelbe Zersetzungsrückstand wurde in 300 ccm heißem Wasser aufgenommen, wobei bis auf einige braune Flocken alles in Lösung ging. Beim Erkalten schieden sich 20 g gelbgefärbte Krystalle ab, von denen nach Einengen und Abkühlen der Mutterlauge noch 1 g erhalten wurde, also zusammen 46% des Gewichtes des Cyanacetylchlorids. Beim völligen Einengen der wäßrigen Mutterlauge unter vermindertem Druck gingen mit dem Wasser 8,6 g HCl über, und es hinterblieben rund 15 g eines nicht krystallisierenden gelbbraunen, zähflüssigen, in Wasser leicht, in Äther etwa zur Hälfte löslichen Öles.

Wird die im theoretischen Teil dargelegte Zersetzung des Cyanacetylchlorids im Sinne der Gleichung



angenommen, so sollten von dem krystallinischen Körper 1, dem Dioxychlornicotinsäurenitril, 25 g erhalten werden und von dem das Chlor beim Eindampfen der wäßrigen Lösung leicht als HCl abspaltenden Körper oder Körpergemisch 20,6 g. Sicher enthält das leicht lösliche Öl noch kleine Mengen des krystallinischen Körpers 1, die sich auch daraus abtrennen lassen, aber viel davon kann bei dessen Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser kaum noch vorhanden sein, so daß jene Zersetzungsgleichung nur annähernd gültig ist. Die Mengenverhältnisse werden auch durch kleine Änderungen der Versuchsbedingungen stark beeinflußt, insbesondere entsteht bei nicht genügend gemildeter Zersetzung von den oben erwähnten amorphen, gelbroten, in Wasser unlöslichen Flocken eine größere Menge auf Kosten der Ausbeute an Dioxychlornicotinsäurenitril. Bei besonders milder Zersetzung steigerte sich die Aus-

Spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids. 173

beute an Dioxychlornicotinsäurenitril, z. B. wurden einmal aus 36,5 g Nitril 19 g des krystallinischen Körpers erhalten.

4. 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril. Der gelb gefärbte krystallinische Körper wird nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle in farblosen feinen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen auf 187—190° gelbbraun färben und bei höherer Temperatur ohne Schmelzen zersetzen. Die Löslichkeit in Wasser von 20° ist 1:100, in siedendem Wasser 1:9. Der Körper ist auch löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester und kaum löslich in Äther und in Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid tiefrote Färbung. In Alkalien löst der Körper sich leicht auf und wird durch Säuren unverändert in feinen Nadeln wieder gefällt.

0,2426 g gaben 0,3726 g CO<sub>2</sub> und 0,0461 g H<sub>2</sub>O.

0,2230 g „ 30,8 mm N bei 16° und 760,5 mm.

0,1768 g „ 0,1490 g AgCl.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	42,23	41,90 %
H	1,77	2,13 „
N	16,42	16,30 „
Cl	20,82	20,84 „

I. 0,0948 g in 30,75 g Eisessig gaben Gefr.-Depr.  $\Delta = 0,075$ .

II. 0,2145 g „ 30,75 g „ „ „  $\Delta = 0,160$ .

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:	
		I.	II.
Mol.-Gew.	170,5	161,2	170,5 %

0,1178 g in wäßriger Lösung brauchten 6,9 ccm n/10-NaOH (Phenolphthalein).

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	170,5	170,7 %

Aus der heißen Lösung des Dioxychlornicotinsäurenitrils in starker (30–35 Prozent.) Natronlauge scheidet sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, kompakten Krystallen ein wasserhaltiges Dinatriumsalz von der Formel C<sub>6</sub>HO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClNa<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O aus:

0,1166 g Salz, mit Alkohol gewaschen, lufttrocken, verloren bei 115° 0,0390 g H<sub>2</sub>O.

0,1611 g Salz getrocknet gaben 0,1080 g SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

Ber. für C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClNa <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O:		Gefunden:
H <sub>2</sub> O	33,48	33,45 %

Ber. für C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClNa <sub>2</sub> :		Gefunden:
Na	21,44	21,71 %



Behufs Abspaltung von Chlor und Ammoniak wurden 3 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 10 ccm 20 prozent. Natronlauge 3 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Na-Salz ausgeschieden, dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Der gesamte Inhalt der Bombe, welcher nach Ammoniak roch, wurde in einen Kolben gespült, das NH<sub>3</sub> abdestilliert und in n-Salzsäure absorbiert, es wurden durch Titration 0,275 g NH<sub>3</sub> gefunden, die Theorie verlangt bei Abspaltung von einem N-Atom als Ammoniak 0,299 g NH<sub>3</sub>; da kleine Verluste beim Überspülen der Flüssigkeiten wahrscheinlich sind, ist die Übereinstimmung mit der Theorie genügend. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und die Chlorionen titriert; es wurden 0,628 g Cl gefunden, berechnet 0,625 g. Hiernach ist anzunehmen, daß bei dieser Spaltung 1,3,5-Trioxypyridin oder 1,3,5-Trioxynicotinsäure entstanden ist, denn bei eingetretener Ringspaltung hätten 2 Mol. Ammoniak gefunden werden müssen.

Zur Umwandlung des Nitrils in das Amid wurden 3,4 g Dioxychlornicotinsäurenitril in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann 24 Stunden sich selbst überlassen und schließlich mit Wasser gefällt, Ausbeute 3,35 g. In Wasser und Alkohol ist diese Substanz sehr viel schwerer löslich als das Nitril, aus Eisessig läßt sie sich umkrystallisieren. Die Zersetzung beginnt erst bei 220°. Mit Eisenchlorid gibt sie, wie das Nitril in alkoholischer Lösung eine tiefrote Färbung, in Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, jedoch spaltet sie bei längerem Kochen mit Alkalien schon bei gewöhnlichem Druck das Chlor größtenteils ab: 0,5235 g gaben nach 2 stündigem Kochen mit Natronlauge 0,2864 g AgCl, d. i. 13,53 % Cl, während die Theorie 18,81 % Cl verlangt. Die C, H-Bestimmung ergab auf 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäureamid stimmende Zahlen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Das Amid liefert, wie das Nitril, ein krystallinisches Dinatriumsalz; das aus diesem regenerierte Amid lieferte auch scharf stimmende N- und Cl-Zahlen:

0,1217 g	gaben	0,0932 g	AgCl.
0,1940 g	„	25,2 ccm	N bei 15° und 744 mm.
	Berechnet für	Cl	18,81
	„	N	14,86
	Gefunden	Cl	18,95 %
	„	N	15,06 „

Spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids. 175

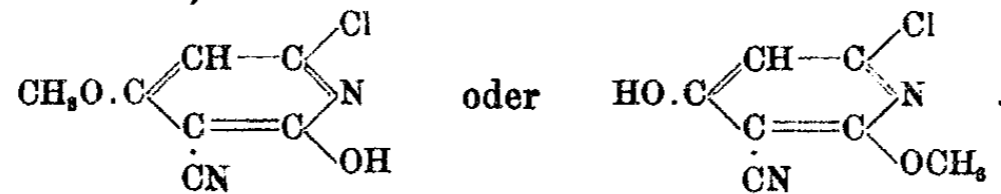
0,2944 g gaben 0,4116 g CO<sub>2</sub> und 0,0874 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	38,20	38,15 %
H	2,70	3,29 „

0,2798 g brauchten 14,82 ccm n/10-NOH (Phenolphthalein).

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	188,5	188,8 %

5. Monomethyläther des 1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitrils,



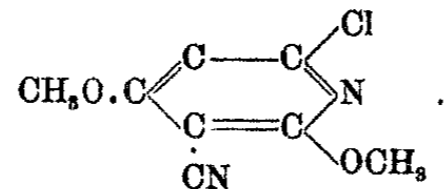
1,5 g Dioxychlornicotinsäurenitril in Natronlauge gelöst wurden mit 2,25 g Dimethylsulfat digeriert und durch weitere Zugaben von Lauge die Lösung alkalisch gehalten, bis das Dimethylsulfat verschwunden war. Nach Ansäuern mit starker Salzsäure wurden 1,32 g farblose Krystalle erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 250° u. Zers. schmolzen. In Wasser ist dieser Monomethyläther schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, er läßt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren. Mit Eisenchlorid gibt er Rotfärbung, aber nicht so intensiv wie das Ausgangsmaterial, in alkoholischer Lösung titriert er sich scharf als einbasische Säure:

0,1194 g brauchten 6,48 ccm n/10-Natronlauge.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
Mol.-Gew.	184,5	184,3 %

Aus 1,6 g des Äthers mit 0,22 g Natrium in 30 ccm Alkohol wurden 1,6 g eines Mononatriumsalzes als weißes Krystallpulver erhalten.

6. 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril,



2,1 g trockenes Natriumsalz des Monomethyläthers wurden in 10 ccm Xylol suspendiert und mit 1,5 g Dimethylsulfat unter Rühren am Rückflußkühler 6 Stunden verkocht. Der entstehende Dimethyläther ist in Xylol wenig löslich. Der Niederschlag wird demnach abgesaugt mit verdünnter Natronlauge und mit

Wasser gründlich gewaschen und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert, Ausbeute 1,5 g, Schmp. 239—240° u. Zers.:

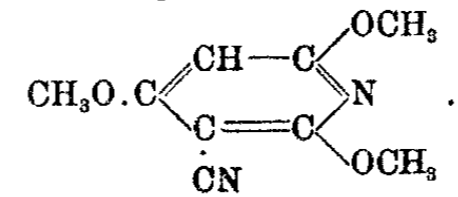
0,2224 g gaben 0,3970 g CO<sub>2</sub> und 0,0804 H<sub>2</sub>O.

0,2876 g „ (mit KOH gekocht) 0,0511 g Cl (mit n/10-NO<sub>2</sub>Ag titriert).

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:		Gefunden:
C	48,36	48,70 %
H	3,53	4,04 „
Cl	17,88	17,77 „

Seiner Struktur entsprechend gibt dieser Äther mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und löst sich auch nicht in Natronlauge, wird jedoch beim Kochen mit Lauge schnell verändert, indem das Chlor abgespalten wird.

7. 1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril,



0,7 g 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril wurden mit 20 ccm Methylalkohol, in denen 0,17 g Kalium gelöst waren, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch Zusatz von Wasser wurden dann aus der Lösung 0,5 g chlorfreie Substanz ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 260 bis 261° u. Zers.:

0,1298 g gaben 0,2638 g CO<sub>2</sub> und 0,0640 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	55,67	55,45 %
H	5,16	5,52 „

Das Trimethoxynicotinsäurenitril ist naturgemäß ebenso wenig, wie das Dimethoxychlornicotinsäurenitril in Alkali löslich und gibt auch mit Eisenchlorid keine Färbung. In mäßig starker Schwefelsäure löst es sich, wird jedoch, falls in dieser Lösung eine Salzbildung mit dem tertiären Stickstoff angenommen werden darf, durch viel Wasser aus der Lösung hydrolytisch wieder abgeschieden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheint nur langsam verändert zu werden, Amidbildung konnte auch nach längerem Stehen der Lösung nicht nachgewiesen werden, da nach 24 Stunden der C-Gehalt des ausgefallten Körpers derselbe wie vorher geblieben war.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

163. Die Zersetzung des Carbaminsäureazids  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$   
für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Von

Theodor Curtius und Friedrich Schmidt.

(Eingegangen am 12. August 1922.)

Das von J. Thiele und O. Stange und von Th. Curtius und K. Heidenreich 1894 gleichzeitig entdeckte prachtvoll krystallisierende Carbaminsäureazid  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3$ <sup>1)</sup> ist jetzt eine aus dem käuflichen salzsauren Semicarbazid  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$ <sup>1)</sup> leicht zu erhaltende Substanz geworden, welche vor allen Dingen verhältnismäßig ungefährlich zu handhaben ist.<sup>2)</sup>

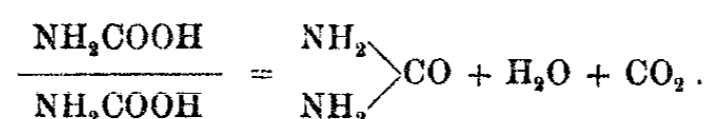
Man kann ihren Schmelzpunkt feststellen und sie durch langsames Erhitzen unter Stickstoffentwicklung ohne Explosion zersetzen. Unter Umständen kann der Körper aber auch mit der beispiellosen Heftigkeit aller Stickwasserstoffverbindungen explodieren, so z. B. unter der Einwirkung von Kupferpulver, welches die Stickstoffabspaltung katalytisch beschleunigen sollte. Ein paar Gramm Substanz zertrümmerten dabei alle in der Nähe befindlichen Gegenstände und schleuderten Bruchstücke der Gefäße in den unglaublichsten Richtungen umher, dabei dicke Glasscheiben auf weite Entfernung durchschlagend.

Carbaminsäureazid löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich leicht auf. Beim Kochen damit zerfällt es in Kohlensäure und Stickstoffammonium  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\cdot\text{N}_3 + \text{CO}_2$ .

<sup>1)</sup> Th. Curtius und K. Heidenreich, Ber. 27, 56 (1894); Dieselben, dies. Journ. [2] 52, 454 ff. (1895); J. Thiele und O. Stange, Ber. 27, 31 (1894); Ann. Chem. 283, 1 ff. (1894).

<sup>2)</sup> Die im Nachfolgenden mitgeteilten theoretischen Auseinandersetzungen bildeten einen Teil des nicht abgedruckten zusammenfassenden Vortrages: „Über starre Säureazide“, welchen Th. Curtius am 11. Mai 1918 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin hielt.

Daneben bilden sich aber nicht unbeträchtliche Mengen von Harnstoff, indem sich von der zunächst entstehenden Carbaminsäure  $\text{NH}_2\text{COOH}$  2 Mol. unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  vereinigen,



Ebenso haben Th. Curtius und A. Burkhardt<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit beim Phenylcarbaminsäureazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO.N}_3$  beobachtet, daß es beim Kochen mit Wasser Diphenylharnstoff bildet. Carbaminsäureazid und ebenso Phenylcarbaminsäureazid lieferten mit Alkohol gekocht dementsprechend die Ester der Carbaminsäuren.

Wir haben das Verhalten des Carbaminsäureazids beim Erhitzen für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht.

Durch Erhitzen mit Kohlenwasserstoffen: Benzol im Rohr auf  $115\text{--}120^\circ$ , durch Kochen mit Toluol oder mit p-Xylol entsteht eine bräunlichgelbe, durch Erhitzen im Ölbad bis  $120^\circ$  schließlich eine fast farblose krystallinische Substanz. Die Versuche wurden mit Portionen von 3—5 g Azid ausgeführt; der Rückstand wog stets weniger mehr als die Hälfte der angewandten Substanz. Verarbeitet wurden im ganzen mehr als 150 g Carbaminsäureazid. Das entweichende Gas wurde, nachdem es einen großen aufrechtstehenden Kühler passiert, in der Verdrängungsapparatur über Wasser aufgefangen. Das Volumen des vom Wasser nicht absorbierten Gases, das im wesentlichen nur aus Stickstoff besteht, entspricht nahe  $\frac{3}{5}$  der Stickstoffmenge, welche erhalten werden müßte, wenn ein Molekül Carbaminsäureazid 2 Atome Stickstoff verliert. Die Stickstoffentwicklung ist um so später beendet, je tiefer die Temperatur des siedenden Kohlenwasserstoffs liegt; Benzol greift überhaupt erst unter Druck an. Aber auch p-Xylol braucht viele Stunden, um 3—5 g Azid in dem genannten Sinne zu zersetzen. Nach beendeter Gasentwicklung finden sich im Kühler mehr oder weniger dichte Beschläge von Stickstoffammonium, die bei größeren Mengen

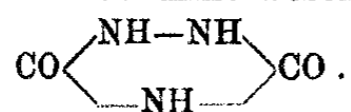
<sup>1)</sup> Th. Curtius und A. Burkhardt, *Dies. Journ.* [2] 58, 207 (1898); siehe auch Th. Curtius und T. S. Hofmann, *Dies. Journ.* [2] 53, 587 (1896).

Substanz das Rohr verstopfen können. Auch im Sperrwasser ist Stickstoffwasserstoff resp. Stickstoffammonium enthalten. Auch etwas Kohlensäure kann nachgewiesen werden. Das vom Kohlenwasserstoff abgesaugte Produkt wurde mit Äther ausgekocht, um kleine Mengen unzersetzt gebliebenen Carbaminsäureazids zu entfernen. Die so erhaltene Substanz bildet ein sandiges Krystallpulver, welches fein zerrieben eine grau-gelblich bräunliche Farbe besitzt. Dieses Rohprodukt enthält geringe Mengen Stickstoffammonium. Es schmolz stets unscharf bei  $139^{\circ}$ , und lieferte regelmäßig bei der Verbrennung etwa 40% Stickstoff. Das Pulver löst sich in warmem Wasser unter deutlicher schwacher Gasentwicklung auf. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und reduziert Silberlösung ohne Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte sehr stark. Aus der kochenden wäßrigen, deutlich sauer reagierenden Lösung destillieren anhaltend kleine Mengen von Stickstoffammonium und kohlensaurem Ammon über. Das beim Kochen erhaltene Gas besteht aus viel  $\text{CO}_2$  und wenig Stickstoff. Die siedende gelbe wäßrige Lösung des Rohproduktes wird durch Tierkohle leicht vollständig entfärbt.

Das durch Erhitzen für sich gewonnene Produkt zeigt sehr ähnliche Eigenschaften, ist aber bedeutend weniger gelb gefärbt und gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser eine viel hellere Lösung unter geringerer Gasentwicklung.

Durch fraktionierte Krystallisation des festen Rückstandes aus heißem Wasser wurden neben den beschriebenen flüchtigen Bestandteilen in krystallinem Zustande isoliert:

1. Sehr große Mengen von Cyanursäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ .
2. Eine wesentlich kleinere Menge Urazol von der Formel



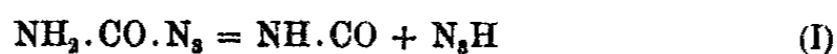
3. Sehr kleine Mengen von Hydrazodicarbonamid  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NHNH} \cdot \text{CONH}_2$ . In dem vom festen Produkt abgegossenen Kohlenwasserstoff sind die bei der Reaktion in nicht sehr großer Menge entstandenen Harnstoffe: Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylylharnstoff gelöst enthalten. Durch Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs gewinnt man dieselben leicht.

Nachdem die Cyanursäure zum größten Teil entfernt ist,

wird das Urazol aus der Mutterlauge als Silbersalz gefällt und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isoliert. Das Hydrazodicarbonamid wird manchmal vermöge seiner Schwerlöslichkeit in kleinen Mengen bei den Krystallisationen rein erhalten. Man erkennt seine Gegenwart an dem eminent starken Reduktionsvermögen der wäßrigen Lösung ohne Zusatz von Ammoniak, während Urazol erst ammoniakalische Silberlösung allmählich reduziert, Cyanursäure unter diesen Bedingungen überhaupt keine reduzierende Wirkung darauf ausübt. Vielleicht sind in dem Rohprodukt größere Mengen von Hydrazo- bzw. Azodicarbonamid enthalten, denn auf der Gegenwart dieses Körpers kann nur die starke Reduktionsfähigkeit der Lösung des Rohproduktes ohne Zusatz von Ammoniak beruhen. Durch die großen Mengen der in kaltem Wasser ebenfalls schwerlöslichen Cyanursäure wird aber die Isolierung des Hydrazodicarbonamids auf das äußerste erschwert. Nach der Fällung des Urazols mit Höllenstein gibt das von überschüssigem Silber durch Schwefelwasserstoff wieder befreite Filtrat beim Eindampfen ziemlich beträchtliche Mengen von salpetersaurem Ammon. Endlich muß noch erwähnt werden, daß die stark reduzierende wäßrige Lösung des Rohproduktes keine Spur von einem Diammoniumsalz enthält oder von einer Hydrazinverbindung mit den Resten  $-\text{NH.NH}_2$  oder  $=\text{N.NH}_2$ , denn es gelang niemals aus dieser Lösung oder aus der reduzierenden Lösung irgendeiner Fraktion mit Benzaldehyd auch nur Spuren eines Kondensationsproduktes zu erzielen, Reaktionen, welche ja bekanntlich äußerst empfindlich und leicht auszuführen sind. Auch nach dem Kochen des Rohproduktes mit verdünnten Säuren läßt sich kein Hydrazin nachweisen, dasselbe gilt für alle fraktionierten Substanzmengen. Erst beim Kochen mit konzentrierter HCl, besser beim Einschließen damit im Rohr, wird Hydrazinsalz abgespalten. Die reichlich vorhandene Cyanursäure gibt natürlich dabei keine Spur von Hydrazin. Carbaminsäureazid selbst, von dem, wie wir sahen, kleine Mengen im Rohprodukt vorhanden sein können, gibt beim Kochen mit Wasser keine irgendwie reduzierende Lösung und gibt bei der Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr keine Spur von Hydrazin.

I. Entstehung der Cyanursäure.

Es ist klar, daß Carbaminsäureazid beim Erhitzen für sich nach der Gleichung:



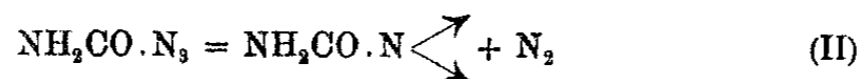
in Isocyanensäure und Stickstoffwasserstoff zerfallen kann. Die Isocyanensäure bildet polymer die reichlichen Mengen von Cyanursäure, welche das Rohprodukt enthält. Der entstehende Stickstoffwasserstoff zerfällt bei der hohen Temperatur der Reaktion offenbar sehr leicht in Stickstoff und Stickstoffammonium. Wenn dieser Prozeß glatt verläuft, vollzieht er sich nach der Gleichung:



Wenn ein Molekül Carbaminsäureazid Cyansäure bildet, würde demnach die Abspaltung von einem Molekül Stickstoff zu erwarten sein. Durch diesen Zerfall wird aber die Menge der bestimmbaren  $\text{N}_2\text{H}$  verringert, so daß die für letztere gefundenen Werte nicht als Norm für den Anteil der Gleichung (I) am Stoffumsatz ohne weiteres gelten können.

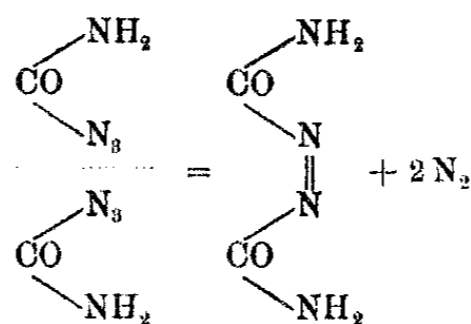
II. Entstehung des Hydrazodicarbonamids.

Carbaminsäureazid bildet entsprechend dem Widerstand, welchen es einer Umlagerung im Molekül entgegensetzt, nach der Gleichung:



unter Stickstoffentwicklung den starren Rest  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$ .

Zwei Moleküle desselben können sich nach der Gleichung:



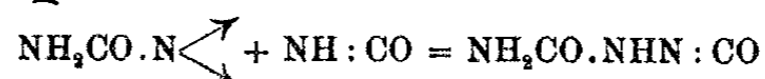
zum gelben Azodicarbonamid zusammenlagern. Letzteres gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser nach Thiele in der bekannten Weise zur Hälfte das farblose Hydrazodicarbonamid unter Stickstoffentwicklung.



Ob die deutlich gelbe Farbe der Rohprodukte wirklich auf der Anwesenheit von Azodicarbonamid beruht, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.<sup>1)</sup> Auch über die Menge des nach dieser Reaktion entstehenden Körpers läßt sich kein sicheres Bild gewinnen, da die Eigenschaften der großen Mengen Cyanursäure eine Isolierung von reinem Hydrazodicarbonamid nur selten gestatten. Eine Regel läßt sich dafür nicht aufstellen; manchmal erhält man statt Cyanursäure kleine Mengen reinen Hydrazodicarbonamids mit seinen sehr charakteristischen Eigenschaften. Bei der Bildung des Hydrazodicarbonamids aus Carbaminsäureazid wird demnach theoretisch aus einem Molekül Azid ebenfalls ein Molekül Stickstoff in Freiheit gesetzt.

### III. Bildung des Urazols.

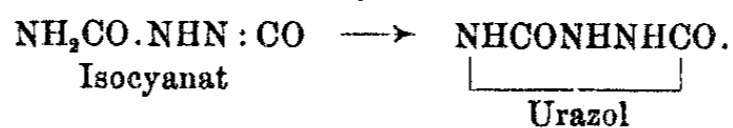
Der unter Stickstoffabspaltung entstandene starre Rest  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{N}$  lagert sich nach der Gleichung:



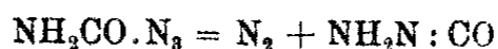
an die unter Stickwasserstoffabspaltung entstandene Isocyanursäure an und bildet damit das Isocyanat



das spontan in Urazol übergeht:



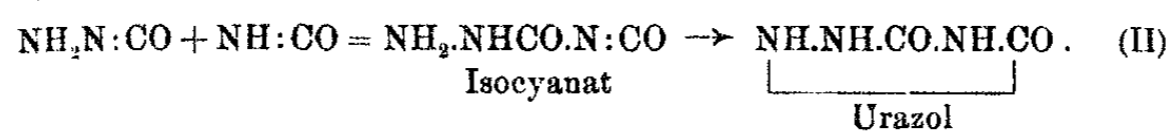
Man könnte auch annehmen, daß Carbaminsäureazid, wenn es auch beim Kochen mit Wasser und Alkohol keine Spur von Bildung eines Hydrazinderivats unter Anlagerung von Stickstoff an Stickstoff ergibt, doch beim Erhitzen für sich oder in einem Kohlenwasserstoff gelöst unter Stickstoffentwicklung nicht den starren, sondern den umgelagerten Rest nach der Gleichung:



ergäbe.

<sup>1)</sup> Siehe Ber. 55, 1572 (1922) oben die Bemerkung über die tiefgelbe Farbe bei der Bildung starrer Reste.

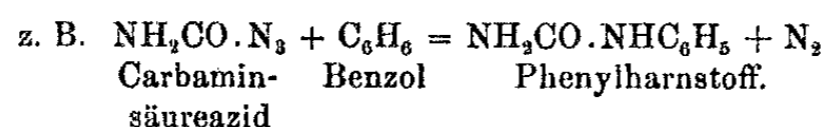
Auch dieser umgelagerte Rest würde sich aber mit Iso-  
cyansäure zu demselben Urazol vereinigen:



Es läßt sich also nicht a priori entscheiden, in welchem Sinne die Zersetzung des Carbaminsäureazids unter Stickstoffentwicklung verläuft, aber es läßt sich beweisen, daß der starre Rest  $\text{NH}_2\text{CO.N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$  in der Tat aus Carbaminsäureazid unter Stickstoffentwicklung entsteht, denn beim Erhitzen in Benzol, Toluol oder Xylol entstehen die Vereinigungsprodukte des Restes  $\text{NH}_2\text{CO.N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$  mit dem betr. Kohlenwasserstoff zu Harnstoffen.

#### IV. Einwirkung von Carbaminsäureazid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:

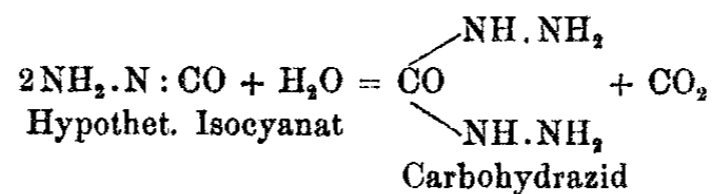


Der so entstehende phenylierte Harnstoff liefert bei der Reaktionstemperatur in der bekannten Weise leicht Diphenylharnstoff. Diese Additionsprodukte des starren Restes an die Kohlenwasserstoffe finden sich gelöst in der großen Menge der angewandten Kohlenwasserstoffe und werden daraus durch Abdestillieren der letzteren isoliert. Vielleicht befinden sich auch weitere Mengen derselben in den festen ausgeschiedenen Produkten. Ihre Aufsuchung und Isolierung wird besonders wiederum durch die großen Mengen Cyanursäure erschwert und verdeckt. Aus Carbaminsäureazid wurde so mit den betr. Kohlenwasserstoffen dargestellt: Diphenyl-, Ditolyl- und Di-p-xylylharnstoff.

Die Entstehung des Urazols aus Carbaminsäureazid.

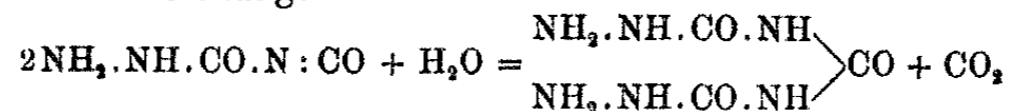
Die eben beschriebene Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf Carbaminsäureazid beweist, daß der starre Rest  $\text{NH}_2\text{CO.N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$  ohne Umlagerung zu erleiden frei werden kann. Ob nebenbei eine Reaktion verläuft; bei welcher das Um-

lagerungsprodukt  $\text{NH}_2\text{N}:\text{CO}$  entsteht, läßt sich nicht entscheiden. In beiden Fällen entstünde, wie wir vorhin gesehen haben, dasselbe Urazol durch Wasserstoffwanderung in den beiden zunächst entstehenden, verschieden konstituierten Isocyanaten. Das durch Addition von Isocyanensäure an das umgelagerte Produkt entstehende Isocyanat (I) hat die Zusammensetzung  $\text{NH}_2\text{NH}\text{CO}\text{N}:\text{CO}$ . Das durch Addition von Isocyanensäure an den starren Rest entstehende hypothetische Isocyanat (II) hat dagegen die Formel  $\text{NH}_2\text{CO}\text{NH}\text{N}:\text{CO}$ . Das aus Carbaminsäureazid durch Erhitzen in Kohlenwasserstoffen entstehende, vorhin beschriebene Rohprodukt verhält sich nun beim Kochen mit Wasser ganz so, als wenn beträchtliche Mengen eines unveränderten Isocyanates in ihm vorhanden wären. Die Substanz liefert beim Kochen mit Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure, die nicht oder auch nur zum kleinsten Teil aus etwa beigemengtem Carbaminsäureazid herkommen können, wie oben beschrieben wurde. Befände sich das aus Carbaminsäureazid allein entstehende Isocyanat  $\text{NH}_2\text{N}:\text{CO}$  in der Substanz, so würde beim Kochen mit Wasser etwas Carbohydrazid im Sinne der Gleichung:

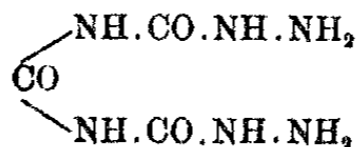


entstehen.

Es ist uns aber niemals gelungen, aus den reduzierenden gekochten Lösungen die so leicht zu erhaltende charakteristische Benzalverbindung dieses Körpers durch Schütteln mit Benzaldehyd zu isolieren. Befände sich das Isocyanat (I) in der Substanz, so würde dieselbe beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



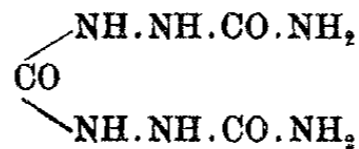
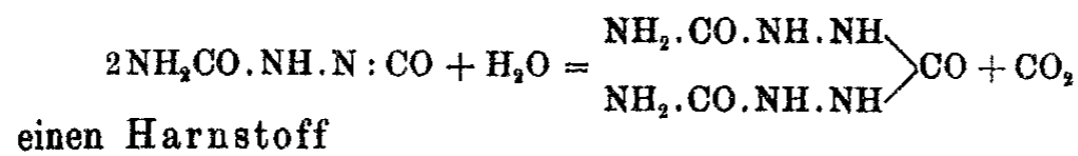
einen Harnstoff von der Zusammensetzung



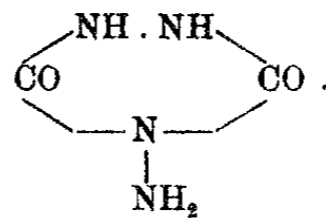
bilden. Auch dieser würde mit seinen beiden primären Hydr-

azingruppen mit der größten Leichtigkeit eine Dibenzalverbindung liefern. Die wäßrige Lösung des Rohprodukts gibt aber, wie wir gesehen haben, ja niemals eine Reaktion mit Benzaldehyd, ehe das Rohprodukt mit starker Salzsäure hydrolysiert worden ist.

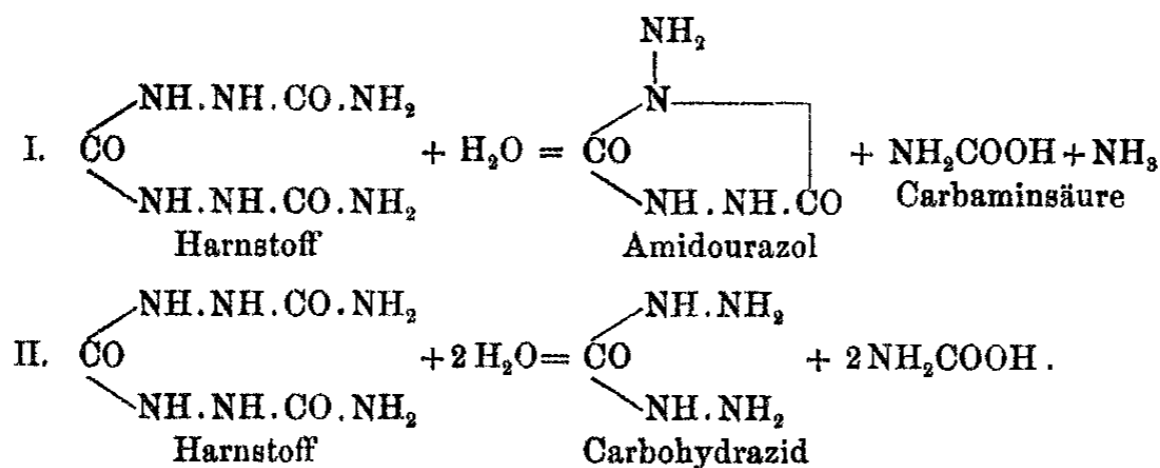
Das mögliche Isocyanat (II)  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CO}$  sollte hydrolytisch nach der Gleichung:



liefern. Dieser Körper, welcher mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung geben kann, ist von Pellizari dargestellt worden. Wir haben denselben nach dessen Angaben<sup>1)</sup> bereitet. Die Substanz wurde durch Kochen mit Wasser nicht verändert; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° entstand neben Carbohydrazid auch Amidourazol



Die beiden Reaktionen würden wie folgt verlaufen:

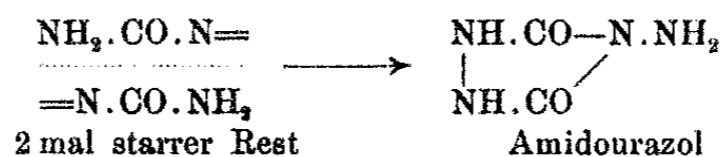


Aus der wäßrigen Lösung wurde das Carbohydrazid mit Benzaldehyd vollständig entzogen, das Amidourazol aus dem

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 37, I, 441.

Filtrat als Silbersalz gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

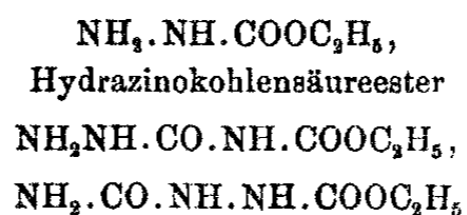
Wir haben im Anfang überhaupt geglaubt, daß die Substanz, welche beim Umkrystallisieren des „Rohprodukts“ als Ursache erkannt wurde, Amidourazol sei, denn die Bildung dieses Körpers ist aus zwei starren Resten  $\text{NH}_2\text{CO.N}<$  im Sinne des Schemas



sehr wohl möglich.

Wir haben auch versucht in dem „Rohprodukt“ etwa vorhandenes Isocyanat durch Kochen mit Alkohol in ein faßbares Urethan überzuführen.

Es hätten nach dem vorher Erwähnten drei verschiedene Urethane



als beständige Derivate des Carbaminsäureesters entstehen können. Es ist indessen nicht gelungen, eine Substanz von den zu erwartenden Eigenschaften eines dieser Urethane nach dem Kochen des „Rohprodukts“ in absolutem Alkohol durch fraktionierte Krystallisation zu isolieren.

Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, wird der unmittelbare Beweis für die Bildung des starren Systems  $\text{NH}_2\text{CO.N}<$  aus dem Carbaminsäureazid  $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$  unter Abspaltung von Stickstoff nur dadurch erbracht, daß der Rest Kohlenwasserstoffe zu Harnstoffen addiert. Alle anderen Reaktionen, wie vor allem die Bildung des Urazols, können auch dadurch erklärt werden, daß aus dem Carbaminsäureazid sich zuerst das umgelagerte gesättigte Isocyanat  $\text{NH}_2\text{N:CO}$  bildet. Diese Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids ist aber höchst unwahrscheinlich, denn man müßte beim Kochen der ursprünglich unter Stickstoffentwicklung erhaltenen Produkte, wie ausführlich erörtert wurde, irgendwie einmal Hydrazin

oder primären Hydrazinderivaten begegnen, Körpern, welche sich mit aromatischen Aldehyden zu bekannten schwer löslichen Substanzen kondensieren ließen. Dies war aber niemals der Fall: Aus den erhaltenen Produkten wird immer erst durch energische Hydrolyse mit starken Säuren Hydrazinsalz in Freiheit gesetzt.<sup>1)</sup>

#### Beschreibung der Versuche.

Die Eigenschaften des Carbaminsäureazids sind ausführlich von J. Thiele und O. Stange beschrieben worden.<sup>2)</sup>

#### Carbaminsäureazid in kochendem Äther.

Durch 8 stündiges Kochen in Äther wird Carbaminsäureazid nicht verändert.

#### Veresterung von Carbaminsäureazid mit Alkohol.

1 g aus Äther umkrystallisiertes Carbaminsäureazid wurde in 150 ccm ganz absoluten Alkohols gelöst und der Alkohol am absteigenden Kühler langsam abdestilliert, während gleichzeitig das entweichende Gas aufgefangen wurde. Die Lösung färbte sich dabei bald gelb, später dunkler. Nachdem fast aller Alkohol übergegangen und der Apparat wieder erkaltet war, wurden nur wenige Kubikzentimeter Gas gemessen. Bei einem Zerfall von 1 g Carbaminsäureazid in  $N_2$  und den Rest  $H_2N.CO.N<$  wären 280 ccm  $N_2$  zu erwarten gewesen.

Das alkoholische Destillat reagierte sauer, roch nach Stickstoffwasserstoff und gab mit  $AgNO_3$  sofort reichliche Fällung von  $N_3Ag$ . Nach Verdünnen mit etwa 1 Liter Wasser wurde die Lösung mit  $n/10-NaOH$  titriert, wobei 93 ccm bis zur Neutralisation verbraucht wurden. Entsprechend 0,4 g  $N_3H$ . Theoretisch sind aus 1 g Carbaminsäureazid bei vollständiger Veresterung 0,5 g  $N_3H$  zu erwarten.

<sup>1)</sup> Aus den zahlreichen Synthesen, welche neuerdings mit Carbaminsäureazid im hiesigen Institut (Einwirkung des starren Restes  $NH_2.CO.N<$  auf Malonester, Acetessigester, Barbitursäure, Fumarsäureester) ausgeführt worden sind, geht mit Sicherheit hervor, daß niemals eine Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids unter Verknüpfung von 2 Atomen Stickstoff eintritt. Th. Curtius.

<sup>2)</sup> J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 38 u. 39 (1894).

Der Destillationsrückstand erstarrte im Vakuum zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp.  $46^{\circ}$  (etwa 0,6 g), die noch geringe Mengen unveränderten Carbaminsäureazids enthielt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei  $49\text{--}50^{\circ}$  und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Urethan.

Beim Kochen in Alkohol zerfällt also das Carbaminsäureazid fast ausschließlich nach der Gleichung:



in Urethan und Stickwasserstoffsäure.

#### Einwirkung von verdünntem Alkali auf Carbaminsäureazid.

Eine kalte wäßrig-alkoholische Lösung von 0,5 g Carbaminsäureazid wurde bis zur neutralen Reaktion mit  $n/10\text{-NaOH}$  versetzt. Hierzu waren 62 ccm erforderlich. Durch sofortiges Ausäthern wurden noch 0,1 g Azid zurückgewonnen. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterblieb Stickstoffnatrium.

#### Verseifung von Carbaminsäureazid durch starke Salzsäure.

0,5 g Carbaminsäureazid wurden mit 15 ccm 18 prozent. Salzsäure 6 Stunden lang gekocht. Eine Probe gab alsdann nach starkem Verdünnen mit Wasser keine Spur einer Fällung mit Benzaldehyd, ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde nicht reduziert. Auch durch Erhitzen mit konzentrierter  $\text{HCl}$  auf  $110^{\circ}$  unter Druck blieben diese beiden Reaktionen aus. Nach dem Eindampfen fand sich nur Salmiak als Rückstand.

#### Kochen von Carbaminsäureazid in Benzol.

1 g Carbaminsäureazid wurde mit 20 g Benzol 12 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; es trat keinerlei Verfärbung ein; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Azid unverändert wiedergewonnen.

#### Zersetzung des Carbaminsäureazids in siedendem Toluol.

Eine Lösung von  $1/10$  Mol = 8,6 g Carbaminsäureazid in 100 g Toluol wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung

(80 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Im Kühler hatte sich dabei ein Anflug von Stickstoffammonium gebildet. Die entstandene braun gefärbte Ausscheidung wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen; sie wog trocken 3,6 g.

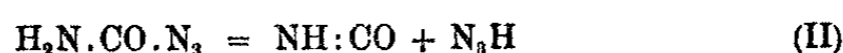
#### I. Bestimmung der flüchtigen Stoffe.

(N<sub>2</sub> und N<sub>3</sub>H.)

Für vollständigen Zerfall von  $\frac{1}{10}$  Mol Azid nach der Gleichung:



berechnen sich 2240 ccm ( $\frac{1}{10}$  Mol) Stickstoff. Die gemessene Gasmenge, 1300 ccm, beträgt hiervon etwa  $\frac{3}{5}$ . Daß wenigstens die fehlenden  $\frac{2}{5}$  des Stoffumsatzes auf Zerfall nach der Gleichung:



kommen, ließ sich durch ungefähre Bestimmung des auftretenden N<sub>3</sub>H zeigen:

Eine Probe des Sperrwassers gab mit AgNO<sub>3</sub> Niederschlag von explosivem Silberazid; die gesamte Menge wurde dann titriert und enthielt 0,5 g N<sub>3</sub>H. Durch Ausschütteln des Toluols mit Wasser und Destillation in n-Natronlauge ergaben sich weitere 1,2 g N<sub>3</sub>H. Gesamtmenge somit 1,7 g N<sub>3</sub>H. Für vollständigen Zerfall nach Gleichung II berechnen sich 4,3 g. Da indessen ein Teil davon in N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> zerfallen ist, muß in Wirklichkeit Gleichung II als bevorzugt angesehen werden, was auch mit den auftretenden großen Mengen Cyanursäure in Einklang steht.

#### II. Verarbeitung der festen Ausscheidung.

Das gelbbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser behandelt, wobei geringe Gasentwicklung zu beobachten war und schließlich alles in Lösung ging. Beim Eindampfen der Auszüge schied sich überall eine gelb gefärbte, krystallinische, aber noch von harziger Substanz begleitete Masse ab. Nach Kochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung konnte die krystallinische Abscheidung nach dem Erkalten in allen Auszügen als Cyanursäure charakterisiert werden; nach dreimaligem Umkrystalli-



sieren war sie völlig rein weiß; schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Ganz rein sublimierte sie über 300°.

#### Nachweis der Cyanursäure.

1. Eine Probe schied in heißem Wasser gelöst nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Natronlauge feine Nadelchen des schwerlöslichen Trinatriumsalzes aus.

2. Eine gleiche Probe mit etwas ammoniakalischer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung versetzt schied allmählich das charakteristische violette Cupriammoniumsalz der Cyanursäure in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Die Analyse der 3 mal umkrystallisierten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Cyanursäure gab folgende Werte:

0,1117 g gaben 0,1135 g  $\text{CO}_2$  und 0,0259 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1819 g „ 54,3 ccm  $\text{N}_2$  bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$ :		Gefunden:
C	27,9	27,72 %
H	2,33	2,59 „
N	32,56	32,82 „

#### III. Verarbeitung der Toluollösung.

Beim Abdestillieren des dunkel gefärbten Toluols hinterblieb eine krystallinische braune Substanz, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 240° ausschied. Die Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend; nachdem aber aus späteren Versuchen hervorgegangen war, daß hier Ditolylharnstoff vorliegen muß, wurde das Produkt durch Mischschmelzpunkt mit einem reinen Präparat identifiziert. Ferner wurde eine kleine Menge im Einschlußrohr mit wenig konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand gab beim Lösen in Wasser mit Na-Nitrit gelbe Flocken (Diazoamidotoluol), das in rotes Amidoazotoluolchlorhydrat übergeführt wurde.

#### Zersetzung von Carbaminsäureazid durch Kochen in Xylol.

3 g Carbaminsäureazid wurden mit 30 g p-Xylol (über Na destilliert) am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Beendigung

der Gasentwicklung, die hier schon nach 9 Stunden erreicht war, gekocht. Das Gas passierte zuerst Silbernitrat- und dann Barytlösung, welche beide getrübt wurden. Außer  $N_3H$  findet sich also auch etwas  $CO_2$  im Gas, worauf bei dem Toluolversuch nicht geachtet worden war. Das Verhältnis von  $N_2$  zu  $N_3H$  war ungefähr das gleiche, wie überhaupt keine prinzipiellen Abweichungen auftraten. Entsprechend der höheren Reaktionstemperatur hatte sich etwas mehr Stickstoffammonium (durch Zersetzung von  $N_3H$ ) im Kühler abgeschieden.

#### I. Verarbeitung des festen Reaktionsprodukts.

Auch dieses unterschied sich von dem analogen Produkt des Toluolversuchs äußerlich nicht wesentlich. Es wurde gründlich mit Äther gewaschen und bestand, wie sich leicht erkennen ließ, wieder zum größten Teil aus der unwillkommenen, schwer zu entfernenden Cyanursäure.

Die wäßrige Lösung dieses, wie auch des Toluolproduktes reduzierte ammoniakalische  $AgNO_3$ -Lösung noch in ziemlich starker Verdünnung in der Kälte ungewöhnlich heftig, ohne daß sich mit Benzaldehyd eine Spur Hydrazin nachweisen ließe.

Erst nach Spaltung durch 6 stündiges Erhitzen im Einschlußrohr trat Hydrazin auf, das mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und als Benzalazin gewonnen wurde. Ausbeute 0,3 g aus 1,5 g Rohprodukt, Schmelzpunkt nach Umkrystallisation  $93^\circ$ .

0,1105 g gaben 13,3 ccm N bei  $22,5^\circ$  und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2$ :	Gefunden:
N 13,46	13,37 %.

Aus dem Filtrat des Benzalazins schied sich beim Eindampfen die Cyanursäure aus, ein in Wasser leicht löslicher Rest war Salmiak, der durch Überführen in Pt-Salmiak charakterisiert wurde.

0,1469 g gaben 0,0644 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ :	Gefunden:
Pt 43,9	43,8 %.

#### II. Verarbeitung der Xylollösung.

Das gelb gefärbte Xylol wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt und zuletzt im Vakuum über Paraffin zur Trockene

gebracht. Aus dem hinterbleibenden gelben Harz ließ sich durch Kochen mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ein weißer, pulverig krystallinischer Körper vom Schmp.  $247^{\circ}$  abscheiden, der sich als Dixylylharnstoff erwies:

0,0612 g gaben 5,7 ccm N bei $21^{\circ}$ und 747 mm.		
Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$ :		Gefunden:
N	10,4	10,36 %.

#### Zersetzung von Carbaminsäureazid in Benzol unter Druck.

In einer größeren Versuchsreihe wurden je 6 g Carbaminsäureazid mit 40 g Benzol im Einschlußrohr 8 Stunden auf  $100-115^{\circ}$  erhitzt. Die Bomben hatten beim Öffnen erheblichen Druck, doch gelang es meist durch Abkneifen der Capillare in einem übergezogenen Gummischlauch den entwickelten Stickstoff samt  $N_3H$  und  $CO_2$  zu messen, bzw. die letzteren im Sperrwasser zu bestimmen. Das Gasvolumen betrug durchschnittlich 1300 ccm =  $\frac{3}{4}$  der theoretisch möglichen Menge und war somit im Verhältnis zu den früheren Versuchen ein wenig größer.

Die Werte für Stickstoffwasserstoff lagen zwischen 0,7 und 0,9 g und erreichten somit etwa  $\frac{1}{4}$  der theoretisch möglichen Menge (3 g). Die unbedeutende Verschiebung des Verhältnisses  $N_2:N_3H$  gegenüber den Versuchen in Toluol und Xylol ist wohl wieder nur auf den sekundären Zerfall von  $N_3H$  in  $N_4H_4$  und  $N_2$  zurückzuführen, der natürlich beim Arbeiten unter Druck stärker zum Ausdruck kommen wird. In der Tat ließ sich bei solchen Einschlußrohren, die ein Stück aus dem Ofen herausragten, ein stärkerer Ansatz von  $N_4H_4$  in dem kalten Ende beobachten.

Die gelbbraun gefärbte Ausscheidung entsprach völlig den früher beschriebenen Produkten, ihre Menge betrug pro Versuch 3,6 g mit nur geringen Schwankungen. Über die Weiterverarbeitung derselben wird weiter unten berichtet.

Die benzolischen Lösungen hinterließen nach dem Abdestillieren je 0,2 g harziger Substanz, die vereinigt zur Entfernung anhaftenden Benzols mit Wasserdampf behandelt und dann in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde.

Beim Einengen schieden sich Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisiert Nadeln vom Schmp.  $230^{\circ}$  lieferten. Durch Mischschmelzpunkt wurde die Identität mit Diphenylharnstoff sichergestellt.

Ferner wurde eine Probe mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt, der Rohrinhalt dann mit KOH alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das mit HCl angewärmte Destillat eingedampft. Der Rückstand gab nach Lösen in Wasser auf Zusatz von Na-Nitrit gelbe Flocken von Diazoamidobenzol, das in das charakteristische Amidoazobenzol übergeführt wurde.

#### I. Vorversuche mit dem festen Reaktionsprodukt.

Analyse des mit Äther ausgekochten Rohprodukts:

0,1959 g gaben 71,0 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 749 mm.

Gefunden: 40,4 % N.

0,2261 g gaben 81,0 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 752 mm.

Gefunden: 40,5 % N.

Schmelzpunkt stets unscharf  $139^{\circ}$ ; dabei sublimiert ein weißer Körper heraus, Cyanursäure. Nachweis durch Cupriammonium- und Trinatriumsalz.

Eine mit Äther ausgekochte und in Wasser gelöste Probe reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; sehr stark beim Erwärmen. Beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Trübung, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Erst nach 8 stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf  $110^{\circ}$  ließ sich Hydrazin als Benzalazin nachweisen. 1,0 g Substanz gaben 0,23 g Benzalazin; Schmelzpunkt nach Umkrystallisation  $92^{\circ}$ . Das Filtrat des Benzalazins wurde eingedampft und mit Eiswasser versetzt. Dabei blieb die Cyanursäure (Nachweis wie früher) ungelöst, der in Lösung gehende Teil war Salmiak, 0,75 g.

Die Beobachtung von Gasentwicklung beim Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser veranlaßte uns, die dabei auftretenden flüchtigen Substanzen zu untersuchen.

7,5 g wurden in 100 ccm Wasser am absteigenden Kühler gekocht, wobei gleichzeitig das Gas aufgefangen wurde. Die

ersten Destillate reagierten sauer, gaben mit  $\text{AgNO}_3$  explosiven Niederschlag und enthielten insgesamt 0,1 g  $\text{N}_3\text{H}$ . Im aufgefangenen Gas (etwa 100 ccm) und Sperrwasser fanden sich 0,06 g  $\text{CO}_2$ , das als  $\text{BaCO}_3$  bestimmt wurde.

Beim Fortsetzen des Abkochens unter Erneuerung des Wassers ging die Reaktion des Destillats in eine alkalische über ( $\text{NH}_3$ ), während die siedende Lösung selbst stark sauer reagierte, ein ungewöhnliches Bild, das sich aber an einer Ammoncarbonatlösung, der Cyanursäure bis zur kräftig sauren Reaktion zugesetzt war, reproduzieren ließ. Das alkalische Destillat enthielt Ammoncarbonat, von welchem auch nach stundenlangem Abkochen andauernd kleine Mengen übergingen.

Da die Möglichkeit bestand, daß die Gasentwicklung von noch anhaftendem Carbaminsäureazid herrührt, das durch Kochen mit Äther nicht leicht entfernt werden kann, wurde bei dieser Gelegenheit auch der Zerfall von Carbaminsäureazid in Wasser studiert.

1 g, in 150 ccm Wasser gekocht, lieferte dabei ziemlich rasch 160 ccm Gas, das  $\text{CO}_2$  enthielt; dann hörte die Gasentwicklung auf. In dem Destillat fanden sich 0,4 g  $\text{N}_3\text{H}$  und Spuren von  $\text{NH}_3$ . Beim Eindampfen des wäßrigen Destillationsrückstandes hinterblieb 0,1 g Harnstoff. Das Bild war somit hier erheblich anders, besonders was die Dauer der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abspaltung anbetrifft, so daß die oben beschriebenen Erscheinungen unmöglich nur auf einer Beimengung von unzersetztem Carbaminsäureazid herrühren konnten.

## II. Umkrystallisieren des festen Reaktionsprodukts aus Wasser.

Zuvor war die Löslichkeit reiner Cyanursäure in Wasser von Zimmertemperatur zu ermitteln. In 100 ccm lösten sich bei intensivem Verreiben und längerem Stehen nur 0,2 g auf; es muß aber bemerkt werden, daß die Löslichkeit dieser Säure durch fremde Beimengungen nach unseren Beobachtungen offenbar besonders stark beeinflußt wird. Aus den erhaltenen Gemischen mit Körpern sehr verschiedener Löslichkeit läßt sich die Cyanursäure durch mühevollen Arbeit nur sehr schwer und unvollständig entfernen.

7 g Reaktionsprodukt wurden in etwa 100 ccm Wasser mit etwas Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht und dann durch wiederholtes Einengen nacheinander drei Ausscheidungen erzielt, die im wesentlichen aus Cyanursäure bestanden, aber noch schmolzen und Reduktion zeigten. Die Mutterlauge wurde mit Silbernitrat gefällt, die ausgewaschene und getrocknete Fällung ergab folgenden Ag-Wert:

0,1139 g gaben	0,0554 g Ag.	Gefunden	48,7 % Ag.
0,1873 g „	0,1201 g AgCl.	„	48,4 „ Ag.

Der Körper ist Urazolsilber, denn obgleich sich für dieses 52% Ag berechnen, werden in diesem Salz nach den Untersuchungen von R. Stollé und Leverkus<sup>1)</sup> nie mehr als 48—49% Ag gefunden.<sup>2)</sup> Über die Abscheidung des Urazols aus dem Ag-Salz vgl. weiter unten.

Die drei im wesentlichen aus Cyanursäure bestehenden Ausscheidungen wurden nun vereint und mit einer ungenügenden Menge Wasser ausgekocht. Aus dem ungelöst gebliebenen Rest ließ sich dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser eine geringe Menge der Substanz herausarbeiten, die ammoniakalisches Silbernitrat sofort schon in der Kälte reduziert. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 251° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Hydrazodicarbonamid.

Die übrigen Fraktionen bestanden sämtlich aus Cyanursäure; auf die Wiedergabe der Analysen kann hier verzichtet werden.

#### Umkrystallisieren des festen Rohprodukts aus Alkohol.

5 g Substanz wurden mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die ersten Auszüge enthielten im wesentlichen Cyanursäure, der Eindampfrückstand zeigte jedoch unscharfen Schmelzpunkt (etwa 220°) und reduzierte ammoniakalische AgNO<sub>3</sub>-Lösung schon in der Kälte. Die Rückstände der folgenden Auszüge wurden nach möglichster Entfernung der auch in ihnen noch

<sup>1)</sup> Ber. 45, 286 (1912).

<sup>2)</sup> J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 43. Der theoretische Wert ist hier unrichtig berechnet.

enthaltenen Cyanursäure mit Wasser aufgenommen und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gefällt. Die gut ausgewaschene voluminöse Fällung wurde dann in Wasser suspendiert und durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. Beim Einengen der filtrierten Lösung schieden sich feine Nadelchen aus, die, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bei  $244^\circ$  schmolzen.

0,2155 g gaben 0,1851 g  $\text{CO}_2$  und 0,0563 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2464 g „ 91,0 ccm N bei  $20^\circ$  und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$ :		Gefunden:
C	23,7	23,43 %
H	2,9	2,92 „
N	41,6	41,8 „

Mischschmelzpunkt und Reaktionen bestätigten die Identität mit Urazol.

Wahrscheinlich infolge der Anwesenheit der durch das  $\text{AgNO}_3$  eingeschleppten Salpetersäure, die sich in den letzten Mutterlaugen als Ammonnitrat wiederfand, gelang es nicht, aus dem Filtrat des Urazolsilbers hier Hydrazodicarbonamid zu fassen. Während dasselbe zu Anfang ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lösung noch stark reduzierte, verlor sich diese Eigenschaft beim Eindampfen immer mehr; es schied sich nur mehr Cyanursäure ab, so daß fast der Eindruck erweckt wurde, als ob diese sich aus dem reduzierenden Körper bilde.

Erhitzen von Carbaminsäureazid ohne Lösungsmittel.

Die Verarbeitung von 30 g erfolgte in Portionen von je 5 g im geschlossenen Kolben, der mit Eudiometer verbunden war. Die Erhitzung geschah im Ölbad; bei  $110^\circ$  setzte die Gasentwicklung ein, worauf die Temperatur langsam bis  $120^\circ$  gesteigert und hier bis zur Beendigung der Gasentwicklung konstant gehalten wurde. Aus je 5 g entwickelten sich dabei 800 ccm  $\text{N}_2$ , im Sperrwasser konnte 1,1 g  $\text{N}_3\text{H}$  titrimetrisch ermittelt werden.

Der feste Rückstand war hier nicht braun, sondern völlig farblos; die Ausbeute betrug je 2 g, also etwas weniger, wie bei den früheren Versuchen, die Verluste waren durch Verflüchtigung unzersetzten Carbaminsäureazids bedingt, das sich im Kühler ansetzte. Das rohe Reaktionsprodukt

schmolz unscharf über 160°, nach gründlichem Auskochen mit Äther war bis 300° kein Schmelzen zu beobachten.

0,1668 g gaben 58,5 ccm N<sub>2</sub> bei 19° und 761 mm = 40,2 %.

Das Produkt besaß also den gleichen N-Gehalt; aber stets veränderten Schmelzpunkt und nicht die gelbe Farbe.

1 g wurde mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt dann mit Eiswasser versetzt und die Cyanursäure (0,37 g) abgesaugt. Das Filtrat gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, 0,3 g Benzalazin. Das Filtrat des Benzalazins hinterließ nach Ausäthern und Eindampfen 1,0 g NH<sub>4</sub>Cl.

#### Umkrystallisieren des Rohprodukts.

12 g Substanz wurden dreimal mit Eiswasser ausgezogen. Aus den kalt gehaltenen Auszügen schied sich merkwürdigerweise nach längerer Zeit eine nicht unerhebliche Menge Cyanursäure ab, so daß auch hier wieder der Eindruck erweckt wurde, daß diese sich zum Teil erst beim Umkrystallisieren bildet. Das Ungelöste lieferte aus heißem Wasser zuerst mehrere Fraktionen Cyanursäure, dann wurde die Mutterlauge wieder mit AgNO<sub>3</sub>-Lösung gefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen und getrocknet.

0,2375 g gaben 0,1165 g Ag = 49,1 % Ag. <sup>1)</sup>

Das Urazolsilber wurde wie früher mit H<sub>2</sub>S zersetzt und das Urazol mit einem reinen Präparat verglichen.

Die von überschüssigem Silber mit H<sub>2</sub>S befreite Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen einen schwer löslichen Rest vom Schmp. 242—245°, der mit AgNO<sub>3</sub> keine Fällung, nach Ammoniakzusatz aber sofort in der Kälte starke Reduktion zeigte.

Nach Mischschmelzpunkt und Eigenschaften lag wieder Hydrazodicarbonamid vor. Im Filtrat fand sich eine nicht unbedeutende Menge Ammonnitrat.

Erhitzen des Harnstoffs NH<sub>2</sub>CO.NH.NH.CO.NH.NH.CONH<sub>2</sub> mit Wasser.

Nach den Angaben von Pellizari <sup>2)</sup> wurde dieser Harnstoff von der Zusammensetzung NH<sub>2</sub>.CO.NH.NH.CO.NH.NH.CO.NH<sub>2</sub>

<sup>1)</sup> R. Stollé u. Leverkus, a. a. O.

<sup>2)</sup> Pellizari, Gazz. chim. 37, I, 441.



dargestellt und 1 g desselben im Einschlußrohr mit Wasser auf 150° erhitzt, nachdem er beim Kochen damit nicht verändert worden war. Die zu Anfang neutrale Flüssigkeit reagierte nach dem Erhitzen stark alkalisch, beim Kochen ging ständig  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  über. Eine angesäuerte Probe gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin und einen in Äther unlöslichen weißen Körper vom Schmp. 195°, das Dibenzalcarbohydrazid.

Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung von Hydrazin und Ammoncarbonat längere Zeit unter Erneuerung des Wassers abgekocht war, wurde mit Silbernitrat gefällt, das Ag-Salz in Wasser suspendiert und  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die von Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand vom Schmp. 271°, der sich durch den Mischschmelzpunkt als Amidourazol erwies. Ebenso stimmten die Eigenschaften seines Benzaldehydkondensationsproduktes mit denen des Benzalamidourazols vom Schmp. 240° überein.

