

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1923 . Aug. 1923-Dez. 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 106**

**Volume 70**

***Berlin 1923***

~~2746~~

JOURNAL  
FÜR  
PRAKTISCHE  
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 214.

---

LEIPZIG, 1923.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

*CP<sub>m</sub> 127*

JOURNAL  
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 106.

LEIPZIG, 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 106.

(Neue Folge.)

## Erstes bis drittes Heft.

(August 1923.)

	Seite
Gustav Heller: Isomerisation von Nitroaldehyden auf chemischem Wege . . . . .	1
K. Elbs und Br. Christ: Zur Kenntnis der beiden Methyl-naphtaline. Erste Mitteilung: Über $\alpha$ -Methylnaphtalin-sulfonsäuren . . . . .	17
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der 2. Uni-versität Moskau.</b>	
S. Nametkin: Die Xanthogenatmethode in der Fenchon-und Isofenchonreihe. (Mitbearbeitet von Frl. A. Selivanoff.) Die Xanthogenatmethode der in Isofenchon-reihe. (Mitbearbeitet von Frl. A. Ruschentzeff) . . . . .	25
S. Nametkin u. A. Ruschentzeff: Über die Isofencho-carbonsäure. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	39
E. Diepolder: Über Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins. (Mitbearbeitet von K. Dachlauer, E. Deuerlein und E. Wölfel) . . . . .	41

	Seite
<b>Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.</b>	
166. Theodor Curtius und Gustav Ehrhart: Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester	66

#### Viertes bis neuntes Heft.

(Oktober 1923.)

Andreas Lipp, 19. II. 1855 bis 21. XI. 1916 . . . . .	77
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.</b>	
Heinrich Biltz und Hans Schauder: Über die Oxydation der Harnsäure . . . . .	108
<b>Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.</b>	
J. Tröger und O. Grünthal: Beiträge zur Fluorescenz	173
Julius Tröger und Hermann Meinecke: Über die Reaktionsfähigkeit des $\alpha$ -ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten . . . . .	203
<b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.</b>	
K. v. Auwers und G. Wegener: Über die Valenzbeanspruchung von Alkylen . . . . .	226

#### Zehntes bis zwölftes Heft.

(Dezember 1923.)

H. Salkowski jun.: Über die $\beta$ -Lactone der $\beta$ -Oxybuttersäure und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit der $\beta$ -Lactonspaltung von der Konstitution . . . . .	253
<b>Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.</b>	
Berthold Rassow und Martin Wadewitz: Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion . . . . .	266
<b>Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.</b>	
F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Isoferulasäure . . . . .	333



**Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.**

J. Bredt: Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchon (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure . . . . . 336

Autorenregister . . . . . 348

Sachregister . . . . . 351

Formelregister . . . . . 362





## Isomerisation von Nitroaldehyden auf chemischem Wege.

Von

**Gustav Heller.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

Wie Ciamician und Silber<sup>1)</sup> gezeigt haben, lagert sich o-Nitrobenzaldehyd in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, aber auch in festem Zustande unter der Einwirkung des Sonnenlichtes glatt in o-Nitrosobenzoesäure um; in alkoholischen Lösungen bilden sich die zugehörigen Ester. Auch beim Belichten in absoluter Blausäure entsteht nach der Beobachtung von Sachs und Hilpert<sup>2)</sup> Nitrosobenzoesäure. Diese fanden ferner, daß das von G. Heller<sup>3)</sup> dargestellte o-Nitromandelsäurenitril durch Belichten die gleiche Umlagerung unter Abspaltung von Cyanwasserstoff erfährt. „Die Tendenz zur Bildung von o-Nitrosobenzoesäure war eine weit größere als zur Bildung des o-Nitroso-benzoylcyanids, dessen Entstehung man hätte erwarten dürfen“ (Sachs und Hilpert).

Es liegt also hier ein Fall von Sauerstoffübertragung bei Nitrokörpern vor, ein Vorgang, der in zahlreichen Fällen beobachtet worden ist. Dabei entstehen in der Regel Nitrosophenole, während hier der Sauerstoff in die Aldehydgruppe wandert. Die Frage, ob sich auf chemischem Wege Sauerstoff in demselben Sinne übertragen läßt, hat sich bisher nicht in befriedigender Weise lösen lassen; doch sind hierhergehörige Versuche mehrfach angestellt worden, wobei die Absicht zugrunde lag, Dinitrobenzoin zu erhalten.<sup>4)</sup> So glaubte Popo-

<sup>1)</sup> Ber. 34, 2040 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 3430 (1904).

<sup>3)</sup> Ber. 37, 948 (1904).

<sup>4)</sup> Bezüglich der erster hierher gehörigen Beobachtung vgl. Ber. 36, 375 (1903).

vici<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Cyankalium auf eine heiße alkoholische Lösung von o-Nitrobenzaldehyd Dinitrobenzoin vom Schmp. 155,5° bekommen zu haben, welches er in Dinitrobenzil durch Oxydation übergeführt haben will. Die Versuche sind aber, wie Ekecrantz und Ahlqvist gezeigt haben<sup>2)</sup>, gänzlich unrichtig; sie konnten bei der Wiederholung nur Azoxybenzoesäure und Nitrosobenzoesäure erhalten, während die als Dinitrobenzil angesprochene Substanz wahrscheinlich o-Nitrobenzoesäure war. Popovici<sup>3)</sup> hat später seine Versuche näher präzisiert und die Reaktion bei 40° angestellt, wobei er eine neutrale Verbindung vom Schmp. 161—162° erhielt, die er für Dinitrobenzoin ansieht. Nach Ekecrantz und Ahlqvist<sup>4)</sup> bilden sich aber von dieser Substanz aus 20 g Nitrobenzaldehyd nur 1,6 g, auch hat sie nicht die vermutete Zusammensetzung, sondern zwei Wasserstoffatome weniger und läßt sich nicht zu einem Benzil oxydieren, sondern bleibt im wesentlichen unverändert.

In vorliegender Arbeit wurde hieran anschließend gefunden, daß die Einwirkung von Cyankalium auf o-Nitrobenzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Lösung schon in der Kälte recht lebhaft vor sich geht, denn es tritt sofort Farbumschlag ein, sowie lebhafte Wärmeentwicklung, so daß mit Eis gekühlt werden mußte. Das Umwandlungsprodukt erwies sich zum Teil als o-Nitrosobenzoesäure, wie bereits festgestellt war. Arbeitet man in der Wärme, so scheidet sich schon dann krystallisierte Substanz ab, wenn man nur wenig länger erhitzt, als angegeben ist.

G. Heller<sup>5)</sup> erhielt o-nitrosobenzoesaures Ammonium am vorteilhaftesten durch Lösen des o-Nitromandelsäurenitrils in alkoholischem Ammoniak mit einer Ausbeute von 95% des angewandten Nitrils. Die Umlagerung, welche auch im Dunkeln vor sich geht<sup>6)</sup>, ist also bezüglich des Endproduktes die gleiche, wie nach Ciamician und Silber bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf o-Nitrobenzaldehyd.

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2562 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 878 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. 41, 1851 (1908).

<sup>4)</sup> Ber. 43, 2607 (1910).

<sup>5)</sup> Ber. 39, 2338 (1906); 49, 2769 Anm. (1916).

<sup>6)</sup> Ber. 43, 2894 Anm. (1910).

Es war dann noch die Frage zu lösen, ob man auch auf chemischem Wege in einer Operation vom o-Nitrobenzaldehyd zur Nitrosobenzoesäure gelangen könnte, ohne also das Nitromandelsäurenitril zunächst zu isolieren und es fand sich, daß die Einwirkung von Cyanammonium unter bestimmten Bedingungen zum Ziele führt. Am vorteilhaftesten arbeitet man mit Cyankalium und essigsauerm Ammonium in konzentriertem Ammoniak. Man kann dann die Menge des Wassers sehr beschränken und nach Zugabe der alkoholischen Nitrobenzaldehydlösung scheidet sich fast völlig reines nitrosobenzoesaures Ammonium in guter Ausbeute ab. In der Mutterlauge ist ebenfalls noch von derselben Substanz enthalten.

Die Reaktion geht danach in folgender Weise vor sich. Der o-Nitrobenzaldehyd lagert unter der Einwirkung von Cyanammonium, welches Blausäure abdissoziiert, ein Mol. derselben an die Aldehydgruppe an unter Bildung von o-Nitromandelsäurenitril. Durch das alkoholische Ammoniak wird dann wieder Cyanwasserstoff abgespalten, wobei gleichzeitig eine Umgruppierung unter Bildung der stabileren Nitrosobenzoesäure stattfindet. Für ein von Sachs und Hilpert angenommenes Zwischenprodukt  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C(OH)_2 \cdot CN \\ \searrow NO \end{matrix}$  ist kein Anhalt gegeben. Die Reaktion erfolgt zuweilen rasch, wie beim o-Nitropiperonal, zuweilen erst in Stunden.

Man kann weiter schließen, daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung auch zunächst o-Nitromandelsäurenitril gebildet wird. Da aber nach früheren Beobachtungen von G. Heller Alkali auf letztere Substanz nicht so glatt einwirkt wie Ammoniak, konnten die Versuche von Ekecrantz und Ahlqvist kein einheitliches Resultat geben. Es zeigte sich ferner, daß das von letzteren erhaltene Nebenprodukt (von Popovici fälschlich als Dinitrobenzoin bezeichnet) auch entsteht, wenn unter Änderung der angewandten Mengenverhältnisse Cyankalium bei 0° auf o-Nitrobenzaldehyd einwirkt, gleichzeitig konnte auch die Bildung geringer Mengen von Azoxybenzoesäure nachgewiesen werden.