---

## Über die Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure.

Von

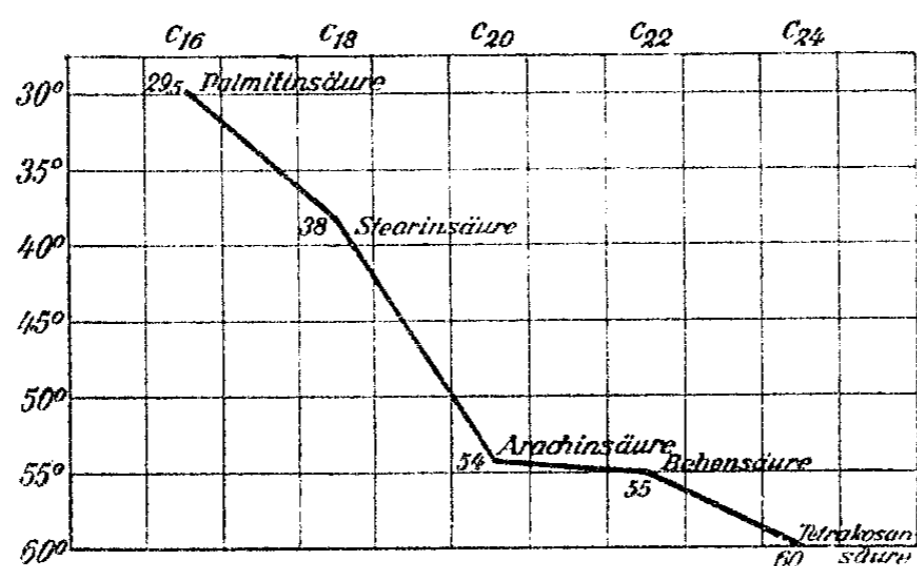
R. Ehrenstein und H. Stuewer.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg.]

(Eingegangen am 17. August 1922.)

Aus einem hier nicht näher zu erörternden Grunde ist der eine von uns mit dem vergleichenden Studium der Methyl-ester der höheren Fettsäuren beschäftigt. Bei der Zusammenstellung und Nachprüfung der in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte sind wir auf Unregelmäßigkeiten gestoßen. Wir haben sie auf experimentellem Wege beseitigt und so eine Reihe von irrtümlichen Angaben richtiggestellt.

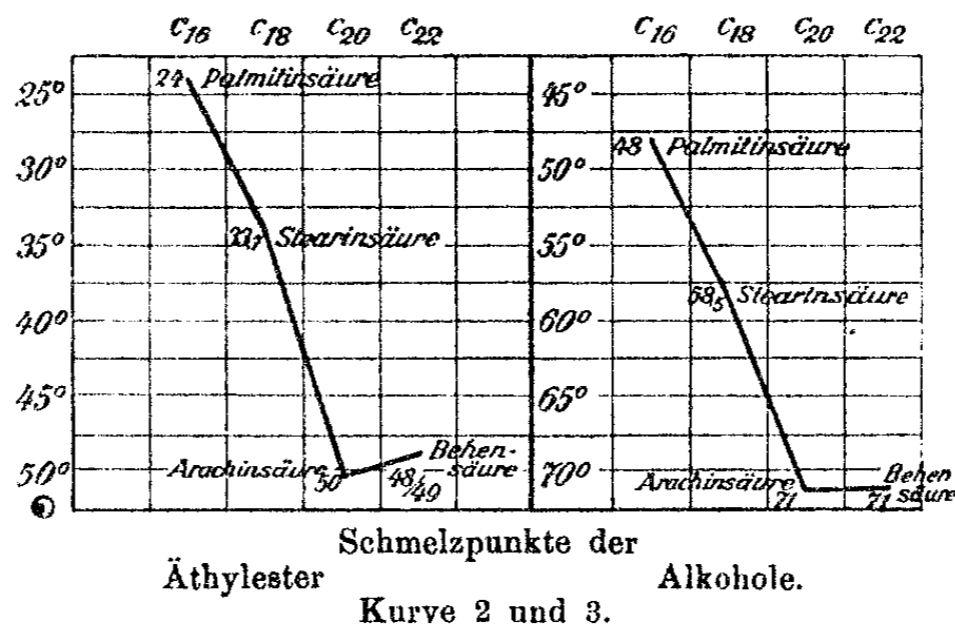
Kurve 1 zeigt die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte der Methylester einer fortlaufenden Reihe von Fett-



Schmelzpunkte der Methylester.  
Kurve 1.

säuren, die eine unverzweigte Kette besitzen oder besitzen sollen, nämlich der Ester der Palmitinsäure  $C_{15}H_{31}COOH$ , der Stearinsäure  $C_{17}H_{35}COOH$ , der „Arachinsäure“  $C_{19}H_{37}COOH$ , der Behensäure  $C_{21}H_{43}COOH$ , endlich der Tetrakosansäure

$C_{23}H_{47}COOH$ . Auffallend ist bei dieser Kurve, daß der Schmelzpunkt des Arachinsäuremethylesters sich annähernd mit dem des Behensäuremethylesters deckt, während er verhältnismäßig weit von dem des Stearinsäuremethylesters entfernt ist. Ganz analoge Verhältnisse finden wir auch bei den Äthylestern und den zu den Säuren gehörenden Alkoholen, wie sich aus den Kurven 2 und 3 ergibt.



Wenn auch bereits viel über die Arachinsäure gearbeitet worden ist, so hat doch bisher niemand auf diese Unregelmäßigkeit aufmerksam gemacht.

#### Über die Arachinsäure aus dem Erdnußöl.

Im folgenden wollen wir die bisher sich in der Literatur findenden Angaben über die Arachinsäure kurz wiedergeben und unseren eigenen Beobachtungen und Überlegungen gegenüberstellen.

Vorausgeschickt sei, daß alle Forscher, welche die Arachinsäure aus dem Erdnußöl isolierten, nicht das Molekulargewicht bestimmt, sondern stets aus dem Ergebnis der Elementaranalyse die Bruttoformel abgeleitet haben, was bei hochmolekularen Verbindungen bekanntlich zu falschen Schlüssen führen kann.

Im Jahre 1854 hat Gössmann<sup>1)</sup> als erster die Arachinsäure aus dem Öl von *Arachis Hypogaea* mit einem Schmelz-

<sup>1)</sup> Gössmann, Ann. Chem. 89, 1 (1854).

punkt von 75° gewonnen. Im Laufe der Zeit wurde dieser Schmelzpunkt von verschiedenen Forschern bestätigt. Dann hat Schweizer<sup>1)</sup> 1884 eine Säure der Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$  mit Hilfe der „Acetessigestersynthese“ aufgebaut; er glaubt, so den Nachweis für die normale Struktur der Arachinsäure erbracht zu haben.

Die Angaben Schweizers hinsichtlich der synthetischen Arachinsäure wurden durch H. Meyer<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter sowie durch Levene<sup>3)</sup> nachgeprüft; sie kommen in einzelnen Punkten zu anderen Ergebnissen als Schweizer.

In neuerer Zeit hat auch Heiduschka<sup>4)</sup> Untersuchungen über das Erdnußöl angestellt. Dieser verzichtet aber darauf, das aus Arachinsäure und Lignocerinsäure bestehende Gemenge in seine Bestandteile zu zerlegen. Die letzte Arbeit über das Erdnußöl ist, soweit wir sehen, die von Jamieson-Baughman-Brauns.<sup>5)</sup> Diese trennten die aus dem Erdnußöl gewonnenen festen Säuren mit Hilfe der Methylester, nachdem sie zuvor die ungesättigten Säuren mit Hilfe der Bromide abgeschieden hatten. In dem Referat<sup>6)</sup> sind die Konstanten für die Methylester nicht angegeben.

Endlich haben wir selbst verschiedene Erdnußöle untersucht und dabei festgestellt, daß die in der Literatur angegebenen Konstanten mit den von uns ermittelten übereinstimmen. Abweichend von den bisherigen Angaben sind wir aber zu dem Ergebnis gekommen, daß der aus dem Erdnußöl gewonnenen Arachinsäure nicht die Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ , sondern die Bruttoformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$  zukommt.

Wir benutzten zunächst ein im Handel käufliches raffiniertes Erdnußöl. Die daraus gewonnene Säure hatte einen Schmelzpunkt von 75°.

0,7596 g verbrauchten 30,8 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor

<sup>1)</sup> Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).

<sup>2)</sup> H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1132 (1913).

<sup>3)</sup> Levene, Chem. Zentralbl. 1915, II, 650.

<sup>4)</sup> Heiduschka-Felser, Nahrungsm. 38, 241 (1919).

<sup>5)</sup> Jamieson-Baughman-Brauns, Chem. Umschau 258 (1921).

<sup>6)</sup> Die Originalarbeit ist uns trotz unseren Bemühungen leider nicht zugänglich gewesen.

0,7257. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 339,9, berechnet für  $C_{15}H_{39}COOH$ : 312,4; für  $C_{21}H_{43}COOH$ : 340,4.

Der Methylester schmilzt bei  $54^{\circ}$  und siedet unter 10 mm Druck bei  $228-229^{\circ}$  (F. g. i. D.).

Sodann bearbeiteten wir ein ganz frisch gepreßtes rohes Erdnußöl (I. Pressung) aus westafrikanischen Erdnüssen.<sup>1)</sup> Die aus diesem Öl gewonnene Säure, die wir auf dem Umwege über den Methylester isolierten, schmolz ebenfalls bei  $75^{\circ}$ . Bei der Verseifung des Methylesters wurden für 0,2014 g 7,85 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor 0,7257 verbraucht. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 353,52, ber. für  $C_{19}H_{39}COOCH_3$ : 326,45, für  $C_{21}H_{43}COOCH_3$ : 354,49.

Schmelzpunkt und Siedepunkt des Methylesters waren die gleichen wie bei der ersten Säure.

Nunmehr war für die aus dem Erdnußöl gewonnene Arachinsäure der Bruttoformel  $C_{21}H_{43}COOH$  zu entscheiden, ob in ihr eine Säure mit gerader Kohlenstoffkette, d. h. die normale Dokosansäure, die sogenannte Behensäure, oder eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette vorliege.

Gegen die Identität mit der Behensäure spricht der Schmelzpunkt. H. Meyer hat in Gemeinschaft mit Brod und Soyka den Abbau der von ihnen aus Erucasäure synthetisch aufgebauten Tetrakosansäure<sup>2)</sup> mit unverzweigter Kette  $CH_3(CH_2)_{22}COOH$  zur normalen Behensäure  $CH_3(CH_2)_{22}COOH$  durchgeführt. Diese schmilzt bei  $84^{\circ}$ , also  $9^{\circ}$  höher als die Arachinsäure.

Übrigens erscheint es uns zweifelhaft, ob alle in der Natur aufgefundenen und als Behensäure angesprochenen Stoffe mit der synthetisierten, d. h. mit der normalen Dokosansäure identisch sind. Denn lediglich durch die Elementaranalyse hat Völker<sup>3)</sup> 1848 die aus dem Öl von *Moringa Oleifera* und haben Reimer und Will<sup>4)</sup> 1887 die aus dem Rüböl stammende Säure charakterisiert; jener fand den Schmp.  $76^{\circ}$ , diese  $75^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Wir verdanken dieses Öl dem Entgegenkommen des Vereins Deutscher Ölfabriken, Hamburg.

<sup>2)</sup> Meyer-Brod-Soyka, *Monatsh. f. Chem.* **34**, 1133 (1913).

<sup>3)</sup> Völker, *Ann. Chem.* **64**, 344 (1848).

<sup>4)</sup> Reimer-Will, *Ber.* **20**, 2389 (1887).

Dagegen hat Power<sup>1)</sup> auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Verseifungszahl mit seiner aus der Heilwurz gewonnenen Säure vom Schmp. 76—77° ausgeführt. Die Angaben von Reimer und Will werden von Ponzio<sup>2)</sup> bestritten.

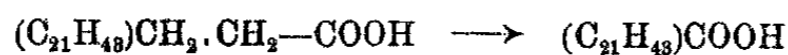
Da nun die Dokosansäure Meyers bei 84° schmilzt, so ist eine Nachprüfung der Angaben erforderlich. Wir sind hiermit zurzeit beschäftigt.

**Über die Identität der Arachinsäure mit der Isobehensäure aus Lignocerinsäure.**

Mit der Behensäure isomer ist die sogenannte Isobehensäure. Sie wurde von Meyer in Gemeinschaft von Brod und Soyka<sup>3)</sup> durch Abbau der Lignocerinsäure erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt nach ihren Angaben bei 75°, der Schmelzpunkt des Methylesters bei 54°.

Diese Konstanten stimmen völlig überein mit denen der Arachinsäure. Es ist demnach die aus dem Erdnußöl gewonnene Arachinsäure identisch mit der synthetischen Isobehensäure. Man wird daher zweckmäßig in Zukunft beide miteinander identischen Dokosansäuren mit verzweigter Kette mit einem und demselben Namen zu registrieren haben. Wir schlagen vor, wie in anderen Fällen, so bei der aus dem Arachisöl gewonnenen i-Dokosansäure vom Schmp. 75° den Namen nach dem ersten Fundorte zu wählen, also diese Säure Arachinsäure zu nennen und den Namen „Isobehensäure“ aus der Literatur zu streichen.

Da Arachinsäure  $(C_{21}H_{43})COOH$  den Rest  $C_{21}H_{43}$  mit verzweigter Kette enthält, so muß sich in der Lignocerinsäure, entsprechend ihrem Abbau in Arachinsäure



der gleich verzweigte Rest wiederfinden. Wir sind damit beschäftigt, die Konstitution dieses Restes  $C_{21}H_{43}$  zu ermitteln.

<sup>1)</sup> Power, Soc. 105, 210 (1914).

<sup>2)</sup> Ponzio, dies. Journ. [2] 48, 487 (1893).

<sup>3)</sup> Meyer-Brod-Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1118 (1913).

## Über die Eikosansäure.

Nachdem die Auffassung der Arachinsäure als normale Eikosansäure hinfällig geworden ist, sind die Literaturangaben über die Eikosansäure nachzuprüfen.

Vergleicht man nämlich die Konstanten der zuerst von Schweizer<sup>1)</sup> durch „Acetessigestersynthese“ hergestellten Säure mit der von Meyer-Brod-Soyka<sup>2)</sup> auf dem gleichen Wege gewonnenen Säure, so ergeben sich Abweichungen. Die Angaben von Meyer-Brod-Soyka werden durch die Arbeit von Levene<sup>3)</sup> bestätigt und bestehen auch nach unseren eigenen Versuchen zu Recht. Wir gewannen die normale Eikosansäure durch Abbau der Erucasäure, einer ungesättigten Säure der Formel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$  mittels der Kalischmelze und führten sie in den Methylester über. So gewannen wir das Vergleichsmaterial, um sowohl die Schmelzpunktkurve der normalen Fettsäure, wie die viel charakteristischeren Schmelzpunkte ihrer Methylester aufstellen zu können.

## Kalischmelze der Erucasäure.

Als Ausgangsmaterial diente eine von Kahlbaum bezogene, bei 33° schmelzende Erucasäure.

Fein gepulvertes Kaliumsalz, aus 15 g Erucasäure bereitet, trugen wir bei 320° in geschmolzenes Kali ein und hielten die Schmelze längere Zeit auf dieser Temperatur. Dabei entstand allmählich eine schmierige, schwarz gefärbte Masse, die langsam fest wurde, obgleich wir die Temperatur zum Schluß auf 360° steigerten. Als Zersetzungserscheinungen in der Masse auftraten, hörten wir mit Erhitzen auf und ließen erkalten. Nunmehr wurde mit Wasser aufgenommen, durch Salzsäure zerlegt, das Abgeschiedene mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdunsten des Äthers gebliebene Rückstand zeigte den Schmelzp. 67—68°. Durch Reinigung über das Lithiumsalz hinweg und durch viermaliges Umkrystallisieren der zurückgewonnenen Säure aus

<sup>1)</sup> Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).

<sup>2)</sup> Meyer-Brod-Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1132 (1913).

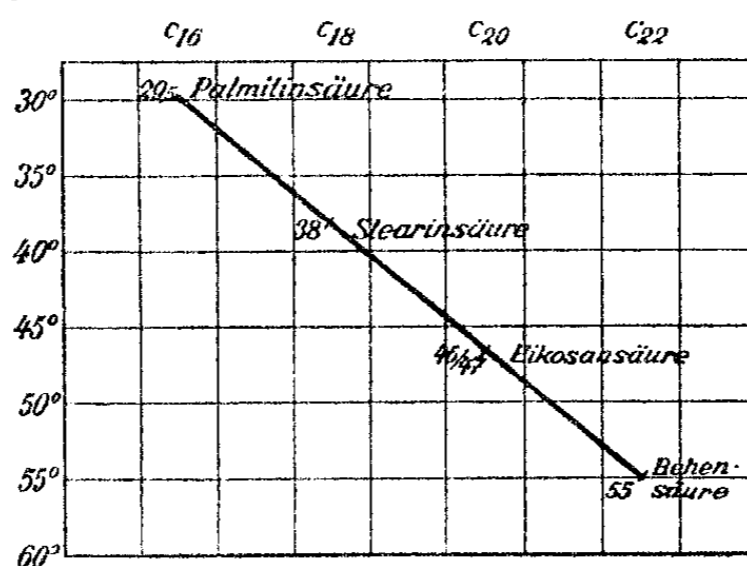
<sup>3)</sup> Levene, Chem. Zentralbl. 1915, II, 650.

Alkohol wurde schließlich der konstante Schmelzpunkt erreicht. Die Ausbeute an reiner Eikosansäure betrug 3,6 g. Der Schmelzpunkt lag bei 76—77°.

0,3560 g verbrauchten 15,7 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor 0,7257. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 313,2; ber. für  $C_{19}H_{39}COOH$ : 312,4.

Die Eikosansäure haben wir durch Darstellung ihres in der Literatur fehlenden Methylesters charakterisiert. Er bildet weiße glänzende Schüppchen, schmilzt bei 46—47° und siedet unter 10 mm Druck bei 215—216° (F. g. i. D.).

Setzt man den Wert des Schmelzpunktes des Methylesters oben in die Kurve 1 ein, so verläuft die so korrigierte völlig regelmäßig.



Schmelzpunkte der Methylester.

Kurve 4.

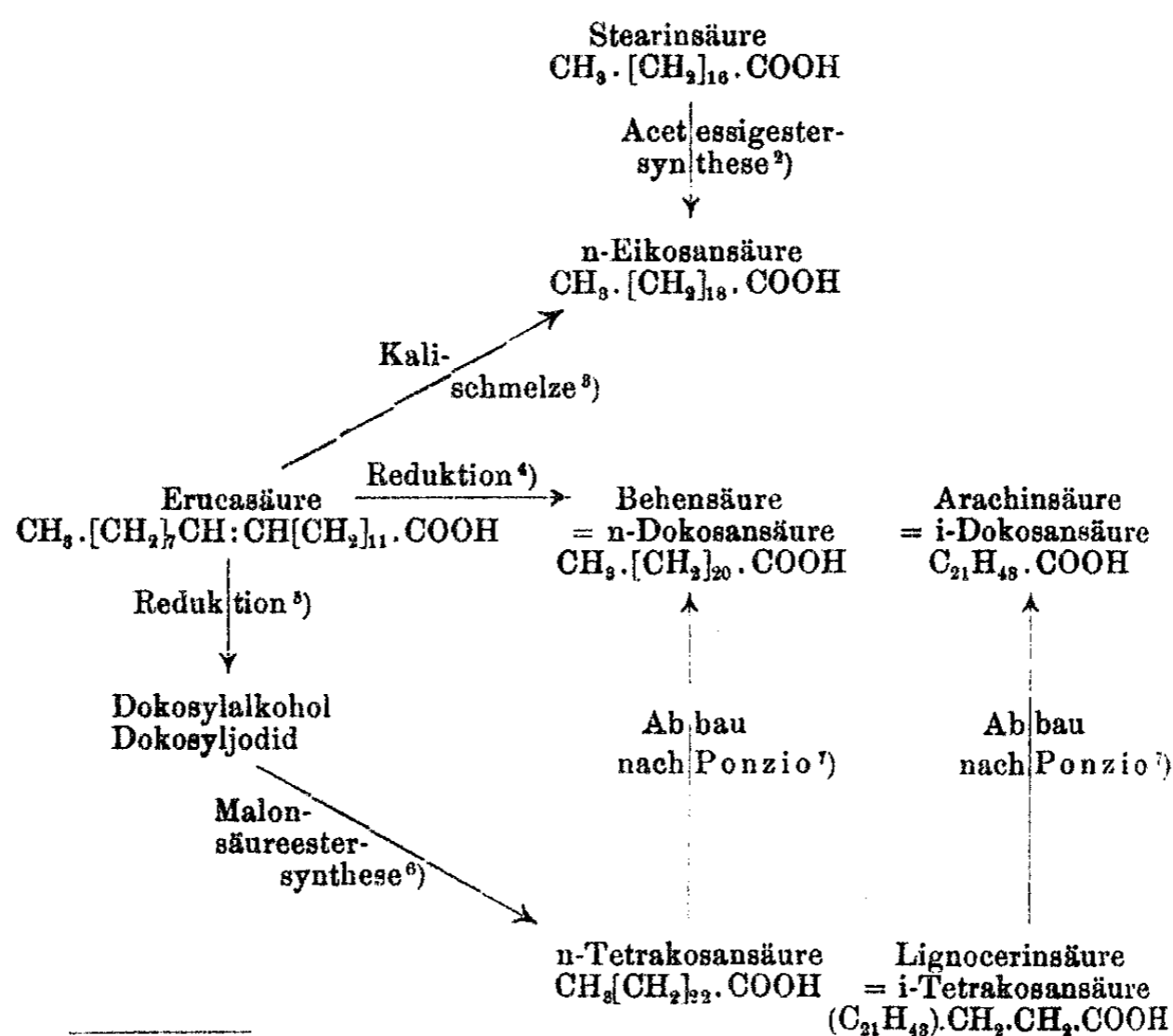
In der Natur ist die normale Eikosansäure von Baczewski<sup>1)</sup> in dem Öl von *Nephelium Lappaceum* J. aufgefunden. Seine Untersuchung läßt an der Molekulargröße keinen Zweifel aufkommen. Seine Angabe des Schmelzpunktes stimmt überein mit dem von Meyer-Brod-Soyka, von Levene und von uns. Baczewski nannte seine Säure „Arachinsäure“. Da aber die natürliche Arachinsäure nach dem oben gegebenen Beweise eine i-Dokosansäure ist, so schlagen wir vor, die aus *Nephelium* gewonnene Säure vom Schmp. 76—77° in Zukunft als n-Eikosansäure zu registrieren.

<sup>1)</sup> Baczewski, *Monatsh. f. Chem.* 17, 580 (1896).



Physiologisch scheint uns bemerkenswert, daß durch die Ermittlung der Arachinsäure als eine Isodokosansäure ein weiteres<sup>1)</sup> Beispiel gegen die früher herrschende Ansicht, in den Fetten kämen die höheren Fettsäuren nur mit unverzweigter Kette vor, erbracht worden ist.

In der folgenden Tabelle sind die genetischen Beziehungen der in dieser Abhandlung besprochenen und einiger mit ihnen näher verwandten Säuren zusammengestellt.



<sup>1)</sup> Für die Lignocerinsäure ist von Meyer-Brod-Soyka ein gleiches Beispiel erbracht.

<sup>2)</sup> Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).

<sup>3)</sup> Vgl. diese Abhandlung.

<sup>4)</sup> H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1126 (1913).

<sup>5)</sup> Willstätter, Mayer u. Hüni, Ann. Chem. 378, 101 (1911).

<sup>6)</sup> H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1133 (1913).

<sup>7)</sup> H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1118 (1913); Ponzio, Gazz. chim. 34, 2, 77 (1904).

Zusammenfassung.

1. Die aus dem Erdnußöl zu gewinnende Arachinsäure ist nicht die normale Eikosansäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$ , sondern eine Isodokosansäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ , also eine Säure mit verzweigter Kette.

2. Der Name Isobehensäure ist aus der Literatur zu streichen und durch Arachinsäure zu ersetzen.

3. Die normale Eikosansäure findet sich in der Natur im Öl von *Nephelium Lappaceum* J. als Glycerid vor.

4. Die Arachinsäure (eine Isodokosansäure) und die Lignocerinsäure (eine Isotetrakosansäure) sind miteinander nahe verwandt: sie enthalten den gleichen Rest  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}$  mit einer verzweigten Kette, nämlich Arachinsäure ist  $(\text{C}_{21}\text{H}_{43})\text{COOH}$  und Lignocerinsäure  $(\text{C}_{21}\text{H}_{43})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Synthese von  $\beta$ -Arylsulfonchinolyl- $\alpha$ -arylsulfonmethanen und von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen.

Von

J. Tröger und K. von Seelen.

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

(Eingegangen am 7. September 1922.)

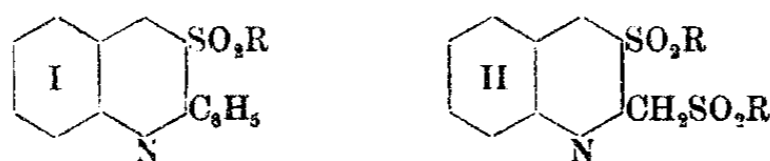
Die bekannte Chinolinsynthese von Friedländer, bei der man o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden bzw. Ketonen kondensiert, erfolgt nach F. Eliasberg und P. Friedländer<sup>1)</sup> bei Ketonen um so träger, je größer das Molekül des letzteren ist. Dimethyl- und Diäthylketon reagieren schon in wäßriger Lösung in der Kälte, Acetophenon erst in der Wärme in alkalischer Lösung, während beim Naphtylmethylketon eine Umsetzung nur in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat erfolgt. Acetessigester, Acetylaceton und Acetylaceton reagieren leicht, während Dioxyacetophenon, Desoxybenzoin, Traubenzucker und Lävulinsäure sich mit genanntem Aldehyd nicht kondensieren ließen. Durch J. Tröger und W. Menzel<sup>2)</sup> ist nun gezeigt worden, daß Arylsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart einer Spur Natronlauge in der Wärme zu Chinolinderivaten umsetzen lassen, während ein gleicher Weg bei den Arylsulfonacetophenonen nicht zum Ziele führt und letztere mit dem Amidoaldehyd nur dann ein Chinolinderivat liefern, wenn man die Komponenten im Druckrohr ohne jedes Lösungsmittel und ohne jeden Katalysator auf eine geeignete Temperatur erhitzt. Den gleichen Weg hat auch O. Stark<sup>3)</sup> bei Darstellung des 2-Phenyl-3-benzoylchinolins

<sup>1)</sup> Ber. 25, 1752 (1892).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 715 (1909).

angewandt. Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß die Friedländersche Synthese bei Ketonen um so schwieriger sich gestaltet, je mehr Benzolkerne das angewandte Keton aufweist. Auch P. Friedländer und C. F. Goehring<sup>1)</sup> haben, wenn im Lösungsmittel Wärme und Katalysator versagen, schon den von O. Stark benutzten Weg eingeschlagen und schwierig verlaufende Chinolinsynthesen so bewerkstelligen können. Dieses oben angedeutete Schmelzverfahren ist von P. Friedländer und C. F. Goehring z. B. auch zur Darstellung eines  $\beta$ -benzoylierten Chinolinderivates benutzt worden, nachdem bei einer geplanten Umsetzung zwischen o-Amidobenzaldehyd und Benzoylessigester in wäßrig-alkalischer Lösung in der Wärme der Ketonester gespalten war und die Kondensation das  $\alpha$ -Phenylchinolin gegeben hatte. Neuerdings haben auch J. Tröger und Köppen-Kastrop<sup>2)</sup> das Schmelzverfahren bei Darstellung von  $\beta$ -Arylsulfoncarbostyriolen aus Arylsulfonessigsäurederivaten und o-Amidobenzaldehyd mit Nutzen verwenden können. Das erwähnte Kondensationsverfahren ist nun sowohl für die in dieser Arbeit beschriebenen, aus o-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetophenonen dargestellten  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinoline (I) als auch für die Gewinnung von  $\beta$ -Arylsulfonchinolyl- $\alpha$ -arylsulfonmethanen (II) aus symmetrischen Diarylsulfonacetonderi-



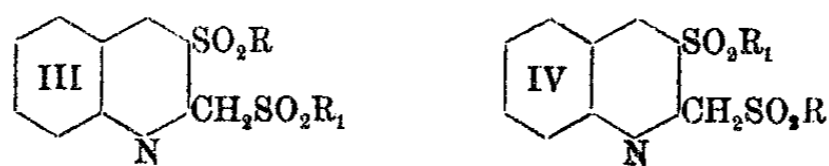
vaten und Amidobenzaldehyd verwertet worden. Während O. Stark seine Versuchskomponenten auf 200° im Rohr erhitzt und P. Friedländer und Goehring die Temperatur von 160° wählen, sind bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen Temperaturen unter und über 200° benutzt worden. Am besten erhitzt man die Komponenten in einem kurzen geschlossenen Rohre im Paraffin- oder Luftbade. Sehr wichtig für das Gelingen der Synthese ist außer Temperatur die Zeit des Erhitzens und die Reinheit der Versuchskomponenten. Bei nicht genügend langem Erhitzen leidet die Ausbeute, bei

<sup>1)</sup> Ber. 16, 1838 (1883).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

zu hohem Erhitzen tritt Zersetzung ein, bei nicht genügend reinen Ausgangsmaterialien wird die Isolierung des Reaktionsproduktes fast unmöglich. Abgesehen von der großen Reinheit des angewandten Ketonderivats ist für ein gutes Gelingen der Synthese auch die Beschaffenheit des *o*-Amidobenzaldehyds, den man zweckmäßig frisch bereitet benutzt, maßgebend. Den Eintritt der Kondensation kann man an dem in dem oberen Rohrteile sich sammelnden Wasser erkennen. Zweckmäßig ist es ferner, von dem Aldehyd einen Überschuß zu nehmen, da man nicht in Reaktion getretenen Aldehyd leicht durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser beseitigen kann. Im Gegensatz zu dem von O. Stark beschriebenen  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylchinolin zeigen Verbindungen vom Typ (I) eine sehr große Haftfestigkeit der  $\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppe. Die erstgenannte Verbindung tauscht bei der KOH-Schmelze ihre Benzoylgruppe gegen H aus, während dies die Verbindungen mit  $\text{SO}_2\text{R}$  in  $\beta$ -Stellung nicht tun. Verbindungen vom Typ (I) besitzen trotz der in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung enthaltenen elektronegativen Gruppen noch basischen Charakter, sie sind zur Salz- und Doppelsalzbildung noch befähigt, doch zeigen die Salze sehr leicht hydrolytische Spaltung, sind deshalb nicht immer leicht zu erhalten. Ganz erloschen sind hingegen die basischen Eigenschaften bei den Verbindungen vom Typ (II). Es handelt sich bei diesen Körpern um Abkömmlinge der von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen, zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigten  $\beta$ -Arylsulfonchinaldine, bei denen in der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe eine zweite  $\text{RSO}_2$ -Gruppe eingetreten ist. Obgleich  $\text{RSO}_2$  räumlich durch  $\text{CH}_2$  vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom getrennt, macht sich der saure Charakter der  $\text{RSO}_2$ -Gruppe recht bemerkbar. Tritt die  $\text{RSO}_2$ -Gruppe direkt an den  $\alpha$ -Kohlenstoff, so ist, wie Versuche lehren, über die in nächster Zeit berichtet wird, der basische Charakter in dem so entstehenden  $\alpha$ -Arylsulfonchinolin gleichfalls vernichtet, ein Beweis für den stärker ausgeprägten elektronegativen Charakter des  $\text{RSO}_2$  im Gegensatz zu  $\text{C}_6\text{H}_5$ . In den  $\beta$ -Arylsulfonchinolyl- $\alpha$ -arylsulfonmethanen, wie wir die Verbindungen vom Typ (II) benennen wollen, ist es durch Schmelzen mit KOH bisher nicht möglich gewesen, eine oder beide  $\text{RSO}_2$ -Reste wieder abzuspalten, während Erhitzen mit HCl unter Druck den  $\alpha$ -ständigen  $\text{RSO}_2$ -Rest durch H

ersetzt und zu den bereits schon von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen  $\beta$ -Arylsulfonchinaldinen führt. Dieses Verhalten haben wir verwertet, wenn bei Verbindungen vom Typ (II) die beiden Radikale (R) nicht gleich, sondern verschieden waren. Es können dann aus dem Ketonderivat  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{R}_1$  und *o*-Amidobenzaldehyd sich sowohl Verbindungen vom Typ (III) oder solche vom Typ (IV) bilden. Zur Klärung dieser Frage



sind verschiedene Wege versucht worden, von denen nur die oben erwähnte Spaltung sich bisher als brauchbar erwiesen hat. Auffallend ist die feste Bindung der  $\text{RSO}_2$ -Gruppe in  $\beta$ -Stellung, ihre Haftfestigkeit ist mindestens ebenso groß wie diejenige von  $\text{CH}_3$  und von  $\text{C}_6\text{H}_5$  am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom.

#### Experimenteller Teil.

$\beta$ -Benzolsulfonchinolyl- $\alpha$ -benzolsulfonmethan,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{O}_4$  (vgl. Formel III; R und  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Das bereits bekannte, bei  $153^\circ$  schmelzende Diphenylsulfonaceton<sup>1)</sup> und *o*-Amidobenzaldehyd (im Überschuß) erhitzt man gemischt im kurzen Rohr  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf  $160^\circ$ . Hierbei beobachtet man abgespaltenes Wasser im oberen Rohrteile, Braunfärbung der erhitzten Masse, Entstehung einer hellgelben Schmelze, die gegen Ende der Umsetzung ölig wird, nach dem Erkalten aber erstarrt. Zur Beseitigung eines Aldehydüberschusses wird der Rohrinhalt mit Wasser ausgekocht. Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol gibt das Chinolinderivat als weiße, bei  $168^\circ$  schmelzende Nadeln.

<sup>1)</sup> Dieses von R. und W. Otto [dies. Journ. [2] 36, 401 (1887)] beschriebene Keton gewinnt man durch Umsetzung von Chloraceton mit benzolsulfinsaurem Salz, Bromieren des hierbei entstandenen Benzolsulfonacetons und erneutem Umsatz des Bromids mit Sulfinat. Bei der Bromierung eventuell neben Monobromid gebildetes Dibromid ist ohne Nachteil, da von diesem 1 Brom durch  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , das andere durch H ersetzt wird.

I.	0,1753 g	gaben	0,4014 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0608 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1673 g	"	0,3806 g	CO <sub>2</sub>	"	0,0630 g	H <sub>2</sub> O.
III.	0,2138 g	"	6,25 ccm	N	bei	20°	und 764 mm.
IV.	0,1553 g	"	0,1742 g	BaSO <sub>4</sub> .			

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	62,89	62,46	62,06	—	— %
H	4,05	3,86	4,21	—	— "
N	3,80	—	—	3,42	— "
S	15,13	—	—	—	15,4 "

Wie schon gesagt, sind in dem angeführten Chinolinderivat basische Eigenschaften nicht mehr nachweisbar. Es gelang weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure, ja selbst nicht mit der starken Überchlorsäure bei Wasserausschluß Salze zu bereiten. Durch schmelzendes KOH erfährt die Chinolinverbindung nur einen Farbumschlag nach Rot, doch erfolgt keine Spaltung, und Aufarbeitung und Reinigung geben das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck gelingt hingegen die Abspaltung des  $\alpha$ -ständigen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>-Restes.

$\beta$ (p)-Toluolsulfonchinoly- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Bei Darstellung dieser Verbindung wurde das zur Synthese nötige Di-p-toluolsulfonaceton nach den Angaben von R. und W. Otto (a. a. O.) bereitet, doch sind wir insofern von der genannten Vorschrift abgewichen, als wir die Bromierung des p-Toluolsulfonacetons nicht in Benzol-, sondern in Eisessiglösung bewerkstelligten. Nachdem in verschiedenster Weise modifizierte Versuche, das Di-p-toluolsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd in Lösung zu kondensieren, sich als erfolglos erwiesen hatten, zeigte sich, daß auch das Schmelzverfahren nicht ohne Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln brauchbar ist. So gab ein Versuch, bei dem 1 g Keton und 0,5 g Aldehyd 2½ Stunden auf 180° erhitzt wurden, ein festes schwarzes, nicht krystallisierbares Reaktionsprodukt. Als hingegen 0,5 g Keton mit 0,2 g Aldehyd 15 Minuten im Rohr auf 155° erhitzt wurden, resultierte neben Wasser eine braune Schmelze, die nach dem Erkalten fest wurde. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig, den man mit etwas Wasser verdünnt hat, liefert das Chinolinderivat in gelblich-grünen, abgestumpften prismatischen Nadeln vom Schmp. 202°.

Die Verbindung ist löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

I.	0,1625 g	gaben	0,3765 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0672 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1884 g	„	0,4374 g	CO <sub>2</sub>	„	0,0747 g	H <sub>2</sub> O.
III.	0,2288 g	„	6,25 ccm	N	bei	19°	und 746 mm.
IV.	0,1580 g	„	0,1650 g	BaSO <sub>4</sub> .			

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	63,84	63,21	63,35	—	—	%
H	4,69	4,62	4,45	—	—	„
N	3,10	—	—	3,13	—	„
S	14,18	—	—	—	14,34	„.

Für die Darstellung dieses Chinolinderivates scheint die Reinheit der Versuchskomponenten viel wesentlicher zu sein, als bei Darstellung der Benzolverbindung. Wesentlich ist ferner bei dieser Synthese das Einhalten der richtigen Temperatur und die kurze Erhitzungszeit. Basische Eigenschaften besitzt das Chinolinderivat nicht mehr. Im Anschluß an diese beiden Chinolinderivate sind weitere Vertreter synthetisiert worden, bei denen die zur Synthese nötigen, bisher noch unbekanntes Ketone erst dargestellt werden mußten. Es sind symmetrische Diarylsulfonacetone mit gleichem und mit verschiedenem Radikal (R) zu diesem Zwecke bereitet worden, und zwar nach dem von R. und W. Otto eingeschlagenen Verfahren. Da das von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) schon zu synthetischen Zwecken verwertete p-Chlorbenzolsulfonaceton noch nicht analysiert war, so ist bei dieser Gelegenheit auch diese Lücke mit ausgefüllt worden. Ferner sind von den neu beschriebenen Ketonen auch einige charakteristische Derivate dargestellt.

p-Chlorbenzolsulfonaceton,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , entsteht bei etwa einstündigem Erhitzen von p-chlorbenzolsulfonsaurem Natrium und Monochloraceton in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser und Krystallisieren aus etwa 75 prozentigem Alkohol liefert das Keton in balkenförmigen weißen Krystallen vom Schmp. 83°. In Alkohol ist es leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.



0,2517 g gaben 0,1503 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,26	14,80 %.

Phenylhydrazon des p-Chlorbenzolsulfonacetons,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ , in wäßrig-alkoholischer Lösung mittels Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erhalten. Aus Essigsäure krystallisiert das Phenylhydrazon in farblosen viereckigen Blättchen vom Schmp. 161°.

0,1611 g gaben 11,9 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,68	8,48 %.

p-Chlorbenzolsulfonmonobromacetone,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$ . Dieses Monobromid<sup>1)</sup> entsteht, wenn man auf p-Chlorbenzolsulfonacetone 1 Mol. Brom in Eisessiglösung einwirken, den Eisessig verdunsten läßt und den Rückstand nach dem Waschen mit Wasser aus 30 Prozent. Essigsäure krystallisiert. Es bildet weiße, verästelte Krystalle vom Schmp. 142°. In der Mutterlauge befindet sich meist etwas nicht bromiertes Ausgangsmaterial, das auf Wasserzusatz ausfällt. In heißem Alkohol und heißem Eisessig ist das Bromid leicht löslich.

- I. 0,2159 g gaben 0,2102 g (AgBr + AgCl); 0,1998 g dieses Gemisches lieferten nach dem Erhitzen im Cl-Strome 0,1704 g AgCl.  
 II. 0,2314 g gaben 0,2356 g (AgBr + AgCl), davon gaben 0,2158 g 0,1848 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Br	25,68	25,75	26,20 %.

Bei der Halogenbestimmung gelang es nach Carius leicht, alles Brom in ionisierten Zustand überzuführen, während dies bei dem im Benzolkern vorhandenen Chlor sehr schwierig ist, so daß man es nur bei anhaltendem und hohem Erhitzen er-

<sup>1)</sup> Ein Versuch, eine entsprechende Chlorverbindung dadurch zu gewinnen, daß man p-Chlorbenzolsulfonacetone in  $\text{CCl}_4$ -Lösung chloriert, hat nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Das Reaktionsprodukt, das nach Vertreiben von  $\text{CCl}_4$  hinterblieb, war ölig und gab in alkoholischer Lösung mit benzolsulfonsäurem Natrium ein krystallinisches, bei 68° schmelzendes Produkt (16,48% S). Hiernach scheint Methyl-p-chlorbenzolsulfon,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$  (S = 16,78%), und nicht das bei 129° schmelzende Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonacetone (vgl. unten) vorzuliegen.

reicht. Vermutlich entsteht eine schwer hydrolysierbare Chlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt. Derartige Beobachtungen sind schon wiederholt an chlorhaltigen Produkten, die  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ -Reste enthalten, von dem einen von uns gemacht worden. In solchem Falle kommt man besser zum Ziele, wenn man das chlorhaltige Produkt mit reinem  $\text{CaO}$  erhitzt oder die Methode von Baubigny-Chavannes benutzt. Bei der oben mitgeteilten Analyse ist quantitativ nur das Brom ermittelt und auf eine richtige Chlorbestimmung verzichtet worden, da eine solche bei dem zur Darstellung dieses Bromids dienenden  $p$ -Chlorbenzolsulfonaceton schon ausgeführt war.

Di- $p$ -chlorbenzolsulfonaceton,  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$ . Erhitzt man äquivalente Mengen des vorgenannten Bromids und von  $p$ -chlorbenzolsulfonsäurem Natrium in alkoholischer Lösung  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Lösung rötlich und scheidet beim Erkalten das Reaktionsprodukt ab. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser gibt weitere Mengen des Reaktionsproduktes. Gereinigt wird es durch wiederholtes Umkrystallisieren zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol. Das reine Keton bildet große gelblichweiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp.  $166^\circ$ , es ist leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1211 g gaben 0,0854 g  $\text{AgCl}$ .

II. 0,1654 g „ 0,1894 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	17,42	17,44	— %
S	15,72	—	15,72 „

$\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha(p)$ -chlorbenzolsulfonmethan,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$  (vgl. Formel III, R und  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$ ), entsteht, wenn man 0,5 g Di- $p$ -chlorbenzolsulfonaceton und 0,2 g  $o$ -Amidobenzaldehyd im Rohr 15 Minuten auf  $165^\circ$  erhitzt. Bereits nach 5 Minuten ist die Wasserabspaltung erkennbar; es bildet sich eine dickflüssige braune Masse, die nach dem Erkalten fest wird. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig liefert das Chinolinderivat in gelblichen, balkenförmigen, bei  $197^\circ$  schmelzenden Gebilden. Bei längerer Belichtung schlägt die gelbliche Farbe in fleischfarben

um. Löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I.	0,1614 g	gaben	0,3159 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0468 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,2626 g	„	7,1 ccm	N	bei	16°	und 738 mm.
III.	0,1412 g	„	0,1333 g	BaSO <sub>4</sub> .			
IV.	0,2155 g	„	0,1230 g	AgCl.			

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	53,63	53,40	—	—	— %
H	3,07	3,24	—	—	„
N	2,84	—	3,10	—	„
S	13,00	—	—	12,97	„
Cl	14,44	—	—	—	14,12 „

Auch für dieses Chinolinderivat gelten die oben an anderer Stelle schon angegebenen allgemeinen Eigenschaften.

Um die Frage zu entscheiden, wie die Kondensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit einem symmetrischen Diarylsulfonacetone, bei dem die beiden Aryle verschieden sind, von statten geht, sind derartige gemischte Ketone dargestellt und dann zu Chinolinderivaten umgesetzt worden.

*p*-Chlorbenzolsulfon-*p*-toluolsulfonacetone,  
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . Dieses wurde sowohl aus *p*-Chlorbenzolsulfonacetonebromid (vgl. oben) und *p*-toluolsulfonsaurem Natrium wie aus dem *p*-Toluolsulfonbromacetone und *p*-chlorbenzolsulfonsaurem Natrium erhalten. Man erhitzt äquivalente Mengen in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade und verarbeitet das Ganze analog wie beim Di-*p*-chlorbenzolsulfonacetone angegeben. Das Keton bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 163°. In etwa 70 prozent. Essigsäure ist es leicht, in siedendem Alkohol schwer löslich.

I.	0,2720 g	gaben	0,0989 g	AgCl.
II.	0,1302 g	„	0,1555 g	BaSO <sub>4</sub> .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	9,17	9,00	— %
S	16,55	—	16,41 „

Oxim,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , aus dem Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda beim 2—3 stündigen Erhitzen bei Wasserbadwärme erhalten. Erkalten der Lösung scheidet farblose Kry-

stalle ab, die, aus verdünntem Alkohol gereinigt, farblose abgeplattete Gebilde vom Schmp. 214° gaben.

0,2218 g gaben 7,1 ccm N bei 19° und 747 mm.

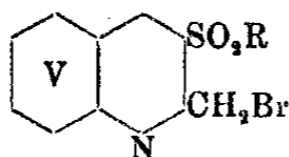
	Berechnet:	Gefunden:
N	3,48	3,67 %

$\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan,  $C_{25}H_{18}NS_2O_4Cl$  (vgl. Formel III,  $R = C_6H_4Cl$ ,  $R_1 = C_6H_4CH_3$ ). Erhitzt man 0,4 g p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonacetone und 0,2 g Amidobenzaldehyd im Rohre auf 165°, so wird die anfangs hellgelbe Schmelze bereits nach 5 Minuten dunkelbraun und im oberen Rohrteile ist deutlich Wasserabspaltung bemerkbar. Zur Vollendung der Umsetzung setzt man das Erhitzen noch weitere 5 Minuten fort, kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig. Weiße balkenförmige, bei 199—200° schmelzende, in heißem Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle.

- I. 0,1642 g gaben 0,3514 g  $CO_2$  und 0,0537 g  $H_2O$ .
- II. 0,2086 g „ 5,9 ccm N bei 21° und 755 mm.
- III. 0,2091 g „ 0,0635 g AgCl.
- IV. 0,1492 g „ 0,1514 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	58,52	58,38	—	—	— %
H	3,84	3,66	—	—	— „
N	2,96	—	3,26	—	— „
Cl	7,51	—	—	7,51	— „
S	13,57	—	—	—	13,6 „

Um die Konstitution dieser Verbindung festzustellen, d. h. zu entscheiden, ob  $SO_2C_6H_4Cl$  in  $\beta$ -Stellung und  $C_6H_4 \cdot CH_3$  im  $\alpha$ -ständigen Methyl haftet, gab es verschiedene Möglichkeiten, den Aufbau und den Abbau. Ein Versuch, zu einem monobromierten Chinaldin (V) zu gelangen, dessen Brom im  $\alpha$ - $CH_3$



steht und dessen  $\beta$ -Stellung durch  $SO_2R$  besetzt, ist weder durch Bromierung eines  $\beta$ -arylsulfonierten Chinaldins, noch durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfon-

monobromaceton gelungen. Wäre die Darstellung eines solchen Bromderivats geglückt, so hätte man einen Austausch des Broms einerseits gegen  $\text{RSO}_2$ , andererseits gegen H versuchen können. Im ersteren Falle hätte man dann je nach Wahl (R) bzw. ( $\text{R}_1$ ) in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung bringen können, im anderen Falle hätte man, wenn das Bromatom reaktionsfähig und durch H ersetzbar gewesen wäre, zu einem bekannten  $\beta$ -Arylsulfonchinaldin kommen müssen. Praktische Schwierigkeiten haben diese Beweisführung vereitelt, da es bisher in keinem der untersuchten Fälle gelungen ist, ein wohl definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Für den Abbau hat sich schmelzendes KOH nicht bewährt, keiner der beiden  $\text{RSO}_2$ -Reste ließ sich hierdurch abspalten. Als p-Chlorbenzolsulfonchinolyl-p-toluolsulfonmethan im Rohr mit konzentrierter Salzsäure schließlich längere Zeit auf etwa  $240^\circ$  (2 stündiges Erhitzen auf  $150^\circ$  war ohne Wirkung) erhitzt wurde, war das Ausgangsmaterial verschwunden und ein festes rotes, in heißem Alkohol lösliches Produkt, dessen Untersuchung vorläufig wegen zu geringer Menge unterbleiben mußte, abgeschieden. War durch die Spaltung die  $\alpha$ -ständige  $\text{RSO}_2$ -Gruppe eliminiert, so mußte ein  $\beta$ -arylsulfoniertes Chinaldin mit basischen Eigenschaften entstanden und in der salzsauren Lösung enthalten sein. Als das salzsaure Filtrat mit Ammoniak versetzt wurde, entstand eine weiße, milchige Fällung, die, in Äther aufgenommen, nach Verdunsten des Äthers einen rötlichweißen krystallinischen Rückstand gab vom Schmp.  $152^\circ$ . Dieses Produkt war chlor- und schwefelhaltig, in kochendem Wasser fast unlöslich, in konzentrierter Salzsäure aber leicht löslich, hatte somit basische Eigenschaften. Hiermit war, was zu vermuten war, die  $\alpha$ -ständige Arylsulfongruppe abgespalten, denn sonst hätte das Produkt nicht basisch sein können. Gegen die Abspaltung beider Arylsulfonreste, was bei der großen Haftfestigkeit von  $\text{RSO}_2$  in  $\beta$ -Stellung nicht anzunehmen war, spricht der S-Gehalt des Spaltungsproduktes. Der Chlorgehalt zeigt ferner an, daß es die  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -Gruppe ist, die bei der Spaltung in  $\beta$ -Stellung verblieben ist. Es mußte sonach das bereits von J. Tröger und W. Menzel beschriebene  $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin vom Schmp.  $155^\circ$  vorliegen. Das gleichfalls von genannten Autoren dargestellte p-Toluol-

sulfonchinaldin schmilzt bei  $152^\circ$ , ist aber chlorfrei. Durch den Schmelzpunkt ließ sich also diese Frage nicht entscheiden, zumal das bei der Spaltung erhaltene chlorhaltige Produkt nicht nochmals durch Umkrystallisieren gereinigt, sondern gleich in das Platinsalz umgesetzt wurde. Das in der üblichen Weise bereitete schwach rötlichgelbe Salz gab nach dem Umkrystallisieren ein aus orangefarbenen Krystalldrüsen bestehendes Produkt ohne Schmelzpunkt. Letztere Tatsache und nachstehende Analyse, vereint mit dem qualitativen Chlornachweis, lehren, daß es sich um ein  $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, für dessen Platinsalz genannte Autoren gleichfalls keinen Schmelzpunkt ermitteln konnten, während sie für das Platinsalz des  $\beta$ (p)-Toluolsulfonchinaldins den Schmp.  $216^\circ$  ermittelten und ein solches Salz 19,4% Pt verlangt.

0,0676 g des bei  $105^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0,0124 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{12}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$ :	Gefunden:
Pt 18,68	18,34 %.

Daß von den beiden verschiedenen Arylsulfonradikalen das  $SO_2C_6H_4Cl$ -Radikal in  $\beta$ -Stellung sich befindet, wird auch bekräftigt durch die Spaltung des  $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ -benzolsulfonmethans, zu dessen Bereitung das bisher noch unbekannte nachstehende Keton nötig war.

Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton,  $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4Cl$ , wird analog der entsprechenden p-Toluolverbindung aus dem p-Chlorbenzolsulfonbromaceton und sulfinsaurem Salz oder aus Benzolsulfonbromaceton und p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz gewonnen. Als im letzteren Falle 1,4 g des letztgenannten bromierten Ketons mit 2 g Sulfinat in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, nahm die anfangs hellgelbe Lösung Rot- und Braunfärbung an und erstarrte beim Abkühlen bzw. Schütteln zu einem Krystallbrei, der aus heißem Wasser in gelblichweißen Nadeln sich abschied, die nach vorherigem Sintern bei  $129$ — $130^\circ$  schmolzen. In Alkohol ist das Keton leicht löslich, sehr schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

- I. 0,1600 g gaben 0,1963 g  $BaSO_4$ .
- II. 0,2559 g „ 0,0995 g  $AgCl$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
S	17,17	16,85	— %
Cl	9,51	—	9,61 „

Semicarbazon,  $C_6H_5SO_2CH_2C(N.NHCONH_2)CH_2SO_2C_6H_4Cl$ , entstand beim 2 stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von Keton und Semicarbazidchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Abdampfückstand mit kaltem Wasser mazeriert und aus Eisessig, der mit wenig Wasser verdünnt war, umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet gelblichweiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp.  $231^\circ$  unter Gasentwicklung.

0,1061 g gaben 9 ccm N bei  $20^\circ$  und 754 mm.

Berechnet:		Gefunden:
N	9,77	9,80 %

$\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ -benzolsulfonmethan,  $C_{22}H_{16}S_2O_4NCl$  (vgl. Formel III,  $R = C_6H_4Cl$ ,  $R_1 = C_6H_5$ ). Die Gewinnung dieser Verbindung bot große Schwierigkeiten und man hätte sicher, wenn an diesem Produkte die oben beschriebene Chinolinsynthese zuerst versucht worden wäre, sie wegen Mißerfolges fallen lassen. Da aber die Synthese bei anderen analogen Ketonen uns schon gelungen war, so konnte der Mißerfolg vermutlich nur an den nicht richtig gewählten Versuchsbedingungen liegen. Erhitzt man möglichst frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd und das Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (sorgfältigst gereinigt<sup>1)</sup> im Rohr etwa 20 Minuten auf  $130$ — $150^\circ$ , so schmilzt das Gemisch sehr bald zu einer bräunlichen Schmelze zusammen, während im Rohr sich ansammelndes Wasser die Kondensation anzeigt. Hat man durch Auskochen des beim Erkalten fest gewordenen Reaktionsproduktes mit Wasser überschüssigen Aldehyd entfernt, so bietet meist die Krystallisation des Rückstandes große Schwierigkeiten. Der bei den bisher beschriebenen Chinolinderivaten eingeschlagene Weg versagte diesmal, doch gelang es schließlich, zu einem krystallinischen Produkte zu kommen, wenn

<sup>1)</sup> Sind die Versuchskomponenten nicht genügend rein, so ist die Kondensation zwar am auftretenden Wasser erkennbar, ein krystallisiertes Chinolinderivat aber nicht zu isolieren.

man die Lösung des in heißem Wasser unlöslichen Anteiles in wenig Essigäther mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und die hierbei abgeschiedenen Krystalle nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann grauweiße, bei 157° schmelzende Prismen von nicht basischem Charakter.

- I. 0,1268 g gaben 0,1277 g BaSO<sub>4</sub>.  
II. 0,1710 g „ 5 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
S	13,98	13,83	— %
N	3,05	—	3,32 „

Zwecks Abspaltung der  $\alpha$ -ständigen RSO<sub>2</sub>-Gruppe wurde die Verbindung mit konzentrierter Salzsäure 6—7 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Neben einem braunroten Bodenkörper resultierte eine gelbe Lösung, die nach dem Filtrieren mit Natronlauge eine milchige Fällung lieferte. Ausäthern und Überführung des in Blättchen (Schmp. 126—128°) erhaltenen Abdampfrückstandes in ein Platinsalz führte zu dem von J. Tröger und W. Menzel schon beschriebenen Platinsalze des  $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldins. Dies bestätigt die Analyse desselben und die Chlorreaktion jener Blättchen. Es war somit der in  $\alpha$ -Stellung enthaltene C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>-Rest abgespalten.

0,0485 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0090 g Pt.

Berechnet:		Gefunden:
Pt	18,68	18,55 %

Die beiden letzten Versuchsreihen, bei denen zur Chinolinsynthese Ketone mit verschiedenen RSO<sub>2</sub>-Substituenten benutzt waren, hatten gezeigt, daß SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, d. h. der Rest mit dem größeren Molekül in  $\beta$ -Stellung sich befand. Daß aber bei Anwendung eines solchen gemischten Ketons der Rest mit höherem Molekül in  $\alpha$ -Stellung sich befinden kann, lehrt ein weiterer Versuch, bei dem das nachstehend beschriebene Keton zur Synthese diente.

$\beta$ -Naphthalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, entsteht, wenn man p-Chlorbenzolsulfonbromaceton mit  $\beta$ -naphthalinsulfonsaurem Natrium in alkoholischer Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade



erhitzt und, wie oben des öfteren geschildert, weiter verfährt. Es bildet nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol lange gelbliche, abgestumpfte, bei 167° schmelzende Nadeln und ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich.

0,1050 g gaben 0,1153 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	15,14	15,08 %.

$\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinoly- $\alpha$ ( $\beta$ )-naphtalinsulfonmethan, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl (vgl. Formel III, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, R<sub>1</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). Dieses nur sehr schwierig rein zu erhaltende Chinolinderivat entstand beim 20 Minuten langen Erhitzen des vorgenannten Ketons mit o-Amidobenzaldehyd im Rohr auf 170°. Man erhält neben abgespaltenem Wasser eine Schmelze, die beim Erkalten zu einem hellbraunen Produkte erstarrt. Verarbeitung und Reinigung geschah wie bei dem zuletzt erwähnten Chinolinderivat. Wenn man Essigäther und Petroläther im richtigen Verhältnisse wählt, gelingt es, die neben dem Reaktionsprodukte in mehr oder weniger großer Menge auftretenden Verunreinigungen in Lösung zu halten. Es kristallisiert dann die Verbindung in weißen Krystallen und wird aus absolutem Alkohol in weißen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmp. 163° erhalten: Das Produkt ist in Aceton, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Äther, Benzin, Petroläther schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Darstellung und Reinigung sind sehr schwierig und fordern sehr reine Ausgangsmaterialien.

0,0704 g gaben 0,0662 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:
S	12,65	12,91 %.

Ebenso große Schwierigkeiten wie die Isolierung dieses Chinolinderivats machen Reinigung und Isolierung des Spaltungsproduktes, vermutlich infolge der in der Spaltungsflüssigkeit enthaltenen Naphtalinsulfosäure. Erhitzt man das Chinolinderivat mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 240°, so ist das Ausgangsmaterial unter Abscheidung von rötlichbraunen, harzigen Bestandteilen verschwunden. Wird die filtrierte Lösung analog der Verarbeitung der früher beschriebenen Spaltungsprodukte behandelt, so kommt man zu einem

krystallisierenden Produkte, das ohne weitere Reinigung bei 125—130° schmilzt und chlorhaltig ist. Auch Stickstoff und Schwefel konnte nachgewiesen werden und für basische Eigenschaften spricht die Isolierung eines Platinsalzes, dessen Menge leider für eine Analyse etwas knapp war. Der in verschiedener Weise aber nachgewiesene Chlorgehalt läßt keinen Zweifel zu, daß es sich um das bei den beiden vorher genannten Spaltungsversuchen erkannte  $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, daß mithin die  $C_{10}H_7SO_2$ -Gruppe in  $\alpha$ -Stellung sich befunden hat.

Im Anschluß an die  $\alpha$ - und  $\beta$ -arylsulfonierten Chinaldin-derivate ist ein weiterer Versuch unternommen worden, in  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung den Rest —SAr einzuführen, um diesen dann zu —SO<sub>2</sub>R zu oxydieren. Diese Versuche haben bis jetzt aber nicht zu dem gewünschten Ziele geführt und seien daher nur in aller Kürze skizziert.

p-Tolylmercaptan,  $C_7H_7SH$ , wurde nach Bourgeois<sup>1)</sup> aus p-Toluolsulfochlorid bereitet und mit der berechneten Menge absolut alkoholischem Natriumäthylats und einer äquivalenten Menge Monochloraceton zum p-Tolylthioacetol oder p-Tolylacetonysulfid,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCH_2COCH_3$ , umgesetzt. Das ölige Produkt wurde über seine Natriumbisulfitverbindung,  $C_7H_7S \cdot CH_2COCH_3 \cdot NaHSO_3$ , gereinigt. Zu dieser gelangt man beim Schütteln der ätherischen Lösung des öligen Rohproduktes mit einer wäßrigen NaHSO<sub>3</sub>-Lösung. Sammeln und Nachwaschen mit Äther lieferte dieses Additionsprodukt als weißen Niederschlag, dessen Analyse 8,95 und 9,14% Na ergab, während eine Verbindung von der genannten Zusammensetzung 8,1% Na fordert. Aus dieser Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit Alkali auf dem Wasserbade das Keton als Öl zurückgewonnen. Da die so erhaltene Menge des hellgelben öligen Produktes zu einer fraktionierten Destillation zu gering war, so versuchten wir, ein Phenylhydrazon zur weiteren Charakterisierung zu bereiten, konnten aber auch dieses nur in öligem Zustande gewinnen. Schließlich versagte auch noch mit dem öligen Acetonderivat und o-Amidobenz-

<sup>1)</sup> Ber. 28, 2319 (1895).

aldehyd die Kondensation, die sowohl in alkoholischer, mit einer Spur Alkali versetzter Lösung bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr durch bloßes Erhitzen der Komponenten versucht wurde. Im letzteren Falle konnte eine Abspaltung von Wasser festgestellt werden, doch gelang es in keinem Falle, ein Chinolinderivat zu isolieren. Nach diesem ungünstigen Ergebnis sind vorderhand diese Versuche abgebrochen.