Der von Homolka<sup>1)</sup> aufgefundene Übergang des o-Nitro-

<sup>1)</sup> Ber. 17, 1903 (1884).

benzaldehyds in Azoxybenzoesäure durch Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung beruht unter Berücksichtigung des vorstehenden darauf, daß der Nitrobenzaldehyd durch Cyankalium sich zunächst in Nitrosobenzoesäure umlagert, welche dann durch weitere Einwirkung des Reagenses zu Azoxybenzoesäure reduziert wird<sup>1)</sup>, wie durch einen besonderen Versuch (S. 7) festgestellt werden konnte.

o-Nitropiperonal geht nach Ciamician und Silber<sup>2)</sup> unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ziemlich glatt in Nitrosopiperonylsäure über; setzt man jedoch die Lösung dem Lichte zu lange aus, so geht der Prozeß weiter; es sind denn auch über die Eigenschaften der Säure nur wenige Angaben in der Literatur vorhanden. Auf rein chemischem Wege ließ sich o-Nitrosopiperonylsäure nach zwei Methoden herstellen. Die Bisulfitverbindung des o-Nitropiperonals läßt sich mit Cyankalium in das Mandelsäurenitril überführen, und durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht aus letzterem rasch o-nitrosopiperonylsaures Ammonium. Außerdem läßt sich direkt aus Nitropiperonal mit dem Umlagerungsgemisch (alkoholisch-ammoniakalische Cyanammoniumlösung) Nitrosopiperonylsäure erhalten. Hier zeigt sich deutlich, daß das Cyanammonium gewissermaßen nur als Überträger dient, da man mit weniger als 1 Mol. auskommt.

Glatt verliefen die Versuche mit dem umlagernden Agens beim 2-Nitro-5-chlorbenzaldehyd und 2-Nitro-5-brombenzaldehyd, wobei die eintretende Reaktion sich durch Dunkelfärbung, starke Erwärmung und späteres Abscheiden des Ammoniumsalzes der Nitrososäure kundgab. Die Cyanhydrine beider Substanzen sind schon von G. Heller und Frantz<sup>3)</sup> beschrieben worden.

Versuche mit Nitrooxyaldehyden zeigten, daß Hydroxylgruppen verhindernd auf die Umlagerung einwirken, denn es wurden nur harzige Substanzen erhalten, ebenso beim o-Nitrovanillin und Nitroterephthalaldehyd. Bemerkenswerterweise konnten in allen diesen Fällen auch keine Cyanhydrine aus den Aldehyden gewonnen werden, wodurch die Annahme, daß

---

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 36, 375 Anm. (1903).

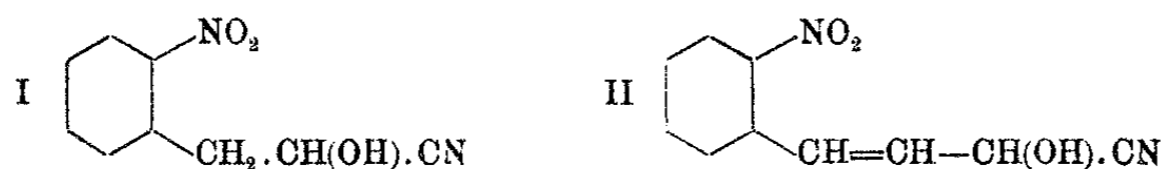
<sup>2)</sup> Ber. 35, 1996 (1902).

<sup>3)</sup> Ber. 43, 2894 (1910).

diese als Zwischenprodukte bei der Umlagerung mit Cyanammonium auftreten, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Von Interesse ist das Verhalten des 2,4-Dinitrobenzaldehyds. Läßt man die Cyanammoniumlösung darauf einwirken, so bildet sich in normaler Weise mit guter Ausbeute 2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure. Als aber versucht wurde, an den Aldehyd Blausäure anzulagern, zeigte sich, daß es nicht erfolgte, sondern daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Eisessiglösung des Aldehyds Sauerstoffübertragung in anderem Sinne eintrat; es bildete sich 4-Nitroso-2-nitrobenzoesäure. Die Konstitution der Substanz konnte noch dadurch erwiesen werden, daß sie ebenso wie 2,4-Dinitrobenzaldehyd durch rauchende Salpetersäure in 2,4-Dinitrobenzoesäure überging. Beim Trinitrobenzaldehyd konnte keine der analogen Verbindungen erhalten werden.

Wir haben uns dann die Frage vorgelegt, ob die Isomerisation noch möglich ist, wenn die Wanderung des Sauerstoffs sich über einen größeren Weg erstreckt, also, um den einfachsten Fall anzuführen, wenn es sich um das *o*-Nitrophenylmilchsäurenitril (I) handelt. Die Verbindung ließ sich aus dem nach der Methode von Weermann<sup>1)</sup> erhältlichen



*o*-Nitrophenylacetaldehyd über die Bisulfitverbindung durch Blausäureaddition gewinnen, aber es zeigte sich, daß keine Bildung einer Säure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eintrat, ebenso wurden beim Zusammenbringen des Nitroaldehyds mit dem Umlagerungsgemisch nur harzige Massen erhalten. Desgleichen negativ waren die Resultate beim *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd und *o*-Nitrozimtaldehyd. Dagegen gelang es, bei letzterer Substanz wenigstens, das zugehörige Oxynitril (II) (*o*-Nitrocinnamyl-glykolsäurenitril) zu fassen, doch konnte auch bei diesem eine Sauerstoffübertragung in gewünschtem Sinne nicht erzielt werden. Der Sauerstoff ist

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 401, 10 (1913).

demnach nicht befähigt, in eine Seitenkette von der benachbarten Nitrogruppe zu wandern.

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Rest des *o*-Nitrophenylmilchsäurenitrils haben wir folgende Reaktionen angestellt. Beim Behandeln mit 75 prozent. Schwefelsäure geht die Substanz in das Amid über, welches sich als sehr beständig gegen Säuren und Alkalien erwies. Erst durch längeres Kochen mit Eisessig und Salzsäure wurde die noch unbekannt *o*-Nitrophenylmilchsäure erhalten, welche bei der Reduktion über die Amidverbindung hinweg in das beschriebene Hydroxyhydrocarbostyryl<sup>1)</sup> übergeht.

Aus weiteren Versuchen ergab sich, daß die Einwirkung des Umlagerungsgemisches beim *m*-Nitrobenzaldehyd einen anderen Verlauf nahm, da hierbei nur amorphe Substanzen entstanden, die sich nicht krystallisieren ließen und deshalb auch nicht weiter untersucht wurden. Das *m*-Nitromandelsäurenitril läßt sich in normaler Weise herstellen, wird aber auch nicht fest.<sup>2)</sup> Bei der Belichtung des *m*-Nitrobenzaldehyds haben Ciamician und Silber ebenfalls eine Umwandlung beobachtet, und zwar erhielten sie eine schwarze, harzige Masse.

Es sind auch noch mit einigen anderen *m*-Nitroaldehyden Versuche gemacht worden, wobei aber nur in einem Falle positive Resultate erhalten wurden. Der 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd lagert in Eisessiglösung Cyanwasserstoff an unter Bildung des Cyanhydrins. Als dieses nun mit dem umlagernden Agens behandelt wurde, schied sich in geringer Menge ein krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem hohen Schmelzpunkt und der Zusammensetzung liegt eine komplizierte Substanz vor, bei der Ammoniak in das Molekül eingetreten sein muß.

Etwas durchsichtiger, aber auch nicht einheitlich verliefen die Versuche beim *p*-Nitrobenzaldehyd. Die amorphen Umlagerungsprodukte waren meist bräunlich gefärbt, und die Kompliziertheit der Reaktion geht daraus hervor, daß sich unter ihnen *p*-Nitrobenzoesäure befand. Jedenfalls ist zu bemerken,

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 219, 230 (1883).

<sup>2)</sup> Ber. 46, 3976 (1913).

daß durch Einwirkung des Umlagerungsgemisches auf p-Nitrobenzaldehyd eine Verbesserung bezüglich Darstellung und Ausbeute gegenüber der schon früher von G. Heller und Fritsch<sup>1)</sup> studierten Einwirkung von Alkali auf p-Nitromandelsäurenitril, welches hier im Gegensatz zur Orthoverbindung dem alkoholischen Ammoniak vorzuziehen ist, nicht zu erzielen war. Ciamician und Silber haben bei der Belichtung des p-Nitrobenzaldehyds gefunden, daß er weniger leicht angegriffen wurde und zum größten Teile unverändert blieb.

Die Versuche sind mit den Herren Franz Bobach, Herbert Grundmann, Heinrich Jürgens, Hugo Kretschmann und Konrad Müller-Bardorff ausgeführt worden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds (Bobach).

2,4 g Ammoniumacetat und 2 g Cyankalium wurden in 5 g konzentriertem wäßrigen Ammoniak gelöst und 10 g technischer o-Nitrobenzaldehyd in 40 g Alkohol allmählich unter Eiskühlung zugegeben. Die Lösung färbt sich braun und scheidet nach einiger Zeit einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag von nitrosobenzoesaurem Ammonium ab. Nach 24 Stunden wird abgesogen und mit Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 8,3--8,5 g und in der Mutterlauge sind weitere Mengen enthalten. Das Salz wird in der fünffachen Menge Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Mineralsäure die o-Nitrosobenzoensäure in farbloser, reiner Form gewonnen. Sie zeigt alle Reaktionen der Verbindung und ist nach dieser Methode auch in größeren Quantitäten bequem darstellbar.

#### Reduktion der Nitrosobenzoensäure zu Azoxybenzoensäure.

1 g Nitrosobenzoensäure wurde in 5 g Alkohol eingetragen und eine Lösung von 1 g Cyankalium in der doppelten Menge Wasser zugefügt. Nach 15 stündigem Stehen wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann etwas Wasser und

<sup>1)</sup> Ber. 46, 286 (1913).



Salzsäure zugegeben und nach 2 Tagen filtriert. Die dunkle Ausscheidung (0,6 g) wurde in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt, worauf sich das Salz der Azoxybenzoesäure<sup>1)</sup> abschied, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war.

Durchführung des Versuches von Ekecrantz und Ahlqvist.

I. Eine Lösung von 10 g Nitrobenzaldehyd in 50 g absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur allmählich mit 1,5 g Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, versetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und zeigt Farbumschlag. Es wurde mehrere Stunden auf 40—50° gehalten, bis die in der Wärme erfolgende Ausscheidung nicht weiter zunahm; nach 14 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert und der Rückstand mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen. Die Ausscheidung (3,5 g) wurde mit mäßig verdünnter Sodalösung digeriert, wobei 0,2 g Substanz ungelöst blieben (Filtrat A). Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 162—163° erhalten, der auch beim weiteren Krystallisieren nicht anstieg. Die Substanz ist identisch mit der von E. und A. erhaltenen, für welche der Schmp. 168 bis 169° angegeben ist<sup>2)</sup>, und zeigte dieselbe Zusammensetzung.

0,1554 g gaben 0,3182 g CO<sub>2</sub> und 0,0428 g H<sub>2</sub>O.