Nachstehend mögen Darstellung und Eigenschaften der aus Arylsulfonacetophenonen gewonnenen  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinoline folgen.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzolsulfonchinolin,  $C_{21}H_{15}NSO_2$  (vgl. Formel I,  $R = C_6H_5$ ), entsteht, wenn man Benzolsulfonacetophenon<sup>1)</sup> und o-Amidobenzaldehyd im kurzen Rohr 1—2 Stdn. auf 200° erhitzt, bis eine einheitlich braune Schmelze entstanden ist. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse kocht man mit Wasser aus und krystallisiert den unlöslichen Anteil aus Alkohol. Man erhält so das genannte Chinolinderivat sofort rein in gelblichweißen Prismen vom Schmp. 208,5—209°. (Ausbeute 70—80% und schwach basischem Charakter.

I.	0,1846 g	gaben	0,4960 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0824 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1470 g	„	0,3958 g	CO <sub>2</sub>	„	0,0619 g	H <sub>2</sub> O.
III.	0,1650 g	„	0,4428 g	CO <sub>2</sub>	„	0,0670 g	H <sub>2</sub> O.
IV.	0,307 g	„	11,2 ccm	N bei 24°	und	753 mm.	
V.	0,1843 g	„	0,1310 g	BaSO <sub>4</sub> .			

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	73,02	73,30	73,40	73,20	—	— %
H	4,96	4,99	4,71	4,54	—	— „
N	4,06	—	—	—	4,15	— „
S	9,29	—	—	—	—	9,76 „ .

Chlorhydrat,  $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HCl$ , scheidet sich aus der heißen Lösung der Base in 17 Prozent. Salzsäure beim Abkühlen in kompakten Prismen ab. Wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten, verliert beim Stehen im Exsiccator langsam, bei 105° schnell seine Säure.

<sup>1)</sup> Nach J. Tröger und O. Beck [dies. Journ. [2] 87, 289 (1913)] gewonnen, ausgehend vom  $\omega$ -Chlor- bzw. vom  $\omega$ -Bromacetophenon.

- I. 0,2355 g gaben 0,0904 g AgCl.  
II. 0,2562 g „ 0,0958 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	9,29	9,49	9,25 %.

Nitrat,  $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HNO_3$ , wird in würfelförmigen Krystallen aus einer Lösung der Base in heißer 28 prozentiger Salpetersäure beim Abkühlen erhalten. Zuweilen bildet das Salz auch flache, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ist beständiger als Chlorhydrat und Sulfat.

0,2816 g gaben 17 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
N	6,86		6,92 %.

Saures Sulfat,  $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot H_2SO_4$ . Aus der heißen Lösung der Base in 24 prozent. Schwefelsäure krystallisiert dieses Salz beim Erkalten in weißen, zu Büscheln vereinigten Prismen. In der Kälte langsamer, rascher bei 105° spaltet dieses Salz seine Säure ab. Zur Bestimmung der angelagerten  $H_2SO_4$  wurde das Salz mit Ammoniak digeriert und in der mit HCl sauer gemachten Digestion die  $H_2SO_4$  mit  $BaCl_2$  gefällt.

0,1464 g gaben 0,0817 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
S	7,23		7,6 %.

Ein dem sauren Sulfat analoges saures Oxalat zu bereiten, ist zwar möglich, doch war es bisher nicht analysenrein zu erhalten. Die Darstellung wurde in alkoholischer Lösung unter Benutzung der berechneten Oxalsäuremenge versucht, doch schien immer das gut krystallisierende Salz durch freie Säure verunreinigt zu sein.

Perchlorat,  $C_{21}H_{15}NSO_2 \cdot HClO_4$ ; die Darstellung gelingt, wenn man die Base mit reiner Überchlorsäure, die mit etwas Alkohol verdünnt ist, zum Sieden erhitzt und dann abkühlen läßt. Weiße, balkenförmige Krystalle.

0,2750 g gaben 0,0912 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
Cl	7,95		8,2 %.

Platindoppelsalz,  $(C_{21}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$ . Dieses Salz erhält man in gelben Krystallnadeln, wenn man die Base in

Alkohol und konzentrierter Salzsäure (3 ccm Alkohol, 8 ccm konzentrierter HCl) löst, vorsichtig wäßriges Platinchlorid zutropft, bis eine auftretende Trübung sich eben wieder löst und dann die aus der klaren Lösung beim Stehen abgeschiedenen Krystalle nochmals aus alkoholischer, mit etwas Platinchlorid versetzter Salzsäure krystallisiert.

0,0734 g gaben 0,0131 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,74	17,84 %.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ (p)-toluolsulfonchinolin,  $C_{22}H_{17}NSO_2$ , wird aus dem von J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) beschriebenen p-Toluolsulfonacetophenon (Schmp. 110°) und o-Amidobenzaldehyd beim  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzen im Rohr auf 200° erhalten. Zunächst schmelzen die festen Komponenten zu einer hellgelben Masse zusammen, die sich gegen Ende des Erhitzens etwas bräunlich färbt. Auskochen des Rohrinhalt mit Wasser und Krystallisieren aus Alkohol oder besser aus Eisessig gibt obiges Chinolin in weißen, balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 243°.

- I. 0,1544 g gaben 0,4172 g  $CO_2$  und 0,0592 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1834 g „ 0,4940 g  $CO_2$  „ 0,0767 g  $H_2O$ .  
 III. 0,2992 g „ 10 ccm N bei 19° und 767 mm.  
 IV. 0,2034 g „ 0,1375 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	73,53	73,71	73,48	—	— %
H	4,77	4,3	4,68	—	— „
N	3,9	—	—	3,9	— „
S	8,91	—	—	—	9,25 „

Auffallend an dieser Chinolinbase ist, daß es bisher nicht gelungen ist, ein Chlorhydrat oder Sulfat in analysenreinem Zustande zu erhalten. Nach J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) hat bei den  $\beta$ -arylsulfonierten Chinolidinen die Molekulargröße des Arylradikals keinen wesentlichen Einfluß auf die Basizität der Chinolinbasen, solange  $R = C_6H_5$ ,  $C_6H_4 \cdot CH_3$  oder  $C_6H_4Cl$  ist. Wenn allerdings  $R = C_{10}H_7$  ( $\beta$ ) ist, dann scheinen in der neuen Base die basischen Eigenschaften etwas geschwächt zu sein und der Gewinnung analysenreiner Salze größere Schwierigkeiten zu bieten. Bei den in dieser Arbeit

beschriebenen  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen sind die Arylradikale die gleichen wie bei den von genannten Autoren untersuchten  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen oder  $\beta$ -Arylsulfonchinolinen. In  $\alpha$ -Stellung steht bei uns allerdings an Stelle der indifferenten  $\text{CH}_3$ - die elektronegravere  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe. Trotzdem ist es auffallend, daß bei dem  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzolsulfonchinolin die Salzbildung glatter erfolgt als bei den entsprechenden Chinolinen, die in  $\beta$ -Stellung  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$  bzw.  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  enthalten. Wenn die Stärke der zur Salzbildung benutzten Säure allein hier von Einfluß wäre, so sollte man erwarten, daß, wenn sich aus der bei  $243^\circ$  schmelzenden Base ein Nitrat und ein Perchlorat bereiten läßt, auch ein Chlorhydrat sich gewinnen lassen müßte, da es sich doch in Salzsäure, Salpetersäure und Überchlorsäure um gleich starke Säuren handelt. Es ist aber bisher nicht möglich gewesen, von der genannten Base ein einwandfreies Chlorhydrat oder saures Sulfat zu erhalten. Versuche, ein Chlorhydrat unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure (25%) zu bereiten, lieferten ein zwar krystallisiertes, aber viel zu wenig Chlor (gefunden 4,48 und 4,52%) enthaltendes Produkt. Ein normales Chlorhydrat verlangt 8,96% Cl, der zu tief gefundene Cl-Gehalt läßt eine hydrolytische Spaltung vermuten: Ähnliche Resultate wurden bei den Versuchen, welche die Isolierung eines Sulfats bezweckten, erzielt. Aus einer warmen alkoholischen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lösung schieden sich zwar beim Abkühlen würfelförmige Krystalle ab, desgleichen wurden aus einer Lösung der Base in Eisessig + konzentrierter Schwefelsäure Krystalle erhalten, doch immer mit zu niederem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt. Gefunden 3,96% S für angelagerte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Theorie 7,01%. Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure (1:4) gab Produkte, bei denen der S-Gehalt für die aufgenommene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 5,28 bzw. 5,48%, d. h. gleichfalls zu niedrig gefunden wurde.

Perchlorat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NSO}_2.\text{HClO}_4$ , gewinnt man am besten, wenn man die Base in reiner, mit etwas Alkohol oder besser Eisessig verdünnter Überchlorsäure in der Wärme löst und dann erkalten läßt. Große weiße, balkenförmige Krystalle, die sehr beständig sind und selbst bei  $105^\circ$  nicht an Gewicht verlieren.

I.	0,2909 g gaben	0,0972 g AgCl.
II.	0,2918 g „	0,0962 g AgCl.
III.	0,2304 g „	0,0712 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cl	7,71	8,26	8,15	7,65 %.

Nitrat,  $C_{22}H_{17}NSO_2 \cdot HNO_3$ , wird aus heißer 36 Prozent. Salpetersäurelösung beim Erkalten in feinen weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln abgeschieden.

0,1249 g gaben 7,52 ccm N bei 23° und 758 mm.

Berechnet:		Gefunden:
N	6,64	6,87 %.

Bei 105° zeigt dieses Nitrat eine Gewichtsabnahme von 25%, während die bloße Abspaltung der Salpetersäure nur einen Gewichtsverlust von 14,9% verlangte. Da es sich nach der Analyse nicht um ein krystallwasserhaltiges Salz handeln kann, so macht es den Eindruck, als wenn bereits bei der genannten Temperatur eine tiefergreifende Zersetzung eintritt. J. Tröger und W. Menzel haben bei Nitraten von den  $\beta$ -Arylsulfonchinaldinen zwar sehr verschieden ausgeprägte Haftfestigkeit der Säure an der Base, nicht aber eine derartige Zersetzung festgestellt.

Platindoppelsalz,  $(C_{22}H_{17}NSO_2)_2H_2PtCl_6$ , nach anfänglichen Schwierigkeiten gelang die Darstellung, wenn man eine Auflösung von fester Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Salzsäure zu einer Lösung der Base in dem gleichen Lösungsmittel gibt. Aus der anfangs klaren, aber bald sich trübenden Lösung scheidet sich das Salz beim Stehen in orangefarbenen Nadeln ab, die bei 105° einen Gewichtsverlust erfahren.

0,1487 g verloren bei 105° an Gewicht 0,0105 g, entspr. 7,06%.

Es könnte sich hierbei um 2 Mol. Alkohol oder 5 Mol.  $H_2O$  handeln. Im ersteren Falle würde der Gewichtsverlust 7,54, im anderen Falle 7,35% betragen. Eine andere, längere Zeit im Exsiccator aufbewahrte Probe des Salzes schien schon beim Liegen an Gewicht verloren zu haben, da bei 0,1798 g eines solchen exsiccatorgetrockneten Salzes bei 105° ein Gewichtsverlust von 0,0092 g, d. h. 5,12% ermittelt wurde. Zur Analyse

diente ein bei 105° getrocknetes Salz, von zwei verschiedenen Proben herrührend.

- I. 0,1382 g gaben 0,0242 g Pt.  
 II. 0,1706 g „ 0,0294 g Pt.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Pt	17,3	17,51	17,23 %.

Auffallend an diesem Salze ist der Krystallalkohol- oder Krystallwassergehalt, da weder das Platinsalz von der entsprechenden Benzolverbindung, noch die von J. Tröger und W. Menzel aus den  $\beta$ -Arylsulfonchinaldinen gewonnenen Platinsalze, die alle aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert sind, bei 105° einen Gewichtsverlust ergaben.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ (p)-chlorbenzolsulfonchinolin,  
 $C_{21}H_{14}NSO_2Cl$ . Erhitzt man 0,5 g o-Amidobenzaldehyd und 1,22 g p-Chlorbenzolsulfonacetophenon [nach J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) bereitet] 1—2 Stunden im Rohr auf 240°, so erstarrt das zunächst halbflüssige braune Gemisch zu einer krystallinisch werdenden Masse. Entzieht man den Aldehydüberschuß durch Auskochen mit Wasser, so läßt sich das Chinolinderivat entweder aus viel Alkohol oder wenig Eisessig in feinen gelblichweißen, bei 237° schmelzenden Nadeln in sehr guter Ausbeute erhalten.

- I. 0,1680 g gaben 0,4049 g CO<sub>2</sub> und 0,0571 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1775 g „ 0,4286 g CO<sub>2</sub> „ 0,0600 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1469 g „ 0,3581 g CO<sub>2</sub>.  
 IV. 0,8783 g „ 12,2 ccm N bei 23° und 753 mm.  
 V. 0,1934 g „ 0,1227 g BaSO<sub>4</sub>.  
 VI. 0,2128 g „ 0,0818 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	66,38	65,75	65,79	66,5	—	—	— %
H	3,68	3,88	3,78	—	—	—	„
N	3,88	—	—	—	3,68	—	„
S	8,44	—	—	—	—	8,7	„
Cl	9,34	—	—	—	—	—	9,47 „.

Die Kohlenstoff- und Halogenbestimmungen dieser Verbindung, die trotz wiederholten Umkrystallisierens ihren Schmelzpunkt nicht veränderte, boten große Schwierigkeiten. Sowohl nach Dennstedt, als auch im elektischen Ofen fiel der Kohlen-



stoffgehalt meist zu niedrig aus. Carius' Bestimmungen gaben für Chlor und Schwefel, wahrscheinlich infolge mangelhafter Zerstörung einer als Zwischenprodukt gebildeten Sulfosäure, meist viel zu niedere Werte. Chlorbestimmung mit Ätzkalk gab schwankende Werte, Schwefelbestimmung nach Liebig hingegen gute Resultate bei rascher Ausführung.

Nitrat,  $C_{21}H_{14}NSO_2Cl \cdot HNO_3$ , krystallisiert aus heißer 36 prozent. Salpetersäure beim Erkalten in weißen, sechsseitigen Blättchen aus.

0,1359 g gaben 7,5 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,32	6,33 %.

Bei 105° verliert das Nitrat 15,28% an Gewicht, dies ist mehr als bei Abspaltung von  $HNO_3$  sich berechnet (Theorie 14,28%), es scheint auch bei diesem Erhitzen nicht bloß eine Säureabspaltung, sondern eine tiefgreifende Zersetzung einzutreten.

Perchlorat,  $C_{21}H_{14}NSO_2Cl \cdot HClO_4$ , aus einer alkoholischen Lösung der Base in Überchlorsäure in feinen gelblichweißen Nadeln erhalten.

0,1978 g gaben 0,1188 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,77	14,8 %.

Platindoppelsalz,  $(C_{21}H_{14}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$ , analog den früheren Platinsalzen bereitet. Das Salz krystallisiert erst beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe aus. Orangefarbene, balkenförmige, zu Büscheln angeordnete Prismen. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Salz.

0,1066 g gaben 0,0176 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	16,7	16,5 %.

Auch bei diesem Salze konnte eine ähnliche Beobachtung wie bei dem Salze der entsprechenden p-Toluolverbindung gemacht werden. Ein bestimmter, auf ein oder mehrere Moleküle  $H_2O$  oder Alkohol passender Gewichtsverlust ließ sich jedoch in diesem vorliegenden Falle nicht feststellen. Bei einer Probe eines gut krystallisierten Salzes wurden 7,5%, bei einer anderen 8,1%, bei einer dritten Probe, die längere Zeit im Exsiccator

gelegen hatte, nur 1,6% und schließlich bei einer vierten Probe überhaupt kein Gewichtsverlust bei 105° ermittelt. Auch bei den  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinolinen sind verschiedene Spaltungsversuche mit konzentrierter Salzsäure unter Druck bei hoher Temperatur ausgeführt worden, die jedoch alle negativ verliefen.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzolsulfonchinolin, 5 Stunden mit HCl auf 260° erhitzt, gab eine Lösung; das aus dieser bereitete Platinsalz gab 17,42% Pt. Ein Platinsalz des Ausgangsmaterials verlangt 17,84%. Wäre eine Spaltung erfolgt, so hätte man einen höheren Platingehalt finden müssen. Auch als die Erhitzungstemperatur auf etwa 290° erhöht wurde, konnte bei dem aus der Lösung isolierten Platinsalze ein wesentlich anderes Resultat nicht erhalten werden. Auch das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ (p)-toluolsulfonchinolin wurde beim 7 stündigen Erhitzen mit HCl auf 270° nicht gespalten. In diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial aus der salzsauren Lösung mit viel Wasser ausgefällt und nach dem Reinigen durch den Schmelzpunkt identifiziert.

## Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

## V. Die Hydrolyse des Xylans mit verdünnter Salpetersäure.

Von Emil Heuser und Georg Jayme,

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1922.)

Im Verlauf unserer Versuche, Xylan mit konzentrierter Salpetersäure zu Trioxyglutarsäure zu oxydieren (siehe die folgende Veröffentlichung), erschien es uns im Anschluß an das Ergebnis kürzlich veröffentlichter Versuche über die Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Mineralsäuren<sup>1)</sup> von Interesse, auch das Verhalten verdünnter Salpetersäure Xylan gegenüber kennen zu lernen. Überdies war zu erwarten, daß die bei der Oxydation als Zwischenprodukt auftretende l-Xylose, bei Einhaltung milderer Bedingungen, als solche gefaßt werden könnte. Wir legten unseren Versuchen die Erwägung zugrunde, daß in großer Verdünnung die Salpetersäure fast ausschließlich hydrolysierend wirken dürfte. Da Salkowski<sup>2)</sup> als bisher günstigstes Hydrolysierungsmittel 5 Prozent Schwefelsäure angibt, so wird eine 3 Prozent Salpetersäure ungefähr dieselbe hydrolytische Kraft besitzen.

Die auf dieser Basis angestellten Verzuckerungsversuche des Xylans zu Xylose hätten ein so gutes Ergebnis, daß die präparative Seite der Versuche, d. h. die Darstellung von Xylose, zunächst in den Vordergrund rückte. Die Gewinnung größerer Mengen war bisher, bei geringer Ausbeute infolge träger

<sup>1)</sup> Heuser u. Brunner, dies. Journ. [2] 104, 264 (1922).

<sup>2)</sup> B. Salkowski, Z. physiol. Chem. 34, 162 u. 240 (1901).

3-2063

Krystallisation des Xylosesirups und anderer Umstände sehr zeitraubend. Salkowski kocht Xylan mit der 40—50fachen Menge 5 Prozent. Schwefelsäure 1—1 $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflußkühler, entfernt dann die Säure mit Bariumcarbonat, filtriert, dampft auf dem (nicht siedenden) Wasserbade ein und stellt den erhaltenen braunen Sirup zur Krystallisation; diese aber tritt erst nach längerer Zeit ein und ist erst nach Tagen, oft auch erst nach Wochen beendet. Dieses Ergebnis ließ sich durch zahlreiche Versuche bestätigen.<sup>1)</sup> Aus dem so erhaltenen Krystallisationsprodukt wird dann reine l-Xylose durch Extraktion mit Äthylalkohol gewonnen. Die langsame Krystallisation des Sirups ist offenbar den durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylan und Xylose entstandenen, anderweitigen Abbauprodukten zuzuschreiben. Schon die gelbbraune Farbe der Lösung, die man durch längeres Erhitzen von Xylan mit 5 Prozent. Schwefelsäure erhält, weist — abgesehen von der Dunkelfärbung, die durch zerstörtes Furfurol bedingt ist — auf das Vorhandensein von Nebenprodukten hin. Beim Arbeiten mit Salpetersäure dagegen bleibt die Lösung auch nach mehrstündigem Kochen vollständig ungefärbt; auch der nach weiterer Verarbeitung erhaltene Sirup ist nur schwach gelb gefärbt. Eine Abspaltung von Furfurol ließ sich in keinem Falle nachweisen.

Um über die optimale Kochungsdauer Aufschluß zu erhalten, setzten wir Versuche an, wobei die Bedingungen der einzelnen Versuche bis auf die Zeit stets gleich gehalten wurden. Es ergab sich, daß die beste Ausbeute, nämlich 74,35% der Theorie (= 85% berechnet auf trockenes und aschefreies Xylan), bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten erzielt wird. Durch die Hydrolyse des Xylans mit 3 Prozent. Salpetersäure (gegenüber der mit 5 Prozent. Schwefelsäure) ergeben sich folgende Vorteile:

1. Keine Furfurolbildung während der Hydrolyse. Für diese merkwürdige Abweichung gegenüber dem Verhalten von Schwefelsäure und Salzsäure fehlt einstweilen noch eine Erklärung.

---

<sup>1)</sup> Heuser, Braden u. Kürschner, dies. Journ. [2] 103, 69 (1921); Heuser u. Brunner, ebenda a. a. O.

2. Stark verringerter Verbrauch an Bariumcarbonat bei der Neutralisation der Säure. Verdünnte Schwefelsäure bedarf hierbei, selbst bei feinsten Aufschlämmung des verwandten Bariumcarbonats, einer das stöchiometrische Verhältnis weit überschreitenden Menge; verdünnte Salpetersäure wird glatt ohne Bedarf eines Überschusses an Bariumcarbonat neutralisiert.

3. Bedeutende Zeitersparnis. Das langwierige Filtrieren der großen Mengen des aus Bariumsulfat und Bariumcarbonat bestehenden Schlammes fällt weg; außerdem tritt nach dem Einengen der neutralisierten Lösung sofortige Krystallisation ein. Diese wird durch das mitauskrystallisierende, anorganische Salz begünstigt und ist schon nach 1—2 Stunden zu Ende. Die Extraktion mit Äthylalkohol ergibt dann ein nach Entfernung des Lösungsmittels sofort krystallisierendes Produkt von gut liegendem Schmelzpunkt.

Außer diesen Verbesserungen ist als wichtigster Vorteil zu erwähnen:

4. Erhöhte Ausbeute. Die Salkowskische Methode liefert nach den früheren Angaben von Heuser und Braden und Heuser und Brunner (a. a. O.) höchstens 67—68% Ausbeute, auf Xylan absolut trocken und aschefrei berechnet, während das neue Verfahren Ausbeuten bis zu 85% ergibt.

Es schien weiterhin von Interesse, in Anlehnung an die mehrfach erwähnten früheren Versuche auch hier den Verlauf der Hydrolyse zu studieren und dabei gleichzeitig festzustellen, wie weit bei Verwendung von verdünnter Salpetersäure die präparativen Ausbeuten die durch Reduktion bestimmten Zuckerwerte erreichen bzw. hinter diesen bleiben. Endlich konnte auf diese Weise das Optimum der Hydrolysedauer besser und schneller ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Reduktionswerte bedienten wir uns wie früher der Methode von Bertrand.<sup>1)</sup> Wir fanden, daß unter den eingehaltenen Bedingungen auch hier, wie bei der Verwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure, die präparativ erzielten Ausbeuten an Xylose erheblich hinter den wirklich

---

<sup>1)</sup> Bertrand, Bull. soc. chim. **35**, 1285 (1906); vgl. Heuser u. Brunner, a. a. O.

vorhandenen Zuckermengen zurückbleiben. Bei sehr kurzer bzw. sehr langer Kochungsdauer nimmt die Differenz (gemessen an % der Theorie) Werte von 35 bis 45 an, geht jedoch bei 60 Minuten Kochungsdauer auf etwa 23 herab. Andererseits wurde ersichtlich, daß auch eine längere Einwirkung von verdünnter Salpetersäure die gebildete Xylose nur viel langsamer zu zerstören vermag, als dies bei Anwendung von Schwefel- oder Salzsäure der Fall war. Überdies ergab auch bei dem stufenweisen Abbau mit verdünnter Salpetersäure wiederholte Prüfung der Xyloselösung mit Anilinacetatpapier und Phloroglucinsalzsäurelösung, daß dabei kein Furfurol gebildet wird. Auch bei der Destillation einer neutralisierten Lösung (225 Minuten Kochungsdauer) zeigte das Destillat keine deutlich positive Reaktion.

Das Maximum an gebildeter Xylose wurde bei einer Verzuckerungszeit von 60 Minuten ermittelt; durch Reduktion ergaben sich 97,04 % Xylose der Theorie. Diese Zeit stimmt sehr gut mit der für die beste präparative Ausbeute ermittelten überein.

Bemerkenswert ist, daß das Xylan beim Erwärmen mit der 45fachen Menge 3%iger Salpetersäure auf 100° nach 1 bis 2 Minuten vollkommen in Lösung geht. Die Bertrandische Methode ergibt für diese Einwirkung schon einen Xylosewert von 58,72% der Theorie, d. h. verzuckertes Xylan. Die präparative Aufarbeitung der Lösung lieferte jedoch noch keine Xylose, sondern einen kolloidalen, dextrinartigen, nichtkrystallisierenden Körper, der sich anfangs in Wasser, Alkohol und Aceton, später jedoch nur noch in Wasser löste. Er gehört zweifellos zur Reihe der „Xylodextrine“, d. h. Abbauprodukten, die zwischen Xylan und Xylose stehen und vielleicht den Cellulosedextrinen entsprechen. Eine eingehendere Untersuchung der Zwischenprodukte möchten wir uns vorbehalten.

#### Beschreibung der Versuche.

##### A. Analysen des angewandten luftgetrockneten Xylans.

Das nach der Methode von Salkowski, modifiziert von Heuser und Braden aus Strohzeilstoff dargestellte Xylan besaß einen Feuchtigkeitsgehalt von 13,50% und hinterließ

1,56% Asche. Der Xylangehalt der absolut trocken und aschefrei gedachten Substanz betrug 96,86%:

0,2585 g Xylan lieferten 0,2549 g Furfurolphloroglucid  
= 82,11% Xylan.

0,2699 g Xylan lieferten 0,2664 g Furfurolphloroglucid  
= 82,40% Xylan.

Xylangehalt im Mittel: 82,26% = 96,86% auf absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz.

B. Gewinnung von Xylose aus Xylan durch Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,0175 (3prozent.).

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die in untenstehender Tabelle angeführten Versuche jeweils unter vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt; nur die Kochungsdauer wurde von Fall zu Fall geändert. Als solche galt die Zeit vom Augenblick des beginnenden Siedens bis zum Entfernen des Kochkolbens von der Wärmequelle. Wir verfahren wie folgt:

Je 10 g Xylan wurden in einem 1 Liter-Rundkolben mit 450 g Salpetersäure (1,0175) versetzt und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Erhitzung geschah am zweckmäßigsten in einem Baboblech mit unterlegtem Drahtnetz. Die entstandene Lösung war vollkommen klar und enthielt nur einen geringen Bodensatz, der vom Aschengehalt des Xylans herrührte. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, von hierbei auftretenden Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und dann in einer Porzellanschale auf einem 80—90° warmen Wasserbade eingeengt. Hierbei schied sich bald grobkörniges Bariumnitrat ab; von Zeit zu Zeit wurde hiervon abfiltriert und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Waschlösung fügten wir zur Hauptlösung. War das Volumen der noch vorhandenen Flüssigkeit auf etwa 50 ccm gesunken, so beließen wir das Bariumnitrat in der Lösung. Sobald sie schwach viscos geworden war, wurde sie zur Krystallisation gestellt. Durch Reiben mit einem Glasstab ließ sich die hierzu notwendige Zeit erheblich abkürzen. Die erhärtete Masse wurde nun fein pulverisiert, mit 100 ccm Äthylalkohol verrieben, mit weiteren 300 ccm Alkohol in einen Rundkolben

gespült und dann bei Rückflußkühlung 3 Stunden lang ausgekocht. Öfteres Umschütteln verhinderte ein Anbacken des Schlammes am Gefäßboden. Aus der filtrierten, alkoholischen Lösung wurde der Alkohol dann bis auf etwa 50 ccm auf dem Wasserbade abdestilliert; die eingedampfte Lösung wurde weiter in eine Krystallisierschale gegossen und mit einer geringen Alkoholmenge vereinigt, die heiß zum Ausspülen des Kolbens verwendet worden war. Beim Erkalten begann, durch gelindes Reiben an der Gefäßwand begünstigt<sup>1)</sup>, die Krystallisation sofort und war nach 10—15 Minuten vollkommen beendet. Das durch Abnutschen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol erhaltene weiße Krystallpulver wurde 2 Stunden lang bei 80° getrocknet und dann gewogen.

Daß es sich hier nur um 1-Xylose handelt, ergibt zunächst schon der Schmelzpunkt des noch nicht weiter umkrystallisierten Präparates (siehe die Tabelle). Nach dem Umkrystallisieren ergab sich der Schmelzpunkt zu 146,5°, der also gut mit dem von A. Hilger und S. Rothenfusser<sup>2)</sup> angegebenen übereinstimmt. (Schmelzpunkt von 1-Xylose nach der früheren Literatur schwankend von 135—153°.<sup>3)</sup> Die Bestimmung des Reduktionswertes dieses umkrystallisierten Produktes ergab 100,40% Xylose.

Laufende Nr.	Kochungsdauer in Min.	Angew. Menge HNO <sub>3</sub> (1,0175) in g	Angew. Menge Rohxytan in g	Zeit der Kryst. des Rohsirups in Stunden	Ausbeute an 1-Xylose in g	Schmp. des Extraktionsproduktes	Ausbeute auf Xylan trocken und aschefrei ber. %	Ausbeute auf 96,86% Reinxylan, ber. % d. Theorie
1	5	450	10	8	3,55	141°	41,87	38,02
2	19	"	"	6	5,40	139	63,60	57,77
3	38	"	"	4	6,21	142,5	68,31	62,05
4	60	"	"	1½	6,95	140	84,49	74,35
5	75	"	"	2	6,50	143—144	76,57	69,54
6	112	"	"	4	6,10	145	71,85	65,26
7	225	"	"	6	5,15	141	60,67	55,09

<sup>1)</sup> Auch durch Impfen mit einem Xylosekrystall tritt sehr bald Krystallisation ein.

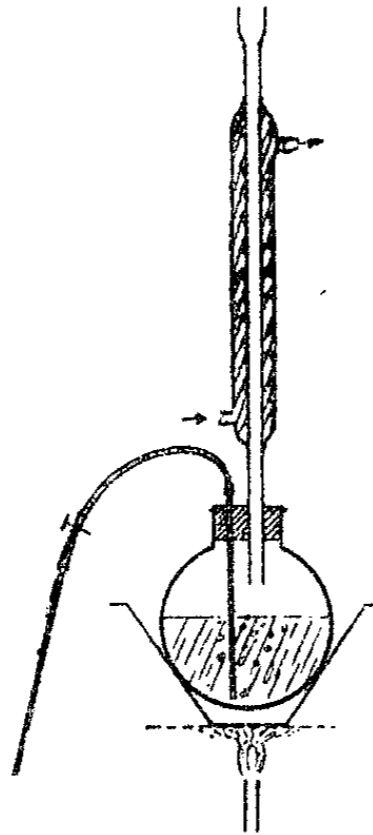
<sup>2)</sup> 146—148°. Ber. 35, 4444 (1902).

<sup>3)</sup> Vgl. auch hierzu die Tabelle am Schluß der Veröffentlichung.



C. Bestimmung der Xylose nach Bertrand.<sup>1)</sup>

20 g Rohxylyan wurden mit 900 g Salpetersäure (1,0175) in derselben Apparatur, wie früher angegeben, zur Reaktion gebracht. Wir verwandten lediglich einen etwas größeren Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Durch die zweite Öffnung führten wir ein feines Heberrohr ein, das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen war (siehe die Ab-



bildung). Wir verfahren dann folgendermaßen: Die Flüssigkeit wurde wie vorher zum Sieden gebracht. War der zur Entnahme gewünschte Zeitpunkt herangekommen, so setzten wir durch Öffnen des Quetschhahns den vorher gefüllten Heber in Tätigkeit. Die ersten 5 cm wurden jeweils verworfen (Volumen des Hebers = 2 ccm). Dann wurden bei fortwährendem Sieden etwa 30 ccm in ein kleines Becherglas mit Marke abgelassen. Aus der abgekühlten Lösung pipettierten wir 25 ccm heraus, setzten etwas Methylorange zu und neutralisierten mit n/5-Natronlauge.<sup>2)</sup> Die erhaltene neutrale Xyloselösung wurde dann in einen 100 ccm Maßkolben gespült und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Xylosebestimmung

entnahmen wir je 10 ccm der so erhaltenen Lösung und verfahren dann in bekannter Weise unter Zusatz von weiteren 10 ccm destilliertem Wasser, um mit der von Bertrand verlangten Flüssigkeitsmenge zu arbeiten.

Eine Bestimmung von reiner l-Xylose, die wir unter Zusatz von so viel Natriumnitratlösung ausführten; wie sie bei unserer Versuchsreihe jedesmal zugegen war, ergab dieselben Werte wie l-Xylose selbst:

<sup>1)</sup> Vgl. Heuser u. Brunner, a. a. O.

<sup>2)</sup> Die Neutralisation mit Bariumkarbonat führt, wie wir fanden, zu ganz falschen Reduktionswerten.

0,4861 g reine 1-Xylose (Schmp. 146,5°) wurden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Mit je 10 ccm wurde dann nach Bertrand verfahren:

- a) Verbrauchte 14,40 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> (f = 1,0166), entsprechend 93,18 mg Cu und 48,84 mg Xylose = 100,47 %.
- b) Verbrauchte 14,38 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> (f = 1,0166), entsprechend 93,06 mg Cu und 48,77 mg Xylose = 100,33 %.

Bei jeder Bestimmung während des Versuches waren 0,146 g Natriumnitrat zugegen. 1,46 g Natriumnitrat wurden in 100 ccm Wasser gelöst; zum Blindversuch fügten wir nun je 10 ccm dieser Natriumnitratlösung zu 10 ccm der oben beschriebenen Xyloselösung und wiederholten dann die Bestimmung in üblicher Weise:

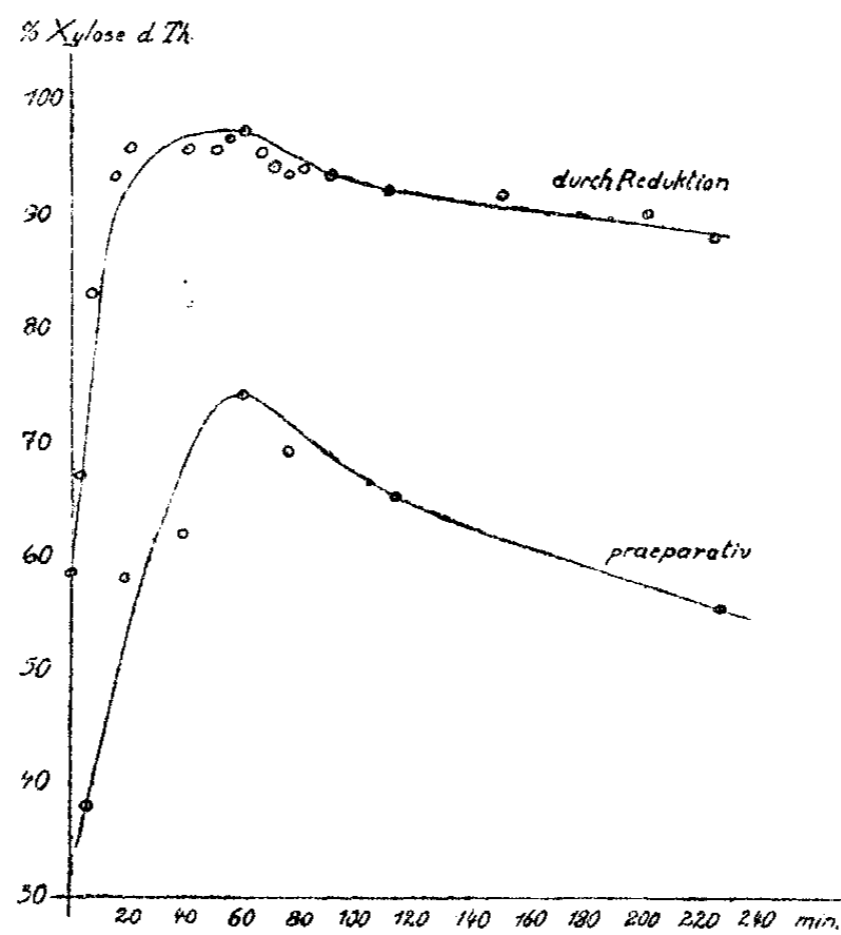
- a) verbrauchten 14,35 ccm = 92,86 mg Cu = 48,67 mg Xylose.
- b) „ 14,40 ccm = 93,18 mg Cu = 48,84 mg „

Im Mittel aus 100,13 % und 100,47 % = 100,30 %.

Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Hydrolyse des Xylans:

Laufende Nr.	Zeit der Entnahme	Minuten vom Beginn	Verbrauchte ccm n/10-KMnO <sub>4</sub> -Lösung (f = 1,0166), 2,5 ccm Entnahme entsprechend, im Mittel	Wiedergef. Xylan %; auch % Xylose der Theorie	% Xylose der Theorie, präparativ bestimmt
1	8 <sup>26</sup>	0	9,22	58,72	
2	8 <sup>29</sup>	3	10,59	67,44	
3	8 <sup>31</sup>	7	12,93	83,37	5 Min. 38,02
4	8 <sup>41</sup>	15	14,26	93,10	
5	8 <sup>46</sup>	20	14,74	96,26	19 Min. 57,77
6	9 <sup>06</sup>	40	14,73	96,19	38 Min. 62,05
7	9 <sup>10</sup>	50	14,71	96,06	
8	9 <sup>21</sup>	55	14,82	96,77	
9	9 <sup>26</sup>	60	14,86	97,04	74,35
10	9 <sup>31</sup>	65	14,60	95,35	
11	9 <sup>36</sup>	70	14,45	94,37	
12	9 <sup>41</sup>	75	14,35	93,71	69,54

Laufende Nr.	Zeit der Entnahme	Minuten vom Beginn	Verbrauchte ccm n/10-KMnO <sub>4</sub> -Lösung (f = 1,0166), 2,5 ccm Entnahme entsprechend, im Mittel	Wiedergef. Xylan %; auch % Xylose der Theorie	% Xylose der Theorie, präparativ bestimmt
13	9 <sup>45</sup>	80	14,40	94,04	
14	9 <sup>55</sup>	90	14,35	93,71	
15	10 <sup>10</sup>	110	14,15	92,41	65,26
16	10 <sup>55</sup>	150	14,10	92,08	
17	11 <sup>45</sup>	200	13,85	90,45	
18	12 <sup>11</sup>	225	13,57	88,62	55,09



Verlauf der Verzuckerung des Xylans mit 3 Prozent. Salpetersäure.

Die graphische Darstellung veranschaulicht in bester Weise, wie die präparativen Ausbeuten unter den wirklich vorhandenen Xylosemengen zurückbleiben; bemerkenswert ist, wie oben erwähnt, der schnelle Anstieg der Kurven, der auf raschen Angriff durch die Salpetersäure schließen läßt, und ihr langsamer Abfall, der die Beständigkeit des gebildeten

Zuckers gegenüber dem Hydrolysemittel deutlich macht. Das Herausfallen vieler Punkte außerhalb der mutmaßlichen wirklichen Kurven ist teils als innerhalb der Fehlergrenzen liegend, teils durch die bekannte Empfindlichkeit der Methode Bertrands zu entschuldigen.

## Zusammenstellung.

Verfasser	Literaturangabe	Ausgangsmaterial	Hydrolysemittel	Zeit	Erreichte Ausbeute, auf Xylan berechnet	Schmelzpunkt
Wheeler u. Tollens	Ann. Chem. 254, 308 Ber. 22, 1046 (1889)	Holzgummi	5 prozent. Schwefelsäure	11—12 Stunden	etwa 27 %	144 bis 145°
Schulze u. Tollens	Ann. Chem. 271, 40, 44.	Weizenstroh mit 25—27% Gehalt an Pentosan	2 prozent. Schwefelsäure	6 Stunden	etwa 20 %	—
Heuser u. Braden	Dies. Journ. [2] 103, 69 (1921)	Xylan	5 prozent. Schwefelsäure nach Salkowski	70 Minuten	68,29 %	142,5°
Heuser u. Brunner	ebenda, a. a. O.	„	„	„	67,06 %	143,2°
Heuser u. Jayme	„	„	3 prozent. Salpetersäure	60 Minuten	84,49 %	146,5°

**Über Cyanurphosphinimine  
und über pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl-  
und Methylester der normalen Cyanursäure.<sup>1)</sup>**

Von

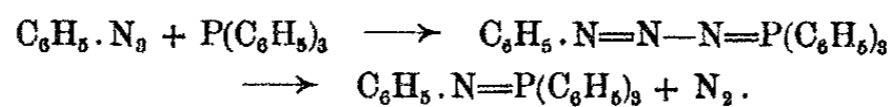
**W. Kesting.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 4. November 1922.)

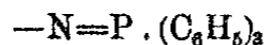
**Über Cyanurphosphinimine.**

Nach Staudinger und Meyer<sup>2)</sup> reagieren Phenylazid und Triphenylphosphin in absolut ätherischer Lösung im Sinne folgender Gleichung miteinander:



Das Zwischenprodukt, ein sogenanntes Phosphazid, ist nicht zu fassen; es spaltet spontan Stickstoff ab und geht in das Endprodukt Triphenylphosphinphenylimin über, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird. Im folgenden wurde die Anwendung dieser Staudinger-Meyerschen Reaktion auf das von Ott und Ohse<sup>3)</sup> im hiesigen Institut zuerst dargestellte Cyanurtriazid studiert.

Die ausgeführten Versuche zeigten, daß Cyanurtriazid und Triphenylphosphin in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln sehr glatt und quantitativ bereits in der Kälte in Reaktion treten, und zwar so, daß, solange die Temperatur von 150° nicht überschritten wird, nur zwei Azidgruppen des Triazids durch Phosphiniminingruppen

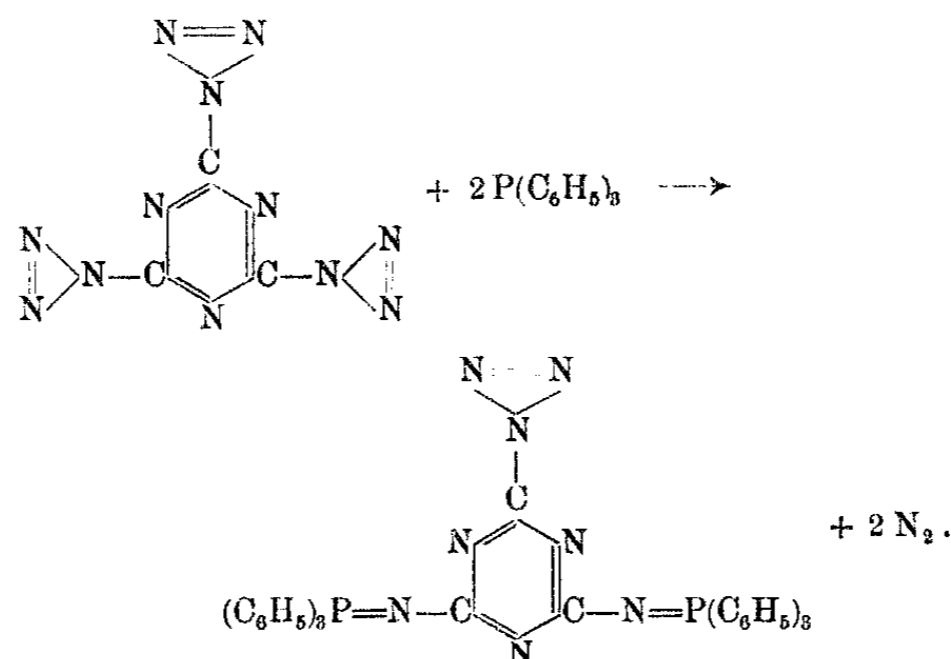


<sup>1)</sup> In erweiterter Ausführung als Diss. erschienen Münster 1921.

<sup>2)</sup> Helvetica chimica acta 1919, 635.

<sup>3)</sup> Ber. 54, 179 (1921).

ersetzt werden. Es entsteht unter Stickstoffabspaltung Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid:

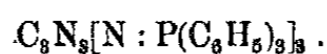


Das nach Staudinger zuerst sich bildende Anlagerungsprodukt, in diesem Falle also ein Cyanur-monoazid-diphosphazid kann auch hier, wie vorauszusehen war, nicht isoliert werden. Sein Auftreten macht sich aber recht deutlich bemerkbar. Das farblose Reaktionsgemisch färbt sich zu Beginn der Reaktion bald intensiv grün. Im weiteren Verlauf verschwindet die Farbe wieder mit zunehmender Stickstoffentwicklung. Diese intermediär auftretende Färbung ist wohl mit viel Wahrscheinlichkeit dem sich bildenden Phosphazid zuzuschreiben.

Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid ist ein rein weißes Krystallpulver. Sonderbarerweise hat es überhaupt keine explosiven Eigenschaften, obwohl nach seiner Entstehung noch eine Azidgruppe in dem Molekül vorhanden sein muß. Es verbrennt lebhaft, aber durchaus ruhig, ohne zu verpuffen, auch durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden. Man muß sich dies Verhalten wohl damit erklären, daß das Molekül eine beträchtliche Größe hat. Die große Anhäufung von Atomgruppen im Molekül mag gewissermaßen als Ballast wirken, der die explosiven Eigenschaften völlig herabmindert.

Schmilzt man Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid und Triphenylphosphin bei 170—180° zusammen, so tritt auch

die dritte Azidgruppe in Reaktion. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung Cyanur-tri-triphenyl-phosphinimin:



Man kann letzteres auch erhalten, wenn man das Cyanurdiphosphinimin mit Triphenylphosphin in genügend hochsiedenden Lösungsmitteln auf dieselbe Temperatur erhitzt.

Das Produkt ist ein grauweißes, ebenfalls beständiges Pulver. Es ist im allgemeinen löslicher in verschiedenen Lösungsmitteln als das Disubstitutionsprodukt. Ferner neigt es im Gegensatz zu letzterem zu Anlagerungsreaktionen. So bildet es z. B. mit Benzoesäureäthylester ein Additionsprodukt, an ein Molekül wird ein Molekül Ester angelagert. Ein gleiches Additionsprodukt bildet sich wahrscheinlich auch mit Alkohol. Das Cyanurdiphosphinimin kann hingegen aus heißem Benzoesäureester und aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Cyanur-tri-triphenyl-phosphinimin reagiert nicht mit Kohlendioxyd. In Analogie mit Staudingerschen Resultaten wäre Anlagerung und Spaltung in Cyanurtrisocyanat und Triphenylphosphinoxyd oder doch wenigstens teilweiser Ersatz der Phosphiniminingruppen durch Isocyanatgruppen zu erwarten. Bei einem Versuch wurde gut getrocknete, einem Kippapparat entnommene Kohlensäure 2 Stunden lang bei 240—250° durch das geschmolzene Cyanurphosphinimin geleitet. Eine Reaktion trat nicht ein.

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert das Produkt, wenn man es hoch und genügend lange damit im Bombenrohr erhitzt. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches unter gleichzeitiger Variation der Temperatur und der Dauer des Erhitzens wurden Körper von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Die Reaktion verläuft offenbar kompliziert, indem das zuerst auftretende Reaktionsprodukt, wahrscheinlich ein Cyanurtriphosphinimin, in dem zwei Phosphiniminingruppen durch Senfölguppen ersetzt sind, mit noch unzersetztem Cyanurtriphosphinimin in weitere Reaktion tritt, und das hierbei entstehende Produkt bei Temperaturerhöhung und längerem Erhitzen nochmal mit  $\text{CS}_2$  in Reaktion treten kann. Die Stickstoffbestimmungen der erhaltenen Produkte und qualitative Untersuchungen auf Schwefel deuten auf einen derartigen Verlauf der Reaktion

hin. Gesamtanalysen waren wegen der geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Substanz leider nicht möglich. Die Produkte sind gelb gefärbt, schmelzen unter Zersetzung bei hoher Temperatur oberhalb 250° und sind so gut wie unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Darstellung von Cyanur-di-triphenyl-phosphiniminomonoazid.

7,5 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm absolutem Äther im Erlenmeyerkolben gelöst. Zu der Lösung gibt man in kleinen Portionen unter gelindem Umschütteln 2,7 g Cyanurtriazid, gelöst in 100 ccm absolutem Äther. Das Einsetzen der Reaktion gibt sich nach kurzer Zeit durch intensive Grünfärbung der Lösung und darauffolgende Stickstoffentwicklung zu erkennen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißes Krystallpulver an den Glaswänden ab. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch kurze Zeit am Rückflußkühler und filtriert nach dem Erkalten das Krystallpulver ab. Hat man reines Ausgangsmaterial verwandt, so ist das Reaktionsprodukt nach gutem Auswaschen mit Äther analysenrein. Zweckmäßig ist es, bei der Reaktion einen kleinen Überschuß von Triphenylphosphin anzuwenden, um sicher zu sein, daß das stark explosive Cyanurtriazid völlig umgesetzt ist. Das überschüssig angewandte Triphenylphosphin kann man aus dem Äther durch Einengen rein wieder gewinnen. Die Ausbeute an Diphosphiniminomonoazid ist annähernd die theoretische. Das Produkt, ein sehr leichtes Pulver ohne Geruch, schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt. In Äther ist es völlig unlöslich, in heißem Alkohol löst es sich schwer, etwas leichter in Aceton und Benzol.

An Stelle von Äther läßt sich mit gleichem Erfolge Xylol, das mit Natrium vorher gut getrocknet ist, als Lösungsmittel für die Reaktion verwenden. Bei einem mit Xylol angestellten Versuch wurde der freiwerdende Stickstoff zur quantitativen Bestimmung im Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

0,2085 g Cyanurtriazid und 1,65 g Triphenylphosphin entwickelten bei 18° und 757 mm Druck 45 ccm Stickstoff, statt 47,8 ccm theoretisch.



## Elementaranalyse:

0,1099 g gaben 0,2782 g CO<sub>2</sub> und 0,0466 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1465 g „ 20,9 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 760 mm.  
 0,1133 g „ 0,0359 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,61	69,06 %
H	4,50	4,74 „
N	16,66	16,51 „
P	9,22	8,82 „

## Darstellung von Cyanurtri-triphenyl-phosphinimin.

3 g Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid werden mit 2 g (statt theoretisch 1,17 g) fein gepulvertem Triphenylphosphin innig gemischt und das Gemisch in einem Porzellantiegel in einem auf 180° erhitzten Ölbade geschmolzen. Das Gemisch schmilzt unter lebhafter Stickstoffentwicklung, wird schließlich wieder fest und bildet dann eine schwach braun gefärbte Masse. Diese wird mit Äther mehrere Male gut verrieben und mit Äther ausgewaschen. Sie stellt dann ein grauweißes Pulver dar. Die Anwendung eines Überschusses von Triphenylphosphin ist nötig, um sicher zu sein, daß die Überführung in das Trisubstitutionsprodukt vollständig wird. Im anderen Falle gelingt es kaum, das Cyanurtriphosphinimin von etwa noch vorhandenem Diphosphinimin völlig zu trennen. Bei reinem Ausgangsmaterial ist das mit Äther gereinigte Präparat analysenrein. Die Ausbeute ist auch hier annähernd die theoretische. Das Produkt ist wie das Disubstitutionsprodukt in Äther völlig unlöslich. Es löst sich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol. Am besten krystallisiert es aus letzterem in weißen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisiert das gelöste Produkt auch nach starkem Einengen nicht wieder aus. Schmelzpunkt: 239° scharf, ohne Zersetzung.

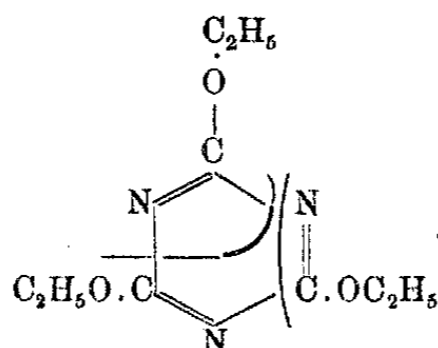
## Elementaranalyse:

0,1093 g gaben 0,3018 g CO<sub>2</sub> und 0,0485 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1132 g „ 8,58 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 769 mm.  
 0,1480 g „ 0,0556 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,46	75,33 %
H	5,00	4,97 „
N	9,27	9,06 „
P	11,27	10,46 „

**Pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure.**

Versuche zur pyrogenen Spaltung von Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure wurden in der Weise ausgeführt, daß die Dämpfe der Ester im Hochvakuum einer Töpferluftpumpe langsam an einer zur hellen Rotglut erhitzten Platinspirale vorbeigeleitet wurden. Die Versuche waren deshalb von besonderem Interesse, weil eine Entpolymerisation der n-Cyanursäureester in die bisher mit Sicherheit noch nicht bekannten normalen Cyansäureester erwartet werden konnte.<sup>1)</sup>



Beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen gelang z. B. Ott<sup>2)</sup> die glatte Entpolymerisation von Hexacyan zu Dicyan. Da beim Sieden unter gewöhnlichem Druck die normalen Cyanursäureester sich leicht in die isomeren Isocyanursäureester umlagern, so war das Arbeiten im Hochvakuum geboten.

Die mit Äthylester der normalen Cyanursäure ausgeführten Versuche zeigten, daß unter den genannten Bedingungen eine Spaltung erfolgt, jedoch nicht in der erwarteten Richtung, sondern sonderbarerweise so, daß aus einem Molekül normalem Cyanursäureester je drei Moleküle Cyansäure und Äthylen gebildet werden.

Die Spaltung des normalen Cyanursäuremethylesters unter den genannten Versuchsbedingungen geht schwieriger vonstatten. Bei Verwendung der Apparatur, die zur Spaltung des Äthylesters verwandt wurde, wurde keine nennenswerte Spaltung erreicht, fast der gesamte Ester sublimierte unzersetzt über

<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeiten von Cloez (Ann. Chem. 102, 355) und von Nef (Ann. Chem. 287, 310), ferner von Hofmann und Olshausen [Ber. 3, 271 (1870)].

<sup>2)</sup> Ber. 52, 663 (1919).

die stark glühende Platinspirale hinweg. Herr Dr. K. Schmidt wiederholte den Versuch mit einer verbesserten Apparatur. Die Verbesserung bestand in einer wesentlichen Verlängerung der Platinspirale, von 30 cm auf 2 m Länge, und einer für die intensive Berührung des sublimierenden Esters mit derselben günstigeren Anordnung. Mit dieser Apparatur<sup>1)</sup> gelang eine teilweise Entpolymerisation. Jedoch wurde auch hier nicht der erwartete normale Ester erhalten, sondern es entstand Isocyan säuremethylester. Der Verlauf der beiden Spaltungsreaktionen kann wohl als ein guter Hinweis auf die geringe Beständigkeit der normalen Cyan säureester angesehen werden.

#### Pyrogene Spaltung von Estern der normalen Cyanursäure im Hochvakuum.

Als Destillierkolben dient ein 50 ccm-Rundkolben mit langem weitem Halse und hoch angesetzttem Ansatzrohr. An die Kolbenkugel ist ein zweites Ansatzrohr schräg aufwärts angeschmolzen, das zur Einführung der Siedecapillare dient. In den Hals des Kolbens wird mittels dicht schließenden Gummistopfens eine Platinspirale von etwa 30 cm Länge befestigt, der Platindraht unter Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes in die elektrische Lichtleitung eingeschaltet. An das Ansatzrohr werden mehrere Vorlagen hintereinander in Form von Reagenzgläsern mit Ansatz geschaltet, von denen das letzte mit der Hochvakuumpumpe verbunden wird. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer Vorlagen hat man die Möglichkeit, die erhaltenen Spaltprodukte fraktioniert destillieren zu können, ohne vorher das Vakuum zu unterbrechen.

Versuch mit normalem Cyanursäuretriäthylester: 4 g Ester vom Schmp. 29° wurden im Hochvakuum an der durch Stromregulierung auf helle Rotglut gehaltenen Platinspirale im Verlauf von 8 Stunden vorbeidestilliert. Der Ester siedet im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 110—120°. Die erste Vorlage blieb ungekühlt, die beiden folgenden wurden mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther gekühlt.

<sup>1)</sup> Eine Abbildung der Apparatur, die in gleicher Form von Ott und Schmidt zur Darstellung von Kohlenoxyd verwandt wurde, findet sich Ber. 55, 2130 (1922).

Das starke Nachlassen des Vakuums bei der Destillation zeigte an, daß nicht alle Spaltungsprodukte durch die Kältemischung kondensiert wurden. Nach Beendigung des Versuches fand sich in der ersten Vorlage etwa  $\frac{1}{2}$  g unzersetzt destillierter Ester. In der ersten gekühlten Vorlage fand sich als Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit von intensiv stechendem Geruch, die sich spontan unter starker Wärmeentwicklung in eine weiße feste Substanz verwandelte, als sie kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stand. Dieses Verhalten gab den ersten Hinweis, daß in dem erhaltenen Körper Cyansäure vorliege, da letztere bekanntlich dadurch ausgezeichnet ist, daß sie sich bei gewöhnlichem Druck über  $0^{\circ}$  spontan unter Aufsieden zu Cyamelid polymerisiert.

Die sichere Identifizierung des erhaltenen Spaltproduktes als Cyansäure gelang bei einem zweiten Versuch durch Überführung in den Methylester der Ureidoameisensäure (Allophansäuremethylester), der sich leicht bildet, wenn man Cyansäure in Methylalkohol einleitet.

0,1285 g gaben 0,1459 g  $\text{CO}_2$  und 0,0609 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1099 g „ 22,2 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,49	30,97 %
H	5,12	5,30 „
N	23,73	23,55 „

Als Schmelzpunkt findet sich in der Literatur für den Allophansäuremethylester angegeben  $208^{\circ}$  unter Zersetzung.<sup>1)</sup> Ich fand ihn bei  $214^{\circ}$  scharf.

Um das durch feste Kohlensäure-Äthermischung nicht zu fassende zweite pyrogene Spaltungsprodukt des normalen Cyanursäureäthylesters zu kondensieren, war das Kühlen der Vorlage mit flüssiger Luft nötig. 7,6 g Ester wurden im Verlauf von 6 Stunden in der bereits angegebenen Weise destilliert. In der ersten mit flüssiger Luft gefüllten Vorlage waren sämtliche Spaltungsprodukte kondensiert. Diese wurden der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, indem die flüssige Luft durch ein Gemisch von flüssiger Luft und Alkohol ( $-110^{\circ}$ ) ersetzt wurde. Es destillierte eine Fraktion ab, die

<sup>1)</sup> Beilstein I, 1305.

durch flüssige Luft wieder in einer weiteren Vorlage verdichtet wurde. Dieser bei gewöhnlichem Druck weit unter  $0^{\circ}$  siedende Anteil wurde als Äthylen identifiziert. Das Gas brannte mit leuchtender Flamme und entfärbte Bromlösung. Sein Schmelz- und Siedepunkt stimmten ungefähr mit dem in der Literatur angegebenen für Äthylen überein (vgl. unten).

Es konnten bei diesen Versuchen zugleich der Schmelzpunkt und der Siedepunkt der Cyansäure im absoluten Vakuum festgestellt werden, für die sich Angaben in der Literatur noch nicht finden. Diese Daten wurden festgestellt sowohl an der durch pyrogene Spaltung des normalen Cyanursäureäthylesters erhaltenen Cyansäure, als auch an einer Cyansäure, die zum Vergleich hergestellt wurde durch trockene Destillation von Cyanursäure und Kondensation der Dämpfe durch flüssige Luft.

Cyansäure (Spaltungsprodukt des Versuches) . . . . .	Kp. <sub>0</sub>	- 71/- 61°	Fp. -104/-107°
Cyansäure (Destillationsprodukt von Cyanursäure) . . . . .	Kp. <sub>0</sub>	- 64°	Fp. - 79/- 81°
Äthylen . . . . .	Kp. <sub>745</sub>	-104/-106°	Fp. -165°
Äthylen (Literaturangabe <sup>1)</sup> ) . . . . .	Kp. <sub>767</sub>	-102,7°	Fp. -169°

Der Schmelzpunkt der Cyansäure, die als Spaltungsprodukt des normalen Cyanursäureäthylesters erhalten wurde, liegt wesentlich tiefer als der Schmelzpunkt der Cyansäure, die aus Cyanursäure durch trockene Destillation erhalten wurde, auch ist der Siedepunkt der ersteren weniger konstant als der der letzteren. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß die aus den pyrogenen Spaltungsversuchen gewonnene Cyansäure noch ein Nebenprodukt enthielt. Da reiner normaler Cyanursäureäthylester zu den Versuchen verwandt wurde, so muß das Auftreten des Nebenproduktes entweder damit erklärt werden, daß bei der pyrogenen Spaltung in Cyansäure und Äthylen in geringem Grade noch eine Spaltung oder Umbildung in einer andern Richtung erfolgt, oder aber, daß geringe Mengen des vermutlich bei der Spaltung intermediär auftretenden normalen Cyansäureäthylesters die Aufspaltung in Cyansäure und Äthylen nicht erleiden. Das Nebenprodukt muß ungefähr den gleichen Siedepunkt haben wie Cyansäure, denn durch mehrmaliges Destillieren wurde das Reaktionsgemisch nicht von ihm befreit.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ber. 32, 49 (1899).

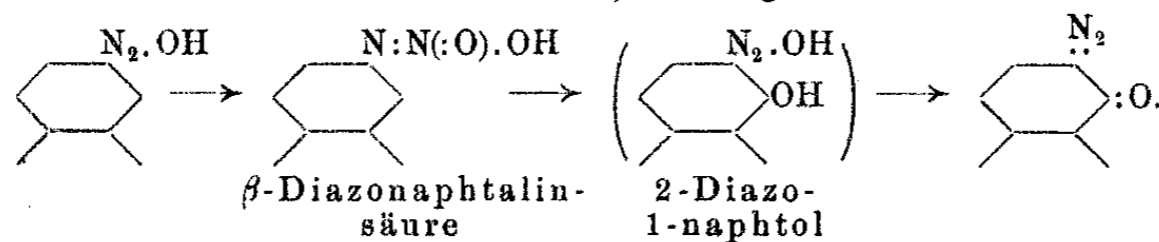
Über  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid,  
nebst einem Anhang  
über Böhmers  $\beta$ -Dibromchinondiazide.