0,1651 g „ 13,8 ccm N bei 17,5° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N:		Gefunden:
C	56,0	55,84 %
H	2,67	3,08 „
N	9,33	9,55 „ .

Eine nähere Untersuchung mußte wegen der geringen Ausbeute unterbleiben.

Das Filtrat A schied auf Zusatz von Salzsäure o-Nitrosobenzoensäure ab. o-Azoxybenzoensäure ließ sich mittels des Phenylhydrazinsalzes nicht nachweisen. Der Versuch zeigt, daß bei Anwendung von wenig Cyankalium die Reaktion nicht bis zur Bildung der Azoxybenzoensäure fortschreitet.

II. Eine Lösung von 7,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 10 g absolutem Alkohol wurde langsam mit 3,2 g Cyankalium in

<sup>1)</sup> Ber. 36, 375 (1903).

<sup>2)</sup> Ber. 43, 2607 (1910).

12 g Wasser versetzt, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde, da sonst starke Erwärmung erfolgte. Die Lösung färbt sich sofort gelbbraun. Nach zweistündigem Stehen wurden 20 ccm Wasser zugegeben, wobei die Ausscheidung größtenteils in Lösung ging; nach 20 Stunden wurde filtriert (Filtrat B). Der Rückstand, 0,4 g, wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich dann identisch mit der beim vorigen Versuch erhaltenen Verbindung vom Schmp. 162—163°. Das Filtrat B ergab nach dem Ansäuern und zweitägigem Stehen 5,6 g einer braun gefärbten Säure. Ein Teil der Substanz wurde mit wenig Alkohol ausgezogen und das Filtrat mit Phenylhydrazin versetzt, worauf sich in geringer Menge das Phenylhydrazinsalz der Azoxybenzoesäure abschied, welches identifiziert wurde. Ein anderer Teil der Rohsäure wurde mit Eisessig ausgekocht und filtriert, woraus sich beim Stehen o-Nitrosobenzoesäure ausschied, die ebenfalls verglichen wurde. Der Versuch zeigt, daß bei Gegenwart genügender Mengen Cyankalium die Bildung von Azoxybenzoesäure schon bei niedriger Temperatur beginnt, ebenso die Entstehung des neutralen Nebenproduktes.

o-Nitropiperonal-cyanhydrin (Kretzschmann).

1,95 g Nitropiperonal wurden in 4,2 g 25 prozent. Natriumbisulfidlösung bei 60—70° gelöst; beim Abkühlen scheidet sich die Bisulfidverbindung als Krystallbrei ab. Nach Zugabe von 0,75 g Cyankalium in wenig Wasser erfolgt Lösung und dann Krystallisation des Cyanhydrins. Nach vierstündigem Stehen in Eis wurde filtriert und mit wenig Eiswasser nachgewaschen (0,6 g). Die Substanz ist leicht löslich und krystallisiert aus Benzol in feinen verfilzten, schwach gelblichen Nadeln, welche bei 119° schmelzen.

0,1070 g gaben 11,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$ :	Gefunden:
N            12,61	12,47 %.

o-Nitroso-piperonylsäure.<sup>1)</sup>

I. aus Nitropiperonal-cyanhydrin. 0,4 g des Cyanhydrins wurden in der fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks kalt

<sup>1)</sup> Ber. 35, 1996 (1902).

gelöst. Nach wenigen Minuten fiel das hellgrüne Ammoniumsalz der Nitrosopiperonylsäure aus, welches nach kurzem Stehen abgesogen und mit alkoholischem Ammoniak nachgewaschen wird. Es löst sich in der 20fachen Menge Wasser; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich die Nitrososäure als gelbes Krystallpulver aus. Sie ist schwer löslich in Äther, Ligroin und krystallisiert leicht aus Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Die Substanz beginnt gegen  $125^{\circ}$  sich zu zersetzen, ist gegen  $145^{\circ}$  dunkelbraun, sintert bei  $160-165^{\circ}$  und schmilzt gegen  $198^{\circ}$  unter Aufblähen, doch sind die Erscheinungen von der Art des Erhitzens abhängig. Die Sodalösung ist gelblichgrün, die ätzalkalische rotgelb, die ammoniakalische wird bald rotbraun, auch färbt sich die alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid bald dunkelbraun. Konzentrierte Schwefelsäure löst kirschrot.

0,1166 g gaben 0,2114 g  $\text{CO}_2$  und 0,0272 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1236 g „ 7,7 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$ :		Gefunden:
C	49,23	49,45 %
H	2,56	2,61 „
N	7,18	7,28 „

II. aus Nitropiperonal direkt. 1 g Nitropiperonal wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und rasch abgekühlt. Der Krystallbrei wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,25 g Ammoniumacetat und 0,2 g Cyankalium in 1 g konzentriertem Ammoniak versetzt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde war das Nitropiperonal mit brauner Farbe in Lösung gegangen, worauf bald die Abscheidung des gelblichgrünen Ammoniumsalzes der Nitrosopiperonylsäure begann. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure erwies sich mit der auf dem anderen Wege erhaltenen identisch.

#### 5-Chlor-2-nitrosobenzoessäure (Grundmann).

1 g 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd in 4 g Alkohol wurden langsam unter Eiskühlung zu einer Auflösung von 0,25 g Ammoniumacetat und 0,2 g Cyankalium in 0,5 g konzentriertem Ammoniak gegeben. Die Lösung färbte sich allmählich und schied alsbald das Ammoniumsalz der Nitrososäure ab. Die Umsetzung geht glatt vor sich, so daß auch verdünntere Lösungen beim Ansäuern eine krystallinische Säure lieferten,

welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig sich gegen  $170^{\circ}$  färbt und bei  $179^{\circ}$  schmolz; sie erwies sich als identisch mit der aus dem 5-Chlor-2-nitromandelsäurenitril erhaltenen Säure.<sup>1)</sup>

#### 5-Brom-2-nitrosobenzoessäure.

Unter denselben Bedingungen reagiert 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd mit dem Umlagerungsgemisch; der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entstandene Niederschlag wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert, wobei feine, schwachbraune Nadeln erhalten wurden, welche sich gegen  $165^{\circ}$  färbten und bei  $173^{\circ}$  schmolzen. Die Substanz ist löslich in heißem Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform.

0,0962 g gaben 5,3 ccm N bei  $21^{\circ}$  und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_3NBr$ :	Gefunden:
N            6,09	6,34 %.

#### 2-Nitroso-4-nitrobenzoessäure aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd.

Die Umlagerung des 2,4-Dinitrobenzaldehyds geht bei gleichen Verhältnissen unter Dunkelfärbung der Lösung vorstatten. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz war zunächst amorph, wurde aber später krystallinisch. Die in Freiheit gesetzte 2-Nitroso-4-nitrobenzoessäure wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt und schmolz bei  $300^{\circ}$  noch nicht.<sup>2)</sup>

0,056 g gaben 6,85 ccm N bei  $17,5^{\circ}$  und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_5N_2$ :	Gefunden:
N            14,28	14,34 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Methylester mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung dargestellt. Man erhielt seidenglänzende, gelbe Nadeln, welche bei  $137^{\circ}$  zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen.<sup>3)</sup>

#### 2-Nitro-4-nitrosobenzoessäure.

Um das Dinitromandelsäurenitril zu gewinnen, wurde die Bisulfitverbindung des Aldehyds mit Cyankaliumlösung um-

<sup>1)</sup> Ber. 43, 2894 (1910).

<sup>2)</sup> Ber. 35, 1267 (1902).

<sup>3)</sup> Monatsh. 23, 562 (1902).

gesetzt, wobei aber nur ein harziger Niederschlag entstand, der sich nicht krystallisieren ließ. Man arbeitete deshalb in Eisessiglösung.

1 g Dinitrobenzaldehyd wurde in 4 g Eisessig gelöst, rasch abgekühlt und zu dem Krystallbrei eine Lösung von 0,5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser langsam zufließen gelassen. Unter schwacher Braunfärbung trat Verflüssigung ein und nach 24 Stunden hatten sich große gelbe Krystalle abgeschieden; sie waren durchgängig schwer löslich, ließen sich aber aus Eisessig umkrystallisieren, wobei die grüne Farbe der heißen Lösung beim Erkalten in Gelb überging. In Natronlauge löst sich die Verbindung mit dunkler Farbe und kann beim Ansäuern nicht wieder erhalten werden. Soda löst leicht unter Gelbfärbung. Die Substanz färbt sich von 210° ab allmählich dunkel und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 230° unter lebhaftem Aufschäumen.

0,2086 g gaben 0,3276 g CO<sub>2</sub> und 0,0410 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1087 g „ 13,1 ccm N bei 18° und 760 mm.  
 0,1470 g „ 18,0 ccm N bei 16° „ 756 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	42,86	42,83 %
H	2,04	2,20 „
N	14,28	14,14 14,38 %.

Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde die Substanz in 2,4-Dinitrobenzoesäure übergeführt; dieselbe Verbindung konnte unter gleichen Bedingungen aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd erhalten werden. Eine Lösung der 2,4-Dinitrobenzoesäure in wenig Alkohol gibt auf Zusatz von Phenylhydrazin einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 163° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmilzt. Die Verbindung ist ein Salz und wird von Sodalösung zerlegt.

2-Nitro-4-nitrosobenzoessäuremethylester. Die 2-Nitro-4-nitrosobenzoessäure läßt sich in Sodalösung durch Schütteln mit Dimethylsulfat alkylieren. Der Ester hatte sich nach 24 Stunden abgeschieden; er krystallisiert aus Essigsäure in feinen gelben Nadeln, welche bei 141° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schwer löslich in Alkohol

und Äther, löslich in heißem Benzol und Chloroform mit grüner Farbe.

0,1386 g gaben 15,7 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5N_2$ :	Gefunden:
N            13,33	13,29 %.

*o*-Nitrophenyl-milchsäurenitril (I).

Die Darstellung des *o*-Nitrophenylacetaldehyds erfolgte nach der schönen, aber auch etwas mühsamen Methode von Weerman.<sup>1)</sup> Zur Gewinnung der Zwischenprodukte ist folgendes zu bemerken. Bei der Reinigung der nach der Perkin'schen Methode erhaltenen *o*-Nitrozimtsäure benutzt man am besten ihre Eigenschaft, ein in starkem Alkali schwer lösliches Natriumsalz zu geben. Die Überführung ihres Äthylesters in das Amid geschieht in der Weise, daß man ihn in absolutem Alkohol löst, mit trockenem Ammoniak sättigt und dies mehrmals nach einigen Tagen wiederholt, bis die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt ist. Es gelang so, 70% des Esters in das Amid überzuführen. Der nach Weerman aus dem *o*-Nitrostyryl-carbaminsäure-methylester durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Durchleiten von Wasserdampf entstandene *o*-Nitrophenylacetaldehyd wurde ausgeäthert und das nach Verdampfen des Lösungsmittels rückständige Öl direkt verwandt.

1 g desselben wurde mit 15 ccm einer 25 prozent. Natriumbisulfidlösung erwärmt, bis ziemlich alles gelöst war, filtriert und in Eis gekühlt. Der ausgeschiedene Krystallbrei ging auf Zugabe von 1,5 g Cyankalium in 3 g Wasser alsbald in Lösung und das Cyanhydrin schied sich als Öl ab, welches beim Stehen in Eis und Reiben krystallinisch wurde. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach Lösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther schied sich die Substanz allmählich in feinen Blättchen ab, welche leicht löslich sind und bei 70—71° schmelzen.

0,1610 g gaben 19,9 ccm N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5N_2$ :	Gefunden:
N            14,58	14,47 %.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 401, 10 (1913).

Bei der Umlagerung mit alkoholischem Ammoniak bildet sich kein Ammoniumsalz und die Flüssigkeit schied mit verdünnter Salzsäure nur ein dunkles Öl aus, welches nicht fest wurde. Ebenso wurden bei der Einwirkung des Umlagerungsgemisches auf o-Nitrophenylacetaldehyd nur harzige Substanzen erhalten.

#### o-Nitrophenylmilchsäure-amid.

In 10 g 75 prozent. Schwefelsäure wurde 1 g o-Nitrophenylmilchsäure-nitril eingetragen, welches nach mehrstündigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln in Lösung ging. Nach 24 Stunden wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt, worauf sich das Amid nach einiger Zeit ausschied. Die Substanz ist löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Aus Wasser wurden nadelartige Aggregate vom Schmp. 195° erhalten.

0,1878 g	gaben	0,3532 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0784 g	H <sub>2</sub> O.
0,1520 g	„	17,5 ccm	N	bei	20°	und 755 mm.
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :			Gefunden:			
C	51,48				51,29	%
H	4,76				4,67	„
N	13,33				13,32	„

#### o-Nitro-phenylmilchsäure.

Das Amid wurde mit der fünffachen Menge Eisessig und 2½ Tln. konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei alles mit bräunlicher Farbe in Lösung ging. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich Krystalle ab; schließlich erstarrte die Masse und wurde weiter eingedunstet. Durch wiederholte Extraktion mit Äther wird die Nitrophenylmilchsäure gewonnen und nach dem Konzentrieren des Lösungsmittels durch Ligroin ausgeschieden. Aus heißem Wasser erhält man nahezu farblose Nadeln, welche bei 72° schmelzen und im allgemeinen leicht löslich sind.

0,1481 g	gaben	8,1 ccm	N	bei	16°	und 754 mm.
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N:			Gefunden:			
N	6,63				6,41	%

#### 3-Oxy-hydrocarbostyryl.

Die Nitrosäure wurde in wenig Wasser gelöst, etwas konzentrierte Salzsäure zugegeben und allmählich Zinkstaub ein-

getragen, wobei Erwärmung zu beobachten war. Es wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen krystallisierte Oxyhydrocarbostyryl aus, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $197^{\circ}$  krystallisierte. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen stimmte die Substanz mit den Literaturangaben überein.<sup>1)</sup>

Versuche mit o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd.<sup>2)</sup> Die Lösung von 1 g o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd in 4 g Alkohol wurde unter Eiskühlung zur ammoniakalischen Cyanammonium gegeben, wobei allmählich Dunkelfärbung eintrat. Eine Bildung von Nitrososäure erfolgte nicht, sondern nur Verharzung. Die Versuche, Blausäure an den Aldehyd anzulagern, blieben erfolglos.

#### o-Nitrocinnamyl-glykolsäurenitril (II) (Jürgens).

9 g o-Nitrozimtaldehyd wurden in wasserfreier Blausäure gelöst und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde filtriert und in einer Schale verdunstet. Der krystallinische Rückstand wird vorsichtig aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert und dann aus Benzol und Ligroin. Die Substanz ist leicht löslich und schmilzt bei  $79^{\circ}$ .

0,1404 g gaben 0,3022 g  $\text{CO}_2$ .

0,1294 g gaben 15,1 ccm N bei  $16^{\circ}$  und 766 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ :

C 58,33  
N 13,78

Gefunden:

58,70 %  
13,64 „

Mit alkoholischem Ammoniak erfolgt Blausäureabspaltung und Harzbildung, mit verdünnter Natronlauge glatte Rückbildung von o-Nitrozimtaldehyd.

#### 2-Chlor-5-nitromandelsäure-nitril (Müller-Bardorff).

1,85 g 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd<sup>3)</sup> wurden in 8 g Eisessig gelöst und 1 g Cyankalium in 2 g Wasser zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das Cyanhydrin durch Wasser krystallinisch ausgeschieden. Es ist im allgemeinen leicht löslich und kry-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 219, 228 (1883).

<sup>2)</sup> Ber. 16, 2205 (1883).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 272, 153 (1893).



16 G. Heller: Isomerisation von Nitroaldehyden.

stallisiert aus Benzol in Schuppen vom Schmp. 124°. Wird die Substanz in die fünffache Menge alkoholischen Ammoniaks eingetragen, so erfolgt beim Umschütteln Lösung unter Dunkel-färbung und es scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab in Menge von 25% des Nitrils. Die Substanz wurde mit Alkohol ausgekocht und aus viel Eisessig wiederholt umkrystallisiert, wobei feine, sternförmig gruppierte Nadeln erhalten wurden, welche bei 303° unter Schwärzung schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Säure und Alkali und wird von anderen organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen. Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nicht ausführen. Dem Stickstoffgehalt nach (im Mittel 15,4%) muß eine komplizierte Substanz vorliegen.

---

## Zur Kenntnis der beiden Methylnaphtaline.

Erste Mitteilung.

Über  $\alpha$ -Methylnaphtalinsulfonsäuren.

Von

K. Elbs und Br. Christ.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 4. Mai 1923.)

Über die Sulfonierung des  $\alpha$ -Methylnaphtalins liegen kurze Angaben von Fittig und Remsen<sup>2)</sup> und etwas ausführlichere von G. Wendt<sup>3)</sup> vor, die nur teilweise mit unseren Beobachtungen übereinstimmen; dies erklärt sich daraus, daß früher der Ausgangsstoff nur sehr schwierig in genügender Menge und Reinheit zu beschaffen war. Das von uns verwendete  $\alpha$ -Methylnaphtalin zeigte den konstanten Siedepunkt 241° und sein Pikrat schmolz bei 141°.

1. 1-Methylnaphtalinsulfonsäure,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H}$ .

140 g 1-Methylnaphtalin und 250 g konzentrierte Schwefelsäure werden, zunächst unter Kühlung mit Wasser, geschüttelt, bis nach etwa 5—6 Stunden das Gemisch halbfest geworden ist. Dann löst man in Wasser, trennt im Scheidetrichter von unangegriffenem Kohlenwasserstoff, neutralisiert heiß mit Bariumcarbonat und sieht vom Bariumsulfat ab. Beim Erkalten kristallisiert reines methylnaphtalinsulfonsaures Barium reichlich aus. Die Mutterlauge wird mit der durch erschöpfendes Auskochen des Bariumsulfats erhaltenen Lösung vereinigt und liefert nach dem Eindampfen weitere Krystallisationen, von welchen die letzten nicht mehr einheitlich sind und durch

<sup>1)</sup> Br. Christ, Dissertation Gießen 1923.

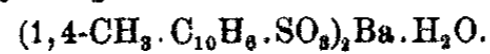
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 155, 115 (1870).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 46, 317 (1892).

Fraktionierung neben dem Haupterzeugnis eine kleine Menge eines isomeren Bariumsalzes ergeben, das krystallwasserfrei ist und nur etwa  $\frac{1}{7}$  der Löslichkeit des anderen Salzes zeigt; es wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Die aus dem Bariumsalz erhaltene freie Sulfonsäure ist zerfließlich, äußerst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, schwer löslich in solcher mittlerer Konzentration und besitzt die Formel  $1\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot 4\text{-SO}_3\text{H}$ , wie zu erwarten war und durch Überführung in das bekannte<sup>1)</sup> 1-Methyl-4-naphtol bewiesen wird.

1,4-Methylnaphtalinsulfonsaures Barium,



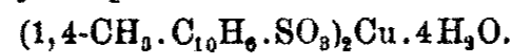
Nach dem oben angegebenen Verfahren wird dieses Salz in sehr guter Ausbeute erhalten; es krystallisiert in farblosen Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $130\text{--}135^\circ$  vollständig entweicht. 1 Teil des wasserfreien Salzes löst sich in etwa 90 Teilen Wasser bei Zimmerwärme, in der Hitze weit leichter.

0,3776 g krystallisiertes Ba-Salz verlieren bei  $135^\circ$  0,0112 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 2,96%  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,6916 g wasserfreies Ba-Salz liefern 0,2764 g  $\text{BaSO}_4$  = 23,52% Ba.

Berechnet für  $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$ : 3,01%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 23,70% Ba.

1,4-Methylnaphtalinsulfonsaures Kupfer,



Die durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Kupfervitriol erhaltene wäßrige Lösung liefert das Kupfersalz als kleine, blaßgrüne Krystalle, die bei  $135^\circ$  ihr Krystallwasser völlig abgeben. 1 Teil wasserfreies Salz löst sich bei Zimmerwärme in 46 Teilen Wasser, in der Wärme viel leichter.

1,2708 g krystall. Kupfersalz verlieren bei  $135^\circ$  0,1510 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 11,88%  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,5692 g wasserfreies Salz liefern 0,0893 g  $\text{CuO}$ , entspr. 12,56% Cu.

Berechnet für  $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 12,46%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 12,53% Cu.

Kalium- und Natriumsalz der Sulfonsäure bieten nichts Charakteristisches.