Von

**E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus.**

(Eingegangen am 9. November 1922.)

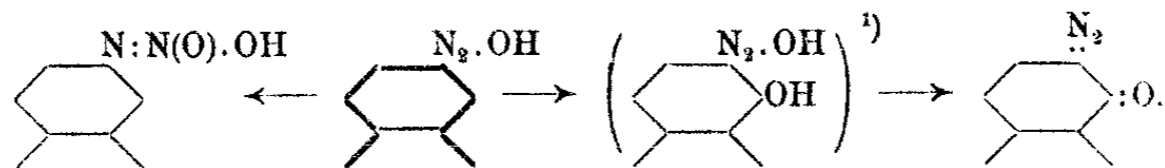
Diese und die nachfolgend mitgeteilte Untersuchung stehen in engem Zusammenhang mit derjenigen<sup>1)</sup> über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylnitramin bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure. Bei der Oxydation von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphtyldiazotat mit Ferricyankalium bilden sich<sup>1)</sup>  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure und zugleich  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid bzw.  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid, letzteres unter den S. 257 angegebenen Bedingungen in weitaus überwiegender Menge. Die Formelbeziehungen zwischen  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure  $C_{10}H_8N_2O_2$  und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid  $C_{10}H_6N_2O$  sind sehr einfach: beide Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um die Elemente des Wassers. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß das Azid bei dem Oxydationsvorgang durch Anhydrierung aus der zunächst entstehenden Diazosäure<sup>1)</sup> hervorgeht:



Zur Prüfung dieser Hypothese ausgeführte Versuche<sup>1)</sup> haben indes der Erwartung nicht entsprochen. Daher ist anzunehmen, daß  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid, falls erstere sich in werdendem Zustand nicht anders

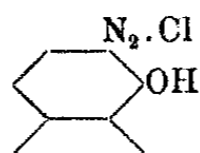
<sup>1)</sup> E. Bamberger, „Über  $\alpha$ -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen“ Ber. 55, 3384 (1922). Vorläufige Mitt. Ber. 27, 679 (1894); vgl. auch Ber. 30, 1262 (1897).

verhält als im fertigen, nicht aus-, sondern nebeneinander entstehen:



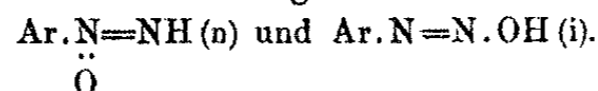
Das Ergebnis der Untersuchung über  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure ist — wenn auch nur in gedrängtester Form — schon vor längerer Zeit<sup>2)</sup> mitgeteilt; dasjenige über  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid bildet den Gegenstand der folgenden Zeilen.

Daß es zur Klasse der Chinondiazide gehört, ergibt sich daraus, daß es — übrigens in quantitativ höchst unbefriedigender Weise — auch durch Diazotierung von 2-Amino-1-naphtol erhalten wird, vor allem aber aus der Gesamtheit seiner Eigenschaften. Chlorwasserstoffgas verwandelt es in ein Chlorid  $C_{10}H_7.N_2.OCl$ , das schon im Kaliexsiccator Salzsäure verliert, durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird und daher wohl als das Diazoniumchlorid des 1-Oxy-2-Aminonaphtalins



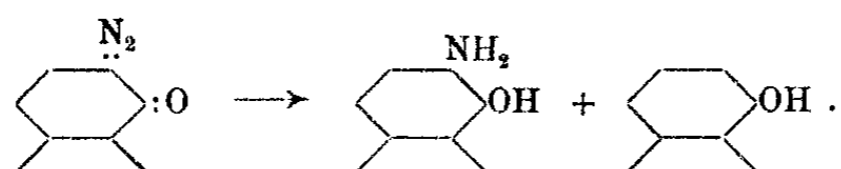
angesprochen werden darf. Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren das Diazid zu 2-Amino-1-naphtol (und  $\alpha$ -Naphtol):

<sup>1)</sup> Korrekturnachtrag: Aus einem mir inzwischen übersandten Abdruck [Rend. Acc. Lincei XXXI, serie 5a, 1° sem., fasc. 8° (1922)] ersehe ich, daß A. Angeli der Behauptung von Hantzsch mit Entschiedenheit entgegentritt, daß die Isomerie der n- und i-Diazohydroxyde räumlicher Natur sei; seine Gründe sind zum Teil die gleichen, die ich H. gegenüber schon vor 27 Jahren geltend gemacht habe [Ber. 29, 449, 1383 (1896); vgl. übrigens auch 28, 244 (1895), wo ich, wie jetzt auch Angeli, darauf hinwies, daß — selbst wenn die Raumisomerie der Diazosulfonate erwiesen werden sollte — daraus keineswegs auf die der Diazohydroxyde geschlossen werden müsse]. Angeli formuliert letztere in seiner oben zitierten Abhandlung als

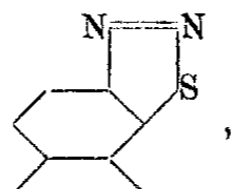


Im Gegensatz zu Angeli und zu mir scheinen manche deutsche Chemiker zu glauben, daß die Raumisomerie der Diazohydroxyde durch Hantzsch bewiesen sei.

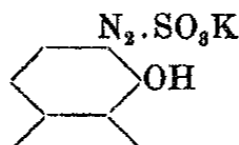
<sup>2)</sup> Ber. 30, 1262 (1897).



Phosphorpentasulfid ersetzt das Sauerstoff- durch ein Schwefelatom und verwandelt das Diazid in Jacobsons Naphtalen-diazosulfid

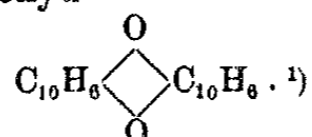


während Kaliumsulfit es in 1-Oxynaphtyl-2-diazosulfonsaures Kalium

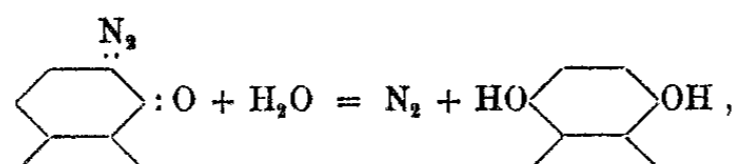


überführt, das seinerseits zu 2-Amino-1-naphtol reduzierbar ist.

Siedendes Xylol zerlegt  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid in Stickstoff und Bis-Naphtalenoxyd



Eigentümlich wirkt (wäßrig verdünnte) Schwefelsäure auf das Azid; man erhält nicht, wie zu erwarten, 1,2-, sondern 1,4-Naphtohydrochinon:



was uns eine Beobachtung von Bamberger und Kitschelt<sup>2)</sup> in Erinnerung bringt, derzufolge ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin bei der Oxydation ein Gemisch von  $\alpha$ -Naphtochinon und  $\alpha$ -Naphtol liefert.

Wie andere Chinondiazide wird auch  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid durch Naphtole usw. gefärbt, indes auffallend langsam und schwach, besonders wenn die Lösungen stark verdünnt sind<sup>3)</sup>; alkalische R-Salzlösung wurde selbst nach 1—2 stün-

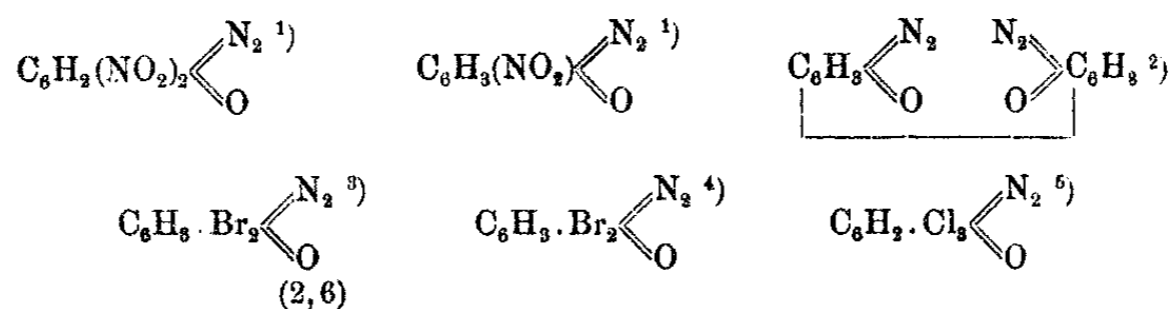
<sup>1)</sup> Vgl. die folgende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Ber. 23, 880 (1890).

<sup>3)</sup> Einfluß der Menge und Konzentration der Lauge auf „Kuppelungen“ vgl. Bamberger, Ber. 28, 833, 834 (1895). Die Fähigkeit der

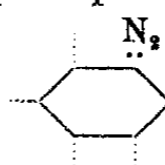


diger Einwirkung nicht wesentlich verändert, während allerdings Resorcin fast augenblicklich ein intensives Rotviolett erzeugt. Wir verglichen das Diazid mit folgenden, schon länger bekannten Chinondiaziden in Bezug auf das Verhalten gegen alkalische Phenollösungen:



und fanden, daß diese Verbindungen den (latenten) „Diazoniumcharakter“ viel ausgesprochener zeigen als  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid. Das gilt auch für das Verhalten gegen kochenden Alkohol bei Gegenwart von Pottasche — Versuchsbedingungen, unter welchen die unter 1—6 aufgeführten Stoffe ihre Stickstoffatome erheblich leichter entbinden als  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid. Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich ferner gegenüber einer eisessigsäuren, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin, durch welche die genannten Chinondiazide fast momentan kräftig gefärbt werden, während das unsrige noch nach Stunden unverändert ist.

Gleichwohl unterliegt es unseres Erachtens keinem Zweifel, daß es sich bei den älteren und bei dem hier besprochenen Diazid nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede

handelt, also auch diesem die Formel  zuzuweisen

Chinondiazide (früher „Diazophenole“) zu „kuppeln“, habe ich vor mehr als 30 Jahren beobachtet und seinerzeit den Herren V. Meyer und P. Jacobson mitgeteilt, welche sie in ihr Lehrbuch der organ. Chemie (I. Auflage II S. 407, Note 1) als Privatmitteilung von mir aufgenommen haben.

<sup>1)</sup> Griess, Ann. Chem. 113, 205.

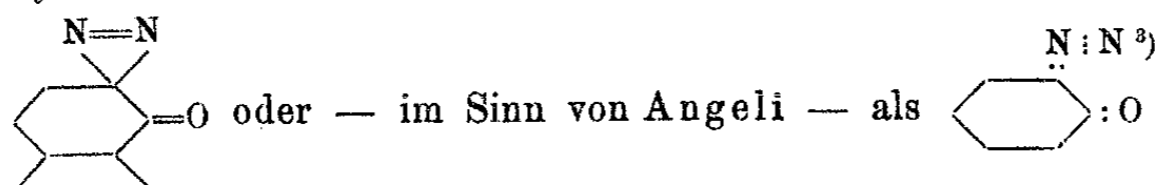
<sup>2)</sup> Kunze, Ber. 21, 3333 (1888); Schütz, ebenda S. 3531.

<sup>3)</sup> Vgl. den Anhang.

<sup>4)</sup> Bamberger u. Kraus, Vierteljahrsh. der naturforsch. Ges. in Zürich 44, 257 (1899) und Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912).

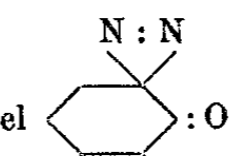
<sup>5)</sup> Von Prof. E. v. Meyer gütigst übersandt.

ist. Ob dieselbe — im Anschluß an die von L. Wolf<sup>1)</sup> eingeführten und von Hantzsch<sup>2)</sup> als Chinondiazide bezeichneten Symbole — als



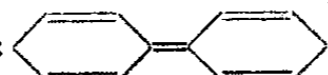
zu präzisieren ist (was mir persönlich<sup>4)</sup> zweckmäßiger erscheint), bleibt dahingestellt.

Daß die (farblosen) „Azimide“, „Diazosulfide“ und Indazole<sup>5)</sup>:

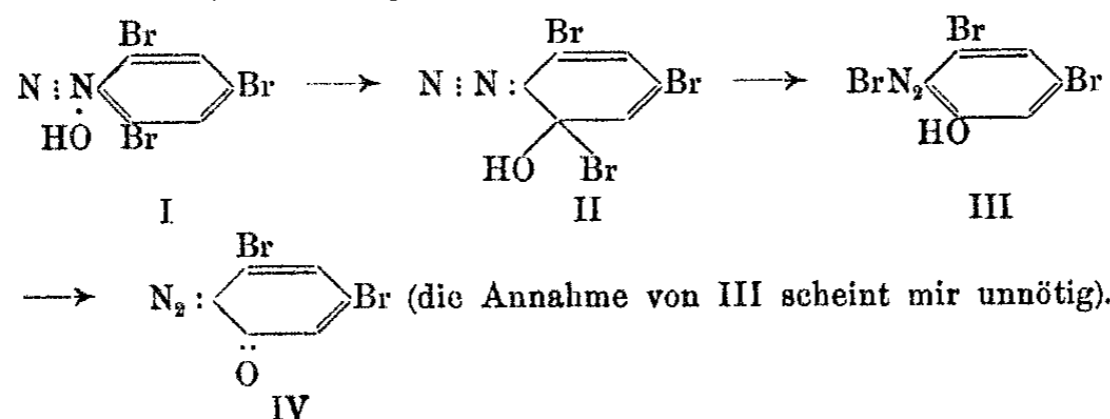
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 312, 126 (1900). Ich habe die Formel  schon vor Wolf (1897, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Ges. in Zürich 42, 136, Note) in Erwägung gezogen, trat aber damals nicht für sie ein — aus heut nicht mehr maßgebenden Gründen.

<sup>2)</sup> Ber. 35, 889 (1902).

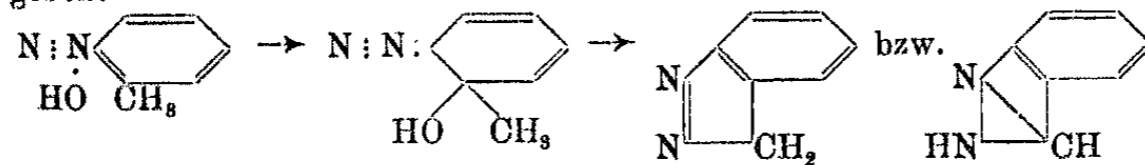
<sup>3)</sup> Vgl. die Formeln des Indazoltriazolens Ber. 53, 2316, Note 5 (1920).

<sup>4)</sup> Vgl. meine Formel O :  : N : N Ann. Chem. 390, 158 (1912).

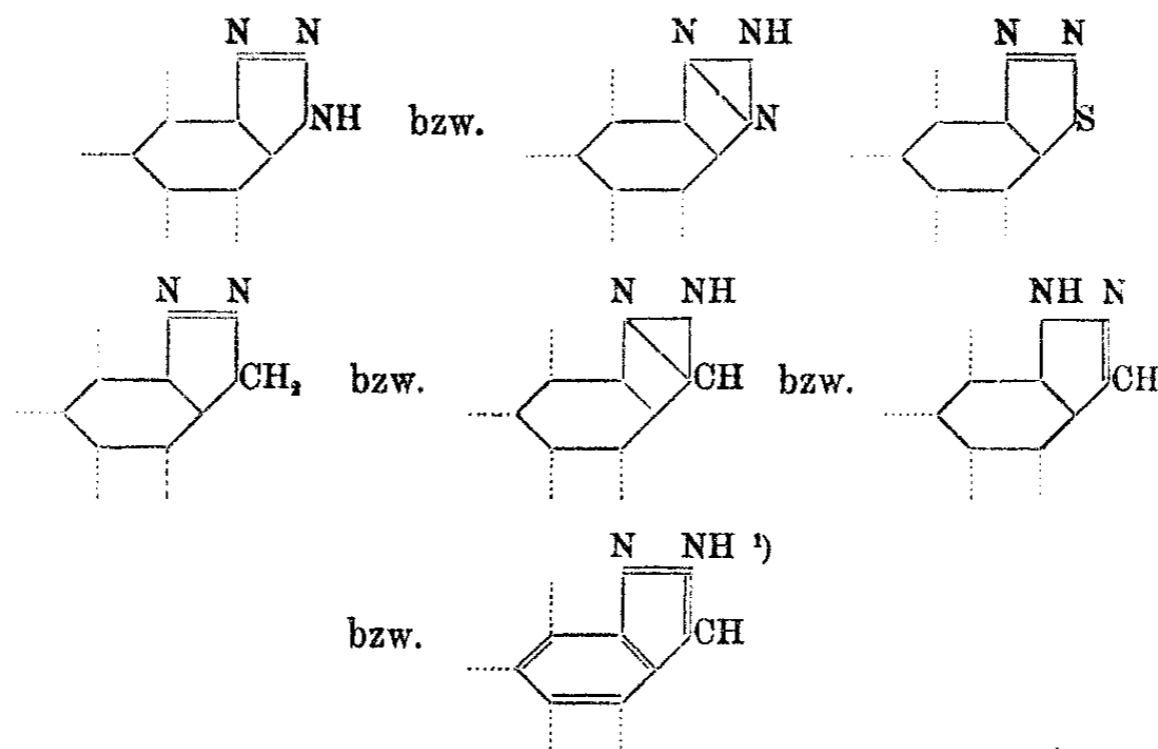
<sup>5)</sup> Tribromphenyldiazoniumhydroxyd wird leicht in Dibromchinondiazid übergeführt [Bamberger u. Kraus, Zürcher Vierteljahrsschr. 44, 257 (1899); Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912); Orton u. Read, Trans. Chem. Soc. 83, 797 (1903)]. Orton nimmt folgende Zwischenstufen an:



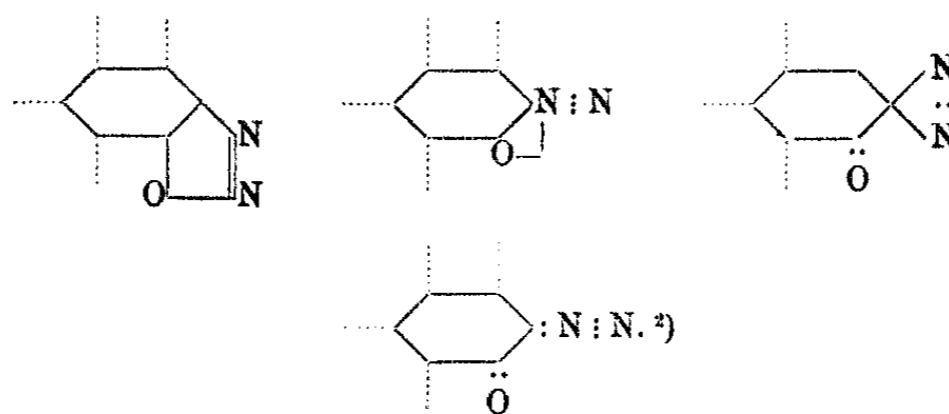
In gleichartiger Weise läßt sich die Umwandlung von o-Tolyldiazoniumsalzen in Indazole [E. Bamberger, Ann. Chem. 305, 289 (1899)] wiedergeben:



Die Anhydrierung des 2-Diazo-1-naphtols zum  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid



einen andern Verbindungstypus verkörpern, dürfte kaum zu bestreiten sein. Möglicherweise existieren isomere „Diazo-phenole“, entsprechend den Formeln:



(S. 252; Gleichungsreihe) mag in derselben Weise erfolgen. Vgl. Bamberger, „ $\alpha$ -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen“ [Ber. 55, 3383 (1922)].

<sup>1)</sup> Über Indazolformeln vgl. auch v. Auwers u. Hüttenes, Ber. 55, 1115 (1922); vgl. auch die Formel von Lifschitz bei Bamberger, „Über Nitroso-N-oxindazol“ [Ber. 55, 3371 (1922)].

<sup>2)</sup> E. Bamberger, Ber. 28, 837, Note (1895); Henle, Ann. Chem. 350, 344 (1906). Vgl. auch S. 255, Formelreihe Z. 4 von oben.

**Experimenteller Teil.**<sup>1)</sup>Darstellung und Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids.<sup>2)</sup>

Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 10 g (pulverisiertem)  $\beta$ -Naphtylamin in 70 g Wasser und 7 ccm konzentrierter (36 Prozent.) Salzsäure wird unter fleißigem Rühren auf 0° abgekühlt (wobei sich das Naphtylaminchlorhydrat als Krystallbrei abscheidet), mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und kleinen Eisstückchen vermischt und mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser diazotiert. Die eventuell zuvor filtrierte und mit 25 g krystallwasserhaltigem, feinpulverisiertem Natriumacetat versetzte Lösung läßt man alsdann unter fleißigem Rühren in dünnem Strahl zu einer stark gekühlten und erst kurz zuvor bereiteten Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 60 g Ferricyankalium in 1 Liter Wasser hinzuließen, durch nachträgliches Hinzufügen von Eisstückchen allfälliger Erwärmung vorbeugend. Bei richtiger Arbeitsweise tritt kaum Gasentwicklung oder Schaumbildung ein. Nach 5 bis 10 Minuten haben sich in der Regel geringe Mengen schmutzig brauner Flocken an der Oberfläche abgesondert, welche man gut tut, durch möglichst schnelle Filtration zu entfernen, damit sie nicht das kurz darauf in prächtigen gelben Nadeln auskrystallisierende Naphtochinondiazid verunreinigen. Die Abscheidung des letzteren ist nach 1½—2 stündigem Stehen (bei 0°) zur Hauptsache beendet; es wird alsdann abgesaugt und gründlich mit kaltem Wasser gewaschen; nach weiteren 10 Stunden können noch geringere Mengen einer zweiten, direkt fast reinen Fraktion des Azids in Form langer hellgelber

<sup>1)</sup> Derselbe ist Anfang 1897 abgeschlossen und in der Vierteljahrsschrift der naturforsch. Gesellschaft in Zürich 42, 136 (1897) veröffentlicht. Da eine Versendung an referierende Zeitschriften seinerzeit unterblieb, ist die Arbeit nur ganz wenigen bekannt geworden. Vgl. auch S. 269, Note 3 der folgenden Mitteilung.

<sup>2)</sup> Vgl. die Dissertation von Ottokar Böcking, Zürich 1894, S. 39. Die  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure bildet sich unter obigen Bedingungen in spärlicher Menge [vgl. Ber. 30, 1262 (1897)]. Man stellt sie zweckmäßig aus reinem (krystallisiertem) Iso- $\beta$ -naphtyldiazotat durch Oxydation mit  $K_3FeCy_6$  dar. Vgl. die Diss. von Böcking (1894).

Nadeln gesammelt werden. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest mit Äther auszuschütteln, verlohnt kaum.

Aus 10 g Naphtylamin werden reichlich 8 g Naphtochinon-diazid erhalten. Zur Reinigung löst man es unter Zusatz von Tierkohle in kochendem (hochsiedendem) Ligroin, filtriert baldigst von etwas braunem, fest am Boden und an der Wandung sitzendem, halböligen Harz und kühlt schnell ab; das Azid krystallisiert alsdann in prachtvoll glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp.  $76^{\circ}$ , der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus (kaltem) Benzol-Ligroin nicht ändert. Man kann auch zum Umlösen kochendes Wasser benutzen, welches die Substanz in reichlicher Menge beim Erkalten in hell goldgelben, seidenglänzenden, haarfeinen Nadeln absetzt, doch ist es ratsam, jedesmal nur kleine Substanzmengen (reagenzglasweise) zu verwenden, da andernfalls erhebliche Zersetzung eintritt.

$\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid<sup>1)</sup> löst sich spielend in Benzol, Äther, Alkohol, leicht in kochendem, viel schwerer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem und mäßig leicht in siedendem Wasser. Rauchende Salzsäure nimmt es schon in der Kälte auf mit bräunlich-olivgrüner Farbe und scheidet es auf Wasserzusatz unverändert in Form goldgelber Nadeln wieder ab. Es ist von außerordentlicher Lichtempfindlichkeit<sup>2)</sup>, worauf beim Operieren mit diesem Körper stets Rücksicht zu nehmen ist.

Analyse:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_8N_2O$ :	I.	II.
C	70,54	70,73	70,64 %
H	3,53	3,98	3,96 „
N	16,48	16,69	16,80 „

#### $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Salzsäuregas.

Leitet man einen Salzsäurestrom durch die eisgekühlte, scharf getrocknete Ätherlösung des Azids, so fällt ein eigelber,

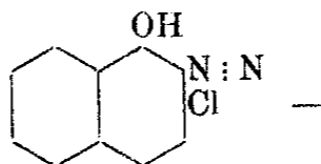
<sup>1)</sup> Offenbar identisch mit einer auf anderem Weg von Orton (Chem. Zentralbl. 1903, I, 40) dargestellte Verbindung. Vgl. auch E. Bamberger, der sie schon früher unter dem Namen „Naphtalin-2,1-Diazoxyd“ beschrieben hatte [Ber. 27, 680 (1894)].

<sup>2)</sup> Die goldgelbe Farbe der Krystalle ist nach etwa 10 Minuten dauernder Einwirkung diffusen Tageslichts in Kupferrot übergegangen und der Schmelzpunkt stark erniedrigt. Auch die Lösungen des Azids sind lichtempfindlich.

glänzend krystallinischer Niederschlag eines Chlorhydrats, welches — 2 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet — die der Formel  $C_{10}H_6(N_2O)HCl$  entsprechende Zusammensetzung zeigt:

0,1648 g gaben 0,1139 g AgCl.		
Berechnet für $C_{10}H_7N_2OCl$ :		Gefunden:
Cl	17,19	17,1 %.

Das Salz — vermutlich



verliert so schnell Salzsäure, daß eine die nämliche Zeit über Kali im Exsiccator getrocknete Substanzprobe nur mehr einen Chlorgehalt von 15% zeigte. Dieser Zerfall in Naphtochinon-diazid und Salzsäure wird auch durch kaltes Wasser bewirkt. Gegenüber alkalischen Phenollösungen verhält sich das Chlorhydrat wie das freie Azid.

Reduktion des  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids.<sup>1)</sup>

3,5 g des mehlfein zerriebenen Azids wurden unter Wasserkühlung in eine Lösung von 25 g Zinnsalz in 40 ccm rauchender Salzsäure unter gutem Rühren allmählich eingetragen; durch Drücken mit dem Spatel ist dafür zu sorgen, daß sich keine Substanzpartikeln der Reduktion entziehen. Unter Einbuße seiner gelben Farbe verwandelt sich das Azid sehr rasch in salzsaures 2-Amino-1-naphtol, welches nach etwa einstündigem Stehen in so reichlicher Menge ausgeschieden ist, daß der Gefäßinhalt einen steifen Brei bildet. Das abgesaugte und gründlich mit Äther gewaschene Salz wird durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Zusatz konzentrierter Salzsäure gereinigt und auf diese Weise in Form glänzend weißer Blättchen erhalten, deren Analyse<sup>2)</sup> Herrn Böcking folgende Zahlen ergab:

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)NH_2, HCl$ :		Gefunden:
N	7,18	7,04 %
Cl	18,11	18,15 „

Das Salz zeigte die von Liebermann<sup>3)</sup> für 2-Amino-

<sup>1)</sup> Vgl. die Diss. von O. Böcking, Zürich 1894, S. 80.

<sup>2)</sup> Die Chlorbestimmung ist von Herrn Gansser 1897 ausgeführt.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 211, 55 (1881).

260 E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus:

1-naphtol angegebenen Eigenschaften in deutlichster Weise. Neben demselben findet sich  $\alpha$ -Naphtol vor und zwar in dem zur Reinigung des Chlorhydrats verwendeten Äther (vgl. oben). Es wurde durch einmalige Dampfdestillation und Krystallisation aus Wasser in reinem Zustand erhalten. (Auf diesem Wege ist also  $\beta$ -Naphtylamin in  $\alpha$ -Naphtol übergeführt.)

Führt man die Reduktion in der Hitze aus, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der beiden Produkte zugunsten des Naphtols.

#### Überführung von 2,1-Aminonaphtol in $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid.

4 g 2-Amino-1-naphtolchlorhydrat, durch Reduktion des Naphtochinondiazids erhalten, wurden in salzsäurehaltigem Wasser bei 0° mit 1,5 g Natriumnitrit versetzt; die sich alsbald unter starker Schaumbildung abscheidenden hellbraunen Flocken wurden nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen abgesaugt, scharf ausgewaschen und im Dunkeln auf Ton getrocknet, wobei sie eine fast schwarze Farbe annehmen. Das Filtrat scheidet bei längerem ( $\frac{3}{4}$  stündigem) Stehen eine weitere Menge ab, die mit obiger vereinigt wird.

Als diese dunkeln, unerquicklichen Massen unter Tierkohlezusatz mit siedendem Ligroin (Schmp. 100—120°) extrahiert wurden, erhielt man eine orangefarbene Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung gelbe Krystalle abschied, die sich schon durch ihren Habitus als Naphtochinondiazid charakterisierten. Einmal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bilden sie goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche sämtliche Eigenschaften des genannten Azids in so zweifelloser Weise zeigten, daß Analysen überflüssig waren.

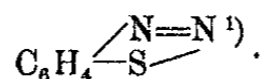
Die von obigen Ausscheidungen abfiltrierte, wäßrige Mutterlauge enthält weitere (geringe) Mengen derselben Substanz, welche — mittels Äther gesammelt — ebenfalls leicht als Diazid zu identifizieren waren.

Die aus Aminonaphtol erhältliche Menge ist äußerst spärlich.

#### $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Phosphorpentasulfid.

1 g des ersteren wurde mit 1,3 g des letzteren (dasselbe war für den Versuch frisch dargestellt worden) und 1 g Sand

innig gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei etwa  $70^\circ$  tritt die von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaktion ein, zu deren Vollendung einige Zeit erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser übergossen, etwa 1 Stunde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem erhitzten Wasserbad belassen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr und im Destillat sammeln sich glänzend weiße, verfilzte Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, Ligroin oder konzentrierter Salzsäure unschwer zu reinigen sind. Der bei  $91\text{--}91,5^\circ$  liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem auf anderem Wege von P. Jacobson dargestellten Naphtylendiazosulfid von der Formel:



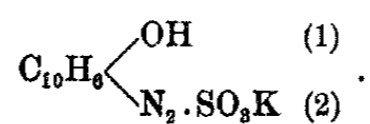
Auch unsere Substanz zeigte beim Erhitzen die vom Entdecker angegebene Eigentümlichkeit einer bei höherer Temperatur eintretenden Gasentwicklung.

0,1016 g gaben 0,1280 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{N}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$ :	Gefunden:
S 17,20	17,80 %.

$\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Kaliumsulfid.

Oxynaphtyldiazosulfonsaures Kalium:



1 g Diazid wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3 g käuflichem Kalium sulfurosum erhitzt, bis es klar gelöst ist; beim Abkühlen scheidet sich in reichlicher Menge das in der Überschrift bezeichnete Salz in Form eines glänzend krystallinischen, orangegelben Niederschlags ab, welcher durch Krystallisation aus kochendem Wasser leicht zu reinigen ist.

0,1054 g gaben 0,0870 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ :	Gefunden:
S 11,03	11,33 %.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 260 (1894), wo der Schmp. zu  $89^\circ$  angegeben wird.



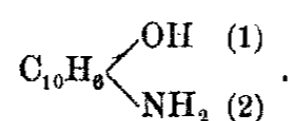
Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der technischen Kaliumbisulfidlösung, welche übrigens ein Operieren mit nicht zu großen Mengen ratsam erscheinen läßt; wir fanden es zweckmäßig, für jeden Versuch nur etwa 0,2 g Azid zu benützen. Die zunächst entstehende, tiefrote Lösung setzt das Diazosulfonat sehr bald — noch während des Erhitzens — in glänzenden Nadelchen ab, welche die Flüssigkeit nach dem Erkalten breiartig erfüllen.

0,1378 g gaben 0,1108 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K:	Gefunden:
S	11,03
	11,04 %.

Das 1-Naphtol-2-diazosulfonsaure Kalium löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und leicht in Alkalien. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnt-wäßrigen Lösung eine dunkelrote Färbung, in konzentrierterer Lösung Ausscheidung rotbrauner Flocken.

Durch Reduktion des Sulfonats entsteht 2-Amino-1-naphtol:



Läßt man das Salz, in Eisessig suspendiert, in der Kälte mehrere Stunden in Berührung mit Stanniol, so tritt vollständige Entfärbung ein. Der (erst mit Natron, zum Schluß mit Soda alkalisierten) Lösung wird durch Äther ein Körper entzogen, welcher sämtliche von Liebermann<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften des  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -naphtols zeigt. Herr Dr. Kraus oxydierte ihn mit Bichromat und Schwefelsäure und erhielt  $\alpha, \alpha$ -Dinaphtyl- $\beta$ -dichinon<sup>2)</sup>, welches er durch Überführung in das in metallglänzenden, dunkelroten Blättchen vom Schmp. 248—250° krystallisierende Tetranilid<sup>3)</sup> charakterisierte.

#### Verhalten des $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids gegen Schwefelsäure. 1,4-Naphtohydrochinon.

Um 1,4-Naphtohydrochinon in reinem Zustand isolieren zu können, muß sowohl die Menge des zu verwendenden Diazids

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 211, 55 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. 19, 2483 (1886).

<sup>3)</sup> Ebenda 17, 3022 (1884).

als auch die Menge und Konzentration der Säure richtig bemessen werden. Folgende Vorschrift ist empfehlenswert:

Portionen von je etwa 0,1 g Naphtochinondiazid werden im Reagenzrohr mit 15—20 ccm Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  : 2 Vol.  $H_2O$ ) zunächst schwach erwärmt und dann, nachdem die lebhafte Stickstoffentwicklung fast aufgehört hat, stärker gekocht, was die Ausscheidung violetter Flocken zur Folge hat. Die durch Glaswolle filtrierte, heiße Lösung setzt beim Erkalten verfilzte, weiße Nadelchen ab, welche — aus siedendem Benzol und Ligroin umkrystallisiert — den konstanten Schmp.  $173^\circ$  und alle sonstigen Eigenschaften des 1,4-Dioxy-naphthalins zeigen.

0,1078 g gaben 0,2964 g  $CO_2$  und 0,0484 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)_2$ :		Gefunden:
C	75	74,98 %
H	5	4,99 „

Kochende Eisenchloridlösung verwandelt es in  $\alpha$ -Naphtochinon, das nach einmaliger Dampfdestillation in reinem Zustand vorlag.

Da die Bildung des 1,4-Dioxy-naphthalins aus 2,1-Naphtochinondiazid recht unerwartet ist<sup>1)</sup>, haben wir die Identität des weiteren dadurch festgestellt, daß wir es durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 1,4-Diacetyl-naphtohydrochinon überführten — glitzernde, weiße Nadelchen, welche alle für diesen Körper von Korn<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Die bereits erwähnten, durch Filtration entfernten Flocken verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung heißer Schwefelsäure auf 1,4-Naphtohydrochinon und dürften das von Korn beschriebene Dinaphtyldihydrochinon darstellen. Als wir jenes Nebenprodukt über Zinkstaub destillierten, erhielten wir tatsächlich eine aus erkaltendem Alkohol in perlmutterglänzenden, weißen Blättchen krystallisierende Substanz, die den dem  $\beta, \beta$ -Dinaphtyl<sup>3)</sup> eigenen Schmp. von  $187^\circ$  zeigte.

<sup>1)</sup> Vgl. übrigens Bamberger und Kitschelt, Ber. 23, 880 (1890).

<sup>2)</sup> Ebenda 17, 3025 (1884).

<sup>3)</sup> Ebenda 3026 (1884).

**Anhang: Über Böhmers Dibromchinondiazide.**Von **Emil Kraus**.

Durch Bromierung von p-Diazophenolsalzen erhielt Böhmer<sup>1)</sup> ein Dibromchinondiazid  $O: \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \end{array} : N_2$  vom Verpuffungspunkt 137°. Reduktionsmittel verwandeln es in ein Dibromaminophenol  $C_6H_2 \cdot Br_2 \cdot NH_2 \cdot OH$ , aus dem nach Böhmer durch Diazotierung ein mit obigem isomeres Dibromchinondiazid vom Zersetzungspunkt 145° hervorgeht.

Da diese Isomerie Bedenken erregte, ließ ich (Bamberger) die Angaben Böhmers durch Herrn Dr. Kraus nachprüfen. Er konnte sie nicht bestätigen. Beide Azide — genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt — erwiesen sich nach sorgfältiger Reinigung identisch. Der von Böhmer gefundene Schmelzpunktsunterschied dürfte auf ungenügender Reinheit seiner Präparate beruhen.

Die Chinonazide — das durch Bromierung und das durch Diazotierung erhaltene — verpuffen, im gleichen Bad erhitzt, bei derselben Temperatur, nämlich — je nach dem Erhitzungstempo — bei 145—154°.²) Auch im Übrigen besteht völlige Identität. Alkalische Lösungen von α- und β-Naphtol, Resorcin . . . , ferner eisessigsäures α-Naphtylamin erzeugen augenblicklich intensive Färbungen.

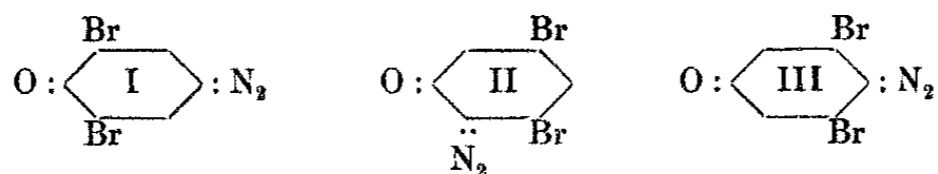
Das durch Bromierung von salzsaurem Diazophenol erhaltene Präparat enthielt 57,44% Brom, während sich 57,54 berechnen.

Die Diazotierung des in Alkohol gelösten salzsauren Dibromaminophenols wurde sowohl nach Böhmers Vorschrift mit salpetriger Säure als auch mit Amylnitrit ausgeführt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 24, 449. Merte, Diss. Marburg 1895.

<sup>2)</sup> Die irrtümliche Schmelzpunktsangabe Böhmers ist inzwischen für das durch Bromierung von Diazophenol erhaltene Chinondiazid auch von Hantzsch-Davidson [(Ber. 29, 1531 (1896))] korrigiert worden. Der Isomeriefrage scheinen diese Forscher nicht nachgegangen zu sein.

Somit sind nur 3 Dibromchinondiazide bekannt:



Böhmer      Bamberger u. Kraus      Silberstein.

Die Struktur ergibt sich eindeutig aus den einschlägigen Arbeiten<sup>1)</sup> — diejenige des von Böhmer dargestellten insbesondere aus folgenden Tatsachen: Es wird durch Brom-

wasserstoff und Kupfer in Tribromphenol  $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array}$  über-

geführt, das identisch ist mit dem durch Bromierung erhältlichen symmetrischen Tribromphenol.<sup>2)</sup> Alkohol und Kupferpulver reduzieren es zu dem ebenfalls auf dem Wege direkter

Bromierung entstehenden Dibromphenol  $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array}$ .<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bamberger u. Kraus, Vierteljahresschrift der naturforsch. Ges. in Zürich 44, 257 (1899); s. auch: Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912). Orton, zitiert Ber. 39, 4248 (1906). Silberstein, Dies. Journ. 27, 108.

<sup>2)</sup> Böhmer, Dies. Journ. 24, 449; Merte, Diss. Marburg 1895.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums 1897.

Über  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid.

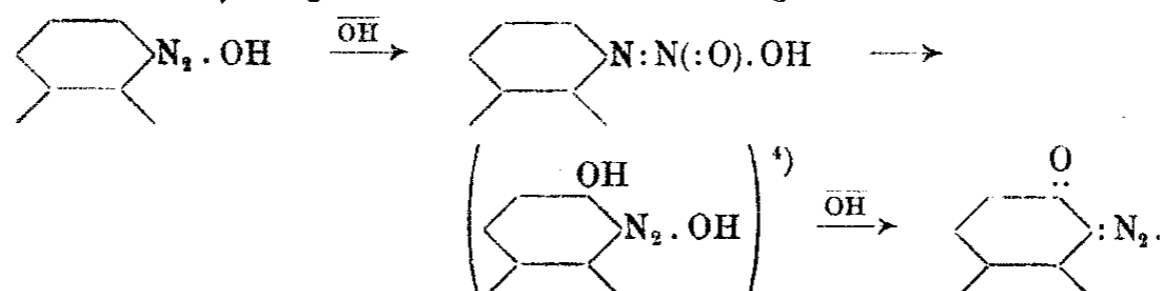
Von

E. Bamberger, Marie Baum und Leo Schlein.

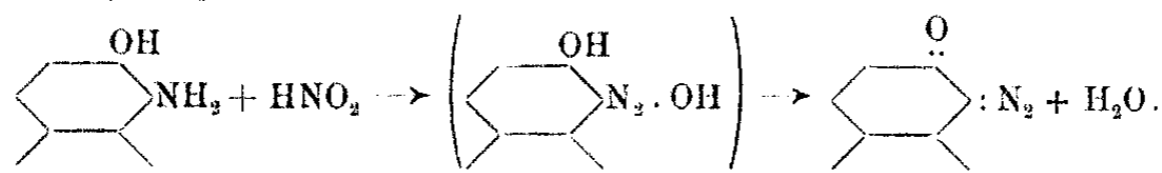
(Eingegangen am 9. November 1922.)

Die einleitenden Worte<sup>1)</sup> der vorstehenden Mitteilung beziehen sich auch auf diese Abhandlung. Man erhält das in der Überschrift bezeichnete Diazid bei der Oxydation von  $\alpha$ -Naphtyldiazotat<sup>2)</sup> mit Ferricyankalium neben  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure und andern Stoffen, unter denen sich  $\alpha$ -Naphtylamin und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Naphtylferrocyanwasserstoffsäure sowie  $\alpha$ -Azonaphtalin befinden.<sup>3)</sup>

Nach einer unlängst veröffentlichten Untersuchung<sup>2)</sup> über  $\alpha$ -Naphtylnitramin ist es wahrscheinlich, obschon nicht sicher, daß sich die bei diesem Vorgang als erstes Oxydationsprodukt erzeugte  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure unter gleichzeitiger Anhydrierung in  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid umlagert:



In sehr geringer Menge wird das Diazid auch bei der Diazotierung von 1-Amino-2-Naphtol neben dem Hauptprodukt, dem  $\beta$ -Naphtochinon erhalten:



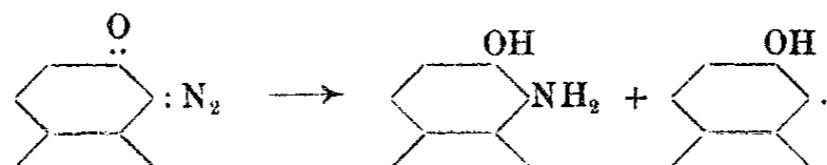
<sup>1)</sup> Die dortigen Noten S. 251, Note 1 und S. 252, Note 2 gelten ebenfalls für diese Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ber. 55, 3384 (1922) „ $\alpha$ -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen“. Vorläufige Mitteil. ebenda 27, 683 (1894).

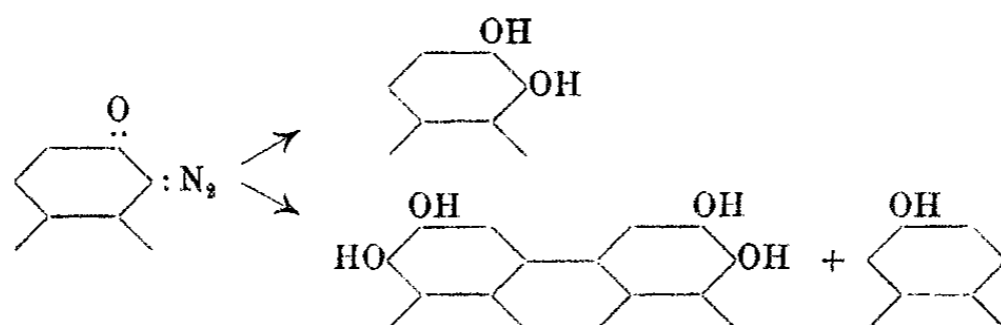
<sup>3)</sup> Siehe auch: Leo Schlein, „Über das Verhalten des  $\alpha$ -Diazonaphtalins gegen Ferricyankalium“; Zürich (Leipzig) 1894.

<sup>4)</sup> Vgl. den Korrekturnachtrag der vorstehenden Mitteilung S. 252.

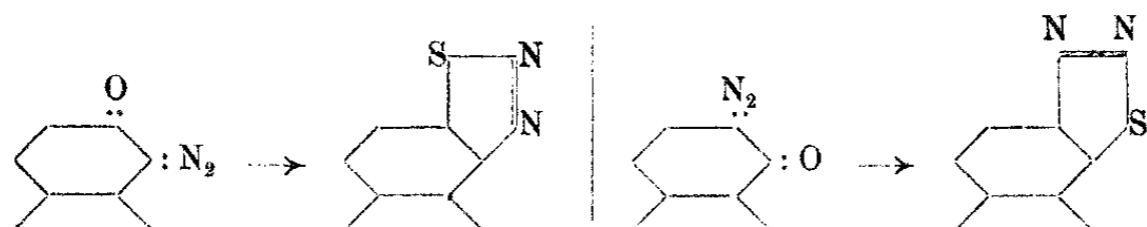
Reduktionsmittel führen es wieder in dieses Aminonaphtol über, dem sich, wenn die Reduktionsenergie nicht durch geeignete Mittel abgeschwächt wird,  $\beta$ -Naphtol zugesellt:



Während das isomere  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid<sup>1)</sup> unerwarteterweise durch Schwefelsäure nicht zu 1,2-, sondern zu 1,4-Naphtohydrochinon hydratisiert wird, entsteht aus dem  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid bei analoger Behandlungsweise das (beiläufig bei dieser Gelegenheit zum ersten Male in reinem Zustand isolierte) 1,2-Naphtohydrochinon, begleitet von geringen Mengen  $\beta$ -Naphtol und  $\beta$ -Dinaphtyldihydrochinon:



Im Verhalten gegen Phosphorpentasulfid stimmen die isomeren  $\beta$ -Naphtochinondiazide überein: jedes<sup>1)</sup> von ihnen wandelt sich in das entsprechende Diazosulfid<sup>2)</sup> um:

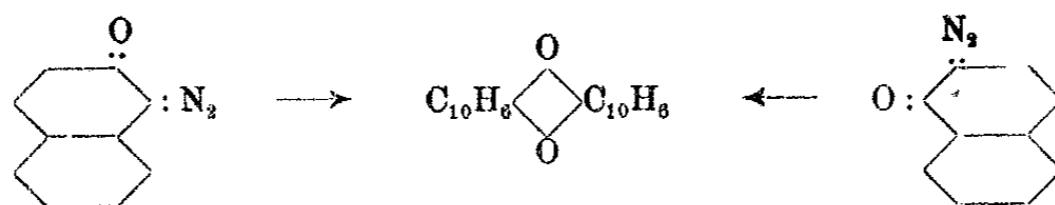


Erhitzt man die in einem „indifferenten“ Mittel von genügend hohem Siedepunkt (z. B. Xylol) gelösten Diazide, so entsteht aus beiden Isomeren unter Entbindung von Stickstoff ein und dieselbe Verbindung von der Formel  $C_{10}H_8O$ .

Wie ihre physikalischen Eigenschaften voraussehen ließen und ebullioskopische Messungen direkt beweisen, entspricht die Molekulargröße dem Symbol  $C_{20}H_{12}O_2$ . Ihre Entstehung kann durch die Zeichen

<sup>1)</sup> Vgl. die voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Jacobson, Ann. Chem. 277, 209 (1893).

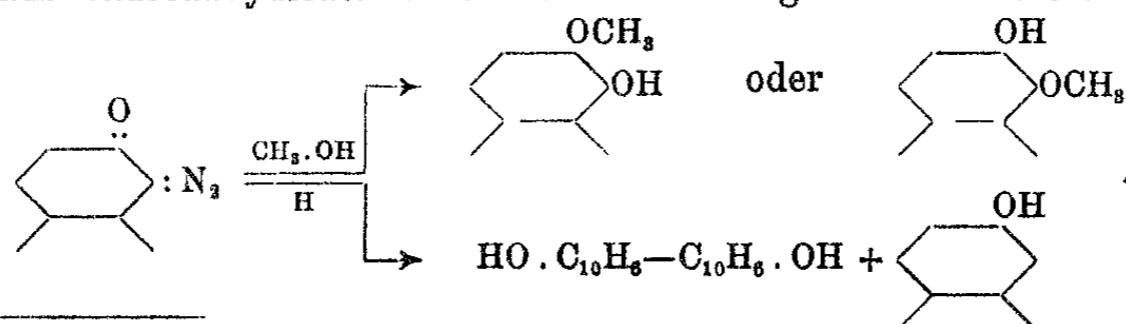


wiedergegeben werden. Wir nennen sie Bis-Naphtalenoxyd. Die Stellung der Sauerstoffatome in den Ringsystemen ist nicht bestimmt. Daß nicht Naphtalenoxyd  $C_{10}H_6O$  entsteht, entspricht dem „Kekulé'schen Satz“<sup>1)</sup>, dessen unbedingte Gültigkeit indes nicht bewiesen ist.<sup>2)</sup>

Der Übergang der Naphtochinondiazide in Bis-Naphtalenoxyd ist das Seitenstück zu der von Jacobson<sup>3)</sup> festgestellten Umwandlung der Diazosulfide in Diarylsulfide:

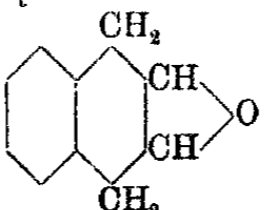


Methylalkoholisches Kali wirkt in zweifachem Sinn auf  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid ein, alkohollysierend und zugleich reduzierend; es erzeugt ein (nicht ganz leicht trennbares) Gemisch von  $\beta$ -Naphtohydrochinon-monomethyläther,  $\beta$ -Naphtol und  $\beta, \beta$ -Dinaphtol. Der Naphtohydrochinonmethyläther geht aus dem Diazid in ähnlicher Weise hervor, wie etwa Estersäuren aus Säureanhydriden unter der Einwirkung von Alkoholen.



<sup>1)</sup> Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Phenylenoxyd s. Vaubel, dies. Journ. 46, 51.

<sup>2)</sup> Vgl. die Formeln des „Phenylendiazids“ Ber. 53, 2317 (1920). Die Existenz des von Lodter und mir [Ann. Chem. 288, 89 (1895)] be-

schriebenen Tetrahydronaphtalenoxyds  steht nicht mit

Kekulé's Satz im Widerspruch, da im alicyclischen Ring andere Spannungsverhältnisse herrschen wie im Benzolring. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die später von Zincke dargestellten cyclischen Oxyde, deren Typus dem von Bamberger-Lodter entspricht.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 277, 215 (1893).

Ob bei der Entstehung dieser Phenole die Stickstoffatome als Ammoniak oder Diamid oder in beiden Formen abgespalten werden, ist leider zu ermitteln versäumt worden.

Die Bemerkungen der voranstehenden Mitteilung über die Konstitution des  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids<sup>1)</sup>, ferner über seinen latenten „Diazoniumcharakter“<sup>2)</sup> (Verhalten gegen Naphtole usw.) gelten auch für das  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid.

### Experimenteller Teil.<sup>3)</sup>

#### Darstellung und Eigenschaften des $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazids.

5 g reines  $\alpha$ -Naphtylamin werden in einer Reibschale geschmolzen und unter stetigem Rühren mit 22,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sich alsbald bildende schlagrahmartige Brei wird nach Hinzufügung einiger Eisstückchen auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt, und zwischen dieser Temperatur und  $0^{\circ}$  mit einer Lösung von 2,4 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Auch wenn man dieser Vorschrift genau folgt und das Nitrit sehr langsam hinzufügt, erzielt man keine vollständig klare Lösung. Die daher stets zu filtrierende, hellrot gefärbte Flüssigkeit läßt man in dünnem Strahl und unter fleißigem Rühren in das Oxydationsgemisch einlaufen, das kurz zuvor aus 50 g Ferricyankalium, 27,5 g Kaliumhydroxyd und 150 g Wasser hergestellt wurde; während der ganzen Dauer der Operation bleibe die Temperatur zwischen  $-4^{\circ}$  und  $-6^{\circ}$ . Das Volumen der vereinigten Lösungen soll 400 ccm betragen. Bei Beobachtung dieser Vorschrift tritt Schaumbildung erst zum Schluß und auch dann nur in geringem Maße ein.

Nachdem die Flüssigkeit 16—18 Stunden einer Temperatur von  $0^{\circ}$  überlassen ist, enthält sie kein normales Diazotat mehr, in der Regel aber Isodiazotat. Gleichwohl filtriere man nach dieser Zeit von dem nur spärlich auskrystallisierten Ferro- und Ferricyanid und den sie begleitenden, dunkelbraunen Harzmassen, damit sich dem Niederschlag

<sup>1)</sup> S. 252 und 254.

<sup>2)</sup> S. 253, 254.

<sup>3)</sup> Note 1, S. 257 der voranstehenden Mitteilung [betreffe Publikation in der Vierteljahrschrift der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 43, 327 (1898)] bezieht sich auch hierauf.



kein Diazid beimenge; dasselbe fällt schon nach kurzem Stehen aus der filtrierten Lösung in wasserhellen, bernsteingelben, kompakten Prismen aus, welche — wie der Schmelzpunkt zeigt — keiner weiteren Reinigung bedürfen. In der Regel ist die Abscheidung nach 24—48 Stunden beendet. Ausbeute 10—14 % des Naphtylamins.

Aus dem Filtrat fällt bei niedrigerer Temperatur reine  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure  $C_{10}H_7NH.NO_2$  vom Schmp. 123—124° als gelbes, glänzend krystallinisches Pulver auf Zusatz von Essigsäure<sup>1)</sup> aus (1—1,3 g).

Langsam abgeschieden, bildet das Diazid prächtig ausgebildete, gelbe Prismen, deren Farbnuance von der Dicke der Krystalle abhängt. Wir haben alle möglichen Abstufungen — vom hellen Weingelb bis zu tiefem Gelbbraun — unter Händen gehabt. Der Güte des Herrn Prof. Grubenmann verdanken wir folgende krystallographische Angaben:

„System: rhombisch.

(001)(111) nach den Achsen  $\bar{a}$  und  $\bar{b}$  als Diagonalen gerade auslöschend;  
11  $\bar{a}$  gelbbraun, 11  $\bar{b}$  braun, dunkel.“

$\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid schmilzt bei 94,5—95° und löst sich in den üblichen organischen Solventien sehr leicht, nur in kaltem Ligroin schwierig. Letzteres oder verdünnter Alkohol eignen sich zum Umkrystallisieren. Wasser nimmt es nur unbedeutend auf. Aus erkaltendem Ligroin scheidet es sich in der Regel als harziges Öl ab, welches indes sehr rasch zu vollständig reinen, prachtvollen Krystallen erstarrt.

Es ist auffallend lichtempfindlich, nicht nur in festem, sondern auch in gelöstem Zustand. Man lasse es daher stets an einem dunkeln Ort krystallisieren.

- I. 0,243 g gaben 0,6263 g  $CO_2$  und 0,7650 g  $H_2O$ .  
II. 0,1057 g „ 0,2732 g  $CO_2$  „ 0,342 g  $H_2O$ .  
III. 0,1124 g „ 16,3 ccm N bei 11° und 721 mm.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{10}H_7N_2O$ :	I.	II.	III.
C	70,58	70,29	70,5	— %
H	3,53	3,5	3,6	— „
N	16,48	—	—	16,4 „

<sup>1)</sup> Besser wäre wohl verdünnte Schwefelsäure von 0°.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol  
(12,12 g).

Substanz	Depression	Mol. Gew.		
0,2035 g	0,482 °	170,8	} Ber.	Gef. 184
0,5409	1,1605	188,4		
0,6715	1,415	191,8		

Das chemische Verhalten des  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazids entspricht der für das Isomere<sup>1)</sup> gegebenen Beschreibung so genau, daß es genügt, auf diese zu verweisen. Also auch hier gilt, daß die bisher bekannten monocyclischen Chinondiazide den Charakter echter Diazoverbindungen in viel stärker ausgesprochenem Grade zeigen wie diejenigen des Naphtalins. Das  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid „kuppelt“ mit Resorcin stark rotviolett, mit  $\alpha$ -Naphtolat gar nicht.

Überführung von 1-Amino-2-naphtol in  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid.

1-Amino-2-naphtol wird nach den Beobachtungen von Grandmougin und Michel<sup>2)</sup> durch salpetrige Säure „und zwar anscheinend ebenso glatt wie durch Oxydationsmittel“ in  $\beta$ -Naphtochinon übergeführt. Dieser Angabe ist hinzuzufügen, daß neben dem letzteren auch — freilich nur in äußerst geringer Menge —  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid erzeugt wird:

6 g Aminonaphtol werden mit 20 ccm einer 19 prozent. Salzsäure übergossen und mit einer mäßig konzentrierten Lösung von 2,1 g Natriumnitrit in einer Kältemischung diazotiert. Wenige Minuten nach beendeter Operation scheiden sich reichliche Mengen  $\beta$ -Naphtochinon aus (3,7 g). Das Filtrat wird in 30 ccm gekühlter, 30 prozent. Natronlauge gegossen — es färbt sich dabei sofort dunkelgrün — und sehr oft mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Das gelbe Extrakt setzt, nachdem es unter Lichtabschluß durch Destillation vom größten Teil des Lösungsmittels befreit und der letzte Rest freiwillig verdunstet ist, das Diazid in

<sup>1)</sup> Vgl. voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Ber. 25, 983 (1892).

gelben, eisblumenartig verwachsenen Nadeln ab, welche einmal aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, alle dem reinen Präparat zukommenden Eigenschaften zeigen.

Daß das Azid seine Entstehung nicht der Wirkung der vor der Extraktion hinzugefügten Lauge verdankt, beweist ein weiterer Versuch, bei welchem die diazotierte Lösung ohne weiteres, also bei Gegenwart der überschüssig vorhandenen Salzsäure, mit Petroläther ausgeschüttelt wurde; auch aus diesem Extrakt ließ sich (neben  $\beta$ -Naphtochinon) das Diazid in reinem Zustand isolieren.

0,068 g gaben 10,2 ccm N bei 15° und 720 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6N_2O$ :	Gefunden:
N 16,48	16,5%.

Die

Reduktion des  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazids<sup>1)</sup>  
zu 1-Amino-2-naphtol

vollzog sich rasch, als 2 g Azid in eine durch etwas Zinn geklärte, warme Lösung von 10 g Zinnsalz in konzentrierter Salzsäure eingetragen wurden. Die anfangs grüne Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und setzt beim Erkalten farblose, glänzende, bei 121° schmelzende Blättchen — reines  $\beta$ -Naphtol — ab, aus dessen Filtrat auf Zusatz von rauchender Salzsäure nach kurzem Stehen weiße, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln auskrystallisieren, welche alle Eigenschaften des Chlorhydrats vom 1-Amino-2-naphtol zeigen. Es wurde nicht nur als solches, sondern auch durch Überführung in  $\beta$ -Naphtochinon und dieses schließlich noch in Form seines sehr charakteristischen Anilidderivats<sup>2)</sup> identifiziert.

Die Entstehung des  $\beta$ -Naphtols ist die Folge zu weitgehender Reduktion; sie läßt sich vermeiden, wenn man von Anfang an für gute Kühlung Sorge trägt.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Herrn Schlein, Dissert. S. 18.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 211, 75 (1882). Es schmilzt — beiläufig bemerkt — unter Zersetzung bei 245—250°.

Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid. Naphto-1,2-hydrochinon.

40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:2 Vol.) wurden so lange unter Zusatz von 0,5 g Diazid unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs heftige Stickstoffentwicklung ganz aufgehört hatte, was nach etwa anderthalb Stunden der Fall war. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich im Verlauf der Zersetzung und scheidet schließlich, noch während sie erhitzt wird, einen weißen, mit grauen Partikeln verunreinigten Krystallbrei aus. Das in ziemlich geringer Menge erzeugte  $\beta$ -Naphtol beseitigt man durch einen Dampfstrom; es wird dem Destillat durch Äther entzogen und ist nach ein- bis zweimaliger Krystallisation aus kochendem Wasser rein (Schmp. 121°; Schmelzpunkt des daraus dargestellten Phenylazonaphtols 131—132°).

Der Kolbenrückstand besteht aus einer gelben Flüssigkeit, welche — kochend von geringen Harzmengen abfiltriert — beim Erkalten in reichlicher Menge weiße Flocken vom unscharfen Schmp. 187—190° absetzt; da man in denselben Dinaphtyldihydrochinon vermutete, wurden sie mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Das Acetylprodukt bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 165 bis 166°, welche sich in jeder Beziehung identisch erwiesen mit dem von Korn<sup>1)</sup> beschriebenen und vergleichshalber von uns dargestellten Tetracetyl- $\beta$ -dinaphtyldihydrochinon.

Das ätherische Extrakt der vom Dinaphtyldihydrochinon abfiltrierten Lösung hinterläßt einen reichlichen, braun gefärbten, stark zum Niesen reizenden Rückstand, welcher aus erkaltendem Ligroin in rein weißen, zu Rosetten gruppierten Nadeln anschießt. Diese stickstofffreien Krystalle üben (namentlich beim Erwärmen der Lösung) eine heftige Reizwirkung auf Haut und Augen aus, schmelzen bei 102,5° und lösen sich in Alkalien mit rein gelber, an der Luft allmählich braun werdender Farbe. Da ihre heiße, wäßrige Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid einen mit prächtig orangegelben Nadeln von reinem  $\beta$ -Naphtochinon erfüllten Krystallbrei<sup>2)</sup> lieferte, konnten

<sup>1)</sup> Ber. 17, 3025 (1884). Die Substanz schmilzt ohne Zersetzung.

<sup>2)</sup> Zuerst scheidet sich etwas Harz ab, von dem man schnell heiß abfiltriert.

die Krystalle vom Schmp.  $102,5^{\circ}$  nichts anderes als  $\beta$ -Naphtho-  
hydrochinon sein — eine Schlußfolgerung, die durch die  
Analyse<sup>1)</sup> bestätigt wurde:

0,1399 g gaben 0,3789 g  $\text{CO}_2$  und 0,0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$ :		Gefunden:
C	75,00	73,90 %
H	5,00	5,00 „

Nun stimmen aber die Angaben von Liebermann und  
Jacobson<sup>2)</sup> über  $\beta$ -Naphtho-  
hydrochinon so mangelhaft mit den  
Eigenschaften des von uns aus Naphtalendiazid erhaltenen  
Körpers überein — nach Liebermann und Jacobson  
„schmilzt die reine Substanz bei etwa  $60^{\circ}$ “, ferner färbt sich  
nach ihnen die gelbe alkalische Lösung „bei Luftzutritt in-  
tensiv grün“ —, daß ein direkter Vergleich beider Präparate  
zur Entscheidung der Identitätsfrage unerlässlich war.

Den Angaben von Liebermann und Jacobson folgend,  
trugen wir in eine (bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte)  
Lösung von schwefliger Säure frisch bereitetes, noch filter-  
feuchtes  $\beta$ -Naphthochinon ein; es löste sich leicht unter Hinter-  
lassung geringer Harzmengen, von welchen möglichst rasch  
filtriert wurde, denn es begann bereits die Abscheidung der  
silberglänzenden, heftig zum Niesen reizenden Hydronaphtho-  
chinonschüppchen. Sie schmolzen unscharf bei etwa  $57^{\circ}$ ; ein-  
oder zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin genügte jedoch,  
um den Schmelzpunkt auf die konstant bleibende Höhe von  
 $102,5^{\circ}$  d. h. auf die von uns bei dem Diazidpräparat be-  
obachtete Temperatur zu bringen. Die so gereinigte Substanz  
gab eine gelbe, alkalische Lösung, welche sich an der Luft  
nicht grün, sondern olivbraun färbte, — ganz, wie wir es  
zuvor an unserm Produkt beobachtet hatten. Die zum Über-  
fluß ausgeführte Analyse ergab folgendes:

0,1388 g gaben 0,3812 g  $\text{CO}_2$  und 0,0643 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$ :		Gefunden:
C	75,00	74,90 %
H	5,00	5,14 „

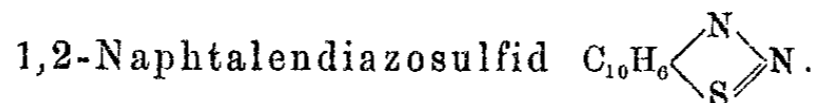
<sup>1)</sup> Eine Wiederholung der Analyse, die durch einen kleinen Fehler  
bei der C-Bestimmung entstellt ist, wurde unterlassen, da die Identität  
mit dem auf anderem Wege dargestellten Naphtho-  
hydrochinon in un-  
anfechtbarer Weise festgestellt wurde.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 211, 58 (1882).

Die irrtümlichen Angaben von Liebermann und Jacobson sind wohl darauf zurückzuführen, daß ihre für rein gehaltenen Proben noch mit Dinaphtyldihydrochinon verunreinigt waren. Letzteres erhielten auch wir und zwar in überwiegender Menge, als zur Reduktion des Naphtochinons eine verdünntere Lösung von schwefliger Säure verwendet wurde.<sup>1)</sup> Das hochschmelzende Reaktionsprodukt wurde in Form des schon erwähnten, bei 165—166° schmelzenden Tetracetylderivats identifiziert; seine alkalische Lösung zeigte bei Luftzutritt die von Liebermann und Jacobson für Naphtohydrochinon angegebene Grünfärbung.

Jene beiden, nach verschiedenen Methoden bereiteten Naphtohydrochinone haben wir zum Zweck weiterer Identifizierung noch mittels Acetanhydrid und essigsauerm Natrium behandelt. Aus beiden entstand das nämliche, konstant bei 108° schmelzende Acetylprodukt; Korn gibt 104—106° an.

$\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid und Phosphorpentasulfid.



Die in der Überschrift genannten Körper wirken in unverdünntem Zustand beim Erwärmen mit explosionsartiger Heftigkeit aufeinander ein; man kann derselben indes durch Zusatz eines indifferenten Mittels — Seesand oder noch zweckmäßiger Benzol — wirksam begegnen. Da die Trennung des Reaktionsprodukts von gleichzeitig entstehendem Schwefel nicht ohne Verluste durchführbar ist, läßt die Ausbeute an reinem Diazosulfid zu wünschen übrig:

Ein Gemisch von 1 g Naphtalendiazid, 1,6 g frisch bereitetem Phosphorpentasulfid und 6 ccm trockenem Benzol wird auf dem Wasserbad langsam erwärmt; bei etwa 25° beginnt sich Stickstoff zu entwickeln und das Gemenge nimmt eine dunklere Farbe an. Man erhöht die Temperatur sehr allmählich bis zum Siedepunkt des Benzols; alsdann ist die

<sup>1)</sup> Das Naphtochinon löste sich bis auf wenig Harz auf; als in das Filtrat längere Zeit Schwefeldioxyd eingeleitet wurde, schieden sich gelbbraune, unscharf gegen 190° schmelzende Flocken ab, welche beim Acetylieren das Kornische Tetracetyldinaphtyldihydrochinon vom Schmelzpunkt 165—166° lieferten.

Gasabscheidung zur Hauptsache beendet und der blasig aufgetriebene Kolbeninhalt ganz dunkel, fast schwarz. Nachdem das Benzol auf kochendem Wasserbad entfernt ist, entfernt man das Naphtalendiazosulfid durch überhitzten<sup>1)</sup> Wasserdampf (Temperatur des Ölbadens 130—150°); es sammelt sich, mit Schwefel verunreinigt, im Kühler und Kondensat in Form krystallinischer, gelblichweißer Flocken.

Zur Weglösung des Schwefels wird das Rohprodukt (im Gewicht von 0,5 g) mit warmem Äther extrahiert, der die Hauptmenge des ersteren zurückläßt; die in den Äther mit übergehenden Anteile sind durch halbstündige Behandlung mit kochender Natriumsulfidlösung (8 g in 40 g Wasser), der man eine viertelstündige mit (40 ccm) siedender normaler Natronlauge folgen läßt, zu beseitigen. Der Schwefel ist damit so gründlich entfernt, daß eine sich anschließende (eventuell zu wiederholende) Krystallisation aus kochendem Alkohol genügt, um das Naphtalendiazosulfid in analysenreinen Zustand überzuführen.

Es bildet atlasglänzende, weiße, bei 68,5° schmelzende Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche sich in Ligroin und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel weniger lösen. Äther nimmt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich, Wasser äußerst schwierig auf.

Es ist wie das Isomere<sup>2)</sup> von indifferentem chemischem Charakter.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (Benzol)<sup>3)</sup> und Analysen.

Substanz	Lösungsmittel	Erniedrigung	Konz. in %	Mol.-Gew.	
0,1407 g	16,82	0,234°	0,8365	174	Ber.: Gef. (im Mittel): 186 183,6
0,2544 g	16,82	0,401°	1,5124	188	
0,3500 g	16,82	0,555°	2,0809	187	
0,1133 g	11,62	0,273°	0,9750	178,5	
0,2221 g	11,62	0,515°	1,9114	185,5	
0,3470 g	11,62	0,792°	2,9861	188,5	

<sup>1)</sup> Das Diazosulfid verflüchtigt sich auch mit ungespanntem Dampf — aber sehr viel langsamer.

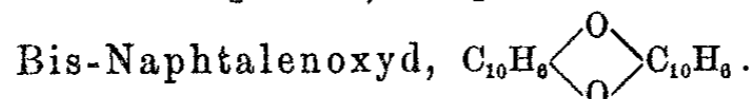
<sup>2)</sup> Siehe voranstehende Mitteilung.

<sup>3)</sup> Konstante = 50.

- I. 0,1540 g gaben 0,3621 g  $\text{CO}_2$  und 0,0433 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1351 g „ 0,3196 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0388 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,0938 g „ 12,45 ccm N bei  $13,5^\circ$  und 734 mm.  
 IV. 0,1490 g „ 0,1830 g  $\text{BaSO}_4$  und 0,02513 g S.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ :	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	64,52	64,13	64,52	—	— %
H	3,22	3,12	3,19	—	— „
N	15,05	—	—	15,08	— „
S	17,20	—	—	—	16,87 „.

Entstickstoffung der  $\beta$ -Naphtochinondiazide.



Eine Lösung von 4 g des in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids vom Schmp.  $76^\circ$  in 30 bis 40 ccm Xylol wurde bis zur Beendigung der anfangs lebhaften Stickstoffentwicklung, d. h. etwa 3—4 Stdn., im Sieden erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, aus Krystallwärtchen gruppenförmig zusammengesetzte Aggregate aus, von welchen weitere Mengen durch Einengen des Xylolfiltrats zu erhalten sind. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Toluol oder noch zweckmäßiger Chloroform — nötigenfalls unter Anwendung von Tierkohle — ist das Bis-Naphtalenoxyd unschwer zu reinigen.

Es bildet — aus erkaltendem Chloroform krystallisiert — glänzende, flache, weiße Nadeln, welche rasch erhitzt bei  $256^\circ$  schmelzen und sich in Alkohol und Äther nur wenig, schwierig in Benzol, leichter in siedendem Toluol, Xylol und besonders Chloroform lösen. Sie sind von indifferentem chemischen Charakter.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung  
(nach Landsberger in Benzol<sup>1)</sup> und Analysen.

Substanz	Lösungs- mittel	Erhöhung	Konz. in %	Mol.-Gew.		
0,1473 g	13,890	0,110°	1,0583	251,1	} Ber.: Gef.: <sup>2)</sup>	} 284 257,8
0,2840 g	22,916	0,125°	1,2393	258,7		
0,1096 g	14,3504	0,0825°	0,7637	247,2		
0,1760 g	14,95	0,115°	1,177	273,0		

<sup>1)</sup> Konstante = 26,1.

<sup>2)</sup> Der Kohlenstoffgehalt ist etwas zu niedrig, weil das Präparat trotz der Konstanz des Schmelzpunktes etwas Stickstoff enthielt, der sich qualitativ nicht, wohl aber nach Dumas' Methode nachweisen ließ. 0,1 g lieferten schätzungsweise 0,4 ccm Stickstoffgas.



0,2029 g gaben 0,6229 g CO<sub>2</sub> und 0,0772 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	84,51	83,73 %
H	4,22	4,22 „

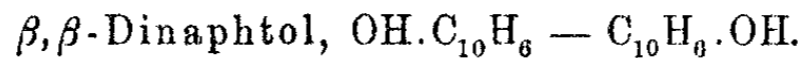
Das  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid (Schmp. 94,5—95°) verhält sich in kochender Xylollösung seinem Isomeren<sup>1)</sup> so ähnlich, daß eine besondere Beschreibung unterbleiben kann. Das Reaktionsprodukt — durch Krystallisation aus siedendem Toluol, dann aus siedendem Chloroform gereinigt — erwies sich durch Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt usw. identisch mit dem zuvor beschriebenen Bis-Naphthalenoxyd.<sup>1)</sup>

### $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid und methylalkoholisches Kali.

Von E. Bamberger und S. Wildi.

30 g Diazid werden in 6 Portionen zu je 5 g mit je 100 ccm 10 procent., methylalkoholischen Kalis auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die Farbe der zunächst grünbraunen Lösung geht unter lebhafter Stickstoffentwicklung im Verlauf von etwa 1½ Stunden durch Braun und Grün in Stahlblau über, um beim Erkalten in Rubinrot umzuschlagen. Die vereinigten 6 Lösungen werden, nachdem der größte Teil des Holzgeistes durch Destillation, der Rest durch Abdunstenlassen entfernt ist, mit normaler Natronlauge versetzt und ausgeäthert; da der geringe Ätherrückstand sich bis auf wenig Harz ebenfalls als alkalilöslich erwies, so wurde er in Ätzlauge aufgenommen und der übrigen Natronlösung hinzugefügt.

Dieser Flüssigkeit können die drei oben genannten Phenole durch Ansäuern und Ausäthern entzogen werden; sie hinterbleiben nach Entfernung des Lösungsmittels als dickes, allmählich erstarrendes Öl, das beim Anreiben mit wenig lauwarmem Benzol das Dinaphtol zum größten Teil abscheidet, während die beiden anderen Phenole in Lösung gehen.



Die nach dem Erkalten der Benzollösung (A) abgesaugten Krystalle können durch Umlösen aus viel kochendem Benzol

<sup>1)</sup> Vgl. vorstehende Mitteilung.

oder besser Xylol (von welchem geringere Mengen ausreichen) unschwer gereinigt werden. Lange, seidenglänzende, verfilzte weiße Nadeln vom Schmp. 199,5—200°, in siedendem Benzol mäßig leicht, sehr schwer in kaltem, kaum in Wasser, ganz leicht in Alkohol, Äther und wäßrigen Alkalien löslich. Ferrichlorid ruft in der konzentriert alkoholischen Lösung eine schwach grasgrüne Färbung hervor, welche beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach kurzem Stehen in Gelb umschlägt.

0,0725 g gaben 0,2232 g CO<sub>2</sub> und 0,0344 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> .OH) <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	83,92	83,96 %
H	4,90	5,27 „

Obwohl Kaufmann den Schmelzpunkt des  $\beta,\beta$ -Dinaphtols 4,5° niedriger fand, als wir denjenigen unseres Präparats, zweifeln wir nicht an der Identität<sup>1)</sup> beider — um so weniger, als der von uns beobachtete Schmelzpunkt ebenfalls anfangs bei 195° lag und sich erst durch wiederholte Krystallisation auf die oben bezeichnete Höhe bringen ließ.

Nachdem aus den Xylolfiltraten das darin noch vorhandene Dinaphtol nach Möglichkeit herausgearbeitet ist, vereinigt man die schließlich verbleibende Mutterlauge mit der oben als A bezeichneten Benzollösung.

Naphthohydrochinonmonomethyläther, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ ,  
und  $\beta$ -Naphtol.

Wie sich nach längerer Untersuchung herausgestellt hat, besteht der Rückstand von A aus einem Gemisch der in der Überschrift bezeichneten Substanzen. Man destilliert sie zunächst mit Wasserdampf, um sie auf diese Weise von harzigen Bestandteilen und geringen Mengen noch beigemengten Dinaphtols abzutrennen. Im Destillat scheiden sich in reichlicher Menge silberweiße, atlasglänzende Schüppchen ab, welche mit den im Kondenswasser gelöst bleibenden und mittels Äther leicht zu sammelnden Partien vereinigt werden. Nachdem alle

<sup>1)</sup> Kaufmann gibt zwar an, daß die Lösung seines Dinaphtols durch Ferrichlorid nicht gefärbt werde, allein die von uns beobachtete hell grasgrüne Färbung wird, wenn man nicht ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung verwendet, leicht übersehen.

Versuche, dies Gemenge mit Hilfe von Lösungsmitteln oder durch abgestufte Dampfdestillation zu zerlegen, gescheitert waren, fanden wir schließlich im wäßrigen Ammoniak ein nicht gerade befriedigendes, aber immerhin anwendbares Scheidungsmittel. Man löst das Gemisch der Phenole in heißem Ammoniak, filtriert — wenn nötig — von ganz geringen Verunreinigungen ab und erhält beim Erkalten einen Krystallanschluß, in welchem der Methyläther des Naphtohydrochinons so angereichert ist, daß er nun durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel rein erhalten werden kann. Wir ließen zunächst eine fraktionierte Dampfdestillation, dann Krystallisationen aus kochendem Ligroin und aus Wasser nachfolgen. Durch öftere Wiederholung der letzten zwei Operationen gelangt man schließlich zu einer Substanz, welche sich vollkommen einheitlich und zwar als ein Monomethyläther des Naphtohydrochinons erwies.

Er krystallisiert aus schnell erkaltendem Ligroin in silberweißen, perlmutterglänzenden Blättchen, bei langsamer Abkühlung in dünnen, wasserhellen Platten, bei allmählichem Abdunsten des Lösungsmittels in kompakten, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Säulen. Schmp. 90,5—91°. In Ligroin löst sich der mit Dampf leicht flüchtige Äther in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel schwerer; Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform nehmen ihn spielend auf, Wasser bei Siedetemperatur mäßig, in der Kälte sehr schwierig. Beim Kochen mit letzterem entwickelt er einen unangenehmen, an  $\alpha$ -Naphtol erinnernden Geruch. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine hellgelbe, emulsionsartige Fällung, Chlorkalk — in ganz geringer Menge hinzugefügt — eine intensiv gelbe Färbung, die bei Zusatz von etwas mehr Chlorkalk verschwindet und einer schwachen, beim Stehen verschwindenden weißen Opalescenz Platz macht.

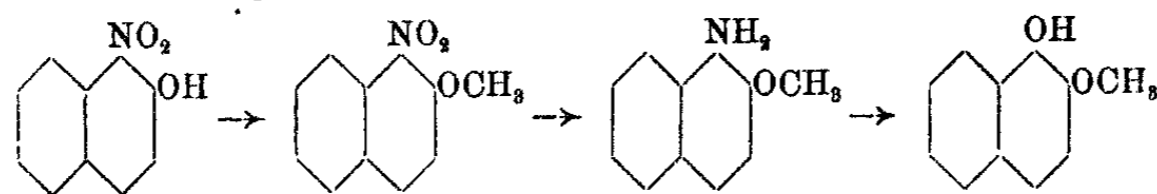
Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine hell grasgrüne, bald in Grüngelb und schließlich in reines Gelb übergehende Farbe hervor.

0,1104 g gaben 0,3068 g CO<sub>2</sub> und 0,0592 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	75,86	75,79 %
H	5,75	5,95 „

Diazobenzolchlorid erzeugt in der alkalischen Lösung einen emulsionsartig ausfallenden, eigelben Azofarbstoff. Die Anwesenheit der Methoxylgruppe gibt sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zu erkennen: das mehrere Stunden auf 140—150° gehaltene Rohr öffnet sich nach dem Erkalten unter dem Druck des reichlich erzeugten Chlormethyls, welches mit der bekannten grünesäumten Flamme verbrannt. Kochende Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) bewirkt Abspaltung von Jodmethyl.

Unsere Bemühungen zur Bestimmung des Ortes der Methoxylgruppe — es sollte seine Identität bzw. Nichtidentität mit 1-Oxy-2-methoxynaphtalin festgestellt werden — scheiterten an der Unmöglichkeit, diesen bisher unbekanntem Äther auf dem üblichen Weg



darzustellen. Durch Verkochen des diazotierten  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -methoxynaphtalins, das man durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht in schön krystallisierter Form darstellen kann, erhielten wir (neben größeren Mengen einer mit Dampf unflüchtigen, für uns interesselosen und daher nicht untersuchten Substanz) lediglich den nach Ananas riechenden  $\beta$ -Naphtholmethyläther vom Schmp. 72°.

Sein unseres Wissens noch nicht beschriebenes<sup>1)</sup> Nitroderivat  $C_{10}H_6(NO_2)(OCH_3)$ , von den Höchster Farbwerken gütigst überlassen, bildet schwefelgelbe, intensiv glasglänzende Prismen vom Schmp. 127,5° (korr.); Löslichkeit:

Alkohol: heiß leicht, kalt schwer.  
Benzol: heiß sehr leicht, kalt leicht.  
Ligroin: heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0,2366 g gaben 0,5642 g  $CO_2$  und 0,0944 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{11}H_6NO_3$ :		Gefunden:
C	65,02	65,03 %
H	4,43	4,44 „

<sup>1)</sup> Nachträglich bemerkten wir, daß dieses schon von Davis (Chem. Zentralbl. 1897, I, 239) beschrieben ist. Davis gibt den Schmp. 126° an.

Der ammoniakalischen Lösung, aus welcher ein beträchtlicher Teil des Hydrochinonäthers auskrystallisiert war, wurden die noch darin verbliebenen Phenole in bekannter Weise wieder entzogen. Die Zerlegung in ihre Bestandteile war eine äußerst mühsame, viel Geduld erfordernde Operation, die erst nach wochenlanger Arbeit zum Ziele führte. Man mußte die Behandlung mit Ammoniak, die fraktionierte Dampfdestillation, die abgestufte Krystallisation sowohl aus kochendem Ligroin, wie aus kochendem Wasser sehr häufig wiederholen, bis es schließlich gelang, sowohl den noch vorhandenen Anteil an Naphthydrochinonmethylether, wie das ihm beigemischte  $\beta$ -Naphtol im Zustand völliger Reinheit abzuscheiden. Nachdem im ganzen etwa 4 g des ersteren und annähernd 3 g des letzteren herausgearbeitet waren, verblieb ein Gemisch, auf dessen weitere Zerlegung verzichtet wurde.

Das  $\beta$ -Naphtol identifizierten wir als solches durch den Schmelzpunkt von  $122^{\circ}$  und die bekannten Farbreaktionen, auch in Form des mittels Diazobenzols hergestellten Azofarbstoffs vom Schmp.  $131,5-132^{\circ}$ .

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums 1898.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

E. Heuser.

2-2004  
VI. Die Oxydation des Xylans mit Salpetersäure.

Von Emil Heuser und Georg Jayme.

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule  
Darmstadt.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

Durch Oxydation von Xylose mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 erhielt E. Fischer<sup>1)</sup> einen Sirup, aus dem er die entstandene Xylo-trioxy-glutarsäure in Form ihres Calciumsalzes isolieren konnte. Die Ausbeute an diesem Salz betrug etwa 41% der Theorie. Auf demselben Wege wurde die Säure auch aus Iso-rhamno-lacton, ebenfalls als Calciumsalz, in einer Ausbeute von etwa 31% der Theorie gewonnen.<sup>2)</sup>

Die erstere Darstellungsweise ließ den Schluß zu, daß auch das Xylan, die Muttersubstanz der Xylose, bei der Oxydation diese Säure in ähnlicher Ausbeute liefern müßte. Es war zu erwarten, daß die Salpetersäure zunächst hydrolysierend wirkte, so daß Xylose entsteht, und dann erst oxydierend. E. Fischer hat zu seinen Versuchen eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 verwandt. Durch unsere frühere Untersuchung<sup>3)</sup> ist festgestellt worden, daß sehr viel verdünntere Salpetersäure unter sonst geeigneten Bedingungen Xylan zu Xylose aufspaltet, ohne daß eine merkliche Oxydation stattfindet: es entstehen bis zu 85% Xylose. Bei der Anwendung konzentrierter Salpetersäure war neben Trioxy-glutarsäure in der Hauptsache Oxalsäure zu erwarten.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 1843 (1891).

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Herborn, Ber. 29, 2, 1965 (1896).

<sup>3)</sup> Heuser u. Jayme, dies. Journ. [2] 105, 232 (1923).

Wir wandten zunächst dasselbe Verhältnis von Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) zu Xylan an und folgten auch sonst im allgemeinen den Angaben E. Fischers<sup>1)</sup>: Wir erhitzen das Xylan mit der 2,5fachen Menge Salpetersäure in einem Rundkolben mehrere Stunden auf etwa 40° und dampften die nahezu farblose Lösung sodann in einer Platinschale ein, um den Überschuß an Salpetersäure zu vertreiben.

Eine kristallinische Abscheidung des Calciumsalzes erzielten wir dadurch, daß wir in der doppelten Konzentration als der von E. Fischer angegebenen arbeiteten, d. h. daß wir zum Lösen des nach dem Abdampfen der Salpetersäure erhaltenen Sirups nur die achtfache Menge Wasser verwandten. Dann ließ sich sogar eine fraktionierte Krystallisation durchführen, die zunächst ein gelbes (nicht ganz reines) und dann ein farbloses Kristallinat lieferte; aus beiden, nahezu quantitativ aus dem letzteren, entstand durch Umsatz mit Oxalsäure die freie Trioxyglutarsäure in schönen Krystallen. Mehrere Parallelversuche ergaben als günstigste Bedingungen eine 16stündige Einwirkung von 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 bei 45°. Die Gesamtausbeute betrug dann 21,71% der Theorie (davon 5,9% gelbes und 15,81% farbloses Calciumsalz). Beim Veraschen des getrockneten reinen Produktes hinterblieben 25,75% CaO (berechnet für C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>Ca 25,68%).

Die daraus dargestellte Trioxyglutarsäure zeigte vollkommen die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften: der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nach dem Waschen mit Äther 151,5° (152°); die Säure zeigte große Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie auch in Aceton, schwere Löslichkeit in Äther und Chloroform und rief keine Abscheidung von Kupferoxydul beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung hervor; das Kaliumsalz krystallisierte aus stark konzentrierter wäßriger Lösung in sechsseitigen Prismen. Wird die Säure in Wasser gelöst, so krystallisiert sie erst nach nahezu vollständigem Verdunsten des Wassers beim Reiben mit einem Glasstab wieder aus und zwar teils in

<sup>1)</sup> Die ersten orientierenden Versuche wurden von Herrn Dr. Ruppel gemacht.

bootförmigen Gebilden, teils in regelmäßig ausgebildeten, rhombusähnlichen Platten.

Gingen wir über die von E. Fischer angewandte Menge Salpetersäure hinaus, d. h. verwandten wir zur Oxydation von 1 g Xylan 5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, so entstand neben wenig Trioxyglutarsäure (als Calciumsalz in einer Ausbeute von 0,62% der Theorie isoliert) viel Oxalsäure (bis zu 21% des Ausgangsmaterials). Entfernten wir die Salpetersäure im Vakuum, so entstand zwar weniger Oxalsäure (etwa 7% des angewandten Xylans), aber die Ausbeute an Calciumsalz war nur unbedeutend gesteigert (4,4% der Theorie). Die Bildung von Oxalsäure überhaupt kann nur auf den Überschuß an Oxydationsmittel zurückgeführt werden.

#### Beschreibung der Versuche.

In der 2  $\frac{1}{2}$  fachen Menge Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,2) löst sich Xylan bei 40°, selbst bei mehrstündiger Einwirkung, nicht; es entsteht vielmehr dabei eine gallertartige Masse; Lösung tritt dagegen leicht ein, wenn man das Xylan in die auf 70° erwärmte Salpetersäure einträgt und dann die Masse bei dieser Temperatur kräftig schüttelt. Nach 5—6 Minuten ist alles Xylan mit schwach grüner Farbe in Lösung gegangen. Die eigentlichen Einwirkungsversuche wurden mit dieser Lösung vorgenommen.

10 g Xylan werden bei 70° in 25 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 g gelöst und dann 16 Stunden in einem Wasserbade bei 45° belassen. Nach dieser Zeit wird die schwach grün gefärbte Lösung filtriert (geringe Mengen Ungelöstes, vom Aschengehalt des Xylans herstammend) und die überschüssige Säure unter stetigem Umrühren in einer Platinschale auf siedendem Wasserbade abgedampft. Wenn keine rotbraunen Dämpfe mehr entweichen, erhitzt man die schaumige Masse noch 10 Minuten, fügt dann 10 ccm Wasser zu und erhitzt nochmals. Ist nahezu alles Wasser verdampft, so färbt sich die Masse langsam gelb, worauf man die Schale vom Wasserbade entfernt. Diese Operation dauert  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde. Man erhält 9,5—10,5 g eines zähen Sirups. Dieser wird mit 80 ccm warmem Wasser aufgenommen, worin er sich nicht klar löst,



und dann die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Nun gibt man vorsichtig unter stetem Umrühren Calciumcarbonat in kleinen Anteilen hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt; man kocht noch kurze Zeit, doch soll die Masse nicht länger als 4 Minuten bei Siedetemperatur bleiben. Durch schnelles Filtrieren erhält man eine gelbe Lösung des Calciumsalzes, die noch sauer reagiert. Schon bei der Filtration trübt sie sich und scheidet nach dem Stehen über Nacht einen kleinen Teil des Calciumsalzes als gelbes Kristallpulver ab. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat bei 70° 3 Stunden in einem Wasserbade belassen, wonach sich ein weißes krystallines Pulver abgeschieden hat. Mit dem Filtrate kann man dieselben Operationen (vom Kochen mit dem Carbonat an) wiederholen, wobei man bisweilen nochmals kleine Anteile, bisweilen jedoch keine erneuten Fällungen mehr erhält. Kochen mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion von vornherein führte nur zu sehr geringer Abscheidung von Calciumsalz.

Die unter Variieren von Zeit und Temperatur vorgenommenen, verschiedenen Versuche und deren Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt worden. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf 10 g Xylan (mit einem Gehalt von 96,86% Reinxylan auf absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz; Wassergehalt: 13,50%, Aschegehalt: 1,56%).

Laufende Nr.	Temperatur in °	Zeit in Stunden	Gelbes krystallisiertes Calciumsalz in g	Farbloses krystallisiertes Calciumsalz in g	Gesamtausbeute in g	Gesamtausbeute in % d. Theorie
1	40	10	0,4	2,1	2,5	18,4
2	45	„	0,85	1,8	2,65	19,51
3	50	„	0,4	1,8	2,2	16,2
4	45	12	0,8	1,9	2,7	19,87
5	„	16	0,8	2,15	2,95	21,71
6	„	20	0,9	1,9	2,8	20,61

Zur Darstellung der freien Säure verfährt man folgendermaßen: Die berechnete Menge Oxalsäure + 10% Überschuß werden in der 50fachen Menge Wasser gelöst; in die auf 80° erwärmte Lösung trägt man dann unter dauerndem

Umrühren das Calciumsalz in kleinen Anteilen ein. Bei öfterem Umschütteln ist der Umsatz nach einer halben Stunde beendet (80°). Man filtriert, konzentriert im Vakuum auf 5 ccm und verdunstet den Rest des Wassers auf einem Wasserbad von ungefähr 45°. Der glashelle Sirup erstarrt beim Reiben sofort zu einer Krystallmasse; diese wird zur Entfernung der Oxalsäure mehrmals mit Äther verrieben und schließlich nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert.

2,18 g farbloses Calciumsalz lieferten beim Umsatz mit 1 g Oxalsäure 1,73 g Säure = 96,11% der Theorie, 2,18 g gelbes Calciumsalz unter gleichen Bedingungen 1,04 g Säure = 57,78% der Theorie.

#### Oxydation mit Überschuß von Salpetersäure.

a) 10 g Xylan ließen wir mit 50 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,28 Stunden bei 60° stehen; nach dieser Zeit wurde die überschüssige Säure in einer Porzellanschale auf siedendem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann abermals bis zum Hinterbleiben eines Sirups eingedampft. Diesen extrahierten wir dann im Soxlethapparat mit Essigester, destillierten das Lösungsmittel ab und strichen den so erhaltenen Rückstand, nachdem die Krystallisation beendet war (nach 5 Tagen) auf Ton. Das hellgelbe Krystallpulver löste sich bis auf einen Rückstand von 0,07 g (0,62% der Theorie) in kaltem Aceton, aus dem sich nach dem Eindunsten 3,5 g Oxalsäure (21,27% der angewandten Menge Xylan) abschieden. Der geringe Rückstand von 0,07 g wurde aus viel heißem Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 149—151°. Die geringe Ausbeute an Trioxyglutarsäure ist z. T. auch auf Verluste (beim Verarbeiten auf Ton) zurückzuführen.

b) 10 g Xylan wurden wie unter a) verarbeitet, nur wurde die Salpetersäure im Vakuum entfernt. Der Rückstand lieferte 0,6 g Calciumsalz (4,42% der Theorie). Die Veraschung ergab 25,75% CaO.

**Berichtigung.**

Von

**L. Claisen.**

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

In der Abhandlung „Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadiens“ (dies. Journ. [2] **105**, 65 [1922]) ist durch ein Versehen die Zerfallsgeschwindigkeit des Allylbromids mit Wasser nicht richtig angegeben worden. Nicht 5%, sondern nur 0,25% werden bei halbstündigem Schütteln mit der 20fachen Menge Wasser zersetzt. Da Isoprenhydrobromid unter denselben Bedingungen fast vollständig (zu 98—99%) zerfällt, ist der Unterschied in der Beständigkeit der beiden Bromide noch bedeutend größer, als in der Abhandlung angegeben wurde.

---

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

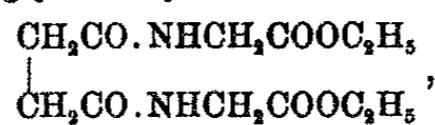
164. Synthese des  $\beta$ -Alanin aus Succinylglycinester.<sup>1)</sup>

Von

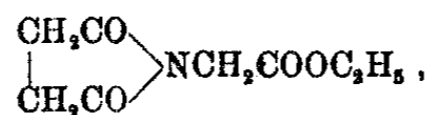
Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg.

(Eingegangen am 19. März 1923.)

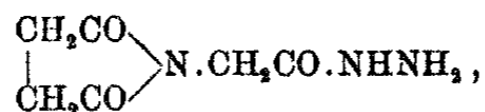
Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsauren Glycinester durch Kochen in Benzol<sup>2)</sup> wurde nicht der erwartete Succinyldiglycinäthylester,



erhalten, sondern es reagierte nur ein Molekül salzsaurer Ester mit einem Molekül Bernsteinsäurechlorid, wobei sich der cyclische Succinylglycinäthylester,



bildete. Die diesem Ester entsprechende Säure ist schon 1887 von Haller und Arth<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Succinimid, Natriumalkoholat und Chloressigester in alkoholischer Lösung dargestellt und als Succinimidoessigsäure beschrieben worden. Läßt man auf den so erhaltenen Succinylglycinäthylester einen Überschuß von Hydrazinhydrat einwirken, so verläuft die Reaktion wieder nicht normal unter Bildung des entsprechenden Hydrazids:

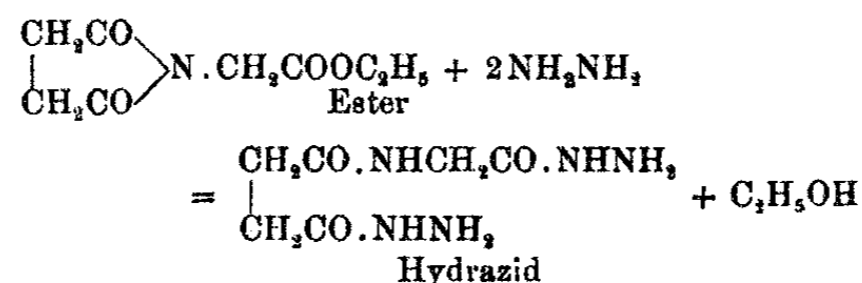


<sup>1)</sup> Vgl. Wilhelm Hechtenberg, Über die Einwirkung von Glycinester auf Succinylchlorid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1920, Heidelberger Verlagsanstalt und Druckerei.

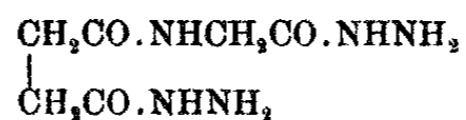
<sup>2)</sup> Ber. 42, II, 2465 (1909).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 105, 280.

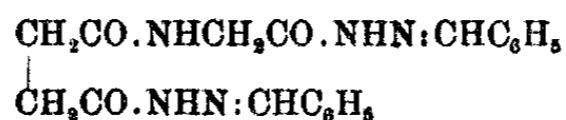
sondern durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydrazin auf ein Molekül Ester entsteht unter Auflösung des Ringes nach dem Schema



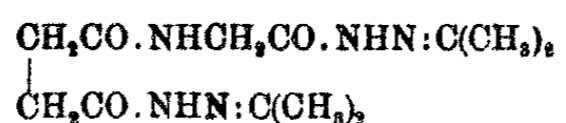
Hydrazidosuccinylglycinhydrazid:



Hydrazidosuccinylglycinhydrazid krystallisiert in farblosen, anisotropen, unregelmäßig begrenzten, zerbrechlichen Tafelchen vom Schmp. 167°, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Dasselbe Hydrazid haben Curtius und Radenhausen<sup>1)</sup> wahrscheinlich schon unter den Händen gehabt. Sie stellten dasselbe aus dem Succinimidoessigsäureester, welchen sie bei der Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf salzsauren Glycinester bei Gegenwart von Soda erhalten hatten, mit Hydrazinhydrat dar. Sie gaben dem Körper eine andere Konstitutionsformel. Bei der Bildung des Hydrazids muß stets Hydrazinhydrat im Überschuß vorhanden sein, ferner muß gut gekühlt werden, da sich sonst nebenher ein in Alkohol unlöslicher Körper bildet, der bei 210° schmilzt. Dieser wurde nicht näher untersucht. Hydrazidosuccinylglycinhydrazid gibt in wäßriger Lösung, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein weißes Kondensationsprodukt, das bei 198° unter Zersetzung schmilzt, von der Zusammensetzung:

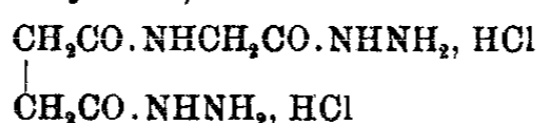


Die krystallinische Acetonverbindung vom Schmp. 174°,

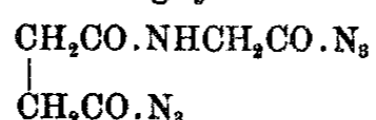


<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 438 (1895).

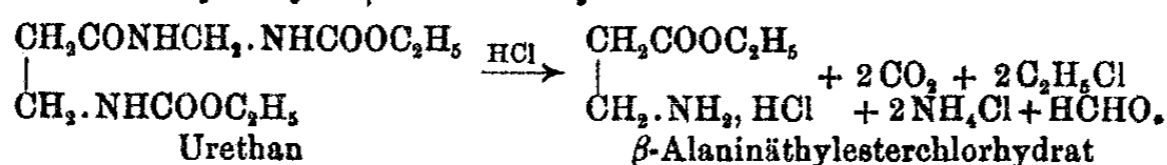
wurde durch Kochen des Hydrazids mit Aceton dargestellt. Wird das Hydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, und läßt man darauf die überschüssige Säure im Exsiccator verdampfen, so erhält man das Hydrazidosuccinylglycinhydraziddichlorhydrat,



Azidobernsteinsäureglycinazid,



wurde aus dem Hydrazid durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure dargestellt. Bei sehr guter Kühlung scheidet es sich dabei zuweilen schon in der wäßrigen Lösung in glänzenden Blättchen ab. Aus dem ätherischen Auszuge erhält man das Azid in denselben weißen, glänzenden Blättchen, die, in eine Flamme gebracht, lebhaft verpuffen. Versuche, die Diazotierung des Hydrazids in eiskalter konzentrierter Salzsäure vorzunehmen, ein Verfahren, das namentlich bei mehrbasischen Säuren sehr oft die Ausbeute an Azid erhöht, hatte in diesem Falle keinen Erfolg. Wenn man die ätherische Azidlösung mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt, so entsteht das Urethan in farblosen, anisotropen Prismen mit unregelmäßigem Bruch; es schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Dieses Urethan mußte bei der Hydrolyse  $\beta$ -Alaninäthylester liefern:

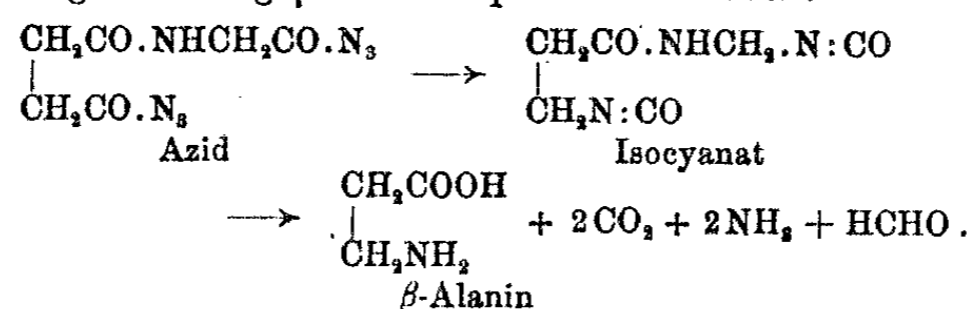


Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure im Wasserbad konnte aber neben Kohlendioxyd und Salmiak durch Benzolsulfochlorid kein Kondensationsprodukt mit  $\beta$ -Alanin erhalten werden. Es fiel ein krystalliner Körper aus, welcher bei 125—127° statt bei 111° schmolz und nicht weiter untersucht wurde. Zum Vergleich wurde  $\beta$ -Alaninäthylester, der nach dem Verfahren von Mulder<sup>1)</sup> aus Ammoniak und  $\beta$ -Jod-

<sup>1)</sup> Ber. 9, 1903 (1876).

propionsäure und nachfolgendem Esterifizieren mit alkoholischer Salzsäure dargestellt war, unter denselben Bedingungen wie das Urethan im Rohr erhitzt. Der Bombeninhalte gab hier mit Benzolsulfochlorid sofort das erwartete Benzolsulfo- $\beta$ -alanin vom Schmp. 111°, ein Beweis, daß  $\beta$ -Alaninester durch alkoholische Salzsäure unter Druck bei 100° noch nicht zersetzt wird. Dagegen hatte der Versuch, das Urethan anstatt mit alkoholischer Salzsäure mit konzentrierter wäßriger Salzsäure unter den gleichen Bedingungen zu spalten, Erfolg. Der Inhalt des Rohres gab sofort mit Benzolsulfochlorid das gesuchte Kondensationsprodukt. Doch wurden nur 30%  $\beta$ -Alanin in dieser Gestalt gewonnen. Hydrolysiert man das Urethan zuerst mit wäßriger Salzsäure, dampft zur Trockne und kocht dann mit alkoholischer Salzsäure auf, so krystallisiert der salzsaure  $\beta$ -Alaninester niemals aus der Lösung aus, auch wenn dieselbe im Vakuum konzentriert wird, während salzsaure  $\alpha$ -Alaninester auf analogem Wege leicht krystallinisch isoliert werden kann.<sup>1)</sup>

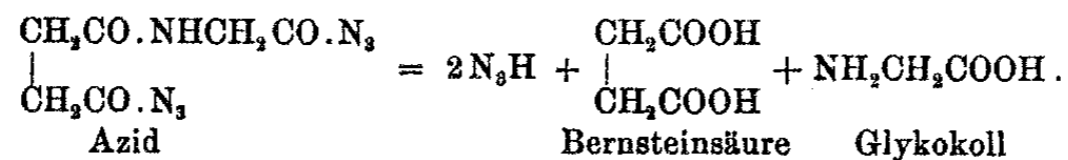
Ein weiterer Versuch,  $\beta$ -Alanin und zwar unmittelbar aus dem Azid zu gewinnen, stützte sich ebenfalls auf die oben erwähnte, von Curtius und Sieber ausgearbeitete Methode<sup>1)</sup>, um  $\alpha$ -Aminosäuren aus dem Hydrazid der entsprechenden Carbonsäure unmittelbar zu erhalten. Im vorliegenden Falle sollte aus dem durch Diazotieren des Hydrazidosuccinylglycinhydrazids erhaltenen Azids durch Umlagerung und Hydrolyse in wäßriger Lösung  $\beta$ -Alanin spontan entstehen:



Zu diesem Zwecke wurde die Hydrazidlösung nach der Vorschrift mit Nitrit und Salzsäure diazotiert, und das Reaktionsgemisch 2 Tage sich selbst überlassen. Hierbei konnte keine Entwicklung von Kohlensäure nachgewiesen werden, jedoch gaben sich reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure

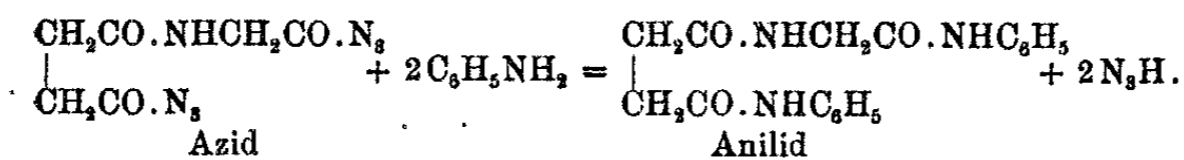
<sup>1)</sup> Th. Curtius u. Wilhelm Sieber, Ber. 54, 1430 (1921).

zu erkennen. Die Flüssigkeit wurde nunmehr eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert. Hierbei gelang es jedoch nicht, in dem Reaktionsgemisch β-Alaninäthylesterchlorhydrat nachzuweisen. Es zeigte sich vielmehr, daß das Azid in der wäßrigen Lösung ohne Umlagerung unter Abspaltung von Stickwasserstoff hauptsächlich zu Bernsteinsäure und Aminoessigsäure verseift war. Reichliche Mengen von Bernsteinsäureester und salzsaurem Glycinester wurden erhalten.

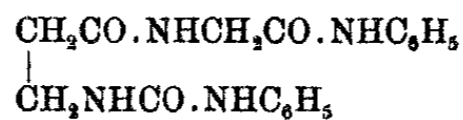


Wie man sieht, entsteht bei den beschriebenen Hydrolysen außer Kohlensäure auch Formaldehyd. Man kann denselben leicht nachweisen, wenn man die Urethane statt mit Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure abkocht.

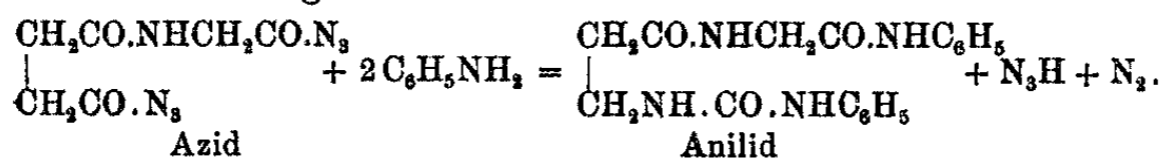
Beim Versetzen einer frisch bereiteten Azidlösung mit Anilin sollte man die Entstehung des entsprechenden normalen Anilids unter Abspaltung zweier Moleküle Stickwasserstoff erwarten:



Jedoch wurde auf diese Weise unter Abspaltung von Stickwasserstoff und Stickstoff ein Anilid erhalten, dessen Konstitutionsformel:



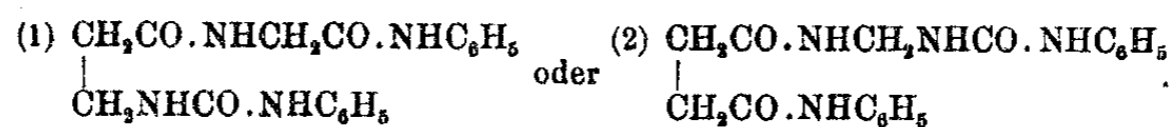
einwandfrei festgestellt wurde.



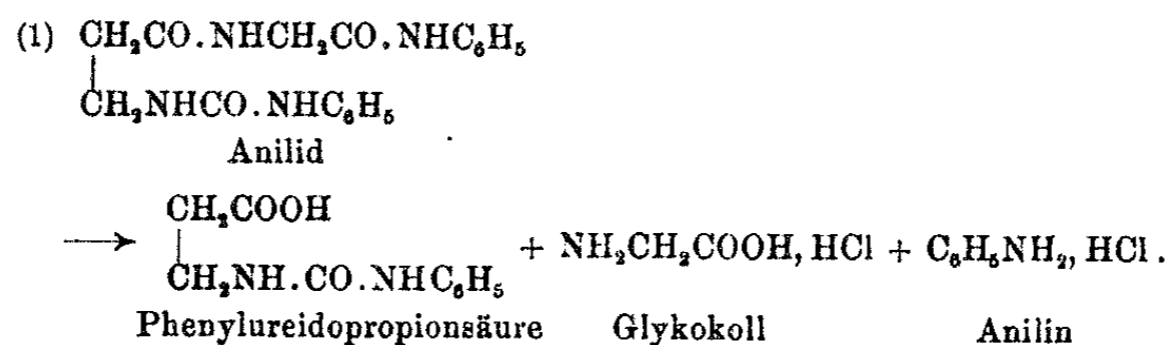
Dieses Anilid bildet schwer lösliche, farblose, anisotrope, prismatische Tafeln, meist sehr schief zur Längsachse auslöschend, vom Schmp. 223—224°. Daneben bilden sich kleine Mengen eines krystallinen, bei 195° schmelzenden Körpers, welcher wahrscheinlich das normale Anilid darstellt. Derselbe wurde



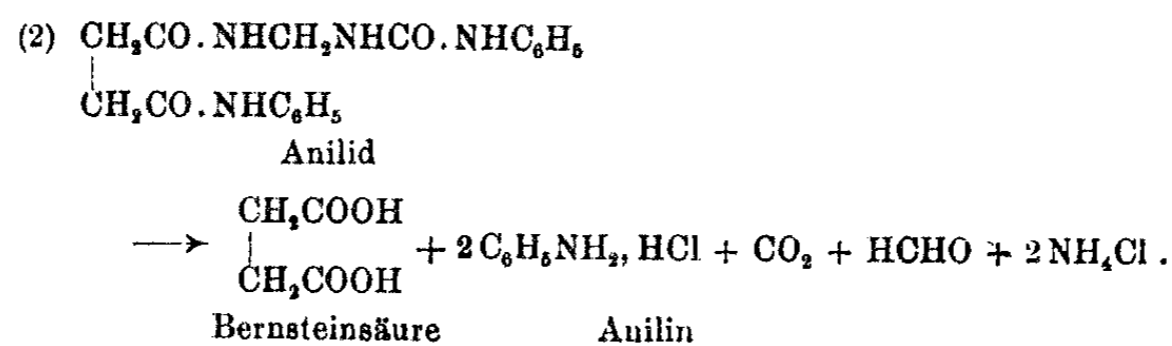
keiner näheren Untersuchung unterzogen. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Azid lagen, wenn ein Molekül  $N_3H$  und ein Molekül  $N_2$  bei der Reaktion auftraten, zwei Möglichkeiten vor. Entweder trat die Verseifung durch das Anilin ( $N_3H$ -Abspaltung) an der längeren Kette oder an der kürzeren Kette ein und analog die Abspaltung des Moleküls Stickstoff. Die entstehenden Anilide  $C_{13}H_{20}O_3N_4$  entsprächen dann den Formelbildern:



Die Entscheidung, welches Anilid vorlag, ließ sich durch Hydrolyse einwandfrei herbeiführen. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure im Bombenrohr sollten sich im ersteren Falle  $\beta$ -Phenylureidopropionsäure, Glykokollchlorhydrat und salzsaures Anilin bilden:

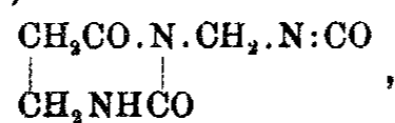


Im zweiten Falle dagegen mußten Bernsteinsäure, salzsaures Anilin, Salmiak, Formaldehyd und Kohlensäure entstehen:



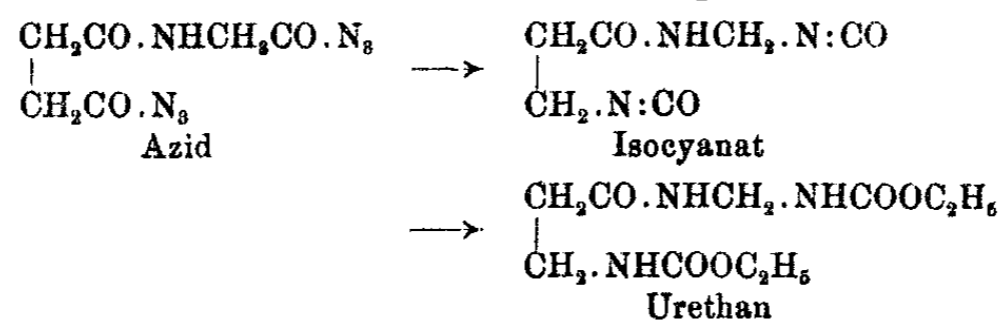
Die Hydrolyse entschied, daß das Anilid von der Formel (1) vorlag. Die nach der gegebenen Gleichung entstehenden Spaltungsprodukte, Phenylureidopropionsäure, Glykokoll und Anilin, konnten nachgewiesen werden. Phenylureidopropionsäure krystallisierte aus der salzsauren Lösung des Bombeninhalts freiwillig aus.

Das Isocyanat,

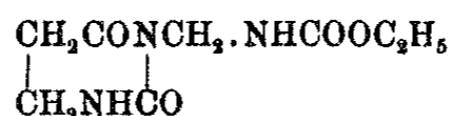


wurde aus dem Azidosuccinylglycinazid durch Kochen in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Entwicklung von Stickstoff beendet war, nach dem Erkalten der Lösung in feinen weißen Nadeln erhalten, welche bei 93° schmelzen. Es ist ein äußerst empfindlicher Körper: Schon nach kurzem Stehen an der Luft tritt Veränderung ein, wobei man eine in Wasser schwer lösliche, bei 300° noch nicht schmelzende Substanz erhält. Dieselbe stellt wahrscheinlich einen hochmolekularen Harnstoff dar. Die gleiche Substanz setzt sich schon beim Kochen des Azids in Tetrachlorkohlenstoff als unvermeidliches Nebenprodukt in Krusten auf dem Boden des Kölbchens ab, und zwar in wechselnden Mengen, je nachdem es gelingt, möglichst wasserfrei zu arbeiten.

Aus dem beschriebenen Isocyanat wäre durch Erwärmen mit absolutem Alkohol das gleiche Urethan zu erwarten gewesen, welches wir, wie beschrieben, direkt aus dem Azid durch Kochen mit absolutem Alkohol dargestellt hatten:

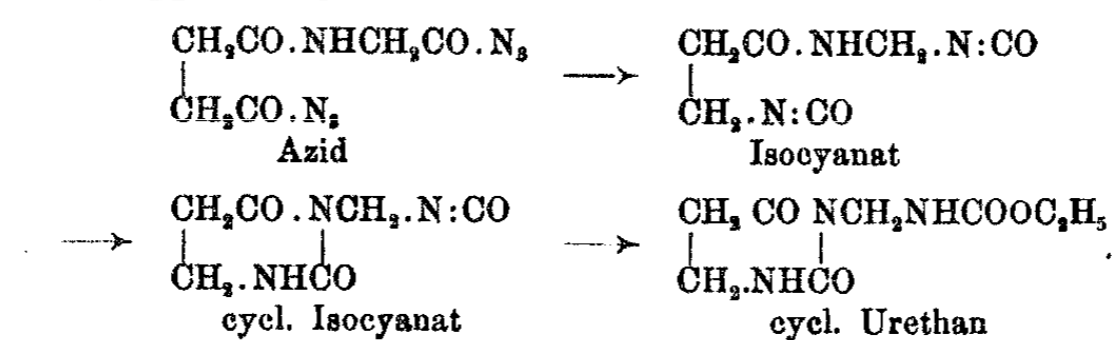


Es zeigte sich aber, daß das auf diesem Umweg über das Isocyanat dargestellte Urethan merkwürdigerweise nicht mit dem aus dem Azid durch Kochen mit Alkohol direkt bereiteten identisch war. Es besaß die Konstitution eines cyclischen Urethans von der Formel:

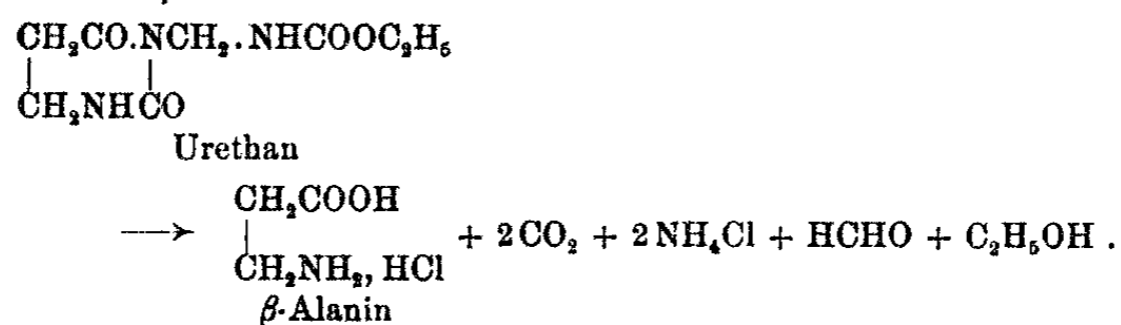


Diese Tatsache läßt sich wohl dadurch erklären, daß bei der Bildung des Isocyanats nur eine der beiden endständigen Isocyanatgruppen beständig ist und als solche mit Alkohol weiterhin unter Urethanbildung reagiert, während die zweite

Gruppe unter Wasserstoffwanderung in eine ringförmige Harnstoffgruppe übergeht:



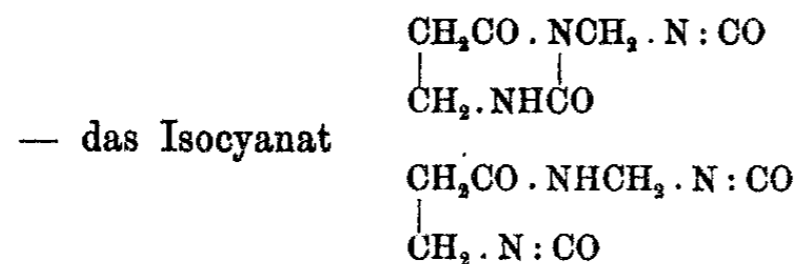
Das auf diese Weise erhaltene Urethan schmilzt scharf bei  $124^\circ$ , das vorhin beschriebene bei  $150\text{--}152^\circ$  unter Zersetzung. Die Hydrolyse mußte über die Richtigkeit der Konstitution dieses Körpers wiederum Aufschluß geben. Schließlich mußte auch hier  $\beta$ -Alanin entstehen:



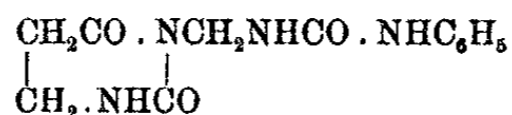
Dies war in der Tat der Fall. Wurde aber das Rohr nur auf Wasserbadtemperatur erhitzt, so erhielten wir nach dem Einengen des Inhalts und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser einen vollkommen unlöslichen Rest, der erst aus sehr viel kochendem Wasser in an beiden Enden regelmäßig zugespitzten, wohl ausgebildeten, länglichen Tafeln, die bei  $300^\circ$  noch nicht schmelzen, sich ausschied. Dieser Körper gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Geruch nach Formaldehyd. Der in Wasser lösliche Teil des eingengten Bombeninhalts gab mit Benzolsulfochlorid sofort das Kondensationsprodukt mit  $\beta$ -Alanin vom Schmp.  $111^\circ$ . Wurde der hochschmelzende Körper aber im Rohr mit Salzsäure auf  $110^\circ$  erhitzt, so erhielten wir beim Eindampfen des Bombeninhalts einen in Wasser vollkommen löslichen Rückstand, der gleichfalls Benzolsulfo- $\beta$ -alanin lieferte. Leider konnte die Konstitution dieses hochschmelzenden Körpers von der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch ist er offenbar ein Zwischenprodukt, welches bei schwächerer

Hydrolyse des Urethans zunächst entsteht, und dann erst bei stärkerer Einwirkung der Salzsäure  $\beta$ -Alanin liefert. Denn wurde das Urethan im Rohr sofort auf 110° erhitzt, so erhielten wir keinen in Wasser unlöslichen Rückstand mehr, und die Lösung lieferte mit Benzolsulfochlorid das gesuchte Kondensationsprodukt des  $\beta$ -Alanins ohne weiteres. Wegen der sehr geringen Ausbeute bei der Darstellung dieses Urethans über das Isocyanat konnten ausführliche Versuche nicht angestellt werden, um das  $\beta$ -Alanin als solches zu isolieren.

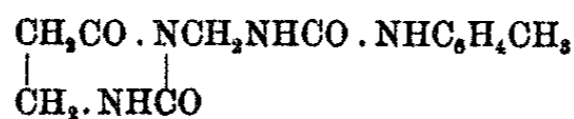
Aus dem Isocyanat



konnte ja nicht erhalten werden — wurden durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin die erwarteten krystallinen Anilide gewonnen; und zwar das eigentliche Anilid:

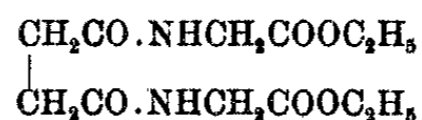


als ein bei 183° schmelzender, in Eisessig leicht löslicher und in Wasser schwer löslicher Körper; die Verbindung des Isocyanats mit p-Toluidin:



schmolz bei 205°, war leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

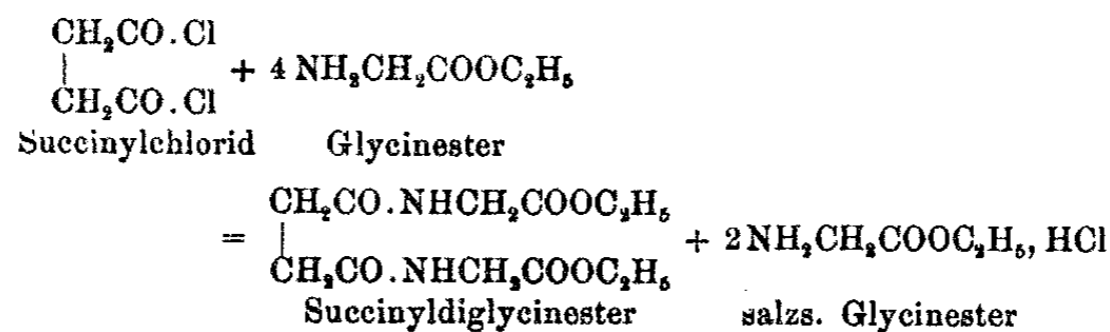
Da es, wie oben beschrieben, nicht gelungen war, Succinylglycinäthylester:



analog der Methode von Franzen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von salzsaurem Glykoll ester auf Bernsteinsäurechlorid herzustellen, so wurde derselbe Versuch mit dem freien Ester

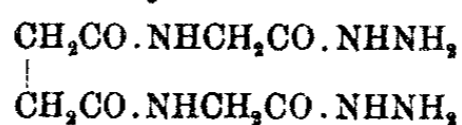
<sup>1)</sup> Ber. 42, II, 2465 (1909).

unternommen. Glykokolläthylester reagierte schon in benzolischer Lösung unter starker Erwärmung mit Succinylchlorid, wobei jedoch 50% der angewandten Menge des Esters durch Bildung von Glykokollesterchlorhydrat der Reaktion, wie folgende Gleichung zeigt,



verloren ging. Succinyldiglycinäthylester krystallisiert in lang gestreckten prismatischen Krystallen, die an den Enden nahezu rechtwinklig begrenzt sind, schief zur Längsachse auslösen und bei 127° schmelzen. Er war identisch mit dem schon früher von Curtius und Pringsheim<sup>1)</sup> aus Succinazid und Glykokollester dargestellten.