<sup>1)</sup> Lesser, Ann. Chem. 402, 25 (1914).

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter sehr verschiedenen Bedingungen wurde versucht, die Methylgruppe der 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäure in die Carboxylgruppe zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Stets geht die Oxydation schon sehr weit, wenn ein großer Teil der Sulfonsäure noch unangegriffen ist, und wenn man mit dem Zusatz von Permanganat auf dem Wasserbade fortfährt, bis die Rotfärbung einige Zeit bestehen bleibt, wird etwa die  $3\frac{1}{2}$  fache der berechneten Menge verbraucht, ein großer Teil der Sulfonsäure verbrannt und aus der Lösung in schlechter Ausbeute eine braune Schmiere erhalten, die eine Verarbeitung nicht lohnt. Daß die Oxydation von Methylgruppen, die als Seitenketten am Naphtalinkern lagern, zu Carboxyl Schwierigkeiten bereitet, ist auch anderweitig schon beobachtet; beispielsweise ist R. Weissgerber und O. Kruber<sup>1)</sup> die Oxydation ihres Dimethylnaphtalins zu Naphtalindicarbonsäure auf den üblichen Wegen nicht gelungen, sondern erst durch Verwendung von Kaliumferri-cyanid und verdünnter Salpetersäure.

## 2. 1,4-Methylnaphtalinsulfochlorid,



In einen Rundkolben, der 90 g Phosphorpentachlorid enthält, trägt man unter Umrühren allmählich 100 g staubtrockenes methylnaphtalinsulfonsaures Natrium ein; die sich bald verflüssigende Masse wird schließlich noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten unter kräftigem Umrühren in Eiswasser eingegossen. Nach etwa einer halben Stunde erhält man so das Sulfochlorid körnig krystallin und genügend rein für weitere Verarbeitung in einer Ausbeute von 90–95% auf Natriumsalz berechnet. In kleinen, farblosen, bei 81° schmelzenden Krystallen gewinnt man das Chlorid, wenn man seine Lösung in siedendem Äther mit Eis abkühlt oder die Lösung in Benzol mit vier Raumteilen Petroläther versetzt.

Die Chlorbestimmung im Einschmelzrohr ergab aus 0,0988 g Sulfochlorid 0,0587 g AgCl, entsprechend 14,70% Cl.

Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2$ : 14,74% Cl.

<sup>1)</sup> Ber. 52, 350 (1919).

3. 1,4-Methylsulfonamid,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$ .

Beim Erwärmen mit verdünntem, wäßrigem oder besser alkoholischem Ammoniak im Überschuß entsteht in guter Ausbeute aus dem Sulfonchlorid das Sulfonamid. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in feinen farblosen Nadeln vom Schmp.  $174^\circ$ .

0,1356 g Amid gaben 7,4 ccm N bei  $18^\circ$  und 745 mm = 6,27% N.  
 Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$ : 6,34% N.

4. 1,4-Methylnaphthalinsulfonhydrazid,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ .

In Anlehnung an eine von Curtius und Lorenzen<sup>1)</sup> gegebene Vorschrift werden 5 g Sulfonchlorid in 100 ccm Alkohol nötigenfalls unter Erwärmen gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Hydrazinhydrat in wenig Alkohol gut gemischt. Wird nach einstündigem Stehen in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich das Hydrazid als weiße Flocken in fast quantitativer Ausbeute ab und wird durch möglichst rasches Lösen in heißem Alkohol und sofortiges Abkühlen rein erhalten in farblosen Nadeln, die bei  $124\text{--}125^\circ$  unter Zersetzung und starker Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazid wird durch Kochen mit Wasser bald zersetzt und reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen.

0,2870 g gaben 29,1 ccm N bei  $15^\circ$  und 745 mm, entspr. 11,70% N.  
 Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ : 11,86% N.

Wesentlich beständiger als das Hydrazid ist sein Acetylderivat  $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_2\text{NHNHCOCH}_3$ ; wenn man 4 g Hydrazid mit 2 g Essigsäureanhydrid übergießt, so tritt augenblicklich Lösung ein und kurz darauf erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, bei  $220\text{--}222^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzend.

0,2244 g gaben 19,8 ccm N bei  $17^\circ$  und 745 mm, entspr. 10,18% N.  
 Berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ : 10,07% N.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 58, 160 (1898).

5. 1,4-Methylnaphtalinsulfanilid,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ .

Eine heiße Lösung von 5 g Sulfonchlorid in Alkohol wird mit 4 g Anilin, in wenig Alkohol gelöst, versetzt und nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler erkalten gelassen. Das durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Anilid erhält man durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure rein in farblosen, bei  $158^\circ$  schmelzenden Blättchen. Ausbeute quantitativ.

0,2280 g gaben 9,2 ccm N bei  $18^\circ$  und 745 mm, entspr. 4,64% N.  
 Berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ : 4,71% N.

6. 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäuremethylester,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{SO}_2\text{CH}_3$ .

Versetzt man eine Lösung von Sulfonchlorid in Methylalkohol nach mehrtägigem Stehen langsam mit Wasser, so scheidet sich der Methylester in quantitativer Ausbeute rein und krystallin aus. Der nämliche Ester entsteht, wenn man 8 g methylnaphtalinsulfonsaures Natrium mit einer Lösung von 4 ccm Dimethylsulfat in 10 ccm Benzol während einer Stunde kocht. Der Methylester ist leicht löslich in Methylalkohol, Sprit, Eisessig und Benzol und krystallisiert aus Essigsäure in langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $107^\circ$ .

0,1162 g gaben 0,1166 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 13,78% S.  
 Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ : 13,57% S.

7. 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäureäthylester,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Ebenso glatt wie mit Methylalkohol setzt sich das Sulfonchlorid auch mit Äthylalkohol um. Der Äthylester krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen, bei  $98^\circ$  schmelzenden Nadeln; Löslichkeitsverhältnisse annähernd die nämlichen wie beim Methylester.

0,1344 g gaben 0,1272 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 13,00% S.  
 Berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ : 12,81% S.

8. 1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_2\text{H}$ .

In 100 ccm Wasser trägt man 5 g Zinkstaub ein, erhitzt zum Sieden und gibt allmählich 5 g Sulfonchlorid zu, wobei unter lebhafter Reaktion sich rasch sulfinsaures Zink bildet und als grauer Schlamm abfiltriert werden kann. Den mit Wasser ausgewaschenen Filterinhalt kocht man mit Sodalösung aus und fällt aus dem Filtrat des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure die freie Sulfinsäure aus, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in sehr guter Ausbeute rein erhalten wird. Lange, farblose, bei 114—115° schmelzende Nadeln, die sich schon beim Schmelzen bräunen und, einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, vollständig verkohlen; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Die anfangs tiefviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure verfärbt sich bald in ein schmutziges Grün.

0,0806 g gaben 0,0906 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 15,44% S.

Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ : 15,55% S.

1,4-Methylnaphtalinsulfinsaures Natrium, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge, krystallisiert aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser in farblosen Blättchen, die schon bei mäßigem Erwärmen wasserfrei werden.

0,2528 g gaben 0,0480 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,0640 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsprechen 18,99%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,12% Na.

Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{SNa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 19,15%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 10,09% Na.

1,4-Methylnaphtalinsulfinsaures Kupfer wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupfervitriol als hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag ausgefällt.

0,1788 g gaben 0,0302 g  $\text{CuO}$ , entsprechend 13,49% Cu.

Berechnet für  $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{S})_2\text{Cu}$ : 13,43% Cu.

9. 1,4-Methylnaphtalinsulphydrat,  
 $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SH}$ .

Kocht man 10 g Sulfonchlorid mit 20 g Eisenspänen, 40 ccm Wasser und 60 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler, treibt das entstandene Mercaptan mit Wasserdampf über, nimmt in Äther auf, trocknet mit ent-

wässertem Glaubersalz, destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation bei 25 mm Druck, so destilliert zwischen 168° und 178° ein gelbliches Öl, das 1,4-Methylnaphtalinsulphydrat in nicht ganz reinem Zustande. Seine alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung einen lockeren, gelben Niederschlag des Bleimercaptids.

0,0550 g gaben 0,0298 g  $\text{PbSO}_4$ , entsprechend 37,02% Pb.

Berechnet für  $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{S})_2\text{Pb}$ : 37,45% Pb.

Auf gleiche Weise erhält man mit Quecksilberchlorid das Quecksilbermercaptid als blaßgelben Niederschlag.

#### 10. 1,1'-Dimethyldinaphtyl-4,4'-disulfid,

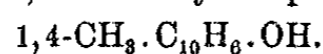


Läßt man eine Lösung von 5 g Mercaptan in 30 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Tage an der Luft stehen und krystallisiert das ausgefallene Disulfid aus Essigsäure, so erhält man es in guter Ausbeute analysenrein; fast farblose, bei 114° schmelzende Kryställchen.

0,1152 g gaben 0,1557 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 18,56% S.

Berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{S}_2$ : 18,52%.

#### 11. 1,4-Methylnaphtol,



Man schmilzt in einem Eisentiegel 50 g Ätzkali mit 10 ccm Wasser, trägt 10 g methylnaphtalinsulfonsaures Natrium ein und hält unter stetigem Umrühren bei möglichst niedriger Temperatur so lange im Schmelzen, bis das Schäumen aufhört und das Methylnaphtolkalium sich auf dem geschmolzenen Kali als zähflüssige Masse abgeschieden hat. Dann löst man nach dem Erkalten in Wasser, säuert vorsichtig an, schüttelt mit Äther aus, behandelt mit Tierkohle, treibt den Äther ab und destilliert den meist öligen Rückstand im Vakuum. Unter 25 mm Druck geht das Methylnaphtol zwischen 177° und 179° über und erstarrt in der Vorlage sofort; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther-Toluol-Gemisch schmelzen die Krystalle bei 84° und stimmen auch in den übrigen an-



24 K. Elbs u. Br. Christ: Zur Kenntnis usw.

gegebenen Eigenschaften mit dem von Lesser<sup>1)</sup> aus 1,4-Aminomethylnaphtalin,  $1,4\text{-CH}_3\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}_2$ , erhaltenen 1,4-Methylnaphtol überein. Die Ausbeute beträgt 30—40 % der berechneten Menge.

Benzoessäure-1,4-methylnaphtolester, erhalten durch Schütteln von Methylnaphtol mit Benzoylchlorid und Natronlauge und Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von Lesser<sup>1)</sup> bei 81—82°.