Das entsprechende Hydrazid

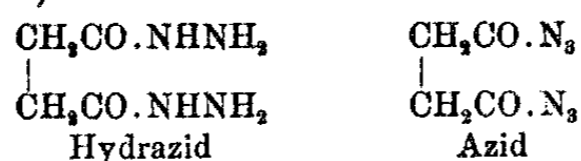


wurde durch Einwirkung des Esters auf Hydrazinhydrat in der Kälte als glänzende, schwach anisotrope Täfelchen, mit wenig regelmäßiger Umgrenzung, vom Schmp. 220° erhalten. Succinyldiglycinhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Mit Benzaldehyd gibt er ein bei 238° schmelzendes Kondensationsprodukt. Wenn man den Succinyldiglycinäthylester in absolut-alkoholischer Lösung zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat fügt, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein flockiges Produkt aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 225° schmilzt. Auch dieser Körper ist offenbar ein Hydrazid des Succinyldiglycinesters. Aber sein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd schmilzt schon bei 196°. Diese Körper wurden noch nicht näher untersucht, ebenso wie die Azide, welche aus den beiden Hydraziden sich bilden müssen.

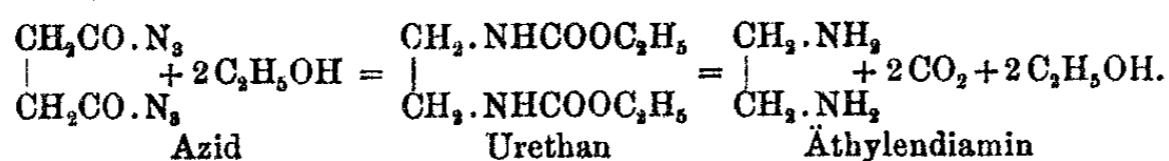
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 91, 22 (1915).

Wie aus den beschriebenen Untersuchungen hervorgeht, geben dieselben bis jetzt keine praktisch verwertbare Methode zur Darstellung von β-Alanin, wie dies für α-Alanin nach der Synthese von Curtius und Sieber<sup>1)</sup> der Fall ist. Hätten die salzsauren β-Alaninester ähnliche Eigenschaften wie die α-Alanin- oder der Glykokollester, namentlich in bezug auf Löslichkeit in Alkohol, so würde man auch nach der von uns gefundenen Synthese beträchtliche Ausbeuten der β-Aminosäure isolieren können, während die Darstellung des β-Alanins wie beschrieben hier immer des Umweges über das Kondensationsprodukt mit Benzolsulfochlorid bedarf.

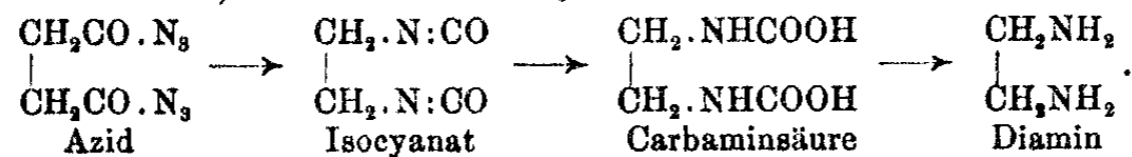
Die vorliegenden Untersuchungen gaben Anlaß, noch einmal die Eigenschaften des schon früher dargestellten Hydrazids<sup>2)</sup> und des Azids<sup>3)</sup> der Bernsteinsäure



genauer zu prüfen. Nach der Curtiusschen Reaktion gelang es, aus Succindiazid über das Urethan Äthylendiamin herzustellen.



Da nach den alten Beobachtungen nur sehr geringe Ausbeuten an Äthylendiamin erhalten wurden, versuchten wir, die Base aus Succindihydrazid durch Diazotieren in wäßriger Lösung direkt ohne die Zwischenprodukte zu gewinnen, ähnlich der Darstellung des Glykokolls nach der Methode von Curtius und Sieber<sup>1)</sup> aus Malonmonohydrazid.



Zu diesem Zwecke wurde das Succindihydrazid diazotiert und das Reaktionsgemisch 2—3 Tage bis zur Auflösung des flockig

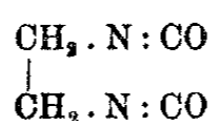
<sup>1)</sup> Ber. 54, 1480 (1921).

<sup>2)</sup> Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

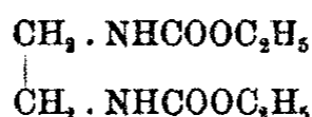
<sup>3)</sup> Curtius, dies. Journ. 52, 221 (1895).

abgeschiedenen Azids und bis zur Beendigung der lebhaften Gasentwicklung sich selbst überlassen. Starke Entwicklung von Stickwasserstoff zeigte sich dabei. Nach dem Einengen der Lösung und Trocknen des salzsauren Rückstandes erhielten wir beim Erhitzen derselben mit der 5fachen Menge Ätzkalk ein Destillat, das aus einer wäßrigen Flüssigkeit mit einem teerartig riechenden Öl bestand. Nachdem das Destillat von dem Öl abfiltriert war, lieferte es nach dem Ansäuern und Eindampfen Äthylendiaminchlorhydrat in farblosen anisotropen, meist rhomboedrisch begrenzten Tafeln, die bei 270° noch nicht schmelzen.<sup>1)</sup> Die Ausbeute an salzsaurem Diamin war natürlich nur sehr gering, da ja ein großer Teil des Azids ohne Umlagerung in wäßriger Lösung beim Stehenlassen zu Bernsteinsäure und Stickstoffwasserstoffsäure verseift worden war.

Wenn man Succindiazid in einem indifferenten Medium bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung kocht, so erhält man durch Destillation im Vakuum das Äthylenisocyanat



als wasserhelle, lichtbrechende, die Augen stark reizende Flüssigkeit, die unter 25 mm Druck bei 75° und unter 50 mm Druck bei 105° siedete. Das bisher unbekannte Äthylenisocyanat<sup>2)</sup> ist gegen äußere Einflüsse sehr empfindlich; schon nach kurzem Stehen an feuchter Luft tritt Trübung unter Harnstoffbildung ein. Absoluter Alkohol addiert sich an das Äthylenisocyanat nach kurzem Erwärmen zu dem bereits von Fischer und Koch<sup>3)</sup> dargestellten Äthylendiurethan



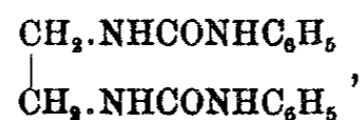
<sup>1)</sup> Vgl. Beilst. I, 1152.

<sup>2)</sup> Neuerdings von G. Schroeter und Chr. Seidler erwähnt: Dies. Journ. [2] 105, 165 (1922). — Das von uns dargestellte Äthylenisocyanat verhielt sich aber, wie oben ersichtlich, gegen Alkohol und Anilin normal. Mit Wasser entstand aber neben dem gewöhnlichen Äthylenharnstoff der oben beschriebene nicht aufgeklärte Körper, welcher vielleicht zu den von Schroeter genannten cyclischen Derivaten des von Nussag untersuchten Äthylenisocyanats gehört. Die Dissertation des Herrn Nussag haben wir nicht einsehen können.

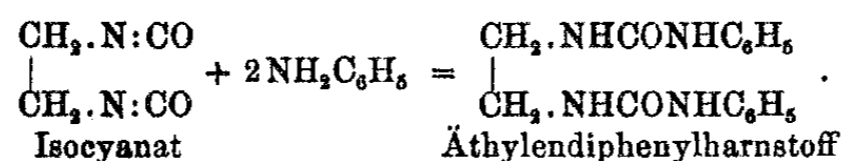
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 227, 232.

vom Schmp. 110°. Mit Wasser reagiert das Bernsteinsäureisocyanat schon in der Kälte unter Wärme- und Kohlensäureentwicklung. Es entsteht dabei fast nur Äthylenharnstoff, derselbe, welcher sich bei der Erwärmung des Azids mit Wasser bildet.<sup>1)</sup> Nebenher entstand noch in geringer Menge ein weißer, schwer löslicher Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser ein aus kleinen dünnen, langen anisotropen, ineinander verfilzten Prismen bestehendes Pulver bildete, das bei 300° noch nicht schmilzt. Läßt man das Isocyanat länger an feuchter Luft stehen, so erstarrt die Flüssigkeit allmählich zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus obigem, schwer löslichem Körper besteht, und nur wenig eigentlichen Äthylenharnstoff enthält. Dieser Körper ist in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol unlöslich, in Wasser und Eisessig schwer löslich. Die Analysen ergeben als empirische Formel die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Konstitution des Körpers wurde noch nicht ermittelt.

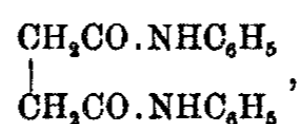
Wird eine Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff mit Anilin versetzt, so fällt der bisher unbekannte Äthylendiphenylharnstoff,



in farblosen, breiten, anisotropen, rosettenförmig vereinigten Prismen, mit fast geraden Enden aus, die bei 245° schmelzen; sie sind leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser.



Das normale Anilid der Bernsteinsäure,



entsteht beim Versetzen der ätherischen Succinazidlösung mit der berechneten Menge Anilin in rechtwinklig abgebrochenen

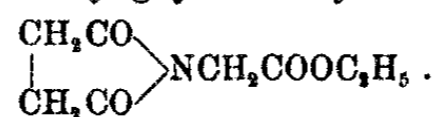
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).



langen Prismen, mit geringer Auslöschung schief zur Längsachse, die bei 228° schmelzen, in Alkohol leicht und in Wasser unlöslich sind.<sup>1)</sup>

### Beschreibung der Versuche.

Succinylglycinäthylester,



10 g Bernsteinsäurechlorid<sup>2)</sup> werden mit 9 g salzsaurem Glycinäthylester in 50 ccm Benzol auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der lebhaften Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols erstarrt die zurückgebliebene dunkle Flüssigkeit erst nach längerem Stehen in der Kälte zu einer festen Krystallmasse, die abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert wird. Man erhält den Succinylglycinäthylester in langen, schmalen, farblosen, anisotropen Prismen, etwas schräg abgebrochen, mit schiefer Auslöschung gegen die Längsachse, die bei 67° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Erhalten 52% der Theorie. Falls die Flüssigkeit nach dem Abdestillieren des Benzols gar nicht oder nur sehr schlecht erstarrt, so erhält man den Succinylglycinäthylester aus der Masse durch Fraktionieren im Vakuum unter 32 mm bei 198°. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen sofort zu feinen Nadeln.

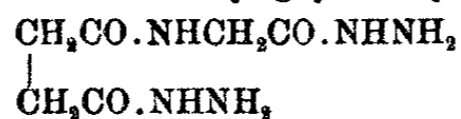
- I. 0,1448 g gaben 0,2766 g CO<sub>2</sub> und 0,0807 g H<sub>2</sub>O.  
 0,3121 g „ 20,85 ccm N bei 18° und 759 mm.  
 II. 0,6926 g „ 45,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N (185):	Gefunden:	
		I.	II.
C	51,86	52,09	— %
H	5,99	6,23	— „
N	7,56	7,67	7,56 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 162, 187.

<sup>2)</sup> Vorländer, Ann. Chem. 280, 183 (1894). Erhitzt man das Gemisch von Phosphorpentachlorid und Bernsteinsäure höchstens bis 110°, so erhält man bis 85% Ausbeute.

## Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,



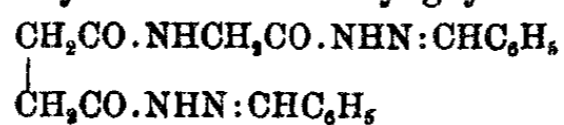
3 g Hydrazinhydrat werden langsam unter Kühlung mit 3 g Succinylglycinäthylester versetzt. Das Gemisch beginnt schon zu erstarren, nachdem es mit der ersten Hälfte des Esters versetzt ist. Nachdem der dann noch übrige Ester unter gutem Umrühren hinzugefügt ist, wird die Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Hydrazidosuccinylglycinhydrazid krystallisiert in farblosen, anisotropen, unregelmäßig begrenzten zerbrechlichen Täfelchen, die bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther. Die Ausbeute beträgt 92% der Theorie.

Ein Überschuß von Hydrazinhydrat muß stets bei guter Kühlung vorhanden sein, da sich sonst nebenher ein in Alkohol unlöslicher Körper vom Schmp. 210° bildet, der nicht näher untersucht wurde.

- I. 0,1036 g gaben 0,1414 g CO<sub>2</sub> und 0,0630 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1004 g „ 29,85 ccm N bei 14° und 766 mm.  
 II. 1,61 mg „ 0,4763 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (203):	Gefunden:	
		I.	II
C	35,44	35,51	— %
H	6,45	6,49	— „
N	34,48	34,15	34,42 „

## Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,

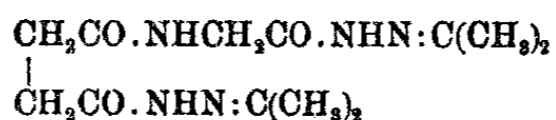


Hydrazidosuccinylglycinhydrazid wird in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Sofort fällt ein weißes Produkt aus, das nach dem Abfiltrieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so farblose, anisotrope, winzige, unregelmäßig begrenzte Täfelchen, die unter Zersetzung bei 218° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton.

0,1149 g gaben 0,2661 g CO<sub>2</sub> und 0,0578 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1055 g „ 16,68 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (379,22):		Gefunden:
C	63,28	63,16 %
H	5,58	5,62 „
N	18,47	18,39 „

Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid,

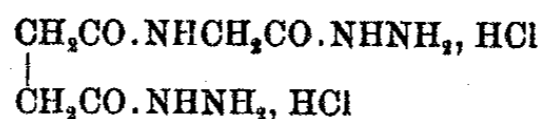


Hydrazidosuccinylglycinhydrazid wird mit überschüssigem Aceton gekocht, bis es sich nach Zusatz einiger Tropfen Wasser klar löst. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich ein farbloses, schwach anisotropes Krystallpulver aus, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 174° schmilzt. Die Acetonverbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig und unlöslich in Äther.

0,1223 g gaben 0,2273 g CO<sub>2</sub> und 0,0791 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1102 g „ 23,6 ccm N bei 16° und 748,5 mm.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (283):		Gefunden:
C	50,84	50,69 %
H	7,47	7,24 „
N	24,73	24,47 „

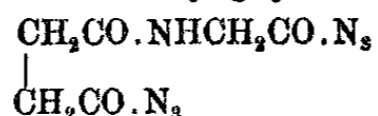
Hydrazidosuccinylglycinhydrazid-dichlorhydrat,



0,5 g Hydrazid werden mit so viel Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, bis es sich gerade löst. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gewirr von anisotropen, farblosen Krystallnadelchen. Im Exsiccator getrocknet schmilzt das Chlorhydrat bei 174°. Aus Wasser krystallisiert es strahlig oder faserig. Erhalten 0,55 g.

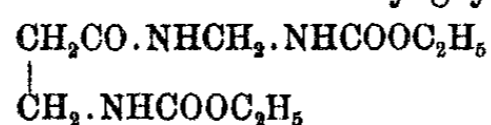
0,2350 g gaben . . . . . 0,2508 g AgCl  
 berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>.2HCl . . 0,2440 g AgCl

## Azidosuccinylglycinazid,



0,5 g Hydrazid werden in etwas Wasser gelöst und mit 3 g 16 procent. Salzsäure versetzt. Zu dieser mit Äther überschichteten, gut gekühlten salzsauren Hydrazidlösung wird eine Auflösung von 0,35 g Natriumnitrit in wenig Wasser hinzugegossen. Nach dem Diazotieren wird die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt, mit etwas Wasser gewaschen und über Calciumchlorid einige Stunden getrocknet. Nach dem Abblasen des Äthers erhält man das Azid als weiße, glänzende Blättchen. In der Flamme verpuffen sie lebhaft.

## Urethan aus Azidosuccinylglycinazid,



2 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid werden in 10 ccm Wasser und 10 g 16 procent. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser wie beschrieben diazotiert. Die ätherische Azidlösung wird über Natriumsulfat gut getrocknet, mit 25 ccm vollkommen wasserfreiem Alkohol gemischt und bei langsamem Abdestillieren des Äthers bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Ende der Reaktion wird im Verdrängungsapparat beobachtet. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man eine weiße Krystallmasse, welche, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, kleine farblose anisotrope Prismen mit unregelmäßigem Bruch liefert, die unter Zersetzung bei 150—152° schmelzen. Die Ausbeute war, wie man erwarten konnte, schlecht. Erhalten: 0,5 g, d. i. 26% der Theorie. Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton, unlöslich in Äther.

0,1050 g gaben 0,1760 g CO<sub>2</sub> und 0,0711 g H<sub>2</sub>O.

0,1116 g „ 15,4 ccm N bei 14° und 743,6 mm.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (261):

	Berechnet	Gefunden:
C	45,97	45,72 %
H	7,33	7,57 „
N	16,09	16,04 „

Hydrolyse des Urethans aus Azidosuccinylglycinazid  
mit alkoholischer Salzsäure.

1 g Urethan wurde im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Es entstand eine braune Flüssigkeit mit einer darüber lagernden hellgelben, flüssigen Schicht. Beim Öffnen des Rohres entwich unter starkem Druck Kohlensäure und Chloräthyl. Bei dem Versuch, den entstandenen Formaldehyd durch Einleiten des aus dem Rohr entweichenden Gases in fuchsinschweifige Säure nachzuweisen, entstand beim Erwärmen eine rotviolette Färbung, die sich aber auch bildete, wenn man eine verdünnte Lösung derselben fuchsinschweifigen Säure mit etwas Salzsäure und Äthylalkohol erwärmte. Der Bombeninhalte ward durch Filtrieren über Glaswolle von dem ausgeschiedenen Salmiak befreit und im Exsiccator eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug lieferte beim Eindampfen ein braunes Öl von esterartigem Geruch, das bei 160° siedete, also kein Bernsteinsäurediäthylester sein konnte. Der wäßrige Anteil ergab mit Benzolsulfochlorid eine weiße Krystallmasse, die aber bei 125 bis 127° schmolz, während die erwartete Benzolsulfo- $\beta$ -alaninverbindung einen Schmelzpunkt von 111° besitzt.

Verhalten von  $\beta$ -Alanin gegen alkoholische  
Salzsäure.

0,5 g  $\beta$ -Alaninäthylester wurde mit 5 ccm alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Chloräthyl. Der Bombeninhalte wurde mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther gut ausgeschüttelt. Beim Einengen des ätherischen Auszuges verdampfte der Äther ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der wäßrige Anteil lieferte beim Eindampfen eine dicke, gelbe Flüssigkeit, die sehr schwierig nur bei starker Abkühlung stellenweise Krystallausscheidung zeigte. Wurde die Flüssigkeit mit Benzolsulfochlorid behandelt, so entstand reichlich Benzolsulfo- $\beta$ -alanin vom Schmelzpunkt 111° in farblosen, anisotropen Täfelchen von unregelmäßigem Bruch.

Hydrolyse des Urethans aus Azidosuccinylglycinazid  
mit wäßriger Salzsäure.

I. 1 g Urethan wurde im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen Ströme von Kohlensäure unter starkem Druck. Nach dem Eindampfen des Bombeninhalts ward die zurückbleibende Krystallmasse mit Wasser aufgenommen, zur Vertreibung des Ammoniaks mit Natronlauge destilliert und letzteres in Salzsäure aufgefangen. Erhalten 0,37 g  $\text{NH}_3$ , berechnet 0,4 g  $\text{NH}_3$ . Auf Zusatz von Benzolsulfochlorid zu der alkalischen Flüssigkeit fiel Benzolsulfo- $\beta$ -alanin vom Schmp.  $111^\circ$  aus. Erhalten wurden 0,25 g Benzolsulfo- $\beta$ -alanin, was einer Menge von 0,104 g  $\beta$ -Alanin oder 30% Ausbeute entspricht.

II. 1 g Urethan wurde, wie unter I angegeben, mit wäßriger Salzsäure hydrolysiert. Der Bombeninhalt ward eingedampft und der Rückstand im Exsiccator mehrere Tage getrocknet; hierauf wurde mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert und vom unlöslichen Salmiak abfiltriert. Beim Einengen des alkoholischen Filtrats im Exsiccator hinterblieb eine gelbe, dicke Flüssigkeit, aus der  $\beta$ -Alaninäthylesterchlorhydrat als solcher leider nicht krystallisierte. Mit Benzolsulfochlorid entstand das Produkt mit  $\beta$ -Alanin.

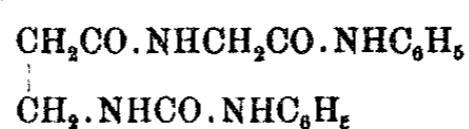
Hydrolyse des Azidosuccinylglycinazids in wäßriger  
Lösung.

10 g Hydrazid wurden, wie oben angegeben, mit der berechneten Menge Salzsäure und Nitrit diazotiert. Die wäßrige Azidlösung blieb bis zum Aufhören der lebhaften Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure 2—3 Tage stehen. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit ward die zurückbleibende, im Exsiccator gut getrocknete Krystallmasse mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler eine Viertelstunde erwärmt. Hierauf wurde von dem ungelösten Salmiak und Kochsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich bei guter Abkühlung Glycinäthylesterchlorhydrat vom Schmp.  $144^\circ$  ab. Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen im Exsiccator eine dicke, braune, ölige Masse und darüber eine dünne, hellgelbe Flüssigkeit. Letztere

wurde mehrere Male mit Äther aufgenommen; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb reiner Bernsteinsäureäthylester vom Siedep. 208°. Das dicke, braune Öl wurde noch einmal mit alkoholischer Salzsäure aufgeköcht und wieder im Exsiccator eingeengt. In einer Kältemischung erstarrte es allmählich. Die erhaltene Krystallmasse von Glycinäthylesterchlorhydrat wurde von der daran haftenden Schmiere durch Abpressen auf Ton befreit und aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

	Gefunden:	Berechnet:
Bernsteinsäurediäthylester . . .	3,2 g	8,5 g
Salzsaurer Glycinäthylester . . .	4,8 g	6,8 g

Dianilid aus Azidosuccinylglycinazid  
(halbumgelagertes Dianilid),



Die ätherische Azidlösung (aus 8 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid) wird mit der berechneten Menge Anilin (2,2 g) versetzt. Sofort scheidet sich eine Krystallmasse ab, die bei längerem Stehen sich noch vermehrt. Aus Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, erhält man farblose, anisotrope, prismatische Tafeln, die meist sehr schief zur Längsachse auslösen, vom Schmp. 223—224°. Erhalten 2,2 g. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

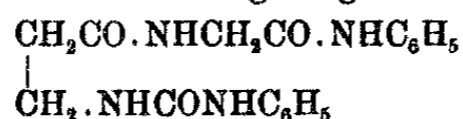
Wird der flockige Niederschlag sofort nach dem Versetzen der ätherischen Azidlösung mit Anilin abfiltriert, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol eine geringe Menge weißer, später rötlich werdender Krystalle vom Schmp. 195°, die nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat liefert beim Stehenlassen weiterhin die Hauptmasse der oben geschilderten Substanz. Dem Hauptprodukt, welches das halbumgelagerte Anilin zweifellos darstellt, bleibt in geringer Menge etwas von dem Körper vom Schmp. 195°, welcher wahrscheinlich das Normalanilid ist, beigemischt. Aus diesem Grunde stimmen die aus den Analysen erhaltenen Werte nicht genau mit den berechneten überein; auch gaben die Analysen von

aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Substanzmengen keine genau übereinstimmenden Werte.

- I. a) 0,1243 g gaben 0,2936 g CO<sub>2</sub> und 0,0589 g H<sub>2</sub>O.  
 b) 0,1423 g „ 0,3859 g CO<sub>2</sub> „ 0,0636 g H<sub>2</sub>O.  
 a) 2,677 mg „ 0,3881 ccm N bei 22° und 757 mm.  
 b) 2,2718 mg „ 0,3274 ccm N bei 22° „ 757 mm.  
 II. a) 0,1477 g „ 0,3500 g CO<sub>2</sub> und 0,0737 g H<sub>2</sub>O.  
 a) 2,6336 mg „ 0,3470 ccm N bei 22,5° und 752 mm.  
 b) 2,953 mg „ 0,3901 ccm N bei 22,5° „ 750 mm.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (340):	Gefunden:			
		I.		II.	
		a)	b)	a)	b)
C	63,5	64,42	64,38	64,6	— %
H	5,9	5,3	5,1	5,5	— „
N	16,4	16,7	16,6	15,06	15,06 „ .

Spaltung des halbungelagerten Dianilids,



0,5 g Substanz werden im Bombenrohr auf dem Wasserbade mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden lang erhitzt. Beim Öffnen des Rohres ist kein Druck vorhanden. Läßt man den Bombeninhalte einige Zeit stehen, so scheidet sich eine dicke Krystallmasse aus, die über Asbestwolle abfiltriert wird. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser erhält man Phenyl- $\beta$ -ureidopropionsäure in rhomboedrischen oder mehr quadratisch begrenzten Täfelchen, auch prismatisch verlängert, zu den Begrenzungen schief auslöschend, vom Schmp. 172°. Sie zeigte die bekannten Eigenschaften, war leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser.<sup>1)</sup>

- I. 3,219 mg gaben 0,3744 ccm N bei 19° und 750,5 mm.  
 0,1254 g „ 0,2639 g CO<sub>2</sub> und 0,0651 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 3,525 mg „ 0,4156 ccm N bei 20,5° und 750 mm.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (208):	Gefunden:	
		I.	II.
C	57,66	—	57,39 %
H	5,81	—	5,8 „
N	13,64	13,43	13,53 „ .

<sup>1)</sup> Rec. 9, 60.

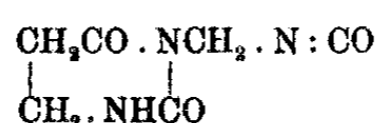


Das Filtrat des Bombeninhalts wird eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und zur Vertreibung des Anilins mit Natronlauge destilliert. Hierauf wird vollkommen zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure aufgeköcht. Man erhält nach nochmaligem Abdampfen eine braune Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol salzsauren Glycinäthylester vom Schmp. 144° darstellt.

0,1728 g gaben 15,3 ccm N bei 22° und 757 mm.

Berechnet für $C_4H_9O_2N, HCl$ (139):	Gefunden:
N 10,07	10,2 % .

Cyclisches Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid,



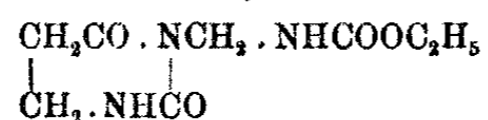
8 g Hydrazidosuccinylglycinhydrazid werden wie beschrieben diazotiert, das Azid mit Äther aufgenommen und die mit wasserfreiem Natriumsulfat gut getrocknete ätherische Lösung in etwa 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegossen. Der Äther wird langsam abdestilliert, worauf eine lebhaftere Entwicklung von Stickstoff beginnt. Ist die Gasentwicklung beendet, so scheidet sich beim Abkühlen in Eis nach kurzer Zeit das Isocyanat in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 93° unter Zersetzung ab. Diese werden abgesaugt und mit etwas kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Erhalten 1 g, d. i. 15% der Theorie.

Die angewandten Lösungsmittel müssen sehr sorgfältig getrocknet werden, da man sonst schon während der Stickstoffentwicklung eine klebrige Kruste auf dem Boden des Kölbchens erhält, wodurch die Ausbeute an reiner Substanz wesentlich verringert wird.

0,1467 g gaben 0,2277 g  $CO_2$  und 0,0552 g  $H_2O$ .  
1,4789 mg „ 0,3195 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2N_3$ (169):	Gefunden:
C 42,58	42,33 %
H 4,17	4,21 „
N 24,85	24,63 „ .

Urethan aus dem cyclischen Isocyanat,



Frisch dargestelltes Isocyanat wird mit völlig absolutem Alkohol bis zur Auflösung erwärmt. Nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge unlöslich gebliebener Substanz, die sich in wechselnder Menge je nach der aufgewandten Sorgfalt, jede Spur Wasser fernzuhalten, bildet, wird die Lösung eingedampft. Aus dem Rückstand erhält man durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol das Urethan als farblose, anisotrope, prismatische Stäbchen, parallel der Längsachse auslöschend, vom Schmp. 124°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

- I. 0,1784 g gaben 0,2937 g CO<sub>2</sub> und 0,0902 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1650 g „ 27,7 ccm N bei 18,5° und 752 mm.

- II. 0,1453 g „ 0,2376 g CO<sub>2</sub> und 0,0814 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (215):	Gefunden:	
		I.	II.
C	44,65	44,9	44,49 %
H	6,04	5,7	6,26 „
N	19,53	19,49	— „

## Spaltung des cyclischen Urethans.

1 g Urethan wurde mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war starker Druck vorhanden. Der klare Bombeninhalte wurde eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei hinterblieb ein unlösliches weißes Produkt, das, aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, an beiden Enden regelmäßig zugespitzte, wohl ausgebildete, längliche Tafeln, schief zur Längsachse auslöschend, ergab, die bei 300° noch nicht, im Röhrchen weiter erhitzt, aber ohne Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und Eisessig und unlöslich in Äther, Alkohol und Chloroform; mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt entsteht Geruch nach Formaldehyd. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und nochmaligem Aufnehmen mit kaltem Wasser wiederum obige Krystalle. Die Gesamtausbeute betrug 0,25 g.

- I. 5,230 mg gaben 8,103 mg CO<sub>2</sub> und 2,289 mg H<sub>2</sub>O.  
 2,976 mg „ 0,789 ccm N bei 20° und 756 mm.  
 II. 3,193 mg „ 4,899 mg CO<sub>2</sub> und 1,385 mg H<sub>2</sub>O.

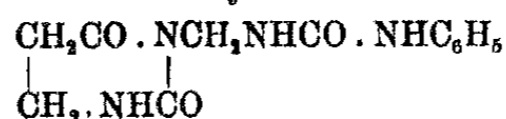
	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (198):	Gefunden:	
		I.	II.
C	42,42	42,27	41,97 %
H	5,05	5,01	4,85 „
N	28,28	28,20	— „

Das Filtrat von der in kaltem Wasser unlöslichen Substanz wurde zur Vertreibung des Ammoniaks mit wenig Natronlauge einige Minuten gekocht, mit einigen Tropfen Benzolsulfochlorid versetzt und so lange auf 40—50° erwärmt, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden war. Nach dem Filtrieren und Ansäuern wurde die Flüssigkeit mit Äther gut durchgeschüttelt. Durch Verdunsten des Äthers wurde Benzolsulfo-β-alanin vom Schmp. 111° erhalten.

Die in Wasser schwer lösliche, hochschmelzende Substanz wurde im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf 110° erhitzt. Der Bombeninhalte ward eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, worin er sich nunmehr klar löste. Durch Behandeln der Lösung, wie beschrieben, mit Benzolsulfochlorid entstanden reichliche Mengen des Kondensationsproduktes vom Schmp. 111°.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man das Urethan mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 110° (statt Wasserbadtemperatur) erhitzt. Der Inhalt wurde gerade so behandelt. Nach dem Eindampfen löst sich der Rückstand aber vollständig in Wasser auf. Der schwer lösliche Körper fehlt. Die Lösung gibt reichliche Mengen von Benzolsulfo-β-alanin.

Anilid aus dem cyclischen Isocyanat,



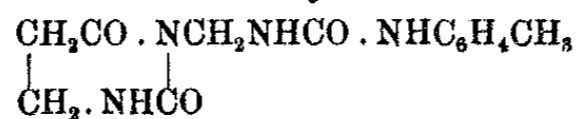
Zu einer frisch hergestellten Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff wird die berechnete Menge Anilin gegeben. Sofort fällt ein dichter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 183° unter Zersetzung. Das farblose, mikrokristalline Pulver ist

leicht löslich in Eisessig, schwerer in Wasser; es nimmt nach kurzem Stehen eine rötliche Farbe an.

- I. 3,3191 g gaben 0,6076 ccm N bei 22° und 757 mm.  
 0,1790 g „ 0,3623 g CO<sub>2</sub> und 0,0906 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1286 g „ 23,2 ccm N bei 22,5° und 753 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (262):		I.	II.
C	54,93	—	55,2 %
H	5,38	—	5,6 „
N	21,37	21,09	21,48 „

p-Toluidid aus dem cyclischen Isocyanat,

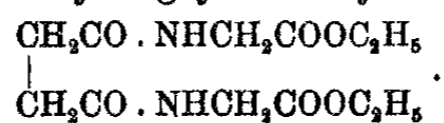


Wird zu einer frisch bereiteten Lösung des Isocyanats in Tetrachlorkohlenstoff die berechnete Menge p-Toluidin gegeben, so fällt sofort ein dichter Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser erhält man das Toluidid in gut ausgebildeten anisotropen Stäbchen, die bei 205° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

- 0,0621 g gaben 0,1293 g CO<sub>2</sub> und 0,0335 g H<sub>2</sub>O.  
 2,7019 mg „ 0,4687 ccm N bei 22,5° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (276):		Gefunden:	
C	56,5	—	56,78 %
H	5,79	—	6,03 „
N	20,2	19,96	„

Succinyldiglycinäthylester,



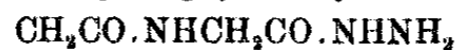
3 g Succinylchlorid wurden langsam bei guter Kühlung in eine Lösung von 9 g frisch bereiteten Glycinäthylester in 25 ccm Benzol eingetragen. Das Gemisch erstarrt sofort. Es wird mit viel Benzol, in dem der Succinyldiglycinäthylester löslich ist, aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren des zurückbleibenden Glycinäthylesterchlorhydrats scheidet sich der Succinyldiglycinäthylester beim Erkalten als krystalline Masse aus der benzolischen Lösung ab. Aus Alkohol erhält man lang-

gestreckte prismatische Krystalle, an den Enden nahezu rechtwinklig begrenzt, schief zur Längsachse auslöschend, die bei  $127^{\circ}$  schmelzen. Succinyldiglycinäthylester ist löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

0,1381 g gaben 0,2534 g  $\text{CO}_2$  und 0,0898 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,2983 g „ 25,8 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 747 mm.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ (288):		Gefunden:
C	49,97	50,04 %
H	6,99	7,27 „
N	9,72	9,77 „

Succinyldiglycinhydrazid,



Succinyldiglycinäthylester wird unter Kühlung langsam zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat ohne Zusatz von Alkohol gefügt. Das flüssige Produkt erstarrt alsbald. Wird das abgepreßte Hydrazid in wenig Wasser gelöst und mit etwas absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich ein Gewirr von glänzenden, schwach anisotropen Täfelchen mit wenig regelmäßiger Umgrenzung aus. Schmp.  $220^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther.

I. 0,1206 g gaben 0,1629 g  $\text{CO}_2$  und 0,0684 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1060 g „ 28,35 ccm N bei  $10^{\circ}$  und 753,5 mm.  
II. 0,1069 g „ 29,00 ccm N bei  $13^{\circ}$  „ 751,5 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$ (280):	Gefunden:	
		I.	II.
C	36,88	26,84	— %
H	6,19	6,34	— „
N	32,2	31,96	32,0 „

Mit Benzaldehyd erhält man ein weißes krystallines Produkt, das, aus einem Gemisch von Eisessig und Wasser umkrystallisiert, bei  $238^{\circ}$  schmilzt. Dieses Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Aceton und Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Es wurde nicht analysiert.

Wird der Succinyldiglycinäthylester in alkoholischer Lösung zu der berechneten Menge Hydrazinhydrat gebracht,

so scheidet sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein flockiges Produkt aus. Dieses Hydrazid, ebenfalls von obiger Krystallform, schmilzt, aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, bei 225°, und durch weiteres Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. Es ist ebenfalls löslich in Alkohol und Wasser. Mit Benzaldehyd gibt es ein Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 196° schmilzt, und gleichfalls nicht analysiert wurde.

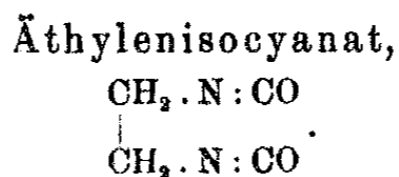
Äthylendiaminchlorhydrat. (Aus Bernsteinsäureazid.)

10 g Bernsteinsäurehydrazid werden in 70 ccm Wasser gelöst und mit 70 g 16 prozent. Salzsäure zersetzt. Hierzu läßt man bei guter Eiskühlung langsam eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in ungefähr 40 ccm Wasser tropfen. Das Azid scheidet sich hierbei als voluminöse Krystallmasse ab. Diese wird nicht abfiltriert, sondern 2 Tage mit der Reaktionsmasse stehen gelassen bis zur Auflösung des Azids und Beendigung der Gasentwicklung. Dann wird langsam auf dem Wasserbade eingeeengt. Der Rückstand wird im Exsiccator gut getrocknet und sodann mit der fünffachen Menge Ätzkalk erhitzt. Hierbei destilliert eine wäßrige Flüssigkeit und ein teerartig riechendes Öl über. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, von dem Öl abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der braune Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht. Nach abermaligem Einengen des Filtrats erhält man einen krystallinen, farblosen Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus viel absolutem Alkohol salzsaures Äthylendiamin darstellt. Die Ausbeute betrug nur 0,3 g.

3,767 mg gaben 0,687 ccm N bei 20° und 755,5 mm.

Berechnet für $C_2H_{13}N_2Cl_2$ (133):	Gefunden:
N 21,04	21,12 %.

Das Chlorhydrat schmolz noch nicht bei 270°. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisierte es in farblosen, anisotropen, meist rhomboedrisch begrenzten Tafeln. Mit Pikrinsäure wurde das bekannte Produkt erhalten: schwer lösliche, gelbe, spitze, rhombische Blättchen, die bei 230° schmelzen.



10 g Bernsteinsäurehydrazid werden, wie oben angegeben, diazotiert und die weißen Flocken des Azids mit alkoholfreiem Chloroform aufgenommen. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade langsam bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Destillieren im Vakuum ging das bisher unbekannte Äthylenisocyanat<sup>1)</sup> unter 25 mm Druck bei 75° oder unter 50 mm Druck bei 105° über. Die Ausbeute betrug 5 g Isocyanat, d. i. 65% der Theorie vom Hydrazid.

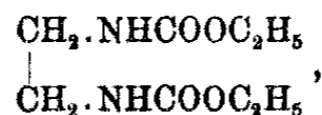
0,1664 g gaben 0,2574 g CO<sub>2</sub> und 0,0582 g H<sub>2</sub>O.

0,1838 g „ 39,95 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (112):		Gefunden:
C	42,8	42,17 %
H	3,6	3,9 „
N	25,0	24,5 „

Die Analysenzahlen stimmten nicht sehr genau mit den berechneten überein, da sich das Äthylenisocyanat äußerst rasch an der Luft verändert. Spuren von Kohle blieben in dem anfangs geschlossenen Röhrchen nach der Verbrennung stets zurück.

Dieses Äthylenisocyanat gab mit absolutem Alkohol erwärmt, nach dem Einengen und Auskrystallisieren, das schon bekannte Äthylendiurethan,



in langen, farblosen Prismen, mit wenig schief abgebrochenen Enden, schief zur Längsachse auslöschend, vom Schmp. 113°.

Äthylenisocyanat und Wasser:

Äthylenharnstoff,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , und der Körper C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Äthylenisocyanat wurde in einem kleinen Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler und anschließendem Gas-

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2 auf S. 300 dieser Abhandlung.

ableitungsrohr mit etwas Wasser übergossen. Schon in der Kälte reagierte das unter dem Wasser liegende Öl mit diesem unter Aufsteigen dicker Gasblasen, welche Barytwasser stark trübten. Das Kölbchen ward langsam erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Noch in der Wärme wurde eine geringe Menge eines weißen Rückstandes abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wurde der bekannte Äthylenharnstoff<sup>1)</sup> als spindelförmig an beiden Seiten zugespitzte farblose Prismen, schief gegen die Längsachse auslöschend, vom Schmp. 131° erhalten.

0,1697 g gaben 47,3 ccm N bei 17,5° und 753 mm.

Berechnet für $C_5H_8ON_2$ (86):		Gefunden:
N	32,56	32,45 %.

Läßt man das Äthylenisocyanat an feuchter Luft stehen, so erstarrt die Flüssigkeit nach 2 Tagen vollständig. Die Krystallmasse wird mit kaltem Wasser durchgerührt und abfiltriert. Das Filtrat liefert nur wenig Äthylenharnstoff, dagegen bleibt auf dem Filter eine reichliche Menge eines weißen Niederschlages zurück. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser bildet er ein farbloses Pulver, das aus lauter kleinen, dünnen, langen, anisotropen Prismen, welche ineinander verfilzte Klümpchen bilden, besteht, und das bei 300° noch nicht schmilzt. Es ist unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser und Eisessig. Die Konstitution der Substanz konnte nicht mit Sicherheit gedeutet werden. Die Analyse gab die empirische Zusammensetzung  $C_5H_8N_3O_2$  ( $C_5H_7C_3O_2?$ ).<sup>2)</sup>

I.	0,1647 g gaben 0,2523 g $CO_2$ und 0,0853 g $H_2O$ .
	0,1486 g „ 38,4 ccm N bei 23° und 756 mm.
II.	0,1393 g „ 0,2144 g $CO_2$ und 0,0708 g $H_2O$ .
	0,1595 g „ 41,1 ccm N bei 23° und 755,5 mm.
III.	0,1356 g „ 0,2079 g $CO_2$ und 0,0706 g $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_5H_8O_2N_3$ (142):	I.	II.	III.
C	42,2	41,8	41,97	41,9 %
H	5,6	5,79	5,68	5,8 „
N	29,5	29,6	29,54	— „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 232, 227.

<sup>2)</sup> Vgl. Anm. 2 auf S. 300 dieser Abhandlung.



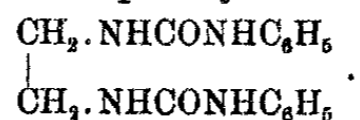
318 Th. Curtius u. W. Hechtenberg:  $\beta$ -Alanin usw.

Eine ätherische Lösung von Succinazid, die aus 0,7 g Hydrazid dargestellt war, wurde mit der berechneten Menge (1,1 g) Anilin versetzt. Beim Stehenlassen in der Kälte scheiden sich nach einiger Zeit rechtwinklig abgebrochene lange Prismen, mit geringer Auslöschung schief zur Längsachse, das bekannte Bernsteinsäuredianilid aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei 228°. Erhalten wurden 1 g Dianilid.

0,1557 g gaben 19,9 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$ (188):	Gefunden:
N 14,89	14,79 %

Äthylendiphenylharnstoff,



1,4 g Bernsteinsäurehydrazid werden diazotiert. Das Azid wird mit Tetrachlorkohlenstoff wie angegeben behandelt, und die Azidlösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Fügt man dann 2,2 g frisch destillierten Anilins hinzu, so fällt ein dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser bildet nach dem Umkrystallisieren aus sehr viel Alkohol oder aus wenig Eisessig farblose, breite, anisotrope Prismen, mit fast geraden Enden, rosettenförmig vereinigt, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Erhalten 0,3 g. Äthylendiphenylharnstoff, bisher unbekannt, ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,0815 g gaben 0,1914 g  $CO_2$  und 0,0446 g  $H_2O$ .

2,3358 mg „ 0,3852 ccm N bei 24° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_4$ (298):	Gefunden:
C 64,3	64,05 %
H 6,08	6,15 „
N 18,79	18,74 „

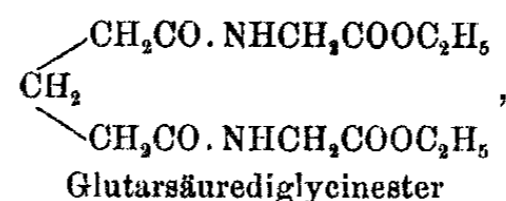
165. Synthese der  $\gamma$ -Aminobuttersäure aus  
Glutarsäureglycinester.

Von

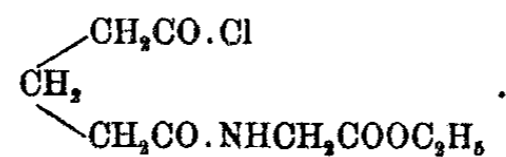
Theodor Curtius und Wilhelm Hechtenberg.

(Eingegangen am 19. März 1923.)

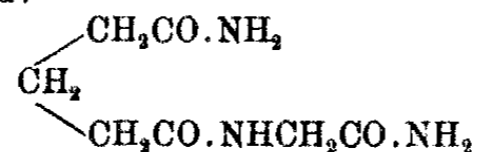
Bei der Einwirkung von Glutarsäurechlorid auf salzsaures Glycinäthylesterchlorhydrat in benzolischer Lösung entstand nicht, wie nach der Einwirkung von Glycinester auf Succinylchlorid<sup>1)</sup> zu erwarten war, Glutarsäureglycinester von der Konstitution



sondern es reagierte nur eine der beiden Säurechloridgruppen der Glutarsäure mit dem Aminosäureester, während die zweite unverändert blieb. Es entsteht das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters als gelbliches Öl von der Formel:



Läßt man auf dieses Öl starkes Ammoniakwasser einwirken, so bildet sich nach einiger Zeit Amidoglutarsäureglycinamid:

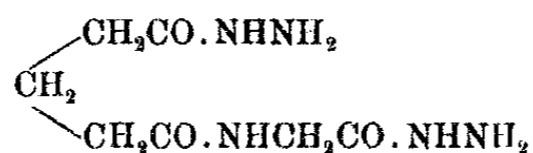


in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 188°.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters verläuft die Reaktion

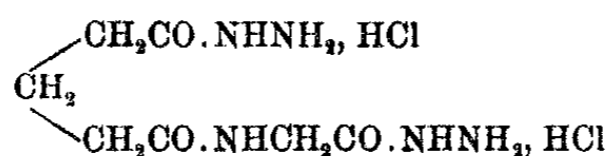
<sup>1)</sup> Vgl. vorhergehende Abhandlung S. 313.

normal, indem sowohl das Chloratom als auch die Oxäthylgruppe durch Hydrazin ersetzt wird unter Bildung von Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid:



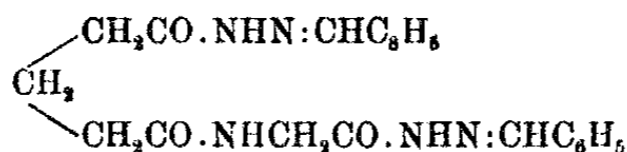
Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Äther nicht löslich sind und bei 166° unter Zersetzung schmelzen.

Hydrazidoglutarsäureglycinhydraziddichlorhydrat,



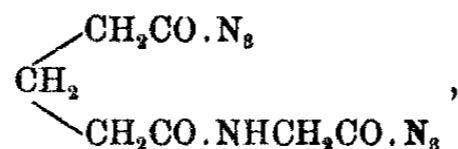
scheidet sich sofort beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Hydrazids als feine, farblose Krystallmasse vom Schmp. 190° ab.

Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid scheidet in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das normale Kondensationsprodukt,



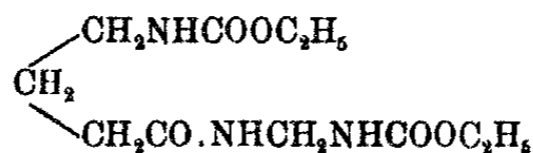
vom Schmp. 220° ab.

Durch Diazotieren des Hydrazids mit Natriumnitrit und Salzsäure erhält man Azidoglutarsäureglycinazid,



als farloses Öl, das ziemlich große Beständigkeit zeigt.

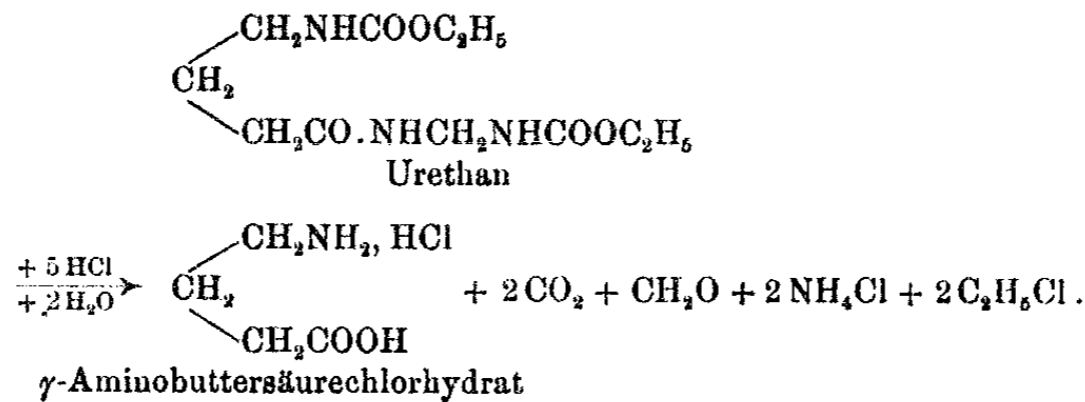
Erwärmt man eine ätherische Lösung des Azids mit absolutem Alkohol, so entsteht unter Stickstoffentwicklung das entsprechende Urethan



in glänzenden Blättchen vom Schmp. 143°.

$\gamma$ -Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester. 321

Dieses Urethan liefert bei der Hydrolyse  $\gamma$ -Aminobuttersäure:



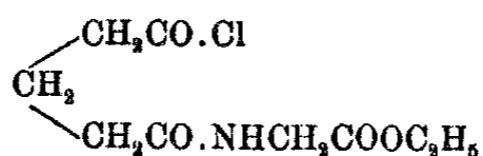
Die Spaltung wird mit konzentrierter wäßriger Salzsäure bei Wasserbadtemperatur ausgeführt.  $\gamma$ -Aminobuttersäureesterchlorhydrat vom Schmp. 72°<sup>1)</sup> konnte in einer Ausbeute von 16%<sub>0</sub> abgeschieden werden.

Wurde die Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, so konnte ebenfalls  $\gamma$ -Aminobuttersäureester, nur in noch etwas geringerer Ausbeute, erhalten werden.

Die wenig angenehmen Eigenschaften des  $\gamma$ -Aminobuttersäurechlorhydrats und der Chlorhydrate ihrer Ester in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse verhindern auch hier, daß nach der beschriebenen Synthese eine praktisch erfolgreiche Methode zur Darstellung der  $\gamma$ -Aminobuttersäure erzielt wird.

**Beschreibung der Versuche.**

Glutarsäurechlorid und salzsaurer Glycinester,



11 g Glutarsäurechlorid, nach dem Verfahren von v. Auwers und Schmidt<sup>2)</sup> dargestellt, wurden mit 10 g Glycinäthylesterchlorhydrat und 50 ccm trockenem Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols

<sup>1)</sup> Vgl. Tafel u. Stern, Ber. 33, 2232 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 46, 479 (1913).

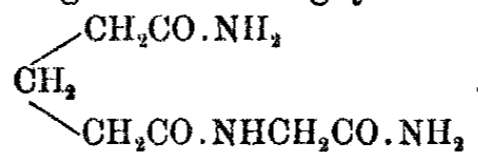
hinterblieb eine braune Flüssigkeit, die bei der Destillation unter 16 mm Druck bei 175–180° ein dickes, gelbliches Öl lieferte. Bei nochmaliger Destillation siedete das Öl unter 14 mm Druck bei 179–180°. Ausbeute 5 g, d. i. 30% der Theorie. Das rektifizierte Öl, das Halbchlorid des Glutarsäureglycinesters, ist leicht löslich in Äther und Alkohol, erstarrt aber nicht, selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung.

0,3525 g gaben 19,75 ccm N bei 23° und 756 mm.

0,7908 g „ 0,4694 g AgCl.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> NCl (235,5):		Gefunden:
N	5,9	6,2 %
Cl	15,0	14,7 „

Amidoglutarsäureglycinamid,



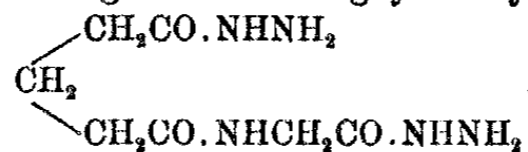
1 g des aus Glutarsäurechlorid und Glycinesterchlorhydrat dargestellten gelblichen Öles wurden mit etwa dem doppelten Volumen starken Ammoniakwasser überschichtet und gut verschlossen bei gleichmäßiger kühler Temperatur 6 Tage sich selbst überlassen. An der Berührungsstelle der beiden Schichten bildete sich eine dichte Krystallmasse, die nach oben hin lange, feine Nadeln aussendete. Nach dem Abpressen der Masse auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser erhält man das Amidoglutarsäureglycinamid in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 188° unter Braunfärbung schmelzen, in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich sind.

0,0946 g gaben 0,1542 g CO<sub>2</sub> und 0,0584 g H<sub>2</sub>O.

0,0751 g „ 14,75 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (178,1):		Gefunden:
C	44,8	44,5 %
H	7,0	6,9 „
N	22,4	22,2 „

Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid,



14 g des wie oben bereiteten Halbchlorids wurden langsam unter Kühlung zu 7 g Hydrazinhydrat getropft, wobei Aufbrausen

$\gamma$ -Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester. 323

und starke Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen erstarrt das Gemisch sofort. Die Krystallmasse wird aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid scheidet sich in kleinen, glänzenden, farblosen Blättchen ab, die bei  $166^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 11 g, d. i.  $87\%$  der Theorie.

- I. 0,2283 g gaben 0,3242 g  $\text{CO}_2$  und 0,1336 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,0964 g „ 26,6 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 761 mm.  
II. 0,0788 g „ 29,95 ccm N bei  $17^{\circ}$  „ 760 mm.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5$ (217,17):	Gefunden:	
		I.	II.
C	38,6	38,7	— %
H	6,9	6,5	— „
N	32,2	31,9	32,2 „

Dichlorhydrat. 1 g Hydrazid wird in 20 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser gelöst. Beim Einleiten von HCl-Gas in diese Lösung scheidet sich eine feine, farblose Krystallmasse ab, die abfiltriert und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen wird. Das Salz schmilzt bei  $190^{\circ}$  unter Zersetzung. Ausbeute 1,25 g =  $94\%$  der Theorie.

0,1205 g gaben 0,1210 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_5\text{Cl}_2$ (290,11):		Gefunden:
Cl	24,45	24,85 %

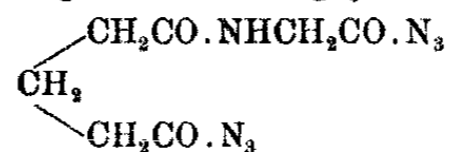
Dibenzalverbindung. 1 g Hydrazid gibt in wäßriger Lösung, mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt, nach längerem, starkem Schütteln einen weißen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das bei  $220^{\circ}$  schmilzt.

- 0,0825 g gaben 0,1931 g  $\text{CO}_2$  und 0,0460 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,0612 g „ 9,5 ccm N bei  $13^{\circ}$  und 755,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_5$ (393,23):		Gefunden:
C	64,0	63,8 %
H	5,9	6,2 „
N	17,8	18,1 „

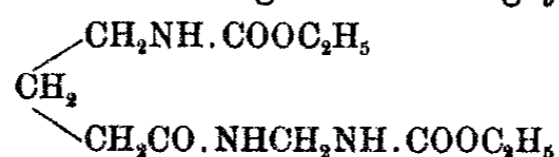
21\*

## Azidoglutarsäureglycinazid,



0,5 g Hydrazid werden in einigen Tropfen Wasser gelöst, mit 1 ccm konzentrierter HCl und dann unter Eiskühlung mit 0,4 g Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgeblasen. Es hinterbleibt das Azid als dickes, farbloses Öl, das in einer Flamme lebhaft verpufft. Es ist an der Luft einige Zeit beständig.

## Urethan aus Azidoglutarsäureglycinazid,

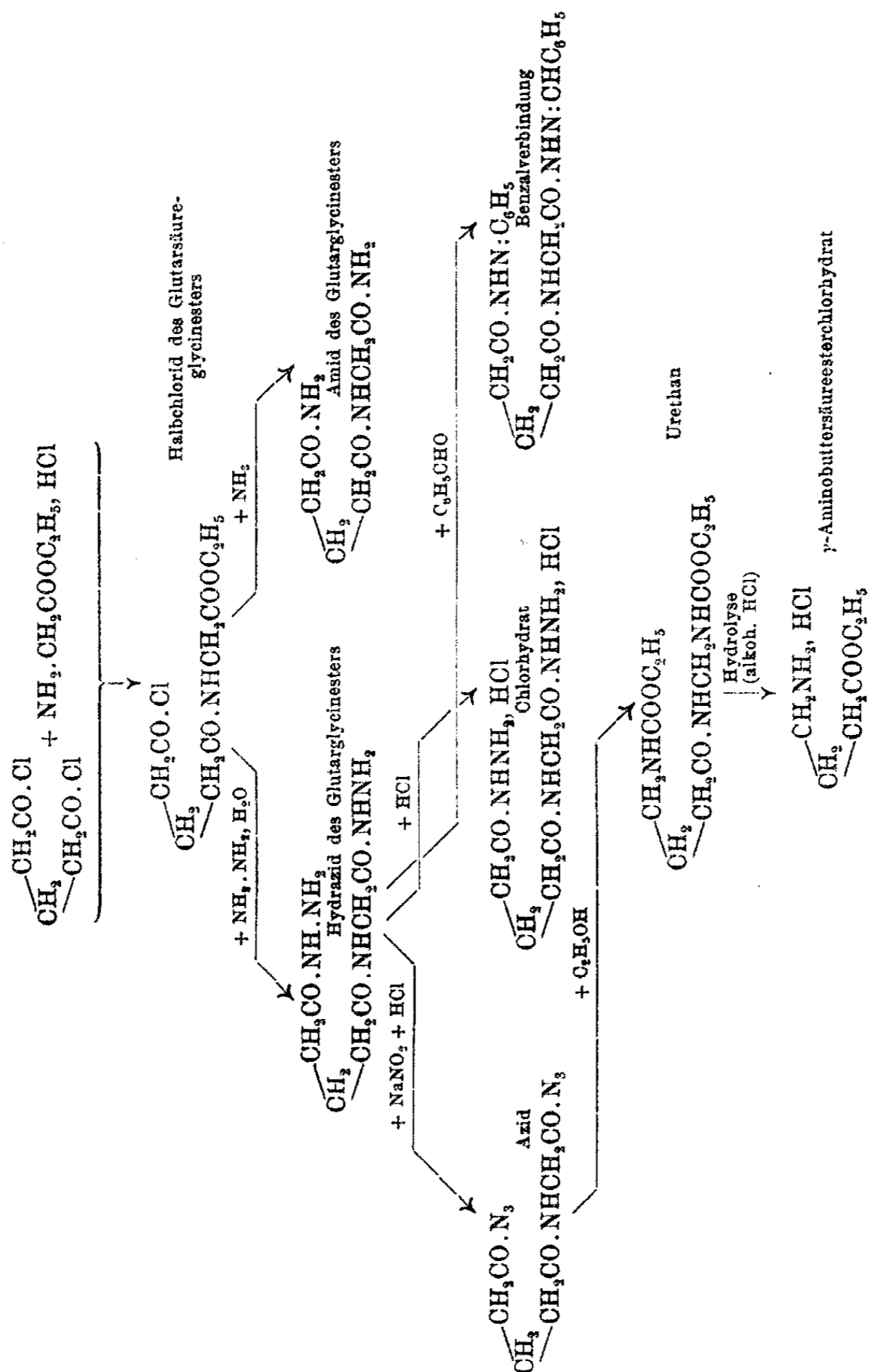


4 g Hydrazid, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden mit 11 g 36 prozent. Salzsäure versetzt und nach dem Überschichten mit 50 ccm Äther 2 g Natriumnitrit, die in 10 ccm Wasser gelöst waren, unter Eiskühlung hinzugefügt. Sodann wurde die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt, diese noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat 2 Stunden getrocknet und nach Zusatz von 50 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Abdestillieren des Äthers erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde die alkoholische Lösung von einigen Flocken abfiltriert und eingedampft. Durch Umkrystallisieren der zurückbleibenden Krystallmasse aus Alkohol erhält man das Urethan in glänzenden Blättchen vom Schmp. 143°. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Ausbeute betrug 1,8 g, d. i. 48% des angewandten Hydrazids.

0,0684 g gaben 0,1198 g CO<sub>2</sub> und 0,0477 g H<sub>2</sub>O.  
0,0720 g „ 9,95 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> (275,3):		Gefunden:
C	47,9	47,8 %
H	7,7	7,8 „
N	15,3	15,4 „

Übersicht der Bildung von  $\gamma$ -Aminobuttersäure aus Glutarsäurechlorid und Glycinester.





Hydrolyse. 1 g Urethan wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Die im Rohr befindliche klare Flüssigkeit wird im Exsiccator eingeengt. Es bleibt eine Krystallmasse zurück, die mit absolutem Alkohol behandelt wird. Man filtriert vom ungelösten Salmiak ab und engt das Filtrat im Exsiccator ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach längerem Stehen im Eisschrank vollkommen. Die sehr hygroskopische Krystallmasse wird auf Ton abgepreßt, in etwas Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Man erhält so den salzsauren  $\gamma$ -Aminobuttersäureester vom Schmp.  $72^{\circ}$  in einer Ausbeute von 0,1 g, d. i. 16% der Theorie.