Chemisches Univ.-Labor. Gießen, im April 1923.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 402, 25 (1914).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der  
2. Universität Moskau.

Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und  
Isofenchonreihe.

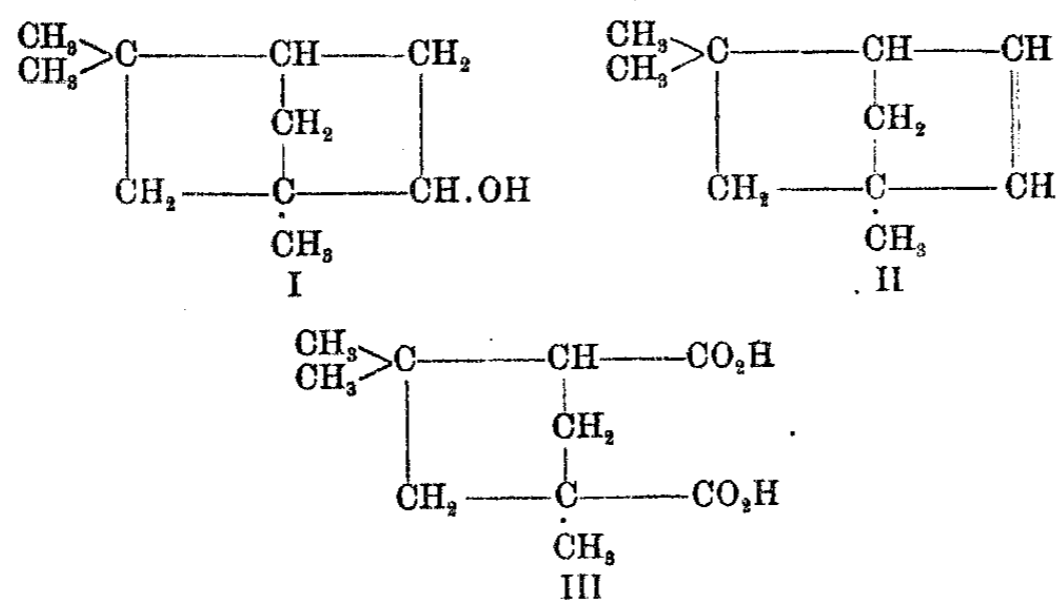
Von

S. Nametkin.

(Eingegangen am 7. Mai 1923.)

Die Anwendung der Xanthogenatmethode von L. Tschugaeff (†) in der Fenchon- und Isofenchonreihe ist von großem Interesse wie für die Klarlegung der Strukturbeziehungen zwischen diesen Ketonen, so auch für die Charakteristik der Methode selbst und deren Richtungen, in welchen die Dehydratation der alicyclischen Alkohole ohne Isomerisation des anfänglichen Systems stattfindet.

Nehmen wir für Fenchon und Isofenchon die Formeln von Semmler an, so ist leicht zu sehen, daß die Abspaltung von Wasser in normal errechneter Lage (1—2) nur für den Isofenchylalkohol (I) möglich ist. Es wäre in diesem Falle der Kohlenwasserstoff (II) — einem Analog des durch Dehydratation des Borneols erhaltenen Bornylens — zu erwarten.



Diese Voraussetzung wurde experimentell vollständig bestätigt. Der Kohlenwasserstoff — Fenchylen —, welcher bei der Zersetzung der Isofenchylxanthogenate erhalten wird, gibt bei Oxydation mit Permanganat die Fenchocampfersäure (III) mit Ausbeute von 77% der Theorie, was völlig die Struktur des neuen bicyclischen Terpens definiert.

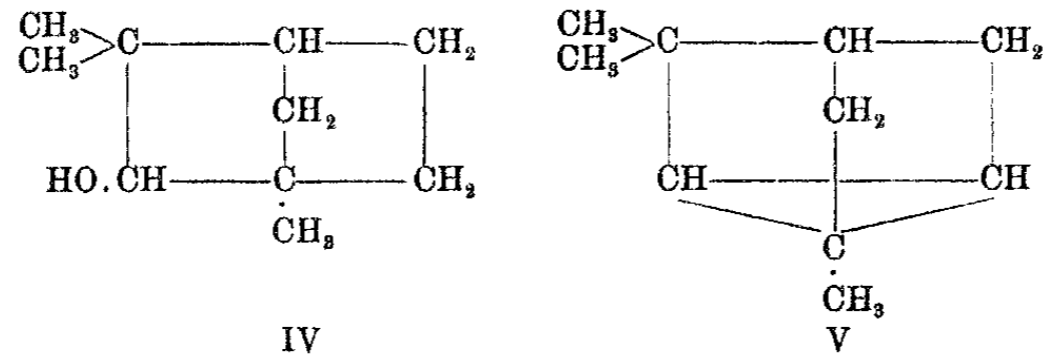
Es bleibt aber die Frage, ob Fenchylen ein individueller Körper ist. Die Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften, besonders des optischen Drehungsvermögens der einzelnen Präparate dieses Kohlenwasserstoffes, gibt eine unbefriedigende Antwort auf die gestellte Frage. Zur selben Schlußfolgerung kommt man auf Grund der Analogie mit der Dehydratation des Borneols nach der Xanthogenatmethode. Nach den Erfahrungen von L. Tschugaeff und Budrick<sup>1)</sup> bildet sich bei dieser Reaktion außer dem Hauptprodukte der Reaktion — Bornylen — auch ein tricyclischer Kohlenwasserstoff, Cyclen. Deshalb muß man annehmen, daß unter analogen Verhältnissen die Hydratation des Isofenchylalkohols nicht nur in der Richtung 1—2 mit der Bildung des Fenchylens, sondern auch in der Richtung 1—3 mit der Bildung des tricyclischen Kohlenwasserstoffes — Fenchocyclen (V) — verläuft. Also ist dieser Reaktionsverlauf (1—3) allgemein bei der Dehydratation der bicyclischen Alkohole und begleitet wahrscheinlich immer den Hauptreaktionsprozeß (1—2).

Ganz anders verläuft die Dehydratation des Fenchylalkohols (IV). Wie aus seiner Strukturformel zu ersehen ist, kann die Abspaltung des Wassers in der Stellung 1—2 hier nicht stattfinden und ist natürlich zu erwarten, daß die Reaktion die zweite (1—3) der erwähnten Richtungen annimmt. Sollte die Voraussetzung eintreffen, so erhält man als Endprodukt der Reaktion dasselbe Cyclofenchen (V), welches dem Fenchylen beigemischt ist.

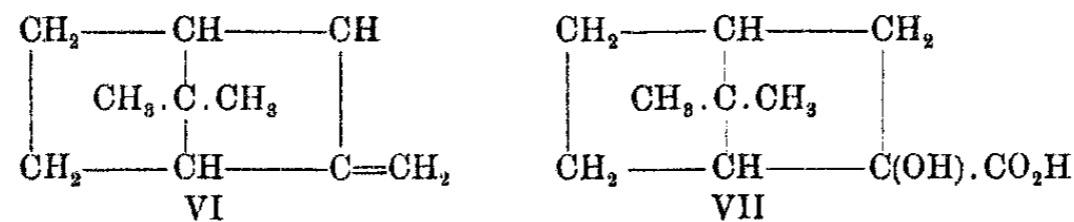
Diese theoretische Annahme wurde vollständig durch vorgenommene Experimente bestätigt. Das Hauptprodukt der Zerlegung des Fenchylxanthogensäureesters ist in der Tat das Cyclofenchen, welches seinen Eigenschaften nach identisch ist mit dem von O. Aschan aus den Produkten der Chlorwasser-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 388, 280 (1912).

stoffabspaltung von niedrigen flüssigen Fraktionen des rohen Pinenchlorhydrats erhaltenen Cyclofenchens.<sup>1)</sup>



Aber das Cyclofenchens ist nicht das einzige Produkt der Dehydratation des Fenchylalkohols. Bei Behandlung mit Permanganat oxydiert sich ein beträchtlicher Teil des rohen, nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchens, der sich also im Gegenteil zum Cyclofenchens wie eine ungesättigte Verbindung verhält. Unter den Produkten dieser Oxydation konnte die D,l-Oxyfenchensäure (VII) nachgewiesen werden, die nach O. Wallach ein charakteristisches Produkt der Oxydation des D,l-Fenchens ist (VI). Diese Umwandlung gibt den Beweis, daß das rohe Xanthogenatfenchens D,l-Fenchens enthält.



Somit ist festgestellt, daß bei der Zerlegung der Fenchylxanthogensäureester außer dem normalen Produkte der Reaktion, Cyclofenchens, auch ein Produkt der weitgehenden Isomerisation des anfänglichen Systems — D,l-Fenchens — erhalten wird. Bei dem sonst so glatten Verlauf der Xanthogenatmethode wäre dieses Resultat nur verständlich, wenn die Reaktion bei besonders hoher Temperatur durchgeführt werden müßte. Doch trifft das im vorliegenden Falle nicht zu; die Reaktionstemperatur ist nicht höher als bei allen übrigen Xanthogenaten, z. B. bei Bornyl- oder Isofenchylxanthogensäureestern.

Alles dieses führt zu der Annahme, daß die Ursache der Isomerisation bei der Zerlegung des Fenchylxanthogensäure-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 387, 34 (1912).

esters entweder in der eigentümlichen Struktur des Fenchylalkohols oder in den Eigenschaften des einzig-normalen Produktes dieser Reaktion — Cyclofenchon — liegt. Weitere Untersuchungen sollen das klarstellen.

Das experimentelle Material dieser Untersuchungen wurde in den Jahren 1916—1920 erhalten und in denselben Jahren hauptsächlich im Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft<sup>1)</sup> veröffentlicht, aber zu meinem Bedauern ist es bis jetzt im Chem. Zentralblatt noch nicht referiert. Im Jahre 1918 erschien die Mitteilung von W. Qvist<sup>2)</sup>, welche einige von uns schon erhaltene Resultate völlig bestätigt.

Da sogar diesem Autor ein beträchtlicher Teil unserer Arbeit — dank den herrschenden Umständen — unbekannt blieb, scheint es mir erwünscht, sie weiteren chemischen Kreisen zugänglich zu machen.

### Experimenteller Teil.

#### Die Xanthogenatmethode in der Fenchonreihe.

Mitbearbeitet von Frl. A. Seliwanoff.