Um den salzsauren  $\gamma$ -Aminobuttersäureester rein zu erhalten, wurde die Substanz in einigen Kubikzentimetern verdünnter Kalilauge gelöst, der freie Ester mit Äther aufgenommen und aus der getrockneten ätherischen Lösung das salzsaure Salz durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas wieder gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

2,222 mg gaben 0,158 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2NCl$ (167,58):	Gefunden:
N 8,36	8,25 %.

## Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von Oximen in Amide.

Von

**Ernst Beckmann und Erich Bark.**

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 25. März 1923.)

Unter dem Einfluß gewisser chemischer Agenzien, wie Phosphorpentachlorid, konzentrierter Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, Benzolsulfochlorid, erleiden die Ketoxime oft eine Atomverschiebung in Säureamide:



Beckmann, Hantzsch, Stieglitz, Wallach, Werner und Piguët, Houben, Bucherer, Meisenheimer u. a. haben sich bemüht, diesen für Konstitutionsbestimmung und Synthese gleich wichtigen Vorgang in den einzelnen Phasen aufzuklären. Weitere Versuche erschienen wünschenswert, um aus den der Umlagerung zugänglichen Körpern und die dieselbe hervorruhenden Agenzien Material für die Aufklärung der Umlagerung zusammenzutragen.

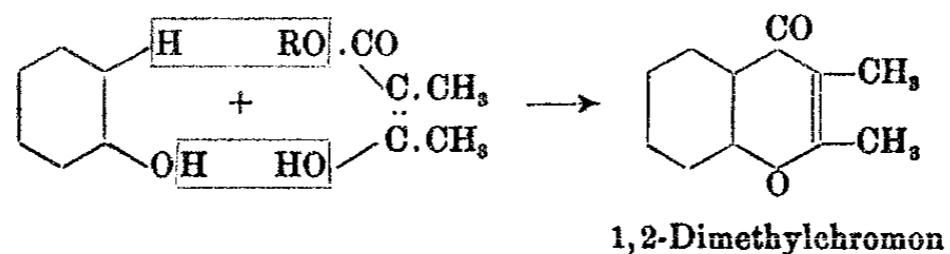
In den Kreis der Untersuchung wurden hier gezogen 2,3-Dimethylchromon, 1-thio-2,3-Dimethylchromon und Isatin, Verbindungen, deren Ringsysteme 1 bzw. 2 Carbonylgruppen enthalten.

### I. Chromon.

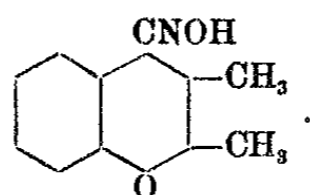
Dimethylchromon, das von Ernst Petschek und H. Simonis<sup>1)</sup> durch Kondensation von Methylacetessigester mit Phenol

---

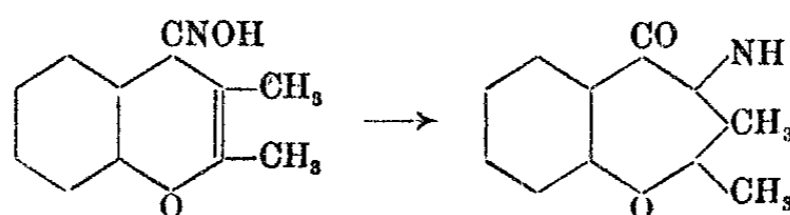
<sup>1)</sup> E. Petschek u. H. Simonis, Ber. 46, 2015 (1913).



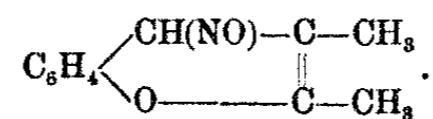
dargestellt ist, gibt nach den oben genannten Autoren ein Oxim:



Bei einer normalen Umlagerung war eine Erweiterung des Ringsystems in folgendem Sinne

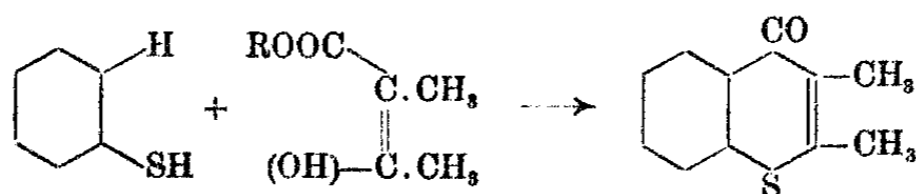


zu erwarten. Bei einer späteren Untersuchung kommen H. Simonis und A. Elias<sup>1)</sup> dazu, dem vorerwähnten Dimethylchromonoxim die wahrscheinliche Konstitution eines Nitrosodimethylchromons zu erteilen:



Das Verhalten des angeblichen Oxims gegen umlagernde Mittel muß entscheiden, ob man es mit einem wahren Oxim oder einem Nitrosokörper zu tun hat.

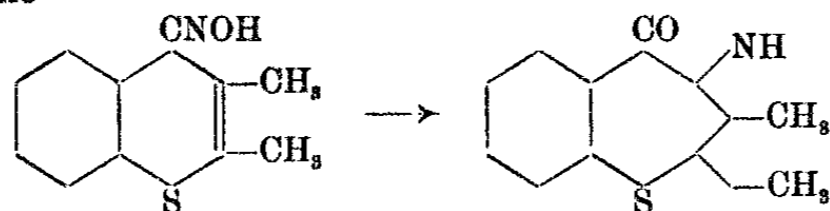
Es gelang H. Simonis und A. Elias<sup>2)</sup> auch, Thiophenol mit Methylacetessigester zu 1-thio-2,3-Dimethylchromon



<sup>1)</sup> H. Simonis u. A. Elias, Ber. 49, 774 (1916).

<sup>2)</sup> H. Simonis u. A. Elias, a. a. O. S. 770.

zu kondensieren und daraus ein normales Oxim herzustellen. Letzteres läßt bei der Umlagerung eine Atomverschiebung in dem Sinne



erwarten.

### 1. Versuche mit Dimethylchromon.

#### Darstellung.

In je 2,5 g Methylacetessigester werden 20 g Phenol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Die Lösung läßt man unter ständigem Umrühren auf 10 g Phosphorpentoxyd tropfen. Die Temperatur steigt auf über 140°. Durch zeitweiliges Aussetzen der Zugabe von Phenol-Methylacetessigester wird der Rest der Mischung in solchen Pausen zugegeben, daß die Temperatur sich auf 130—140° hält. Danach wird das Gemisch eine Stunde unter Umrühren im Ölbad auf 150° erwärmt, sodann werden weitere 10 g Phosphorpentoxyd zugesetzt. Nach dem Erkalten wird das Ganze unter Eiskühlung mit Wasser und Natronlauge, der Hälfte der berechneten Menge, die zur Neutralisation der gebildeten Phosphorsäure erforderlich ist, angerührt. Mit 5 prozent. Natronlauge wird das überschüssige Phenol entfernt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert. Aus dem Krystallbrei werden große gelbliche Krystalle abgenutscht, die nach dem Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol die Gestalt von wasserklaren Rhomben zeigen und bei 98° schmelzen. Ausbeute 45%.

#### Darstellung des Oxims.

5 g Dimethylchromon werden in 75 ccm Alkohol gelöst, mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7,5 g Kaliumhydroxyd versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es fallen feine weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol bei 158° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Produkt ist löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. In Äther und in Essigester gelöst, erleidet der Körper beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure keinerlei Veränderung. Analyse:

0,1417 g gaben 0,3621 g CO<sub>2</sub> und 0,0758 g H<sub>2</sub>O.  
0,1567 g „ 10,5 cem N (33% KOH) bei 20° und 757 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (189,098):		Gefunden:
C	69,84	69,69 %
H	5,87	5,99 „
N	7,41	7,66 „

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode in  
15,9 g Benzol:

0,1035 g Substanz	$d = 0,102^{\circ}$	M <sub>1</sub> = 166,6
0,1023 g „	$d = 0,185^{\circ}$	M <sub>2</sub> = 182,6
0,1025 g „	$d = 0,279^{\circ}$	M <sub>3</sub> = 181,4
0,0955 g „	$d = 0,362^{\circ}$	M <sub>4</sub> = 181,1
0,0953 g „	$d = 0,424^{\circ}$	M <sub>5</sub> = 193,2

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> :		Gefunden:
Mol.-Gew.	189,098	181.

#### Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dimethylchromonoxim.

Zu 10 g konzentrierter Schwefelsäure, die mit Eiswasser gekühlt sind, werden langsam unter stetem Umrühren 5 g des Oxims eingetragen. Es geht zum Teil in Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich alles. Die Farbe der anfangs gelben Lösung geht dabei in Rot über. Wenn nach 40 Minuten die Farbe in Braun umzuschlagen beginnt, wird die Lösung auf 10 g Eis gegossen. Beim Schmelzen des Eises hinterbleibt ein zäher, weißer Niederschlag, der abgenutscht wird. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, schmeckt sauer und hat saure Eigenschaften. Der Körper ist mit Ausnahme von Eisessig, in dem er in der Kälte gar keine, in der Hitze geringe Löslichkeit besitzt, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol unlöslich. Aus seiner alkoholischen Lösung läßt er sich mit Essigester leicht fällen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester und Eisessig ist der Schmp. 225°. Der Körper enthält Stickstoff und Schwefel und ist zur Salzbildung befähigt. Auf Zusatz von Silbernitrat

zu seiner wäßrigen Lösung fällt ein weißer Körper aus, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Er ist schwer löslich in kaltem, gut in heißem Wasser. Daraus umkrystallisiert schmilzt er über 280°. Das Silbersalz ist lichtempfindlich. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wird eine Probe vorsichtig verascht. Der Rückstand wird mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Silber wird als Chlorsilber bestimmt.

0,5833 g gaben 0,2208 g AgCl.

0,6123 g „ 0,2336 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_5SAg$ :	Gefunden:
Ag 28,69	28,49 28,71 %.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf den Körper  $C_{11}H_{11}NO_2$  ist eine Sulfogruppe in das Molekül eingetreten.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure  
auf eine Lösung des Oxims in einem Gemisch von  
Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine Lösung von 2 g Oxim in 16 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wird mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und im zugeschmolzenen Bombenrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Das Gemisch wird mit 2 prozent. Sodalösung neutralisiert und mit Schwefelsäure wieder angesäuert. Es fällt der ursprüngliche Körper vom Schmp. 158° wieder aus.

Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim.

2 g Substanz, gelöst in 10 g Acetylchlorid, werden im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Die ursprüngliche Substanz erhält man unverändert wieder. Auch beim Erhöhen der Temperatur im Bombenrohr findet keine Einwirkung des Acetylchlorids statt. Beim weiteren Erhitzen auf 170° zersetzt sich die Substanz unter Verschmieren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim.

2 g Substanz, gelöst in 10 g Essigsäureanhydrid, werden 3 Stunden im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 100° erwärmt. Da keine Einwirkung stattgefunden hat, wird die Temperatur

erhöht. Unterhalb 180° ist keine Reaktion zu beobachten, oberhalb 180° verschmiert die Substanz.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf das Oxim.

Zu einer Mischung von 2 g Phosphorpentachlorid und 4 g Phosphoroxychlorid werden 2 g Substanz langsam eingetragen. Es findet unter Salzsäureentwicklung teilweise Lösung statt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade werden unter mehrmaligen Zusatz von Petroläther die Phosphorverbindungen abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähflüssiges, dunkel gefärbtes Öl mit saurer Reaktion. Es wird in 90 Prozent Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge neutralisiert und mit Wasser versetzt. Es fällt der ursprüngliche Körper unverändert aus.

#### Spaltungsversuche mit dem Oxim.

Nach längerem Kochen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge bleibt der Körper unverändert. Ebenso wenig glückt es, die NOH-Gruppe durch Behandeln von 2 g Substanz mit 8 g Formaldehyd<sup>1)</sup> und 5 g konzentrierter Salzsäure und Kochen auf dem Wasserbade abzuspalten. Schweflige Säure<sup>2)</sup> verändert den Körper auch nicht.

#### Darstellung des Semicarbazons und des Phenylhydrazons des Dimethylchromons.

1 g Dimethylchromon in alkoholischer Lösung wird mit konzentrierten, wäßrigen Lösungen von Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat geschüttelt. Es erfolgt keine Abscheidung. Mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gibt auch keinen Erfolg. 1 g Dimethylchromon in alkoholischer Lösung wird mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 1 g 50 Prozent Essigsäure zusammengegeben. Es fällt nichts aus. Auch nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade bleibt das Chromon unverändert. 1 g Dimethylchromon, gelöst in Eis-

<sup>1)</sup> Perkin, Journ. Chem. Soc. 101, 232 (1912).

<sup>2)</sup> Glund, Ber. 48, 422 (1915).

essig, wird mit 1 g Phenylhydrazin versetzt; das Chromon ist nach Monaten unverändert.

## 2. Versuche mit Dimethylthiochromon.

### Darstellung von 2,3-Dimethyl-1-thiochromon.

20 g Phosphorsäureanhydrid werden in einem weithalsigen Kolben in Eis eingebettet. Dazu werden unter ständigem Umrühren eine Mischung von 5 g Thiophenol und 5 g Methylacetessigester zugetropft. Der lose verschlossene Kolben wird 2 Stunden auf 100° erwärmt. Die zunächst gelbe Farbe geht über Rotbraun in Braun über. Der zähe Brei wird unter Kühlung mit Wasser angerührt, mit Natronlauge nahezu neutralisiert, ausgeäthert, mit 10prozent. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein zähes, braunes Öl, das in Kältemischung größtenteils erstarrt. Es wird abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. 20% Ausbeute. Farblose Säulen vom Schmp. 110°.

### Darstellung von 2,3-Dimethyl-1-thiochromonoxim.

Die Oximierung muß sehr vorsichtig erfolgen. Kochen, sowie konzentrierte Alkalilösungen zersetzen das Ausgangsmaterial. 5 g Dimethylthiochromon werden in 150 ccm Alkohol gelöst. Dazu werden stark gekühlte Lösungen von 4,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser gegeben. Die Mischung wird mehrere Tage am Rückflußkühler auf 60° erwärmt, bis eine Probe auf Wasserzusatz klar bleibt. Es wird die doppelte Menge Wasser zugesetzt und angesäuert, dabei fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Abnutschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Prismen vom Schmp. 63°. Ausbeute 65%.

### Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dimethylthiochromonoxim.

In 8 g konzentrierte Schwefelsäure werden allmählich unter Eiskühlung 4 g Oxim eingetragen und danach 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch, das inzwischen eine braune Farbe angenommen hat, wird danach auf Eis gegossen. Nach dem Schmelzen des Eises hinterbleibt ein zähes, mit



Wasserdampf nicht flüchtiges, Stickstoff enthaltendes Öl, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren läßt.

Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine Lösung des Dimethylthiochromonoxims in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine Lösung von 3 g Oxim in 16 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid wird mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und im zugeschmolzenen Bombenrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Auf Zusatz von Sodalösung zu dem Gemisch scheidet sich ein Öl aus, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und aus dem durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien kein einheitliches Produkt faßbar ist.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dimethylthiochromonoxim.

2 g Oxim, gelöst in 10 g Acetylchlorid, werden 3 Stunden im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 100° erwärmt. Bei der Neutralisation mit Sodalösung scheidet sich ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl ab, aus dem sich nichts isolieren läßt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Dimethylchromonoxim.

Zu einer eisgekühlten Mischung von 4 g Phosphorpentachlorid und 8 g Phosphoroxyd werden vorsichtig 4 g Oxim eingetragen. Es findet Erwärmung und Salzsäureentwicklung statt. Das Gemisch nimmt eine citronengelbe Farbe an. Zur Entfernung der Phosphorverbindungen wird das Gemisch bei 13 mm zunächst allein, dann unter Zusatz von Petroläther auf dem Wasserbade destilliert. Es hinterbleibt ein schwarzer, pechartiger, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand, der in Petroläther und Äther unlöslich ist, in Chloroform, Alkohol und Eisessig dagegen löslich. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln kommt das Produkt auf Zusatz von Wasser wieder heraus. Das Öl enthält Stickstoff; Versuche, es zu benzoylieren, schlugen fehl. Es gelingt nicht, einen einheitlichen Körper aus dem Öl abzuscheiden.

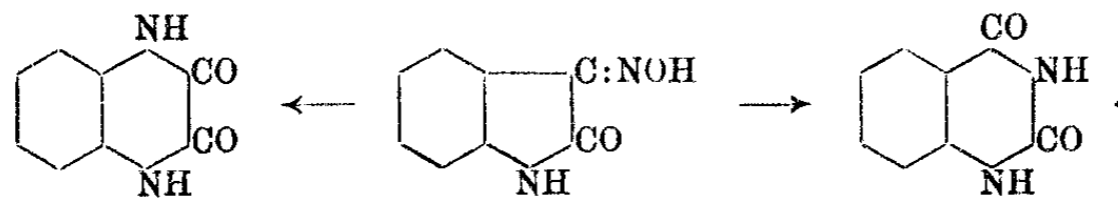
## Zusammenfassung.

Das angebliche Dimethylchromonoxim wird durch Schwefelsäure sulfuriert, durch Phosphorpentachlorid, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid in keiner Weise verändert. Es ist nicht möglich, aus dem Körper die Oximgruppe durch Kochen mit Schwefelsäure, Natronlauge, Formaldehyd, mit Salzsäure und schwefliger Säure wieder abzuspalten, oder das Semicarbazon oder das Phenylhydrazon des Dimethylchromons darzustellen. Demnach hat die Carbonylgruppe des Dimethylchromons nicht die normalen Funktionen eines Ketons. So ist auch erklärlich, daß bei der Reaktion zwischen Dimethylchromon und Hydroxylamin kein Oxim, sondern ein Nitrosoderivat entstanden ist.

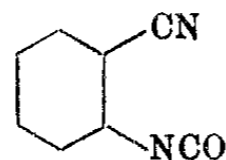
Von dem Thiomethylchromon hat Simonis (a. a. O.) ein wahres Oxim erhalten. Doch ist dieser Körper wegen des in ihm enthaltenen Brückenschwefels sehr empfindlich. Ein Umlagerungsprodukt war nicht erhältlich. Thiodimethylchromonoxim verschmierte stets bei Zusatz von umlagernden Mitteln.

## II. Isatin.

W. Borsche und W. Jacobs<sup>1)</sup> haben mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung versucht, am Isatinoxim eine Ringerweiterung vorzunehmen. Bei einem normalen Verlauf mußte sich das Isatinoxim zu einem Chinoxalin- oder Chinoxalin-derivat umlagern:



Statt dessen erhielten sie unter Ringsprengung o-Cyanphenylisocyanat:



Es war zu untersuchen, ob unter Änderung der Reaktionsbedingungen nicht eine normale Umlagerung möglich wäre.

<sup>1)</sup> W. Borsche u. W. Jacobs, Ber. 47, 356 (1914).

Das Isatin enthält zwei Carbonylgruppen. Es ist nicht möglich gewesen, beide Gruppen direkt zu oximieren. Schunk und Marchlewski<sup>1)</sup> haben jedoch im Acetylderivat des Isatins beide Carbonylgruppen oximiert. Kozak<sup>2)</sup> hat versucht, das Isatindioxim aus dem Acetylisatindioxim durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd zu erhalten. Er kam aber dabei nur zum Isatinmonoxim. Es war nun zu untersuchen, ob sich das Dioxim nicht dadurch erhalten läßt, daß man schwache Basen wie das Pyridin oder Piperidin auf das Acetylisatindioxim einwirken läßt; ferner, ob das Acetylisatindioxim normal umgelagert werden kann.

#### Darstellung von Isatinoxim.

8 g Isatin, gelöst in 400 ccm Alkohol, werden mit gesättigten wäßrigen Lösungen von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8,3 g krystallwasserhaltiger Soda einige Minuten am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wird angesäuert, und das Oxim durch Wasserzusatz in der Gestalt von orangegelben Nadeln ausgefällt. Schmp. 201°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Schmp. 215°.

#### Einwirkung von Schwefelsäure, gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Isatinoxim.

Die Einwirkung der schon genannten Stoffe erfolgt unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie beim Dimethylthiochromonoxim. Es wird stets das Isatinoxim unverändert zurück erhalten.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Isatinoxim.

7 g Oxim werden unter Eiskühlung langsam zu 9 g Phosphorpentachlorid (1 Mol Oxim auf 1 Mol Pentachlorid) und 18 g Phosphoroxychlorid zugegeben. Das Oxim geht zum Teil in Lösung. Die Farbe ist gelbbraun. Zum Schluß der Zugabe

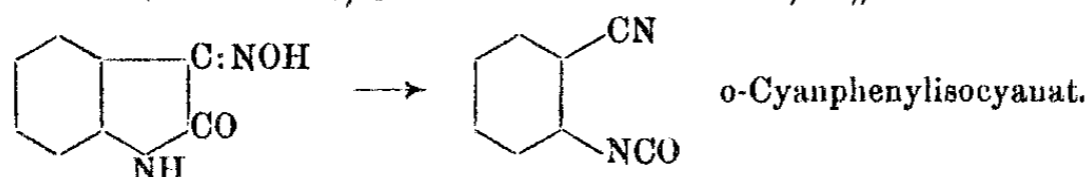
<sup>1)</sup> Schunk u. Marchlewski, Ber. 29, 203 (1896).

<sup>2)</sup> Kozak, Chem. Zentralbl. 1909, II, 987.

findet Salzsäureentwicklung statt und Erstarren zu einem gelbbraunen Krystallbrei.

Das Gemisch wird zur Entfernung der Phosphorverbindungen auf dem Wasserbade bei 25 mm zunächst allein, dann mehrmals unter Zusatz von Leichtbenzin (Siedep. unter 80°) destilliert. Im Destillationsrückstand sind 6 g chlorhaltige Krystalle von einem unscharfen Schmelzpunkt von 40—45° enthalten. 3 g davon werden im Vakuum destilliert. Bei 120° und 12 mm geht ein farbloses Öl über, das im Kühlerrohr zu gelben Nadeln erstarrt. Nach drei Destillationen erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 61°. Ausbeute beträgt 2,5 g.

0,2138 g	gaben	0,5215 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0556 g	H <sub>2</sub> O.
0,1211 g	„	20,1 ccm	N (33% KOH)	bei	17°	und 763 mm.
Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> (144,052):			Gefunden:			
C	66,64				66,52 %	
H	2,80				2,91 „	
N	19,45				19,67 „	

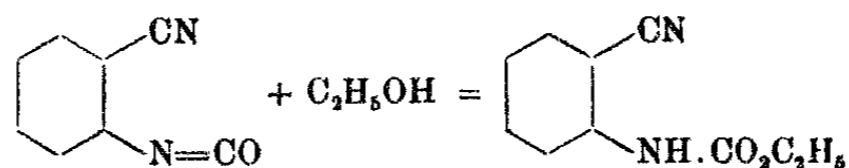


Bei einem Versuch, den Körper vom Schmp. 40—45° vor der Vakuumdestillation in wenig 90 prozent. Alkohol umzukrystallisieren, geht er in der Wärme zunächst in Lösung, um sich in kurzem unter Wärmeentwicklung wieder abzuscheiden. Es kommen weiße Nadeln vom Schmp. 100° heraus, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol farblos sind und bei 107° schmelzen.

0,1597 g	gaben	0,3744 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0802 g	H <sub>2</sub> O.
0,1694 g	„	21,4 ccm	N (33% KOH)	bei	15°	und 771 mm.
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (190,1):			Gefunden:			
C	63,12				63,00 %	
H	5,30				5,36 „	
N	14,74				15,03 „	

Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode  
in 16,03 g Benzol, K: 50,00:

0,1370 g	Substanz	$\Delta = 0,442^\circ$	$M = 187,4$
0,1500 g	„	$\Delta = 0,680^\circ$	$M_1 = 190,6$
0,1759 g	„	$\Delta = 0,943^\circ$	$M_2 = 195,7$
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:	
Mol.-Gew.	190,1		191,2



o-Cyanphenylisocyanat hat sich mit dem Alkohol unter Bildung von o-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester verestert.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Isatinoxim in Pyridinlösung.

5 g Isatinoxim werden in 25 g trockenem Pyridin gelöst. Dazu werden langsam 6 g Benzolsulfochlorid zugesetzt. Es findet Erwärmung statt; zum Schluß der Zugabe gerät das Pyridin ins Sieden. Die Mischung wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und während der Nacht sich selbst überlassen. Am anderen Tage haben sich gelbe Krystalle abgeschieden, die abgenutscht werden. Beim Kühlen der Mutterlauge mit Kältemischung erhöht sich die Ausbeute auf insgesamt 5 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man elfenbeinartige Blättchen vom Schmp. 130—131°, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und saure Reaktion zeigen. Auf Zusatz von Natron- und Kalilauge, Lösungen von Eisenchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat, Silbernitrat findet keine Fällung statt. Mit Sublimatlösung fällt ein weißer Niederschlag aus.

0,2824 g gaben 12,1 ccm n/10-NaOH.

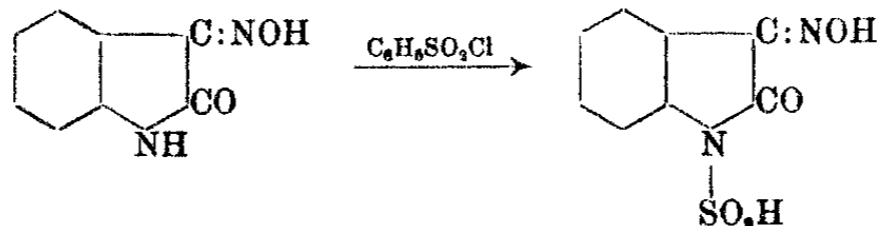
Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ : 11,9 ccm n/10-NaOH.

0,1701 g gaben 0,1590 g  $\text{BaSO}_4$ .

0,1678 g „ 0,1590 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$  (242,068): Gefunden:

S	13,22	12,81	12,99 %.
---	-------	-------	----------



In das Isatinoxim ist unter dem Einfluß des Benzolsulfochlorids eine Sulfogruppe eingetreten. Der Versuch, die Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf Isatinoxim, wird wieder-

holt in der Absicht, durch tiefere Temperatur die Reaktion in einem anderen Sinne zu beeinflussen.

Es werden wiederum 5 g Isatinoxim in 25 ccm trockenem Pyridin gelöst und dazu langsam 6 g Benzolsulfochlorid zutropft. Durch Kühlen wird die Temperatur unter 15° gehalten. Danach wird das Ganze auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt und bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen. Es hat sich ein graubrauner Bodensatz abgeschieden, der sich beim Kühlen mit Kältemischung noch vermehrt. Beim Aufarbeiten erweist sich der Bodensatz als sulfuriertes Oxim, das mit dem bereits vorher erhaltenen identisch ist.

#### Darstellung von Acetylisatin.

5 g Isatin werden mit 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgenutscht und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Man erhält gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 141°, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Alkohol leicht löslich sind. Beim Kochen mit Wasser wird Isatin unter Abspaltung der Acetylgruppe zurückgebildet. Aus der alkalischen Lösung des Acetylisatins fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein gelbes Krystallmehl, Acetylisatinsäure, vom Schmp. 160° aus.

#### Darstellung von Acetylisatindioxim.

5 g Acetylisatin, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit gesättigten wäßrigen Lösungen von 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g wasserfreier Soda versetzt. Nach 24 Stunden scheiden sich Krystalle ab. Das Filtrat gibt auf Wasserzusatz und längerem Stehen weitere Krystalle. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig ist der Schmp. 240° unter starkem Aufschäumen. Ausbeute 20% an Isatindioxim. Unverändertes Acetylisatin ist nicht mehr vorhanden, das restliche Acetylisatin, das nicht oximiert ist, ist in Acetylisatinsäure aufgespalten.

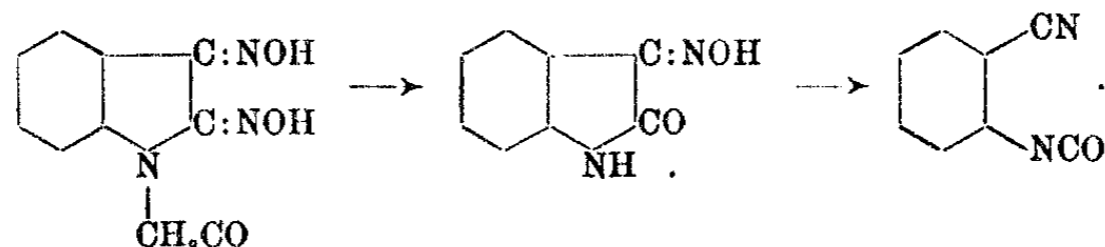
Versuche, die Acetylgruppe des Acetylisatindioxims abzuspalten.

Pyridin und Piperidin lassen Acetylisatindioxim unverändert. Beim Kochen des Dioxims mit Kalilauge wird eine

Oximgruppe und die Acetylgruppe unter Bildung des Isatinoxims abgespalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Acetyldioxim.

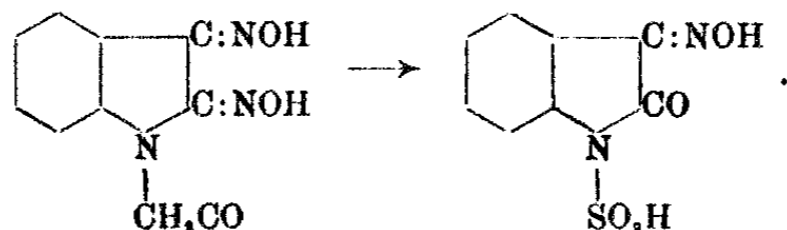
2 g Acetylisatindioxim werden unter Eiskühlung langsam zu 2,4 g Phosphorpentachlorid und 5 g Phosphoroxychlorid gegeben. Es geht zum Teil in Lösung. Farbe ist gelbbraun; zum Schluß Salzsäureentwicklung und Erstarren des ganzen zum gelbbraunen Krystallbrei. Destillation im Vakuum zur Entfernung der Phosphorverbindungen bei 25 mm Druck. Mehrmalige Zugabe von Leichtbenzin (Siedep. unter 80°); 1,5 g Krystalle vom Schmp. 30—40°. Beim Destillieren der Krystalle im Vakuum erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 61°.



Unter Abspaltung der Acetyl- und einer Oximgruppe ist zunächst Isatinoxim gebildet, das dann die gleiche Veränderung zum o-Cyanphenylisocyanat wie Isatinoxim selbst unter dem Einfluß von Phosphorpentachlorid erlitten hat.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Acetylisatindioxim.

1 g Acetylisatindioxim werden in 50 ccm trockenem Pyridin gelöst. Dazu werden unter Eiskühlung 1,2 g Benzolsulfochlorid getropft. Das Ganze wird sodann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Am anderen Tage werden aus der Lösung durch Kühlen mit Kältemischung gelbbraune Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in elfenbeinartige Blättchen, bei 130—131° schmelzend, mit dem Sulfurierungsprodukt des Isatinoxims identisch sind.



## Benzoylierung des Acetylisatindioxims.

2 g Acetylisatindioxim werden in 30 ccm 5 prozentiger Natronlauge gelöst. Dazu werden 3 g Benzoylchlorid zugetropft. Es scheidet sich ein gelbes Krystallmehl ab. Die Mischung wird unter weiterem Zusatz von Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Benzoylgeruch verschwunden war. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit heißem Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 186°. Das Produkt ist identisch mit dem zur Kontrolle hergestellten Benzoat des Isatinoxims.

## Zusammenfassung.

Isatinoxim ist von W. Borsche und W. Jacobs in ätherischer Lösung durch Phosphorpentachlorid unter Wasserabspaltung bei Ringöffnung zu o-Cyanphenylisocyanat umgelagert. Es ist also die Beckmannsche Umlagerung 2. Art vor sich gegangen. Bei unseren Versuchen, durch Einwirkung von Schwefelsäure, gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid den am Benzolkern haftenden Fünfering zu einem Sechsering zu erweitern, hatten wir keinen Erfolg. Das Isatinoxim blieb unangegriffen. Als wir ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf das Isatinoxim einwirken ließen, kamen wir zur gleichen Ringsprengung wie Borsche. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Isatinoxim wurde letzteres sulfuriert.

Versuche, aus dem Acetylisatindioxim die Acetylgruppe abzuspalten, führten nicht zum Erfolg. Durch schwache Basen, wie Pyridin und Piperidin, fand keine Einwirkung statt, durch stärkere wie Kalilauge wurde gleichfalls eine Oximgruppe neben der Acetylgruppe abgespalten. Benzolsulfochlorid und Pyridin spaltet eine Oximgruppe und die Acetylgruppe unter gleichzeitiger Sulfurierung ab. Bei der Benzoylierung des Acetylisatindioxims wird unter Abspaltung einer Oxim- und der Acetylgruppe das Benzoat des einfachen Isatinoxims erhalten. Die Acetylgruppe, deren Anwesenheit den Eintritt einer zweiten Oximgruppe in das Molekül ermöglicht, ist nur sehr locker gebunden. Bei ihrer Abspaltung wird stets die zweite Oximgruppe auch wieder abgespalten.



### III. Einwirkung von Chloriden, Oxyden und Sulfaten auf Benzophenondioxim.

Zum Beginn der Abhandlung sind die üblichen chemischen wirksamen Mittel aufgezählt, unter deren Einfluß in der Regel die Beckmannsche Umlagerung stattfindet. Am wirksamsten hatte sich bisher Phosphorpentachlorid erwiesen, so daß man die eigentliche umlagernde Wirkung dem am Phosphor gebundenen leicht beweglichen Chlor hat geglaubt zuschreiben zu müssen. Es erschien daher wünschenswert, in weiterem Umfange festzustellen, welchen Einfluß Metallchloride, bei denen das Chlor wesentlich fester als an Phosphor gebunden ist, auf Oxime ausüben. Ferner wie sich z. B. Sulfate, Oxyde zu Oximen verhalten. Als einfaches, der Umlagerung leicht zugängliches Oxim wurde Benzophenonoxim<sup>1)</sup> gewählt.

#### a) Einwirkung von Chloriden auf Benzophenonoxim.

##### 1. Natriumchlorid.

3 g Oxim und 1 g Natriumchlorid innig vermengt, werden im weithalsigen Rundkolben von 50 ccm mit aufgesetztem Kühler im Ölbad allmählich erwärmt. Das Gemisch ist bei 180° geschmolzen, bis 250° ist keinerlei Reaktion zu beobachten. Der Rückstand wird mit 2 prozent. Natronlauge extrahiert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es werden 2,5 g des angewandten Benzophenonoxims vom Schmp. 140° wiedergewonnen.

##### 2. Ammoniumchlorid.

3 g Oxim und 1 g Chlorammonium in der gleichen Weise erhitzt. Das Gemisch ist bei 180° geschmolzen, bei 200° gibt es eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung weißer Dämpfe, die nach Ammoniak riechen. Nach dem Erkalten wird aus dem Gemisch ein braunes Öl extrahiert, aus dem durch Behandeln mit Kältemischung und Petroläther 0,8 g Krystalle vom Schmp. 47—48° isoliert werden, die mit Benzophenon identisch sind.

<sup>1)</sup> E. Beckmann, Ber. 19, 989 (1886).

## 3. Magnesiumchlorid.

3 g Oxim und 1,5 g Magnesiumchlorid zusammen erhitzt. Bei 170° geschmolzen unter gleichzeitiger heftiger Reaktion. Entwicklung von weißen Dämpfen, die keine Reaktion auf Lackmus ausüben. Der braunrote Rückstand wird mit Wasser, sodann mit 2 Prozent. Natronlauge und zum Schluß mit Essigester extrahiert. Es werden so 1 g unverändertes Oxim vom Schmp. 140° und 1 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° isoliert.

## 4. Kaliumchlorid.

3 g Oxim und 1,7 g Kaliumchlorid zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen, bei 160° steigen Blasen auf. Mit Wasser, Natronlauge (2 Prozent.) und Essigester extrahiert. Es werden 1,5 g unverändertes Oxim vom Schmp. 140° und 1,0 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° gewonnen.

## 5. Aluminiumchlorid.

3 g Oxim und 2,2 g Aluminiumchlorid zusammen erhitzt. Bei 100° geschmolzen, bei 110° heftige Reaktion unter Salzsäureentwicklung. Zuerst mit 100 ccm 0,5 Prozent. Salzsäure, sodann mit Essigester extrahiert. Es werden 2,5 g Benzanilid vom Schmp. 160—163° isoliert.

## 6. Zinkchlorid.

3 g Oxim und 2,2 g Zinkchlorid zusammen erhitzt. Bei 120° geschmolzen, bei 130° heftige Reaktion unter Entwicklung weißer Dämpfe, die mit Lackmus keine Reaktion geben. Zuerst mit Wasser, dann mit Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wird durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Es werden 2,5 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

## 7. Eisenchlorür.

3 g Oxim und 3 g Eisenchlorür zusammen erwärmt. Bei 165° geschmolzen, bei 170° Reaktion. Aufblähen ohne Entwicklung von Dämpfen. Farbe war braunrot. Mit Wasser, sodann mit Essigester extrahiert. Essigesterlösung mit Tierkohle behandelt. Es werden 2 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

## 8. Eisenchlorid.

3 g Oxim und 3 g Eisenchlorid zusammen erhitzt. Bei 100° geschmolzen, bei 118° Reaktion. Mit Wasser extrahiert, sodann mit Essigester. Es werden 1,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

## 9. Quecksilberchlorür.

3 g Oxim und 4 g Quecksilberchlorür zusammen erhitzt. Bei 140° geschmolzen, bei 150° Reaktion. Entwicklung von Dämpfen, die keine Reaktion gegen Lackmus zeigen. Mit Wasser, sodann mit Essigester extrahiert. 2,2 g Benzanilid (Schmp. 160—163°).

## 10. Quecksilberchlorid.

3 g Oxim und 6 g Quecksilberchlorid zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen, bei 160° Reaktion unter Entwicklung weißer Dämpfe ohne Reaktion auf Lackmus. Brauner Rückstand mit Wasser, dann mit Essigester extrahiert. Essigesterlösung mit Tierkohle entfärbt. 2,5 g Benzanilid.

## 11. Versuch 6 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie in Luftatmosphäre.

## 12. Versuch 7 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie bei Versuch 7.

## 13. Versuch 9 in Stickstoffatmosphäre.

Dasselbe Ergebnis wie Versuch 9.

## 14. Antimontrichlorid.

3 g Oxim und 3 g Antimontrichlorid zusammen erhitzt, bei 60° geschmolzen, bei 65° Reaktion. Weiße Dämpfe ohne Reaktion auf Lackmus. Mit 100 ccm 5 prozent. Salzsäure, sodann mit Essigester extrahiert. Es werden 2,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

3 g Oxim und 0,3 g Antimontrichlorid zusammen erhitzt. Bei 70° geschmolzen, bei 80° Reaktion. Mit Salzsäure und Essigester extrahiert. 2,9 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

## 15. Antimonpentachlorid.

Zu 3 g Oxim werden 2 ccm Antimonpentachlorid gegeben. Äußerst heftige Reaktion, durch Kühlen versucht zu mildern. Graubraune Dämpfe, Salzsäureentwicklung. Das Ganze wird innig vermischt. Brauner, zäher Rückstand. Mit 100 ccm 0,5 prozent. Salzsäure ausgekocht und abgenutscht. Rückstand mit Essigester unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Es werden 2,1 g Benzaldehyd erhalten.

## 16. Wiederholung von Versuch 15 in Chloroformlösung.

3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Chloroform, und 2 g Antimonpentachlorid in 6 ccm Chloroform werden zusammengegeben und 17 Stunden sich selbst überlassen. Es ist keine Veränderung zu beobachten. Nach Verjagen des Chloroforms auf dem Wasserbade hinterbleibt ein zäher, brauner Rückstand, der mit 100 ccm heißem Wasser angerührt und abgenutscht wird. Rückstand mit Essigester extrahiert, mit Tierkohle aufgekocht. Es werden 2,8 g Benzanilid (Schmp. 160—163°) erhalten.

## 17. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung.

3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Alkohol, werden versetzt mit 4,5 g Quecksilberchlorid, gelöst in 15 ccm Alkohol. Nach 18 stündigem Stehen ist das Oxim unverändert, ebenso nach 4 stündigem Kochen am Rückflußkühler.

## 18. Phosphoroxychlorid.

3 g Oxim werden in 3,5 g Phosphoroxychlorid eingetragen. Das Oxim wird unter Salzsäureentwicklung und Selbsterwärmung gelöst. Mit Wasser gefällt und abgenutscht. Rückstand mit Essigester extrahiert. Es werden 2,1 g Benzanilid (Schmp. 160 bis 163°) erhalten.

## 19. Phosgen.

In eine Lösung von 3 g Oxim und 50 ccm absoluten Äther wird eine Stunde lang Phosgen eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das beim Behandeln

mit Petroläther und Kältemischung 1,5 g Krystalle gibt. Sie schmelzen bei 47—48° und sind identisch mit Benzophenon.

#### 20. Nitrosylchlorid.

In 3 g Oxim, gelöst in 35 ccm Chloroform, werden 2 g Nitrosylchlorid in Gasform eingeleitet. Temperaturerhöhung von 7°. Nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibt ein braunes Öl zurück, aus dem mit Hilfe von Petroläther und Kältemischung 0,4 g Benzophenon vom Schmp. 47° abgeschieden werden.

#### b) Einwirkung von Oxyden bzw. Hydroxyden auf Benzophenonoxim.

##### 1. Calciumoxyd.

3 g Oxim und 1 g Calciumoxyd zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, bei 200° Reaktion. Dabei entweichen weiße, ammoniakalische Dämpfe. Mit Essigester wird ein braunes Öl extrahiert, aus dem durch Behandeln mit Petroläther und Kältemischung 1,1 g Benzophenon (Schmp. 48°) abgeschieden wird.

##### 2. Zinkoxyd.

3 g Oxim und 1 g Zinkoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 200° tritt eine Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe ein. Wie bei 1. werden aus dem Reaktionsgemisch 0,8 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) isoliert.

##### 3. Eisenoxyd.

3 g Oxim und 3 g Eisenoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, bei 180° Reaktion und Ammoniakentwicklung. Wie bei 1. werden aus dem Reaktionsgemisch 0,7 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden.

##### 4. Quecksilberoxyd.

3 g Oxim und 3,5 g gelbes Quecksilberoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen und gleichzeitig Reaktion unter Entwicklung grauweißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 1,2 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden.

## 5. Antimonpentoxyd.

3 g Oxim und 1,6 g Antimonpentoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 155° geschmolzen, bei 200° Reaktion unter Entwicklung von Ammoniak. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 0,5 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) isoliert.

## 6. Aluminiumhydroxyd.

3 g Oxim und 1,4 g Aluminiumhydroxyd werden zusammen erhitzt. Bei 160° geschmolzen, geringe Stickstoffentwicklung, bei 180° Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch werden wie bei 1. 0,8 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) erhalten.

## c) Einwirkung von Sulfaten auf Benzophenonoxim.

## 1. Krystallwasserhaltiges Zinksulfat.

3 g Oxim und 4,5 g Zinksulfat werden zusammen erhitzt. Bei 165° geschmolzen. Bis 220° ist keine Reaktion zu beobachten. Das Oxim wird unverändert mit Essigester extrahiert.

## 2. Wasserfreies Zinksulfat.

3 g Oxim und 3 g Zinksulfat werden zusammen erhitzt. Bei 145° geschmolzen, bei 160° Reaktion unter Entwicklung weißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Mit Essigester wird ein braunes Öl extrahiert, aus dem mit Hilfe von Petroläther und Kältemischung 0,6 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden werden.

## Ergänzungen.

## 1. Einwirkung von Kupferbronze auf Benzophenonoxim.

3 g Oxim und 1 g Kupferbronze werden zusammen erhitzt, bei 160° geschmolzen. Geringe Entwicklung von Stickstoff. Bei 202° Reaktion unter Entwicklung grauweißer, ammoniakhaltiger Dämpfe. Aus dem Reaktionsgemisch wird mit Essigester ein braunrotes Öl extrahiert, aus dem mit Petroläther und Kältemischung 0,6 g Benzophenon (Schmp. 47—48°) abgeschieden werden.

## 2. Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Benzanilid.

3 g Benzanilid und 3 g gelbes Quecksilberoxyd werden zusammen erhitzt. Bei 150° geschmolzen. Bis 250° ist keine Reaktion zu beobachten. Das Benzanilid wird durch Extraktion mit Essigester unverändert wiedergewonnen.

## 3. Einwirkung von Phosgen auf Benzanilid.

In eine Lösung von 3 g Benzanilid in 90 ccm Chloroform wird während einer Stunde Phosgen eingeleitet. Temperaturerhöhung von 4°. Nach 17 Stunden ist äußerlich keine Reaktion zu beobachten. Nach dem Abdunsten des Chloroforms kommt das Benzanilid unverändert wieder heraus.

## Zusammenfassung.

Die Reihe der die Beckmannsche Umlagerung hervorruhenden Mittel konnte bei Benzophenonoxim wesentlich erweitert werden. Von den gesamten Chloriden wurden als Vertreter der verschiedenen Gruppen der Elemente Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorür, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid, Antimonpentachlorid, Phosphoroxchlorid und Phosgen auf ihre Wirksamkeit untersucht. Sämtliche Chloride, mit Ausnahme von Natriumchlorid, das das Benzophenon in keiner Weise veränderte, Ammoniumchlorid und Phosgen, die unter Abspaltung der Oximgruppe Benzophenon regenerierten, gaben beim Zusammenschmelzen mit Benzophenonoxim im molekularen Verhältnis heftige Reaktionen unter Umwandlung des Oxims zum Benzanilid. Der Luftsauerstoff und die Oxydationsstufe des Chlorids war bei der Umlagerung belanglos. Mit Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Quecksilberchlorid, vor allem aber Antimontri- und Pentachlorid, verläuft die Umlagerung quantitativ. Als besonders wirksam und bequem in der Handhabung ist Antimonpentachlorid hervorzuheben, das in Chloroformlösung bereits in der Kälte quantitativ umlagert.

Phosgen spaltet aus der ätherischen Lösung des Oxims die Oximgruppe unter Regenerierung des Ketons ab. Derselbe Vorgang findet beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen

von Oxim mit Oxyden, mit Calciumoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Antimonpentoxyd und Aluminiumhydroxyd statt.

Von Sulfaten wurde bisher nur Zinksulfat untersucht. Kristallwasserhaltiges Zinksulfat verändert das Oxim in keiner Weise, wasserfreies Zinksulfat spaltet die Oximgruppe ab.

Das einmal umgelagerte Benzanilid ist im Vergleich zum Oxim außerordentlich stabil. Phosgen und Quecksilberoxyd z. B., die Benzophenonoxim zu Benzophenon abbauten, lassen das Benzanilid ganz unverändert. Die einmal vorgenommene Umlagerung läßt sich nicht wieder rückgängig machen.

Wie weit obige Ergebnisse, Vermehrung der Umlagerungsmittel und Mittel, die Oximgruppe wieder abzuspalten, für andere Oxime allgemein anwendbar sind, dazu bedarf es weiterer Versuche.

Berlin-Dahlem, am 24. März 1923.



## Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbindungen.

Von

A. Schleicher.

(Eingegangen am 27. März 1923.)

Von den Erforschern der Struktur des Diamants und Graphits, Debye und Scherrer<sup>1)</sup>, ist der Gedanke ausgesprochen worden, daß sich beide Strukturarten den beiden großen Gruppen organischer Verbindungen als Typen zugrunde legen lassen. Und zwar soll der Diamant mit seiner räumlichen Verteilung der Valenzen den aliphatischen und der Graphit mit seiner ebenen Verteilung dreier Valenzen den aromatischen Kohlenwasserstoffen entsprechen.

Im Verfolg dieser Idee entsteht die Frage, ob in den zahlreichen Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Resten beide Strukturarten nebeneinander bestehen oder nicht? Das Vorhandensein verschiedener Strukturarten in einem Molekül ist undenkbar oder zum mindesten nur als instabiles System vorstellbar. Daher ist die Frage berechtigt, ob nicht eine Umlagerung der einen in die andere möglich ist?

Dafür geben die einfachen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Äthylbenzol u. a., wenig Anhalt. Seitenketten am Benzol verlieren ihren aliphatischen Charakter nicht; ob aber und inwiefern das Benzol seinen aromatischen Charakter ändert, tritt nicht zutage. Dagegen werden bei erschöpfender Phenylierung von Äthan eigenartige, aus den bisherigen Anschauungen noch nicht erklärliche Beobachtungen gemacht, nämlich eine Lockerung der C—C-Bindung des Äthans bis zum Molekülzerfall. Er tritt auf: 1. nur bei Ersatz von 5 oder 6 Wasserstoffatomen des Äthans, also beim Penta- und Hexaphenyläthan, 2. ver-

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 18, 291 (1917).

stärkt durch Häufung der Phenylgruppen, z. B. bei Biphenyl- und Naphtylgruppen, und 3. nur bei unmittelbarer Bindung der Phenylreste an die Äthan-C-Atome, also nicht bei Hexabenzyläthan  $C(CH_2C_6H_5)_3-C(CH_2C_6H_5)_3$ .<sup>1)</sup> Hier ist unschwer eine Wirkung der Benzolstruktur zu erkennen, und es ist eine Übertragung der Kraftverteilung auch auf die Kohlenstoffatome des Äthans, also eine Orientierung von drei derselben aus dem dreidimensionalen Raum in die Ebene nicht ohne weiteres abzulehnen. Damit wird dann auch die Lockerung der vierten, nicht in dieser Ebene liegenden Bindung C—C verständlich.

Eine durchaus entgegengesetzte Erscheinung beobachtet man an mehrfach alkyliertem Benzol, insbesondere äthyliertem Benzol, also an Produkten, wie sie bei der Friedel-Crafts'schen Synthese entstehen. Während die erschöpfende Phenylierung von Äthan direkt unmöglich ist, ist die Anreicherung von Alkyl an Benzol eine — in vielen Fällen unerwünscht — glatt verlaufende. Dieser viel studierte Prozeß vollzieht sich durch Umsetzung von Äthylchlorid und Benzol mit  $Al_2Cl_6$  oder  $Fe_2Cl_6$  oder anderen Katalysatoren, so daß aus ihm letztere unverändert hervorgehen und neben Strömen von Salzsäuregas nicht nur Monoäthyl-, sondern auch Di-, Tri- und bei günstigen Bedingungen auch Hexaäthylbenzol entstehen. Nachdem also ein Wasserstoffatom des Benzols ersetzt ist, kann der Katalysator auf ein weiteres seinen Einfluß ausüben und so die erschöpfende Äthylierung erfolgen. Erscheint so dieser als ein Stoff, der eine an sich nur langsam verlaufende Reaktion beschleunigt, so wird seine Tätigkeit unverständlich, wenn man beobachtet, daß er auch abbauend tätig ist, also teilweise aufgebautes, äthyliertes Benzol wieder zum einfachen Kohlenwasserstoff abbaut. Bei genauer Untersuchung des Vorganges stellte nun Gustavson<sup>2)</sup> fest, daß dieser Abbau zugunsten eines Triäthylbenzols verläuft, eine Verbindung, welche in Bindung mit  $Al_2Cl_6$  nicht nur sehr häufig auftritt, sondern auch „fermentative“ Eigenschaften im Aufbau äthylierter Benzole zeigt. Dies wird nur dann verständlich, wenn man in den hochäthylierten Benzolen stabile Verbindungen sieht, denen

<sup>1)</sup> Vgl. J. Schmidlin, „Das Triphenylmethyl“. Stuttgart 1914.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 209 (1903); 72, 57 (1905).

eben das System Chloräthyl und Benzol unter dem Einfluß des Katalysators zustrebt.

Sowie dieser ein Wasserstoffatom aus der Ebene des Benzols herausbewegt, eine der Valenzen in den Raum verlegt, ist die stabile Konfiguration des Benzols gestört und die Umlagerung in eine räumliche kann erfolgen. Dabei wird es von Wichtigkeit sein, daß die anziehende Kraft der Halogenatome des Katalysators diejenige des Halogens im Halogenäthyl nicht wesentlich überschreitet, und durch die Konfiguration des Katalysators dessen Halogenatome in solche Nähe der Wasserstoffatome des Benzols gebracht werden, daß eine Anziehung auf dieselben erfolgen kann.

Danach ist also für die Richtung, in welcher die Umlagerung erfolgt, die Stabilität der aufeinanderwirkenden Komplexe ausschlaggebend, derart, daß die stabilere Form des Äthankomplexes die weniger stabile des Benzols umlagert, während letztere nur durch ihre Häufung umlagernd auf erstere wirkt.

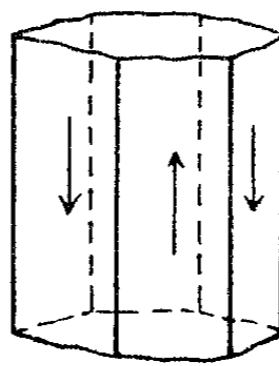
Es kommt hier aber noch ein anderes Moment in Betracht, nämlich das einer gewissen Verwandtschaft und Ähnlichkeit. Wenn die Kohlenstoffatome des Äthans und des Benzols umlagerungsfähig sind, so ist dies möglich, weil die Konfigurationen beider in naher Beziehung zueinander stehen. So haben beide die gleiche Anzahl gleichwertiger Bindungen C—H, nämlich sechs, die zwar beim Äthan zu je drei von einem Kohlenstoffatom ausgehen, beim Benzol dagegen vollkommen selbständig sind. Weiterhin bestehen zwischen beiden genetische Beziehungen. Das durch Oxydation bis zum Acetylen abgebaute Äthan polymerisiert sich leicht zum Benzol. Dabei treten zu den ursprünglichen Beziehungen zweier, nun diametral gelagerter, Kohlenstoffatome deutlich neue zwischen je zwei benachbarten auf, jedoch nicht so, daß die ursprünglich vorhandenen ganz verschwinden. Die Frage der Valenzverteilung im Benzol hat zu einer Reihe von Formeln geführt, von denen hier nur die von Willstätter empfohlene angeführt werde, welche eine symmetrische Verteilung vorsieht nicht nur in der Peripherie des Ringes, sondern auch zentral in die Mitte des Ringes gerichtet.<sup>1)</sup> Daß im Benzol die ursprünglichen Bau-

<sup>1)</sup> Ber. 44, 3423 (1911).

steine jedoch noch unverkennbar enthalten sind, zeigt der Vergleich mit dem Äthan bei der Substitution seiner Wasserstoffatome. Wird nur eines derselben ersetzt, so führt sie bei beiden zu nur je einem neuen Produkt. Sowie aber zwei und drei neue Substituenten eingeführt werden, liefert das Äthan nur ein — symmetrisches — Produkt, das Benzol dagegen drei, welche bekanntlich als o-, m- oder p-Isomere unterschieden werden. Die Dreizahl möglicher Isomere zeigt unzweideutig, daß drei gleiche, selbständige Acetylenmoleküle zu einem größeren Komplex vereinigt sind und durch die Gleichwertigkeit ihrer einzelnen Bindungen C—H die Einheitlichkeit einer höheren Symmetrie vortäuschen. Die Substitution entspricht hier dem Ätzverfahren, welches der Krystallograph anwendet, um die wahre Gleichwertigkeit symmetrischer Flächen zu prüfen. Sind die erhaltenen Ätzfiguren gleich und gleich



Äthan



Benzol

orientiert, so liegt wahre Symmetrie vor, wenn nicht, so wird sie nur vorgetäuscht. Man kann das Benzol, wie Verfasser bereits früher gezeigt hat, geradezu als ein pseudosymmetrisches Äthan bezeichnen<sup>1)</sup> und damit die hier besprochenen Übergänge verständlich machen. Dazu lassen sich allerdings die üblichen Konfigurationsmodelle nicht verwenden, sondern nur solche, welche nicht die Anordnung der Atome, vielmehr die Beziehungen der einzelnen Bindungen zueinander darstellen. Dann kann man das Äthan formal als ein spitzes, trigonales Rhomboeder darstellen, dessen Flächen die geometrischen Orte der Bindungen C—H sind, während das Benzol als pseudo-hexagonales Prisma erscheint, dessen Flächen ebenfalls die

<sup>1)</sup> Formale Stereochemie. R. Oldenbourg, München u. Berlin 1917.  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 105. 23

Träger der einzelnen Bindungen C—H sind und zwar so, daß sich diese in ihrer Richtung abwechseln. Die Umlagerung erfolgt dann am Modell derart, daß man die spitzen Ecken des Rhomboeders in unendliche Entfernung voneinander verlegt denkt, wodurch die Anordnung und Richtung der Flächen des pseudohexagonalen Benzolprismas erhalten wird. Das umgekehrte Verfahren stellt, wiederum rein formal, die Umlagerung der Benzol- in die Äthanstruktur dar.

#### Schlußfolgerung.

Die mit der Äthylierung von Benzol und mit der Phenylierung von Äthan verbundene Umlagerung erfolgt also, weil zwischen Äthan und Benzol nicht nur genetische Zusammenhänge, sondern auch Ähnlichkeiten der Konfiguration bestehen, deren bester Ausdruck eben jenes Verhältnis von wahrer zu scheinbarer Symmetrie ist. Sie erfolgt im ersteren Falle leicht, im zweiten Falle schwer, weil das Benzol das instabilere und beweglichere von beiden ist.

Die Umlagerung selbst ist eine Art von Morphotropie der Konfiguration, die formal als Zwillingsbildung erscheint. Sowohl das erschöpfend äthylerte Benzol wie das erschöpfend phenylierte Äthan haben vollkommen homogene Struktur und sind Zwillingskomplexe der Konfiguration, auf welche die Zwillingsgesetze der Krystalle genau so Anwendung finden, wie auf diese selbst.

---

## Über Additionsverbindungen des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen.

Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese.

Von

**A. Schleicher.**

(Nach Versuchen von Dipl.-Ing. **E. Büttgenbach**; ausgeführt aus  
den Mitteln des A. Classen-Jubiläumsfonds.)

(Eingegangen am 27. März 1923.)

In den Betrachtungen der vorhergehenden Abhandlung spielt die Existenz von Aluminiumchlorid-Additionsverbindungen der Art, wie sie Gustavson<sup>1)</sup> beschreibt, eine besondere Rolle, indem durch ihre Existenz das Verhalten der Komponenten bei der Friedel-Craftsschen Synthese verständlich wird.

Verfolgt man die einschlägige Literatur, so gelangt man zu der Auffassung, daß solche Verbindungen nicht beständig sind. Menschutkin<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Benzol, Toluol und Xylol nicht existieren und Pfeiffer<sup>3)</sup> kommt zu dem Schluß, das „faßbare Verbindungen der . . . Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid überhaupt nicht existieren“. Einschränkend sagt er im folgenden Abschnitt: „. . . man wird aber annehmen dürfen, daß auch sie (die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids), wie die stöchiometrische, auf der Bildung von Molekülverbindungen beruht, deren Stabilität allerdings nur sehr gering sein kann.“

So schien es denn zunächst erforderlich, die Existenz der von Gustavson beschriebenen Verbindungen, insbesondere des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  nachzuprüfen. Wie die Versuche zeigten, konnten seine Angaben im wesentlichen bestätigt werden. Da

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 209 (1903); 72, 57 (1905).

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 41, 1089 (1909).

<sup>3)</sup> Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 283.

aber auch die von Gustavson erwähnte Schwierigkeit der Fixierung des Siedepunktes beobachtet wurde, schien es erwünscht, die besprochenen Verbindungen durch einfaches Zusammengeben der Komponenten darzustellen. Dies ließ sich mit dem leicht darstellbaren Hexaäthylbenzol realisieren. Unter dem Einfluß mäßiger Wärme entstand ein Produkt von denselben Eigenschaften, wie es Gustavson<sup>1)</sup> als  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  beschreibt.

Das Aluminiumchlorid wirkt also bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen zunächst rein katalytisch. Sobald aber unter seinem Einfluß Triäthylbenzol gebildet ist, bleibt es mit diesem in einem stöchiometrischen Verhältnis gebunden, ohne dabei seine katalytische Wirkung einzubüßen. Welcher Art diese Bindung ist, steht so lange dahin, als die Konstitution und Konfiguration des Aluminiumchlorids noch un-  
aufgeklärt ist.

Die Untersuchung soll, wenn möglich, fortgesetzt werden.

### Experimentelles.

#### 1. Aluminiumchlorid.

Das für die Synthese benötigte  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  war teils käufliches (Mercksches) Präparat ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{M}$ ), teils selbst hergestelltes ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{B}$ ). Es wurde nach O. A. Dafert<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Aluminiummetall in einem trockenen Salzsäuregasstrom und Sublimation des entstandenen Chlorids gewonnen. Zur Verwendung kam eine Sublimationskammer aus Aluminiumblech, die aus einem genieteten Zylinder bestand, der an den Enden umgebörtelt war und dort kreisrunde Stirnbleche trug, die mit zwölf Schrauben befestigt waren. Als Dichtung wurden Asbestringe von entsprechenden Ausmaßen eingelegt. An einer Scheibe ist eine aus Messing bestehende Stopfbüchse angebracht, in die das Verbrennungsrohr mit Asbestschnur fest eingedichtet wird. Die gegenüberliegende Scheibe trägt ein Gasablaßrohr und die Durchbohrungen für eine Kühlschlange aus nahtlosem Aluminiumrohr. Zur Vermeidung von Verstopfungen wird das

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 227.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chemie 40, 313 (1919).

Ende des Verbrennungsrohres in der Messingbüchse mit erhitzt und, da infolge Wärmeleitung sich die Kammer so hoch erhitzt, daß Sublimation aus derselben eintritt, muß sie in ihrem Innern mit fließendem Wasser gekühlt werden. Das so erhaltene Chlorid war im Gegensatz zu dem käuflichen Präparat eisenfrei, was die unten zu beschreibende Darstellung von Tri- und Hexaäthylbenzol günstig beeinflusste.