#### Fenchylalkohol.

Man gibt gewöhnlich für den Fenchylalkohol, den man aus Fenchon durch Natrium reduziert, den Schmp. 45°. Doch ist es bekannt, daß dieser Alkohol immer eine ölige Beimengung, wahrscheinlich ein Stereoisomeres des gewöhnlichen Fenchylalkohols, enthält. Dieses Öl haftet sogar dem aus dem Phtalsäureester regenerierten Alkohol an.<sup>3)</sup> Es gelang uns, Fenchylalkohol frei von diesem Begleiter zu erhalten.

Zur Darstellung des D,l-Fenchens wurde der rohe Fenchylalkohol mittels Phtalsäure dehydratisiert. Nach Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes hinterbleibt eine beträchtliche Menge

<sup>1)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 48, 450 (1916); 49, 417 (1917); 51, 152 (1920).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 417, 278 (1918). Infolge der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung der ausländischen Literatur in Rußland verbunden ist, bekam ich das Original dieser Arbeit erst in allerletzter Zeit zu sehen.

<sup>3)</sup> Vgl. Bertram u. Helle, dies. Journ. [2] 61, 295 (1900).

einer höhersiedenden Fraktion, die teilweise krystallisiert. Sie wird einer besonderen Behandlung unterworfen.

Erhitzt man die Fraktion vom Siedep. 194—199° mit Phtalsäureanhydrid bis 170°, so scheidet sich der saure Phtalsäureester als krystallinische Masse aus, die aber mit Öl durchsetzt ist. Dieses Öl ist, wie die Untersuchung zeigte, ursprünglich unreduziertes Keton-Fenchon. Daher wurde der saure Phtalsäureester in das Natriumsalz übergeführt und das zurückbleibende Fenchon mit Äther aufgenommen. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Phtalsäurederivat schmilzt bei 146,5° und dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts:  $[\alpha]_D = +23,23^\circ$  ( $p = 9,11\%$ ).

Die Verseifung mit alkoholischem Kali liefert einen ölfreien Fenchylalkohol mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 200—200,5° (750 mm), Schmp. 49°.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ( $p = 10,07\%$ ):  
 $\alpha = -0,90$  ( $l = 1$  dm);  $[\alpha]_D = -10,9^\circ$ .

0,1360 g gaben 0,3878 g CO<sub>2</sub> und 0,1428 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OH:		Gefunden:
C	77,87	77,77 %
H	11,76	11,75 „

Der so gewonnene Alkohol ist gewöhnlicher, nur sehr reiner Fenchylalkohol; denn nach dem Mischen mit Fenchylalkohol vom Schmp. 45° schmilzt er bei 45—48°. Seiner sterischen Konfiguration nach entspricht er dem Borneol, wie es aus seiner Stabilität gegen die dehydratisierende Wirkung der Phtalsäure folgt.

Das andere, dem Isoborneol entsprechende Stereoisomere des Fenchylalkohols ist wahrscheinlich flüssig und kann, dank seiner leichten Wasserabspaltung, in unserem krystallinischen Fenchylalkohol mit dem noch nie beobachteten Schmp. 49° nicht enthalten sein.

#### Cyclofenchon.

Der Fenchylxanthogensäureäthylester wurde in üblicher Weise aus gut abgepreßtem Fenchylalkohol (Schmp. 45°) erhalten. Er stellt eine dem Methylester<sup>1)</sup> ähnliche gelbe Flüssig-

<sup>1)</sup> Vgl. L. Tschugaeff, Chem.-Ztg. 24, 542 (1900); Schimmel & Co., B. 1900, I, 55.

keit dar, die beim Destillieren im Vakuum geringe Zersetzung erleidet. Erwärmt man ihn in einem Kolben in einem Bade von Woodschem Metall, so beginnt bei 150° die Reaktion, die sich hauptsächlich bei 170° (Thermometer im Bade) vollzieht. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur bis 230° gesteigert. Nach geeigneter Reinigung erhielt man 18 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 135—149° (hauptsächlich 146—148°) bei 747 mm.  
 $d_4^{20} = 0,8636$ ;  $n_{20} = 1,4579$ .

Mol.-Refr. Ber. für $C_{10}H_{16}$ :	Gefunden:
43,56	42,96.

Optisches Drehungsvermögen:

$\alpha = -10,62^\circ$  ( $l = 1$  dcm);  $[\alpha]_D = -12,3^\circ$ .

Da der Kohlenwasserstoff offenbar uneinheitlich war, wurde er bei Zimmertemperatur der fraktionierten Oxydation mittels 1½ prozent. Permanganatlösung unterworfen. Da das Permanganat sich sogar nach dreitägigem Schütteln nicht entfärbt, wurde der Überschuß mit Manganchlorür entfernt und der nicht in Reaktion getretene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgetrieben. Man erhielt so 8 g Kohlenwasserstoff mit einer sauerstoffhaltigen Beimengung. Nach drei Destillationen über Natrium hinterblieben nur 4 g eines Kohlenwasserstoffes, der durch den Geruch von manchen bicyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Fenchon, Isobornylan usw., nicht zu unterscheiden ist. Seine physikalischen Eigenschaften:

Sdp. 143—143,5° (747,5 mm);  $d_4^{20} = 0,8609$ ;  $n_D^{20} = 1,4532$ .

Mol.-Refr. Ber. für $C_{10}H_{16}$ :	Gefunden:
F 43,56	42,74.
$\Delta^1)$ 42,53	

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ( $p = 10,6\%$ ):

$\alpha = -0,15^\circ$  ( $l = 1$  dcm);  $[\alpha]_D = -1,77^\circ$ .

0,2011 g gaben 0,6512 g  $CO_2$  und 0,2133 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{10}H_{16}$ :	Gefunden:
C 88,23	88,31 %
H 11,76	11,87 „

<sup>1)</sup> Inkrement für den Dreiring ist hier +0,70.

Zum Vergleich seien die Konstanten des Präparates von Cyclofenchon, das von J. Östling im Laboratorium von O. Aschan erhalten wurde, angeführt:<sup>1)</sup>

Sdp. 143,6—143,9° (750 mm).

$d_{20}^{20} = 0,8589$ ;  $n_D = 1,45133$ . Mol.-Refr. = 42,69.

Die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten zweier Präparate, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien und durch verschiedene Methoden erhalten waren, scheint uns ganz hinreichend zu sein. Die physikalischen Eigenschaften des Cyclofenchons sind auch denjenigen des niedrigsiedenden, noch im Jahre 1900 von Kondakoff und Lutschinin entdeckten Fenchens sehr ähnlich.<sup>2)</sup>

#### Hydratation des Cyclofenchens.

Durch Versuche von O. Aschan wurde bewiesen, daß das Cyclofenchon ( $\beta$ -Pinolen) beim Hydratisieren nach Bertram und Walbaum zwei Alkohole — Fenchyl- und Isofenchylalkohol — liefert.

Das nach der Xanthogenatmethode bereitete Cyclofenchon zeigt bei derselben Reaktion ein ganz analoges Verhalten.

3 g gereinigtes, nach der Xanthogenatmethode hergestelltes Cyclofenchon und 10,4 g eines Gemisches von Eisessig (10 g) und 50 Prozent Schwefelsäure (0,4 g) wurden auf dem Wasserbade bis 60° unter Schütteln erhitzt. Ungefähr nach einer Stunde war der ganze Kohlenwasserstoff gelöst. Das Gemisch wurde noch eine Stunde erwärmt, in viel Wasser gegossen und der in theoretischer Ausbeute ausgeschiedene Ester abgetrennt. Er siedet bei 90—95° bei 15 mm Druck. Mit alkoholischem Alkali verseift, gibt der Ester ein Gemisch von Alkoholen (3 g), das ohne weiteres bei Zimmertemperatur mit 4 Prozent alkalischem Permanganat (300 ccm) behandelt wurde. Nach sechsstündigem Schütteln wurde der Überschuß von Permanganat entfernt und der nicht in Reaktion getretene ölige Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 387, 35 (1912).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900); 75, 540 (1907).



Die wäßrige Lösung gab nach Entfernung des Manganperoxyds, Einengen auf dem Wasserbade und Ansäuern mit Schwefelsäure ungefähr 1 g krystallinischer Säure, die nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 159—160° schmolz. Die reine cis-Fenchocamphersäure schmilzt bei derselben Temperatur<sup>1)</sup> und das Gemisch der beiden Säuren zeigt keine Depression. Die Säure wurde mit Alkali titriert.

Zur Neutralisation brauchten:

0,1206 g Säure 12,06 ccm 0,1/n-NaOH.

Berechnet für  $C_{10}H_{16}O_4$ : 12,2 ccm.

Damit ist also festgestellt, daß ein Bestandteil der bei Hydratation des nach der Xanthogenatmethode hergestellten Cyclofenchens entstehenden Alkohole beim Oxydieren die cis-Fenchocamphersäure liefert. Die gleiche Säure entsteht beim Oxydieren des Isofenchylalkohols, welcher letzterer nach O. Aschan bei Hydratation des Cyclofenchens gebildet wird.

Der ölige, durch Permanganat nicht veränderte und mit Wasserdampf abgetriebene Rückstand siedet bei 193—199°. Um es von vielleicht beigemengtem Isofenchon zu befreien, wurde dieses Produkt mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) behandelt und erwärmt; dabei trat stürmische Reaktion ein, und fast die ganze Menge oxydierte sich; es hinterblieben nur 0,1 g Öl mit charakteristischem Fenchongeruch. Mangel an Material verhinderte die Feststellung seiner Struktur.

#### Ungesättigter Kohlenwasserstoff: D,l-Fenchen.

Wie schon oben gezeigt wurde, wird ein beträchtlicher Teil des nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchens beim Behandeln mit Permanganat oxydiert. Derjenige Teil des Oxydationsproduktes, welcher in wäßrig-alkalischer Lösung enthalten ist, scheidet sich beim Einengen als schwer lösliches K-Salz aus. Die Säure selbst ist in Wasser ebenso schwer löslich. Die Ausbeute belief sich auf 0,6 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet sie glänzende Blättchen vom

<sup>1)</sup> Vgl. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1600 (1915); Sandelin, Ann. Chem. 396, 288 (1913).

### Xanthogenatmethode in der Isofenchonreihe. 33

Schmelzpunkt 154—155°. D,1-Oxyfenchensäure schmilzt nach O. Wallach bei 152—153°.