## 2. Triäthylbenzoluminiumchlorid (nach Gustavson).

In einem Erlenmeyerkolben wurde unter Kühlung zu 13 g Aluminiumchlorid eine Mischung von 4 g über Natriummetall getrockneten wasserfreien Benzols mit 10 g Äthylchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es trat lebhaftere Reaktion ein unter Abspaltung von Salzsäure. Nach 2 Stunden hatten sich zwei Schichten gebildet, deren obere, leichtflüssige nach Benzol roch, während die untere braun und ölig war. Sie enthielt das gesuchte Chlorid und wurde destilliert. Dabei gingen zuerst Benzol, Mono- und Di-äthylbenzol über, dann folgte unter teilweiser Zersetzung das Chlorid.

Der Destillationsverlauf zeitigte folgende Ergebnisse:

Nr.	mm Hg	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	Rückstand
1	30	100—120° gelb, ölig	121—130° braun, ölig	131—140° ölig, unter Zersetzung	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ + Schmiere
2	20	—115° gelb, ölig	116—130° braun, ölig, heiß grün	131—135° gelb, ölig, Zersetzung	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ + Schmiere
3	18	90—120° gelblich, leicht flüssig	121—132° gelbbraun, ölig	133—139° gelb, ölig, schwache Zersetzung	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ + Schmiere
4	12	105—110° gelb, leicht flüssig	111—134° gelb, ölig	135—138° gelb, ölig, fast ohne Zersetzung	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ fast rein weiß

Dabei wurde zu Versuch 1 und 2 das  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{M}$  und zu 3 und 4 das  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{B}$  verwendet. Die 3. Fraktion des letzten Versuches erwies sich in Übereinstimmung mit Gustavsons Versuchen als eine ölige, gelbliche Flüssigkeit vom angegebenen



unscharfen Siedepunkt. Sie wurde nicht von Petroläther, wohl aber von Wasser und Alkohol, sowie einer ganzen Reihe anderer Lösungsmittel unter starker Wärmeentwicklung zersetzt. Dabei entstanden die Zersetzungsprodukte des Aluminiumchlorids und eine Ölschicht, die aus Kohlenwasserstoffen bestand. Diese erwiesen sich bei der Behandlung mit Brom nach Klages<sup>1)</sup> als s-Triäthylbenzol.

### 3. Triäthyl- und Hexaäthylbenzol.

Nach Angaben von Gattermann<sup>2)</sup> leitet man in eine Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid, die auf dem Wasserbade erwärmt wird, einen lebhaften Strom trockenen Äthylengases ein. Dieses wurde erhalten durch Zutropfenlassen von Äthylalkohol auf Phosphorsäure (1,75) bei 230° und gereinigt durch Ausfrieren mitgerissenen Wassers, Alkohols und Äthers in einer Woulfeschen Flasche, welche in einer Kältemischung stand. Von Sauerstoff und den letzten Anteilen Wasser wurde es durch Passieren alkalischer Hyposulfitlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd befreit.

Auch hier zeigte sich der Vorteil der Verwendung von eisenfreiem Aluminiumchlorid und die auch von Milligan und Reid<sup>3)</sup> angewandte Rührung (200 Touren pro Minute). Die übrigen Verhältnisse sowie die Ausbeuten zeigt die Tabelle.

T = Triäthylbenzol. H = Hexaäthylbenzol.

Nr.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in g	Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> in g	Äthy- lierungs- dauer in Stunden	Siedepunkt der Haupt- fraktion	Ausbeute
1	50	60	9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	217—222°	41 g T
2	50	60	14	220—240°	66 g T
3	70	90	15	245—260°	65 g T und 5 g H
4	50	60	10	265—280°	12 g T und 42 g H
5	50	60	6	240—260°	60 g T und 4 g H

Der erkaltete Kolbeninhalt wurde nach Zersetzung mit Eiswasser unter Zugabe von 10 ccm konzentrierter HCl im

<sup>1)</sup> Dies. Journ [2] 65, 394 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. 32, 1122 (1899).

<sup>3)</sup> Amer. chem. Soc. 44, 206 (1922).

Wasserdampfstrom destilliert. Das hellgelbe bis braune Öl wurde nach dem Trocknen in Ätherlösung fraktioniert. Mitunter gelang es auch, Hexaäthylbenzol durch einfaches scharfes Abnutschen des mit Wasser zersetzten Reaktionsproduktes, das man durch Abpipettieren von dem begleitenden flüssigen Triäthylbenzol freigemacht hatte, zu isolieren. Es tritt stets krystallin auf und stellt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol eine weiße, gut prismatisch ausgebildete Masse dar. Es verbrennt nach vorherigem Schmelzen ohne Rückstand und unter Rußentwicklung. Es krystallisierte aus rauchender Schwefelsäure, ohne sich zu zersetzen, ist leicht löslich in Äther und Eisessig. Schmp. 128—129°.

#### 4. Einwirkung von $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ auf $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ .

Stöchiometrische Mengen der Komponenten, 5 g  $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  und 5,6 g  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{B}$ , wurden möglichst schnell unter Vermeidung längerer Berührung mit Luftfeuchtigkeit in einen Kolben gebracht, der in einem Schwefelsäurebad erhitzt werden konnte. Der den Kolben verschließende Stopfen trägt ein bis in die Reaktionsmasse reichendes Thermometer und ein Gasableitungsröhr, welches dampfförmige Zersetzungsprodukte in einen weiteren, stark gekühlten Kolben führt, welcher seinerseits mittels Gasschlauch mit einer Woulfeschen Flasche verbunden ist, in der sich alle weiteren Gase in Wasser kondensieren können.

Schon in der Kälte färbt sich das Gemisch beider Komponenten gelblich, bei 40° sintert der Kolbeninhalt, bei 60° hat die Substanz Ölkonsistenz angenommen, bei 90° ist das Produkt homogen und bei 100° beginnt die abbauende Wirkung des Aluminiumchlorids. Die bei 90° homogene Masse stellt eine ölige, dickflüssige, braungelbe Flüssigkeit dar, welche die Gefäßwände nicht benetzt und mit Wasser viel schwerer zersetzlich ist als das freie Aluminiumchlorid. Hierbei scheidet sich neben Salzsäure und Aluminiumhydroxyd nur Hexaäthylbenzol aus, das ohne weitere Reinigung den Schmp. 130° zeigt. Beim Erhitzen über 90° erscheint im zweiten Kolben ein Kondensat, das aus Äthylchlorid besteht und im Wasser läßt sich HCl nachweisen, während der ölige Rückstand eine rote

360 A. Schleicher: Addition von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  usw.

Farbe annimmt. Bei noch höherem Erhitzen (bis  $180^\circ$ ) besteht das Kondensat aus Mono- und Diäthylbenzol, der Rückstand ist dunkler und zähflüssiger und enthält neben s-Triäthylbenzol auch das kautschukähnlich riechende as-Triäthylbenzol.

Zusammenfassung.

Es gibt Verbindungen von Triäthylbenzol und Hexaäthylbenzol mit Aluminiumchlorid. Der Nachweis ersterer wurde durch die Bestätigung Gustavsonscher Versuche erbracht; der letzterer durch Einwirken beider Komponenten aufeinander. Das entstehende Produkt ist identisch mit dem von Gustavson auf dem Wege der Friedel-Craftsschen Synthese erhaltenen.

---

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Marburg.

Zur Spektrochemie von Verbindungen mit gehäuften  
Konjugationen.

Von

**K. v. Auwers.**

(Eingegangen am 23. April 1923.)

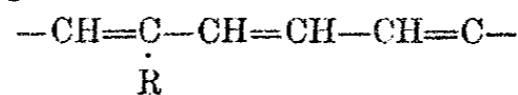
Vor etwa 12 Jahren haben Eisenlohr und ich an dieser Stelle<sup>1)</sup> einen Überblick über die spektrochemischen Verhältnisse organischer Verbindungen mit mehrfachen Konjugationen gegeben. Als wichtigste Erkenntnis ergab sich aus den damals vorliegenden Beobachtungen, daß „gehäuften“ Konjugationen, d. h. solche, in denen die einzelnen konjugierten Doppelbindungen hintereinander angeordnet sind, sehr viel stärkere Exaltationen hervorrufen, als „gekreuzte“; eine Gesetzmäßigkeit, die inzwischen durch zahlreiche weitere Beobachtungen bestätigt worden ist. Im übrigen wurden ähnliche Einflüsse „störender“ Substituenten festgestellt wie bei den Substanzen mit einfachen Konjugationen, nur war es infolge der größeren Mannigfaltigkeit der Verhältnisse schwieriger, bestimmte „Normalwerte“ für die spezifischen Exaltationen der verschiedenen Typen von Verbindungen aufzustellen; auch zeigten einzelne Körpergruppen in ihrem spektrochemischen Verhalten einen merkwürdigen Ausnahmecharakter.

Um eine weitere Klärung und Sicherheit auf diesem Gebiet zu erzielen, habe ich eine Anzahl von Untersuchungsreihen ausführen lassen, über die im folgenden berichtet werden soll. Den daran beteiligten Herren J. Heyna, W. Müller und H. Westermann spreche ich meinen besten Dank für ihre wertvolle Mitarbeit aus.

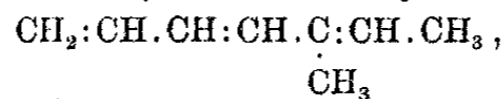
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 37 (1911).

## Kohlenwasserstoffe.

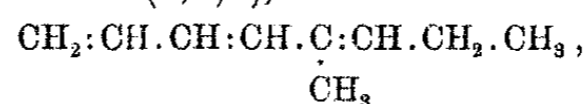
Für Kohlenwasserstoffe mit einer einmal gestörten gehäuften Konjugation



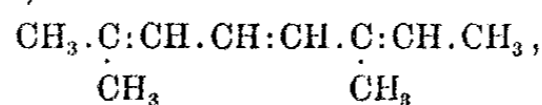
waren seinerzeit aus Beobachtungen am 1-Phenyl-butadien und dessen Homologen die Mittelwerte  $E \Sigma_{\text{Refr.}} = +3,4$  und  $E \Sigma_{\text{Disp.}} = +130\%$  abgeleitet worden. Inzwischen haben Untersuchungen von Enklaar<sup>1)</sup> am 5-Methyl-heptatrien-(1,3,5),



5-Methyl-octatrien-(1,3,5),



und Alloocimen,



im Mittel für diese rein aliphatischen Körper folgende Zahlenreihe geliefert:

$E \Sigma_{\alpha} = +3,98$   $E \Sigma_{\text{D}} = +4,27$   $E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha} = +147\%$   $E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} = +170\%$ ,  
woraus sich etwa  $E \Sigma_{\text{Refr.}} = +4,15$  und  $E \Sigma_{\text{Disp.}} = +160\%$  ergibt.

Da für Diene mit einfach gestörter Konjugation die mittlere Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens  $+1,4$  und die des Zerstreuungsvermögens  $+43\%$  beträgt<sup>2)</sup>, steigert der Zutritt der dritten Doppelbindung die Überschüsse der Refraktion auf etwa das Dreifache und die der Dispersion auf das Drei- bis Vierfache.

Man sollte danach für solche Triene, die eine ungestörte gehäufte Konjugation besitzen, Exaltationen von etwa  $+6,0$  und  $+180-200\%$  erwarten. Die interessante Frage, ob die einfachsten acyclischen Triene tatsächlich so außerordentlich große Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens besitzen, läßt sich leider auch heute noch nicht beantworten. Da der Stammkörper dieser Reihe, das Hexatrien, schwer zugänglich ist, hat Herr Westermann versucht, das nächste

<sup>1)</sup> R. 36, 215 (1917); vgl. Auwers, Ann. Chem. 415, 129 (1918).

<sup>2)</sup> Auwers u. Westermann, Ber. 54, 2999 (1921).

Homologe, das Heptatrien-(1,3,5),  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:CH.CH:CH}_2$ , auf einem von Enklaar<sup>1)</sup> gewiesenen Wege darzustellen. Aus den Beobachtungen an dem gewonnenen Präparat berechnet sich:

$$E\Sigma_\alpha = +4,09 \quad E\Sigma_D = +4,36 \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +118\% \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +130\%.$$

Kontrollbestimmungen lieferten ähnliche Werte.

Dieses Ergebnis bestätigt die bereits früher ausgesprochene Ansicht<sup>2)</sup>, daß die spezifischen Exaltationen des Hexatriens weit höher sein müssen, als sie von Perkin sen. an einem nicht mehr frischen Präparat gefunden wurden. Aber auch die Exaltationen unseres Heptatriens erscheinen noch zu niedrig, wenn man sie mit denen der oben genannten Triene vergleicht, die eine gestörte Konjugation im Molekül enthalten. Um den Arbeiten Enklaars, der seit langem mit der Untersuchung derartiger Substanzen beschäftigt ist, nicht vorzugreifen, haben wir einstweilen auf weitere Versuche verzichtet und hoffen, daß es Enklaar gelingen wird, diese für die Spektrochemie wichtige Frage zu lösen.<sup>3)</sup>

#### Ester der Sorbinsäurereihe.

Eingehender sind die Ester von Säuren mit gehäuften Konjugationen untersucht worden.

Von rein aliphatischen Estern dieser Art waren früher nur die Äthylester der Sorbinsäure und der  $\beta,\delta$ -Dimethylsorbinsäure, sowie die Methylester der Crotonylidenmalonsäure und der Citrylidenmalonsäure zur Untersuchung gelangt. Die Beobachtungen hatten folgendes Bild ergeben:

<sup>1)</sup> Chem. Weekbl. 10, 62 (1913); Ber. 49, 211 (1916).

<sup>2)</sup> Auwers u. Eisenlohr, a. a. O., S. 40.

<sup>3)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Herr Enklaar teilt mir mit, daß er bei der optischen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs folgende, gut mit unseren Beobachtungen stimmende  $E\Sigma$ -Werte gefunden habe:

$$E\Sigma_\alpha = +4,17 \quad E\Sigma_D = +4,43 \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +117\% \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +133\%.$$

Herr Enklaar ist bemüht, die in seiner ersten Mitteilung vorläufig angenommene Konstitutionsformel der Verbindung experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+2,26	+2,44	+116 %	+128 %
$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+0,58	+0,62	+29 %	+34 %
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	—	+0,93	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	—	+1,26	—	—

Während das spektrochemische Verhalten des Sorbinsäureesters mit dem ähnlich gebauter Substanzen im Einklang stand, erschienen die Exaltationen der drei anderen Verbindungen reichlich niedrig; namentlich befremdete der ungewöhnlich starke Einfluß, den zwei Methylgruppen im Dimethylsorbinsäureester hervorrufen sollten, zumal nur eine von ihnen ein „zentral störender“ Substituent ist.

Herr Heyna hat daher eine größere Anzahl von Estern der Sorbinsäurereihe in möglichster Reinheit dargestellt und spektrochemisch untersucht. Über die Gewinnung der Verbindungen wird in anderem Zusammenhang berichtet; hier genügt es, die spektrochemischen Daten und einige weitere Konstanten dieser Körper zusammenzustellen (Tab. I).

Die neuen  $E\Sigma$ -Werte des Sorbinsäureäthylesters (Nr. 2) sind aus zwei Beobachtungsreihen an zwei Präparaten abgeleitet, von denen das eine aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, das andere aus dem Silbersalz und Jodäthyl gewonnen worden war. Die Zahlenwerte von beiden sind fast identisch und bestätigen im allgemeinen die früheren Beobachtungen, wenn auch diesmal das Brechungsvermögen ein wenig höher, und das Zerstreungsvermögen ein wenig niedriger gefunden wurde.

Daß die  $E\Sigma$ -Werte für das Anfangsglied der Reihe, den Vinyl-acrylsäure-äthylester, beträchtlich niedriger ausgefallen sind, ist auffällig. Es liegt nahe, dies mit der leichteren Veränderlichkeit der Substanz in Zusammenhang zu bringen, denn der Körper polymerisiert sich so leicht, daß es beispielsweise Doebner<sup>1)</sup> nicht gelang, ihn zu erhalten. Allerdings wurden

<sup>1)</sup> Ber. 35, 1139 (1902).

Tabelle I.  
 Ester der Sorbinsäurereihe.

Nr.	Formel	$d_4^{20}$	$n_{He}^{20}$ <sup>1)</sup>	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ - $\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma$ - $\Sigma_\alpha$
1	$CH_2:CH:CH:CH.CO_2C_2H_5$	0,937	1,477	+2,07	+2,19	+ 81%	+ 92%
2	$CH_3:CH:CH:CH:CH.CO_2C_2H_5$	0,936	1,496	+2,56	+2,71	+103%	+119%
3	$CH_3:CH:CH:CH:C.CO_2C_2H_5$ $CH_3$	0,947	1,498	+1,90	+2,04	+ 99%	+110%
4	$CH_3:CH:CH:CH:C.CO_2C_2H_5$ $C_2H_5$	0,931	1,494	+1,95	+2,08	+ 94%	+107%
5	$CH_3:CH:C:CH:CH.CO_2C_2H_5$ $CH_3$	0,946	1,499	+2,01	+2,15	+ 96%	+107%
6	$CH_3:C:CH:C:CH.CO_2C_2H_5$ $CH_3$ $CH_3$	0,934	1,488	+1,54	+1,65	+ 76%	+ 84%
7	$CH_3:CH:CH:CH:C.CO_2C_2H_5$ $CO_2H_5$	1,045	1,481	+1,04	+1,12	+ 71%	—
8	$CH_3:CH:CH:CH:CH.CO.Cl$	1,065	1,557	+3,69	+3,97	+182%	—

an Präparaten verschiedener Darstellungen, die zum Teil mehrfach nach wiederholter Rektifikation unter vermindertem Druck untersucht wurden, fast übereinstimmende Werte gefunden, so daß man geneigt sein könnte, sie als die Konstanten der reinen Verbindung anzusehen. Andererseits ist es aber auch möglich, daß bei der gleichartigen Arbeitsweise jedes der untersuchten Präparate ungefähr den gleichen Bruchteil polymerisierter Substanz enthielt. Die Frage nach der Ursache des Unterschiedes in den Exaltationen des Vinylacryl- und des Sorbinsäureesters muß daher vorläufig offen bleiben.

Das Brechungsvermögen der beiden Monomethyl- und des Äthyl-sorbinsäure-äthylesters (Nr. 3—5) steht im richtigen Verhältnis zu dem der Stammsubstanz, denn die „störenden“ Alkyle üben in ihnen eine ungefähr gleich starke depri-

<sup>1)</sup>  $n_{He}$  bedeutet den Brechungsindex für gelbes Heliumlicht. Der Ersatz von  $n_D$  durch  $n_{He}$  und die Berechnung von  $M_D$  aus  $n_{He}$  werden demnächst an anderer Stelle erörtert werden.



mierende Wirkung aus wie in den analog gebauten Zimtsäureestern. Daß das Zerstreungsvermögen der Stammsubstanz durch diese Substituenten nur um einen geringfügigen Betrag vermindert wird, entspricht nicht den Beobachtungen in der Zimtsäurereihe; analoge Beobachtungen sind aber in den letzten Jahren bei anderen Körpergruppen so häufig gemacht worden, daß man die Erscheinung kaum noch als auffallend bezeichnen kann.

Ein erwünschtes Ergebnis hat die erneute Untersuchung des  $\beta,\delta$ -Dimethyl-sorbinsäure-äthylesters (Nr. 6) erbracht. Nach den neuen Beobachtungen sind die spezifischen Exaltationen rund  $2\frac{1}{2}$  mal so groß, als sie früher gefunden worden waren, und damit verliert diese Substanz ihre Ausnahmestellung, für die ein Grund nicht ersichtlich war. Offenbar ist das früher untersuchte Präparat, obwohl es nach einer genauen Vorschrift der Literatur<sup>1)</sup> sorgfältig dargestellt worden war, nicht rein gewesen. Ebensovienig konnte der Ester rein erhalten werden, als man versuchte, reine  $\beta,\delta$ -Dimethyl-sorbinsäure in der gewöhnlichen Weise mit Alkohol und Schwefelsäure zu verestern, da die Säure stark zur Lactonbildung neigt. Erst als man den Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl herstellte, gewann man ein Präparat, das als rein angesehen werden durfte.

Daß auch die neuen  $E\Sigma$ -Werte der Verbindung beträchtlich niedriger als die der Monoalkylsorbinsäureester sind, würde man früher unbedenklich als eine Wirkung der „seitlichen“ Störung angesehen haben, die durch das zweite Methyl hervorgerufen wird. Inzwischen hat sich aber herausgestellt, daß unter Umständen die Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$  einen gerade entgegengesetzten Einfluß ausüben kann, beispielsweise in Verbindungen von der Form  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}_2\text{R}'$ . Man kann daher die spektrochemische Wirkung eines seitlich störenden Substituenten nicht schematisch auf Grund der Strukturformel voraussagen, sondern wird sich zuvor bemühen müssen, die Valenzverteilung in den Molekülen dieser Substanzen zu ergründen, die offenbar durch den Zutritt des seitlichen Substituenten in den verschiedenen Systemen in ungleicher Weise verändert wird.

<sup>1)</sup> Rupe u. Lotz, Ber. 36, 15 (1903).

Die spezifische Exaltation im Brechungsvermögen des Crotonyliden-malonsäure-diäthylesters (Nr. 7) ist nach den neuen Bestimmungen nur wenig höher, als sie früher für den Dimethylester gefunden wurde. Da aber der Überschub im Zerstreuungsvermögen verhältnismäßig hoch ist, verliert die früher ausgesprochene Vermutung, daß die untersuchten Präparate dieser und ähnlicher Substanz möglicherweise partiell polymerisiert gewesen seien, an Wahrscheinlichkeit. Es hat vielmehr den Anschein, daß die umfangreiche Gruppe  $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  als störender Substituent die Exaltationen in besonderem Maße herabdrückt. Auch bei den Estern der Acrylsäurereihe läßt sich ähnliches, nur in verkleinertem Maßstab, beobachten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei den besprochenen Estern zwar die Grundregeln der quantitativen Spektrochemie gewahrt sind, daß aber die Verhältnisse flüssiger sind, als bei den Substanzen mit einfachen Konjugationen, und daher Voraussagen über die zahlenmäßige Höhe der spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen weniger sicher sind.

Anhangsweise sind in der Tabelle I noch die spezifischen Exaltationen des Sorbinsäure-chlorids beigefügt. Sie übertreffen die der Ester bei weitem, und zwar etwa im gleichen Verhältnis, wie es zwischen den Säurechloriden und Estern in der Gruppe der Acrylsäuren besteht. Da ferner die Acrylsäure-chloride ungefähr gleich hohe Exaltationen wie die zugehörigen freien Säuren besitzen, wird dies vermutlich annähernd auch für die Glieder der Sorbinsäurereihe zutreffen. Experimentell geprüft ist dies noch nicht.

#### Ester von Cinnamyliden-essigsäuren.

Ersetzt man in der Sorbinsäure das Methyl durch Phenyl, so kommt man zur Cinnamyliden-essigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , einer Verbindung mit vier aufeinanderfolgenden konjugierten Doppelbindungen und zweifacher Störung. Der Isopropylester dieser Säure ist bereits früher optisch untersucht und als eine Substanz von sehr hohem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen erkannt worden. Außerdem liegen Bestimmungen am Cinnamyliden-malonsäure-diamylester und Cinnamyliden-acetessigsäure-äthylester vor.

Um an einfacherem Material den Einfluß störender Sub-

stituenten in verschiedener Stellung auf derartige gehäufte Konjugationen kennen zu lernen, hat Herr W. Müller die Äthylester der Cinnamyliden-essigsäure und ihrer  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Monomethylderivate spektrochemisch untersucht; auf das vierte Isomere, das  $\delta$ -Derivat, mußte leider wegen der schweren Zugänglichkeit verzichtet werden.

Die wichtigsten Konstanten der vier Ester sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.  
Ester von Cinnamylidenessigsäuren.

Nr.	Formel	$d_4^{20}$	$n_{D_0}^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ - $\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$ - $\Sigma_a$
1	$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2C_2H_5$	1,049	1,623	+4,09	+4,46	+222 $\%$	+262 $\%$
2	$C_6H_5.CH:CH.CH:C(CH_3).CO_2C_2H_5$	1,041	1,615	+3,62	+3,98	+222 $\%$	+266 $\%$
3	$C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$	1,043	1,602	+3,03	+3,30	+171 $\%$	+202 $\%$
4	$C_6H_5.CH:C(CH_3).CH:CH.CO_2C_2H_5$	1,038	1,601	+3,10	+3,38	+171 $\%$	+201 $\%$

Vergleicht man die spezifischen Exaltationen des Cinnamyliden-essigsäureesters mit denen des Sorbinsäureesters, so sieht man, daß die Vermehrung des konjugierten Systems um ein Glied trotz der gleichzeitigen weiteren Störung ein sehr starkes Anwachsen der Exaltationen zur Folge hat, denn die bereits recht hohen Überschüsse sind im Brechungsvermögen auf gut das  $1\frac{1}{2}$  fache und im Zerstreungsvermögen auf über das Doppelte gestiegen.

Was die Wirkung des „störenden“ Methyls betrifft, so macht sich ein Einfluß von dessen Stellung bemerkbar. Ein  $\alpha$ -ständiges Methyl läßt die spezifische Dispersion der Stammsubstanz gänzlich unverändert und setzt auch das Drehungsvermögen nur wenig herab. In  $\beta$ -Stellung ist die Wirkung kräftiger, denn die Überschüsse sowohl im Brechungs- wie im Zerstreungsvermögen werden auf etwa drei Viertel ihres ursprünglichen Betrages herabgedrückt. Ein weiteres Hinausrücken des Methyls in die  $\gamma$ -Stellung ändert nichts mehr, denn die spektrochemischen Konstanten des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Derivates sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.



der Cinnamyliden-essigsäure in homogenem Zustand zu ergänzen. Herr W. Müller hat daher neben dem Äthylester der stabilen Säure auch den Ester der allo-Säure dargestellt und die Konstanten dieser Substanzen bestimmt. Die gefundenen Werte sind hier mit denen der stabilen Verbindung zusammengestellt.

Tabelle III.

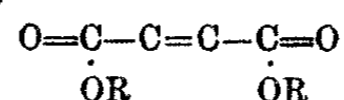
## Raumisomere Cinnamyliden-essigsäure-äthylester.

Formel	$d_4^{20}$	$n_{D_0}^{20}$	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_6H_5-CH=CH-C-H$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad H-C-CO_2C_2H_5$	1,049	1,623	67,19	68,38	4,48	8,11
$H-C-CH=CH-C_6H_5$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad H-C-CO_2C_2H_5$	1,044	1,618	66,68	67,83	4,43	8,03

Die vorstehenden Zahlen bestätigen die Brühlschen Beobachtungen an den freien Säuren und zugleich die allgemeine Regel, wonach stabile Formen höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, jedoch sind die Unterschiede bei diesen Estern verhältnismäßig recht gering.

## Verschiedene Ester.

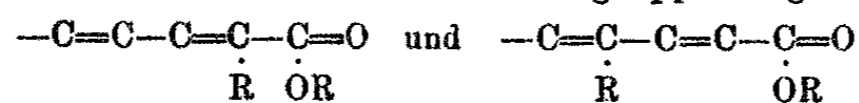
Es ist bereits früher<sup>1)</sup> darauf hingewiesen worden, daß die Ester vom Typus



überraschend niedrige Exaltationen besitzen, denn im Mittel gelten für die Ester von Fumar- und Maleinsäuren etwa folgende Werte:

	$E \Sigma_{Refr.}$	$E \Sigma_{Disp.}$
Fumarsäurereihe . . . . .	+0,55	+26 %
Maleinsäurereihe . . . . .	+0,30	+13 %

Dagegen wurde bei den ähnlich gebauten  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -alkylierten Sorbinsäureestern mit der Atomgruppierung



im Mittel  $E \Sigma_{Refr.} = +2,0$  und  $E \Sigma_{Disp.} = +100\%$  — abgerundet — gefunden.

<sup>1)</sup> Auwers u. Eisenlohr, a. u. O., S. 115.

Um festzustellen, ob es sich um eine Besonderheit handelt, die auf die Gruppe der Fumar- und Maleinsäurederivate beschränkt sei, oder ob jene niedrigen Exaltationen allgemein dann auftreten, wenn zwei Carbonylgruppen mit einer mittelständigen Äthylendoppelbindung zu einer gehäuften Konjugation zusammentreten, untersuchte man den  $\beta$ -Acetyl-acrylsäure-äthylester. Folgende spezifische Exaltationen wurden gefunden:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,87	+0,90	+33 %	+39 %

Wie man sieht, stehen diese Zahlen im besten Einklang mit den Beobachtungen an den Fumarsäureestern, denn das leichte Ansteigen der Exaltationen ist dadurch bedingt, daß eine der beiden Äthoxylgruppen durch ein Methyl, also einen Substituenten von geringerer störender Kraft, ersetzt ist. Die oben gestellte Frage ist damit entschieden, wenn auch freilich zur völligen Sicherheit weitere Beispiele erwünscht wären. Insbesondere würde es von Interesse sein, einen Ester der Fumar-aldehydsäure oder die freie Säure selber kennen zu lernen; daß die bekannte „Malein-aldehydsäure“ in Wirklichkeit ein ungesättigtes Oxylacton ist, wurde kürzlich an anderer Stelle<sup>1)</sup> gezeigt.

Schließlich war noch zu prüfen, wie sich das spektrochemische Verhalten gestaltet, wenn in die oben besprochene Atomgruppierung noch eine olefinische Doppelbindung eingeschoben wird, also das System  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  entsteht. Als Vertreter von Körpern mit einer derartigen Kette wurden der Muconsäure-diäthylester, sowie der Dimethyl- und der Diäthylester der Isoprendicarbonsäure untersucht. Die erste Verbindung stellte man nach den Vorschriften der Literatur, ausgehend von der Schleimsäure, dar; die beiden anderen Ester wurden aus dem Silbersalz der Isoprendicarbonsäure gewonnen.<sup>1)</sup> Für gütige Überlassung einer größeren Menge reiner Isoprensäure sage ich Herrn H. Pauly wärmsten Dank.

Pauly und Will<sup>2)</sup> haben beobachtet, daß der Isoprendicarbonsäure-dimethylester bei wochenlangem Aufbe-

<sup>1)</sup> Auwers u. Wissebach, Ber. 56, 734 (1923).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 416, 9 (1918).

wahren sich verflüssige und dann allmählich zu einer zähen, gummiartigen Masse erstarre. Bei diesem Prozeß hat vermutlich das Licht mitgespielt, denn das Präparat war, wie mir Herr Pauly mitteilte, nachmittags zeitweise den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Präparate des Methyl- und des Athylesters, die im hiesigen Laboratorium eingeschmolzen im diffusen Tageslicht aufbewahrt wurden, waren nach einem Jahr noch unverändert. Die Haltbarkeit dieser mehrfach ungesättigten Verbindungen ist also unter diesen Bedingungen recht groß.

Die spezifischen Exaltationen der drei Ester folgen hier.

Tabelle IV.  
Mucon- und Isoprendicarbonsäure-ester.

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+2,49	+2,64	+117 %	+128 %
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \text{OCH}_3 \quad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	+1,87	+2,00	+105 %	+118 %
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$	+1,64	+1,76	+96 %	+107 %

Ein Vergleich des Muconsäureesters mit den Methylcinnamyliden-essigsäureestern zeigt, daß zwar wiederum der Ersatz einer Äthylendoppelbindung durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff die Exaltationen abgeschwächt hat, jedoch nicht in dem auffallenden Maße wie bei den Fumarsäureestern. Der Muconsäureester nimmt eine mittlere Stellung zwischen den genannten Substanzen ein. Daß er mit seinem viergliederigen, zweifach gestörten System hinsichtlich der Höhe der Exaltationen ungefähr auf gleicher Stufe mit dem Sorbinsäureester steht, der eine dreigliederige, einfach gestörte Konjugation enthält, ist mit anderen Beobachtungen im Einklang. Auch die störende Wirkung von Substituenten, wie sie in den Exaltationen der Isoprendicarbonsäureester zutage tritt, entspricht ungefähr dem Üblichen.

Durch die zwischengeschobene Äthylengruppe ist somit das optisch anormale System  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  in ein System verwandelt worden, das in seinem spektrochemischen Charakter sich anderen Konjugationen besser anschließt.

## Experimenteller Teil.

 I. Heptatrien-(1,3,5),  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ .

Nach Versuchen von H. Westermann.

Bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Allyl-propenyl-carbinols,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , aus Crotonaldehyd, Allylbromid und Zinkwolle hielt man sich streng an die genaue Vorschrift von Enklaar.<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Präparates lag unter 15 mm Druck bei 61–62°; Enklaar fand  $\text{Siedep.}_{24} = 68\text{--}69^\circ$ .

$d_4^{20.0} = 0,8612$ ; Enklaar:  $d_4^{14.8} = 0,8668$ ; daraus  $d_4^{20} = 0,863$ . —  $n_\alpha = 1,45089$ ,  $n_{\text{He}} = 1,45414$ ,  $n_\beta = 1,46191$ ,  $n_\gamma = 1,46840$  bei 20,0°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} \cdot \overline{\text{F}}_2$ (112,10)	34,89	35,12	0,73	1,16
Gef.	35,04	36,26	0,74	1,17
EM	+0,15	+0,14	+0,01	+0,01
EΣ	+0,13	+0,12	+1 %	+1 %

Zur Abspaltung von Wasser erhitzte man ein Gemisch des Carbinols mit der dreifachen Menge Kaliumbisulfat im Wasserstoffstrom so hoch, daß das entstehende Heptatrien abdestillieren konnte. Wegen seiner großen Neigung, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, wurde der Körper im Kohlensäurestrom rektifiziert und stets unter Kohlensäure aufbewahrt.

Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit siedete unter gewöhnlichem Druck bei 113–114°; Enklaar<sup>2)</sup> gibt 112° an.

$d_4^{19.8} = 0,7636$ . —  $d_4^{20} = 0,764$ . —  $n_\alpha = 1,50786$ ,  $n_{\text{He}} = 1,51604$ ,  $n_\beta = 1,53754$ ,  $n_\gamma = 1,55742$  bei 19,8°. —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,5160$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10} \cdot \overline{\text{F}}_8$ (94,08)	32,87	33,12	0,82	1,29
Gef.	36,72	37,22	1,79	2,97
EM	+3,85	+4,10	+0,07	+1,68
EΣ	+4,09	+4,36	+118 %	+130 %

<sup>1)</sup> Ber. 49, 211 (1916).

<sup>2)</sup> Chem. Weekbl. 10, 62 (1913).



## II. Ester der Sorbinsäurereihe.

Nach Versuchen von J. Heyna.

 $\beta$ -Vinyl-acrylsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Esters verwandelte man reine Vinyl-acrylsäure über das Ammoniumsalz in das Silbersalz und digerierte dieses in ätherischer Aufschlammung mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Jodäthyl. Aus dem Filtrat vom Jodsilber verjagte man den Äther durch einen Strom von Wasserstoff und rektifizierte den Ester im Vakuum.

Die Verbindung ist ein wasserhelles, angenehm riechendes Öl, das sich leicht polymerisiert.

0,0949 g gaben 0,2311 g  $\text{CO}_2$  und 0,0692 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	66,6	66,4 %
H	8,0	8,2 „

Es wurden zwei Präparate untersucht, beide sofort nach der Darstellung. Von dem ersten wurde nach erneuter Rektifikation im Vakuum noch eine Reihe von Kontrollbestimmungen ausgeführt.

- Ia.  $\text{Sdp}_{31} = 70-71^\circ$ . —  $d_4^{20} = 0,9348$ ; daraus  $d_4^{22} = 0,9351$ . —  $d_4^{20} = 0,938$ . —  $n_D = 1,46948$ ,  $n_{\text{He}} = 1,47504$ ,  $n_\beta = 1,48928$ ,  $n_\gamma = 1,50252$  bei  $22,9^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4764$ .
- Ib.  $\text{Sdp}_{18} = 59,9^\circ$ . —  $d_4^{20} = 0,9334$ . —  $d_4^{20} = 0,938$ . —  $n_D = 1,46945$ ,  $n_{\text{He}} = 1,47490$ ,  $n_\beta = 1,48902$  bei  $24,9^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4771$ .
- II.  $\text{Sdp}_{13} = 57,2-57,5^\circ$ . —  $d_4^{17,5} = 0,9382$ . —  $d_4^{20} = 0,936$ . —  $n_D = 1,47196$ ,  $n_{\text{He}} = 1,47796$ ,  $n_\beta = 1,49206$ ,  $n_\gamma = 1,50554$  bei  $17,5^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4768$ .<sup>1)</sup>

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}''\bar{1}_2$ (126,08)	35,01	35,25	0,75	1,18
Gef. { I	37,59	37,96	1,36	2,25
II	37,65	38,02	1,35	—
III	37,63	38,04	1,36	2,27
EM (Mittel)	+2,61	+2,76	+0,61	+1,08
EΣ „	+2,07	+2,19	+81 %	+92 %

<sup>1)</sup> Dieses Präparat wurde von Herrn H. WIEBACH dargestellt und untersucht.

Sorbinsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_2\text{.CH:CH.CH:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Das erste der beiden untersuchten Präparate wurde aus Sorbinsäure, absolutem Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, das zweite aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

- I.  $\text{Sdp.}_{15} = 81^\circ$ . —  $d_4^{15.25} = 0,9405$ . —  $d_4^{20} = 0,936$ . —  $n_\alpha = 1,49149$ ,  
 $n_{\text{H}_0} = 1,49775$ ,  $n_\beta = 1,51395$  bei  $15,25^\circ$ . —  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4956$ .  
 II.  $\text{Sdp.}_{12} = 76,5^\circ$ . —  $d_4^{14.85} = 0,9408$ . —  $d_4^{20} = 0,936$ . —  $n_\alpha =$   
 $1,49201$ ,  $n_{\text{H}_0} = 1,49832$ ,  $n_\beta = 1,51469$ ,  $n_\gamma = 1,53085$  bei  $14,85^\circ$ .  
 —  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4960$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}''\text{F}_2$ (140,10)	39,61	39,86	0,82	1,30
Gef. { I	43,18	43,65	1,66	—
II	43,21	43,67	1,67	2,85
E M (Mittel)	+3,59	+3,80	+0,85	+1,55
E Σ „	+2,56	+2,71	+103 %	+119 %

$\alpha$ -Methyl-sorbinsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .  
 $\text{CH}_3$

Das Präparat war aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure dargestellt.

- $d_4^{16.5} = 0,9501$ . —  $d_4^{20} = 0,947$ . —  $n_\alpha = 1,49306$ ,  $n_{\text{H}_0} = 1,49907$ ,  
 $n_\beta = 1,51492$ ,  $n_\gamma = 1,52998$  bei  $16,5^\circ$ . —  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4976$ .

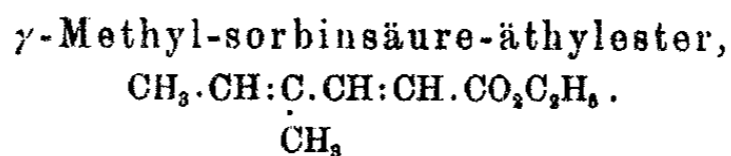
	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}''\text{F}_2$ (154,11)	44,21	44,48	0,89	1,41
Gef.	47,14	47,63	1,77	2,96
E M	+2,98	+3,15	+0,86	+1,55
E Σ	+1,90	+2,04	+99 %	+110 %

$\alpha$ -Äthyl-sorbinsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH:C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .  
 $\text{C}_2\text{H}_5$

Wurde in entsprechender Weise hergestellt.

- $d_4^{15.3} = 0,9345$ . —  $d_4^{20} = 0,931$ . —  $n_\alpha = 1,49076$ ,  $n_{\text{H}_0} = 1,49653$ ,  
 $n_\beta = 1,51162$ ,  $n_\gamma = 1,52605$  bei  $15,3^\circ$ . —  $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,4944$ .

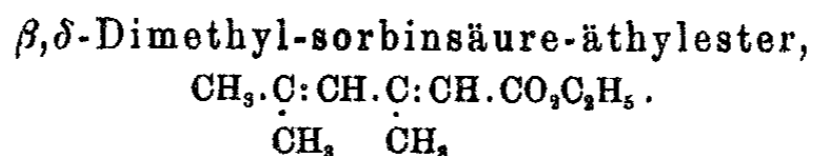
	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}''\text{F}_2$ (168,13)	48,81	49,10	0,96	1,52
Gef.	52,09	52,60	1,86	3,14
E M	+3,28	+3,50	+0,90	+1,62
E Σ	+1,95	+2,08	+94 %	+107 %



Wurde gleichfalls in entsprechender Weise gewonnen.

$d_4^{15.6} = 0,9499$ . —  $d_4^{20} = 0,946$ . —  $n_\alpha = 1,49484$ ,  $n_{\text{He}} = 1,50087$ ,  
 $n_\beta = 1,51642$ ,  $n_\gamma = 1,53138$  bei  $15,6^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4989$ .

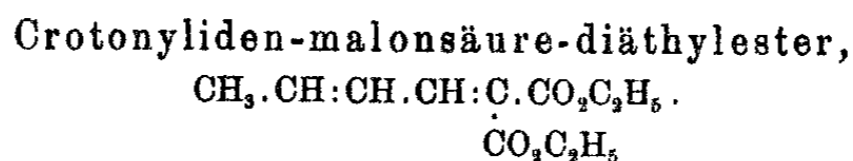
	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}''\text{F}_2$ (154,11)	44,21	44,48	0,89	1,41
Gef.	47,30	47,79	1,74	2,92
EM	+3,09	+3,31	+0,85	+1,51
EΣ	+2,01	+2,15	+96 %	+107 %



Wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt.

$d_4^{18.5} = 0,9343$ . —  $d_4^{20} = 0,933$ . —  $n_\alpha = 1,48301$ ,  $n_{\text{He}} = 1,48823$ ,  
 $n_\beta = 1,50175$ ,  $n_\gamma = 1,51447$  bei  $18,5^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4876$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}''\text{F}_2$ (168,18)	48,81	49,10	0,96	1,53
Gef.	51,40	51,87	1,69	2,82
EM	+2,59	+2,77	+0,73	+1,29
EΣ	+1,54	+1,65	+76 %	+84 %



Dargestellt aus Crotonaldehyd und Malonester. Das Präparat wurde nach der Rektifikation optisch untersucht, dann nochmals destilliert und abermals untersucht.

Ia.  $\text{Sdp}_{15} = 149^\circ$ . —  $d_4^{14.3} = 1,0508$ . —  $d_4^{20} = 1,045$ . —  $n_\alpha = 1,47867$ ,  
 $n_{\text{He}} = 1,48353$ ,  $n_\beta = 1,49629$  bei  $14,3^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4809$ .  
 Ib.  $\text{Sdp}_{15} = 149^\circ$ . —  $d_4^{16.7} = 1,0483$ . —  $d_4^{20} = 1,045$ . —  $n_\alpha = 1,47803$ ,  
 $n_{\text{He}} = 1,48291$ ,  $n_\beta = 1,49570$  bei  $16,7^\circ$ . —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,4814$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{O}''\text{F}_2$ (212,13)	55,05	55,37	1,05
Gef. { I	57,21	57,71	1,79
{ II	57,28	57,78	1,80
EM (Mittel)	+2,20	+2,38	+0,75
EΣ „	+1,04	+1,12	+71 %

Sorbinsäure-chlorid,  
 $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}.\text{Cl}.$

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von Doebner und Wolff<sup>1)</sup> aus Sorbinsäure und Phosphorpentachlorid gewonnen.

$d_4^{18,75} = 1,0666.$  —  $d_4^{20} = 1,065.$  —  $n_D = 1,54707,$   $n_{\text{He}} = 1,55710,$   
 $n_B = 1,58453$  bei  $18,75^\circ.$  —  $n_{\text{He}}^{20} = 1,5566.$

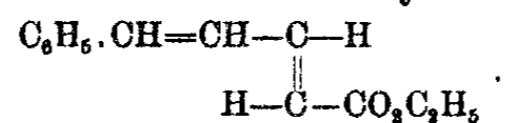
	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}''\text{Cl}^{\text{Ac}}\text{F}_2$ (190,51)	33,99	34,22	0,77
Gef.	38,81	39,40	2,17
EM	+4,82	+5,18	+1,40
EΣ	+3,69	+3,97	+182%

### III. Ester von Cinnamyliden-essigsäuren.

Nach Versuchen von W. Müller.

Die stabile und labile Cinnamyliden-essigsäure wurden nach bekannten Methoden dargestellt und sorgfältig gereinigt.

Äthylester der stabilen Cinnamyliden-essigsäure,



Vorländer<sup>2)</sup> beschreibt diese Verbindung als ein zähflüssiges, gelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte. Nach folgender Arbeitsweise haben wir den Ester fest erhalten:

Reinste stabile Cinnamyliden-essigsäure (5 g) wurde 6 Stdn. mit absolutem Alkohol (50 g) und konzentrierter Schwefelsäure (5 g) gekocht. Man destillierte darauf den größten Teil des Alkohols ab, goß den Rückstand in verdünnte Sodalösung, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelte diese Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium zur Entfärbung mit einer reichlichen Menge Tierkohle. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb der Ester als farbloses, dickflüssiges Öl, das beim Aufgießen auf Eis zu großen, durchsichtigen Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei  $25-26^\circ.$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 367, 36 (1903).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 345, 213 (1906).

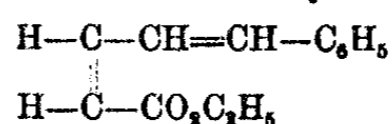
0,1290 g gaben 0,3647 g CO<sub>2</sub> und 0,0843 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	77,2	77,1 %
H	7,0	7,3 „

- I.  $d_4^{15} = 1,0299$ ; daraus  $d_4^{20} = 1,0294$ . —  $d_4^{20} = 1,049$ . —  $n_\alpha = 1,60039$ ,  $n_{H_0} = 1,61348$ ,  $n_\beta = 1,65080$ ,  $n_\gamma = 1,69311$  bei 42,2°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6233$ .
- II.  $d_4^{15} = 1,0336$ . —  $d_4^{20} = 1,048$ . —  $n_\alpha = 1,60317$ ,  $n_{H_0} = 1,61636$ ,  $n_\beta = 1,65395$  bei 36,5°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6236$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> - M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> - M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (202,11)	58,92	59,35	1,40	2,24
Gef. { I	67,20	68,40	4,48	8,11
II	67,18	68,36	4,48	—
EM (Mittel)	+8,27	+9,03	+3,08	+5,87
EΣ „	+4,09	+4,46	+222 %	+262 %

Äthylester der *allo*-Cinnamyliden-essigsäure,



Die Substanz wurde aus 4 g reiner, nach der Vorschrift von Liebermann<sup>1)</sup> gewonnener *allo*-Säure in genau derselben Weise dargestellt wie die isomere Verbindung.

Der Ester ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei dem Versuch, es unter 10 mm Druck zu destillieren, zersetzte es sich.

0,1144 g gaben 0,3229 g CO<sub>2</sub> und 0,0748 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	77,2	77,0 %
H	7,0	7,3 „

- I.  $d_4^{15} = 1,0473$ . —  $d_4^{20} = 1,044$ . —  $n_\alpha = 1,60645$ ,  $n_{H_0} = 1,61950$ ,  $n_\beta = 1,65722$ ,  $n_\gamma = 1,70002$  bei 16,8°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6181$ .
- II.  $d_4^{15} = 1,0445$ . —  $d_4^{20} = 1,043$ . —  $n_\alpha = 1,60619$ ,  $n_{H_0} = 1,61925$ ,  $n_\beta = 1,65711$ ,  $n_\gamma = 1,70021$  bei 18,5°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6186$ .

<sup>1)</sup> Ber. 28, 1441 (1895).

## Spektrochemie bei Verbb. mit gehäuften Konjug. 379

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O''\overline{F}_5$ (202,11)	58,92	59,35	1,40	2,24
Gef. { I	66,60	67,75	4,41	7,99
II	66,75	67,91	4,44	8,06
EM (Mittel)	+7,76	+8,48	+3,03	+5,79
EΣ „	+3,84	+4,19	+216 %	+258 %

Äthylester der  $\alpha$ -Methyl-cinnamyliden-essigsäure,  
 $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CH_3)-CO_2C_2H_5$ .

Die Säure stellte man nach den Angaben von Baidakowski<sup>1)</sup> aus Zimtaldehyd,  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Zink dar. Die Veresterung geschah in der oben beschriebenen Weise. Da der ölige Ester weder erstarrte, noch destillierbar war, leitete man im Vakuum längere Zeit einen Strom trockener Luft durch das Präparat, um die letzten Reste von Feuchtigkeit und Äther zu entfernen, und untersuchte die Substanz in diesem Zustand.

0,1215 g gaben 0,3452 g  $CO_2$  und 0,0818 g  $H_2O$ .

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

- I.  $d_4^{22,0} = 1,0391$ . —  $d_4^{20} = 1,041$ . —  $n_\alpha = 1,60324$ ,  $n_{He} = 1,61641$ ,  
 $n_\beta = 1,65401$  bei  $22,0^\circ$ . —  $n_{He}^{20} = 1,6155$ .
- II.  $d_4^{18,7} = 1,0421$ . —  $d_4^{20} = 1,041$ . —  $n_\alpha = 1,60262$ ,  $n_{He} = 1,61553$ ,  
 $n_\beta = 1,65283$ ,  $n_\gamma = 1,69588$  bei  $18,7^\circ$ . —  $n_{He}^{20} = 1,6150$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O''\overline{F}_5$ (216,13)	63,52	63,97	1,47	2,35
Gef. { I	71,47	72,72	4,77	—
II	71,20	72,43	4,71	8,59
EM (Mittel)	+7,82	+8,61	+3,27	+6,24
EΣ „	+3,62	+3,98	+222 %	+266 %

Äthylester der  $\beta$ -Methyl-cinnamyliden-essigsäure,  
 $C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5$ .

Die freie Säure wurde nach der Vorschrift von Kohler<sup>2)</sup> aus Benzalaceton und Bromessigsäureester und Kochen des

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1906, I, 349.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 43, 485 ff. (1910).

entstandenen Oxysäureesters mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Den Schmelzpunkt fanden wir ein wenig höher als Kohler, nämlich bei 156—157°, statt bei 153°. Das Präparat war dreimal aus Eisessig umkrystallisiert worden.

0,1144 g gaben 0,3210 g CO<sub>2</sub> und 0,0690 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	76,6	76,5 %
H	6,4	6,7 „

Der in der üblichen Weise dargestellte Äthylester war ein mäßig schwer bewegliches Öl, das nicht erstarrte und nicht destilliert werden konnte.

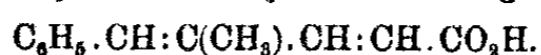
0,1304 g gaben 0,3705 g CO<sub>2</sub> und 0,0887 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,5	7,6 „

- I.  $d_4^{20.1} = 1,0384$ . —  $d_4^{20} = 1,043$ . —  $n_D = 1,58849$ ,  $n_{H_0} = 1,59936$ ,  
 $n_B = 1,63013$ ,  $n_\gamma = 1,66379$  bei 25,1°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6017$ .
- II.  $d_4^{18.2} = 1,0434$ . —  $d_4^{20} = 1,042$ . —  $n_D = 1,59122$ ,  $n_{H_0} = 1,60220$ ,  
 $n_B = 1,63313$  bei 18,2°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,6014$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> - M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> - M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216,13)	63,52	63,97	1,47	2,35
Gef. { I	70,09	71,14	3,98	7,09
II	70,02	71,07	3,97	—
EM (Mittel)	+6,54	+7,14	+2,51	+4,74
EΣ „	+3,03	+3,30	+171 %	+202 %

γ-Methyl-cinnamyliden-essigsäure,



Diese noch nicht bekannte Säure stellten wir zuerst nach dem Doebnerschen Verfahren dar. Eine Mischung von 10 g α-Methyl-zimtaldehyd, 12 g Malonsäure und 8 g Pyridin erhitzte man etwa 4 Stunden im Kochsalzbad, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hatte. Dann goß man das noch heiße Reaktionsprodukt in 200 ccm eiskalte verdünnte Schwefelsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, entzog der Lösung die Säure durch Soda, fällte durch Salzsäure und krystallisierte die Verbindung schließlich zweimal aus starker Essigsäure um.

Spektrochemie bei Verbb. mit gehäuften Konjug. 381

Die Ausbeute betrug nur 3 g; 5 g Methyl-zimtaldehyd wurden zurückgewonnen.

Die Säure bildet kurze, dicke Prismen und schmilzt bei 108—110°.

0,1222 g gaben 0,3433 g CO<sub>2</sub> und 0,0675 g H<sub>2</sub>O.

0,1171 g verbrauchten 6,15 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	76,6	76,6 %
H	6,4	6,2 „
Mol.-Gew.	188	190 .

In bedeutend besserer Ausbeute erhält man die Säure, wenn man die Reformatskysche Methode zur Darstellung von Oxysäuren und ungesättigten Säuren benutzt.

Man gibt 9 g  $\alpha$ -Methyl-zimtaldehyd, 10,5 g Bromessigester und 3,9 g gereinigte Zinkspäne mit 50 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol zusammen und erhitzt rasch bis zum beginnenden Sieden. Die Reaktion setzt dann ein und hält die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr in so lebhaftem Sieden, daß man unter Umständen etwas kühlen muß. Wenn nach etwa 10 Minuten das meiste Zink in Lösung gegangen ist, kocht man noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt darauf mit Benzol auf etwa das 3 fache Volumen, schüttelt das Ganze mit stark verdünnter Salzsäure durch, trocknet die benzolische Schicht über Natriumsulfat und destilliert das Benzol ab. Den in einer Menge von 12—12,5 g zurückgebliebenen rohen Äthylester der 3-Methyl-2-oxy-1,2-dihydro-cinnamyliden-essigsäure kocht man entweder 8 Stunden mit Salzsäure 1:1 oder erhitzt ihn — vorteilhafter — mit dem gleichen Gewicht entwässerter Oxalsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 120°. Nach der üblichen Aufarbeitung kocht man den Ester der ungesättigten Säure — 10—11 g —  $1\frac{1}{2}$  Stunden mit 8 ccm 20 prozentiger Natronlauge, fällt die Säure aus und reinigt sie wie oben. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 8—9 g.

Der Äthylester wird mit Hilfe von Alkohol und Schwefelsäure gewonnen. Auch diese Substanz ist ein farbloses Öl, das sich nicht destillieren läßt, und durch Durchsaugen von Luft im Vakuum bei 100° gereinigt und getrocknet wird.



0,1008 g gaben 0,2864 g CO<sub>2</sub> und 0,0688 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	77,7	77,5 %
H	7,5	7,6 „

- I.  $d_4^{20,3} = 1,0387$ . —  $d_4^{20} = 1,039$ . —  $n_\alpha = 1,59010$ ,  $n_{He} = 1,60100$ ,  
 $n_\beta = 1,63176$ ,  $n_\gamma = 1,66551$  bei 20,3°. —  $n_{He}^{20} = 1,6012$ .  
 II.  $d_4^{18,4} = 1,0389$ . —  $d_4^{20} = 1,037$ . —  $n_\alpha = 1,58994$ ,  $n_{He} = 1,60102$ ,  
 $n_\beta = 1,63170$ ,  $n_\gamma = 1,66501$  bei 18,4°. —  $n_{He}^{20} = 1,6003$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (216,13)	63,52	63,97	1,47	2,35
Gef. { I	70,23	71,28	3,97	7,09
II	70,20	71,27	3,98	7,06
EM (Mittel)	+6,70	+7,31	+2,51	+4,73
EΣ „	+3,10	+3,38	+171 %	+201 %

#### IV. Verschiedene Ester.

*β*-Acetyl-acrylsäure-äthylester,  
 CH<sub>3</sub>.CO.CH:CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Wolff<sup>1)</sup> aus *β*-Brom-lävulinsäure und Soda bereitet und ihr Silbersalz durch Jodäthyl in den Ester verwandelt.

$d_4^{18,1} = 1,0387$ . —  $d_4^{20} = 1,037$ . —  $n_\alpha = 1,44987$ ,  $n_{He} = 1,45346$ ,  
 $n_\beta = 1,46250$ ,  $n_\gamma = 1,47081$  bei 18,1°. —  $n_{He}^{20} = 1,4526$ .

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> (142,08)	35,52	35,72	0,67	1,06
Gef.	36,75	37,00	0,89	1,47
EM	+1,23	+1,28	+0,22	+0,41
EΣ	+0,87	+0,90	+33 %	+39 %

Muconsäure-diäthylester,  
 CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Reine Muconsäure<sup>2)</sup> — aus *β,β'*-Dibrom-adipinsäure — wurde durch Erwärmen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure in den Diäthylester verwandelt. Das Präparat zeigte den von Ruhemann und Blackman<sup>3)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 63—64°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 264, 234 (1891).

<sup>2)</sup> Das Präparat wurde von Frl. Dr. Lechner dargestellt.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 57, 374 (1890).

Spektrochemie bei Verbb. mit gehäuften Konjug. 383

$d_4^{98.8} = 0,9832$ ; daraus  $d_4^{99.1} = 0,9829$ . —  $n_\alpha = 1,46178$ ,  $n_{He} = 1,46755$ ,  
 $n_\beta = 1,48259$ ,  $n_\gamma = 1,49695$  bei  $99,1^\circ$ .<sup>1)</sup>

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2 \cdot O_2'' \bar{F}_2$ (198,11)	50,45	50,75	0,98	1,57
Gef.	55,39	55,98	2,13	3,58
EM	+4,94	+5,23	+1,15	+2,01
EΣ	+2,49	+2,64	+117 %	+128 %

Isoprendicarbonsäure-dimethylester,  
 $CO_2C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2CH_3$ .

Das aus dem Silbersalz der Säure mit Jodmethyl dargestellte Präparat entsprach der Beschreibung, die Pauly und Will<sup>2)</sup> von den Estern geben; insbesondere schmolz es bei  $38-39^\circ$ . Als Siedepunkte wurden beobachtet:  $Sdp_{13} = 144-146^\circ$  und  $Sdp_{19} = 152-153^\circ$ ; Pauly und Will fanden  $Sdp_{16} = 142-143^\circ$ ; Stephen und Weizmann<sup>3)</sup>, die den Körper nur als Öl erhielten, geben  $Sdp_9 = 145^\circ$  an.

Es wurden zwei Präparate untersucht.

I.  $d_4^{34.8} = 1,1006$ ; daraus  $d_4^{34.9} = 1,1005$ . —  $d_4^{30} = 1,115$ . —  $n_\alpha = 1,50142$ ,  $n_{He} = 1,50762$ ,  $n_\beta = 1,52413$ ,  $n_\gamma = 1,53993$  bei  $34,9^\circ$ .  
 —  $n_{He}^{30} = 1,5143$ .

II.  $d_4^{42.4} = 1,0967$ ; daraus  $d_4^{42.7} = 1,0964$ . —  $d_4^{30} = 1,119$ . —  $n_\alpha = 1,49870$ ,  $n_{He} = 1,50482$ ,  $n_\beta = 1,52115$ ,  $n_\gamma = 1,53691$  bei  $42,7^\circ$ .  
 —  $n_{He}^{30} = 1,5150$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O_2 \cdot O_2'' \bar{F}_2$ (184,10)	45,85	46,13	0,91	1,45
Gef. { I	49,32	49,83	1,87	3,16
{ II	49,28	49,78	1,86	3,15
EM (Mittel)	+3,45	+3,68	+0,96	+1,71
EΣ „	+1,87	+2,00	+105 %	+118 %

Isoprendicarbonsäure-diäthylester.

Der Ester wurde aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl dargestellt, siedete unter 19 mm Druck bei  $163-164^\circ$  und erstarrte in einer Kältemischung nicht. Ein Produkt

<sup>1)</sup> Für die Ausführung dieser Bestimmungen sage ich Herrn Dr. F. Krollpfeiffer besten Dank.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 416, 9 (1918).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 103, 276 (1913).

384 K. v. Auwers: Spektrochemie bei Verbb. usw.

von dem wesentlich höheren Siedepunkt Siedep.<sub>10</sub> = 170°, das Stephen und Weizmann (a. a. O.) auf einem anderen Wege in sehr geringer Ausbeute erhielten, dürfte stark verunreinigt gewesen sein, da es eine halbfeste Masse bildete.

Bei der Analyse des im hiesigen Institut dargestellten Präparates wurde etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden.

0,2192 g gaben 0,4960 g CO<sub>2</sub> und 0,1496 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> H <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	62,2	61,7 %
H	7,6	7,6 „

Der Körper wurde einmal nach der ersten Rektifikation optisch untersucht, ein zweites Mal nach erneuter Destillation und zum drittenmal, nachdem er 13 Monate eingeschmolzen aufbewahrt worden war.

- I.  $d_4^{17.0} = 1,0586$ . —  $d_4^{20} = 1,056$ . —  $n_a = 1,49515$ ,  $n_{He} = 1,50081$ ,  
 $n_\beta = 1,51560$ ,  $n_\gamma = 1,52985$  bei 17,0°. —  $n_{He}^{20} = 1,4995$ .
- II.  $d_4^{18.2} = 1,0578$ . —  $d_4^{20} = 1,056$ . —  $n_a = 1,49653$ ,  $n_{He} = 1,50229$ ,  
 $n_\beta = 1,51755$ ,  $n_\gamma = 1,53213$  bei 18,2°. —  $n_{He}^{20} = 1,5015$ .
- III.  $d_4^{11.05} = 1,0658$ . —  $d_4^{20} = 1,058$ . —  $n_a = 1,49975$ ,  $n_{He} = 1,50582$ ,  
 $n_\beta = 1,52075$ ,  $n_\gamma = 1,53547$  bei 11,05°. —  $n_{He}^{20} = 1,5016$ .

	M <sub>a</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> - M <sub>a</sub>	M <sub>γ</sub> - M <sub>a</sub>
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (212,13)	55,05	55,37	1,05	1,68
Gef. { I	58,45	59,02	2,03	3,43
II	58,63	59,21	2,09	3,52
III	58,51	59,10	2,07	3,50
EM (Mittel)	+3,48	+3,74	+1,01	+1,80
EΣ „	+1,64	+1,76	+96 %	+107 %