Optisches Drehungsvermögen in ätherischer Lösung ( $p = 1,31\%$ ):  
 $\alpha = -0,35$ ;  $[\alpha]_D = -37,42$ .<sup>1)</sup>

Titration: 0,1192 g Säure, 0,1/n-NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ :	Gefunden:
6,7 ccm	6,6 ccm.

0,1163 g gaben 0,2785 g  $CO_2$  und 0,0930 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ :	Gefunden:
C 65,22	65,31 %
H 8,70	8,95 „

Trotz des kleinen Unterschiedes im Schmelzpunkte und im Drehungsvermögen ist diese Säure mit der D,1-Oxyfenchensäure von O. Wallach identisch. Da sie nur aus D,1-Fenchon entstehen kann, ist damit die Anwesenheit des letzteren im rohen, nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchon vollständig bewiesen.

### Die Xanthogenatmethode in der Isofenchonreihe.

Mitbearbeitet von Frl. A. Ruschentzeff.

#### Isofenchylalkohol und einige Isofenchylxanthogensäurederivate.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Isofenchylalkohols diente uns das D,1-Fenchon, welches teils nach O. Wallach<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchylamin, teils durch unmittelbare Abspaltung von Wasser aus Fenchylalkohol mittels Phtalsäure erhalten wurde. Durch Hydratation des D,1-Fenchons nach Bertram und Helle<sup>3)</sup> wurde Isofenchylalkohol erhalten. Der rohe Isofenchylalkohol schmilzt in weiten Grenzen (42—52°) und die aus demselben gewonnenen Xanthogensäuremethyl- und -äthylester wie auch

<sup>1)</sup> In demselben Lösungsmittel ( $p = 7,19\%$ ) fand O. Wallach für diese Säure  $[\alpha]_D = -56,75$ . Ann. Chem. 302, 378 (1898).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 362, 192 (1908).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 303 (1900).

das Amid bleiben flüssig und erstarren weder bei langem Stehen, noch beim Abkühlen.

Bei Wiederholung des Versuches gelang es uns, durch sorgfältige Reinigung der Zwischenprodukte den Isofenchylalkohol mit einem höheren Schmelzpunkt (56—61°) zu erhalten. Die aus solchem Alkohol dargestellten Xanthogensäureester sind jedoch flüssig; das Xanthogenamid aber, welches aus den Estern durch 10% alkoholischem Ammoniak erhalten werden kann, erstarrt schon teilweise. Nach Abtrennung des öligen Anteils wurde das Xanthogensäureamid dreimal aus Petroleumäther umkristallisiert und bildete schließlich zu büscheligen Drusen vereinigte farblose Nadeln vom Schmp. 69—70°.

Optisches Drehungsvermögen in Alkohollösung ( $p = 7,78\%$ ):

$$\alpha = -2,39; [\alpha]_D = -37,77.$$

Bestimmung des Schwefels nach Carius:

0,1689 g gaben 0,1903 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> OSN:	Gefunden:
S            15,02	15,44 %.

Bei der Verseifung eines Teils des Xanthogensäureamids mittels alkoholischem Alkali bildet sich der Isofenchylalkohol zurück. Nach vollständiger Reinigung durch Destillation mit Dampf enthielt der Isofenchylalkohol keine Spur von Öl; er schmolz nach einmaliger Sublimation bei 60,5—61°.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ( $p = 8,01\%$ ):

$$\alpha = -1,74; [\alpha]_D = -27,04.$$

Somit unterscheidet sich der aus Xanthogensäureamid gewonnene Isofenchylalkohol bezüglich seiner Konstanten nicht von dem von Bertram und Helle dargestellten Produkt.

#### Fenchylen.

Fenchylen wurde von uns mit drei geringen Variationen der Xanthogenatmethode bereitet:

1. Aus dem Methylester der Isofenchylxanthogensäure.
2. Aus dem festen Amid derselben Säure.
3. Aus flüssigem Isofenchylxanthogensäureamid, das wahrscheinlich eine Beimengung von Ester enthält. Alle diese

Xanthogenatmethode in der Isopenchenreihe. 35

Xanthogenate des Isopenchylalkohols beginnen sich schon bei 160° zu zersetzen, die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes bildet sich bei 170—175° und bei 180° ist die Zersetzung bereits beendet. Nur bei der Zersetzung des Methylisopenchylxanthogensäureesters ist zu bemerken, daß ein Teil (ungefähr 1/3) des anfänglichen Produktes hartnäckig dieser Temperatur widersteht und sich sogar bei 230° nicht zersetzt. Dieser Teil wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Die überdestillierte Flüssigkeit wurde sorgfältig gereinigt und einige Male über Natrium destilliert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist ziemlich leicht flüchtig und hat zwar einen schwachen, aber den für Fenchen charakteristischen Geruch.

0,09165 g gaben 0,2958 g CO<sub>2</sub> und 0,0976 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> :		Gefunden:
C	88,23	88,03 %
H	11,76	11,92 „

Die Konstanten des Fenchylens von den verschiedenen Darstellungen sind in der nachstehenden Tabelle zum Vergleich angeführt:

	Aus Ester	Aus festem Amid	Aus flüssigem Amid
Siedepunkt . . .	139—140° (760 mm)	140—141° (740 mm)	140,5—141,5° (740 mm)
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	0,8381	0,8397	0,8398
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,4494	1,4502	1,4505
Mol.-Refr. . . .	43,51	43,53	43,53
[α] <sub>D</sub> . . . . .	-68,76°	-57,28°	-50,98°
in alkohol. Lös.	(p = 9,2 %)	(p = 6,5 %)	(p = 7,3 %)

Die physikalischen Eigenschaften des Fenchylens sind äußerst bemerkenswert. Vor allem hat es die allerniedrigste Siedetemperatur von allen Terpenen der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. In dieser Hinsicht nähert es sich dem Cyclofenchen und auch dem niedrig siedenden Fenchen, welches Kondakoff und Lutschinin<sup>1)</sup> durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogenderivaten des Fenchens erhielten. Aber

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900).

auch von oben genannten Kohlenwasserstoffen unterscheidet sich das Fenchylen durch ein außerordentlich niedriges spezifisches Gewicht und seinen Brechungsindex. Diese Zusammenstellung zeigt, wie groß im Vergleich mit allen anderen Bindungsarten zweier Kohlenstoffatome des bicyclischen Systems der Einfluß der cyclischen Doppelbindung auf die Erniedrigung des Siedepunktes, des spezifischen Gewichts und des Brechungsindexes ist.

Es sei noch bemerkt, daß das Fenchylen eine normale Molekularrefraktion besitzt (ber. für  $C_{10}H_{18}$  M.-R. = 43,56), da die semicyclischen Terpene, wie zahlreiche Bestimmungen beim Camphen und D,1-Fenchen<sup>1)</sup> zeigen, einen Inkrement + 0,5 haben. Ungefähr die gleiche Exaltation haben die von O. Wallach<sup>2)</sup> synthetisierten einfachen semicyclischen Terpene.

Der Unterschied in den Eigenschaften der einzelnen von uns erhaltenen Präparate von Fenchylen ist nicht groß, jedoch sind diese drei Kohlenwasserstoffe nicht identisch, besonders wenn man das erste und dritte Präparat vergleicht, bei denen der Unterschied im optischen Drehungsvermögen  $18^\circ$  erreicht. Die nächstliegende Erklärung dieses Unterschiedes ist die teilweise Racemisation des Kohlenwasserstoffes bei seiner Darstellung aus dem Amid. Da aber alle drei Präparate des Fenchylenes unter gleichen Bedingungen erhalten wurden und da weiter die Erniedrigung des Drehungsvermögens parallel mit der Erhöhung der Siedetemperatur, des spezifischen Gewichts und des Brechungsexponenten geht, zwingt das alles zur Annahme, daß unser Fenchylen eine kleine Beimengung von Kohlenwasserstoff mit höherer Siedetemperatur, spezifischem Gewicht und Brechungsindex, aber mit niedrigerem spezifischen Drehungsvermögen enthält. Die Menge dieses Anteils in dem Fenchylen aus Amid, besonders aus „flüssigem“ Amid, ist größer als in dem Kohlenwasserstoff aus Xanthogensäureester. Wie schon früher gezeigt wurde, ist die Zusammensetzung dieses beigemengten Körpers bis jetzt noch nicht klargelegt, aber in Analogie mit der Zersetzung des Bornylxanthogensäureesters kann man annehmen, daß es das zweite normale Produkt

<sup>1)</sup> Vgl. K. v. Auwers, Ann. Chem. 387, 240, 251 (1912).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 360, 37 (1908).

der Abspaltung von Wasser aus Isofenchylalkohol, das Cyclofenchon, ist. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen vollständig dieser Hypothese; bestimmt kann das aber nur durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Ferner war es notwendig, die Konstanten des ganz reinen Fenchylens festzustellen. Zu diesem Zweck wählten wir dieselbe Methode, welche nach Bredt zur Gewinnung des reinen Bornylens<sup>1)</sup>, also über Camphercarbon- und Borneolcarbon-säuren führt. Vorläufige Versuche zur Darstellung der Isofenchocarbonsäure sind schon gemacht und gaben recht befriedigende Resultate.<sup>2)</sup>

#### Einige Umwandlungen des Fenchylens.

Fenchylen vereinigt sich sehr leicht mit Brom. In essigsaurer Lösung geschieht die Entfärbung sogar bei 0° fast momentan; doch wurde von Anfang an eine Entwicklung der Bromwasserstoffsäure bemerkt. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich ein schweres Öl ab, das beim Abkühlen nicht erstarrte.

Der Kohlenwasserstoff gibt mit Äthylnitrit in essigsaurer Lösung ein krystallinisches Nitrosylchlorid, das aus einem Gemische von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert, bei 131° schmilzt.

Bestimmung von Halogen nach L. Tschugaeff:<sup>3)</sup>

0,0779 g verbrauchten bei der Titration 3,85 ccm 0,1/n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NOCl:	Gefunden:
Cl            17,59	17,53 %.

Eine alkalische Lösung von Permanganat wird beim Schütteln mit dem Kohlenwasserstoff leicht entfärbt.

1,2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 3,7 g KMnO<sub>4</sub> (einproz. Lösung) versetzt; nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 1,24 g = 77% der Theorie an umkrystallisierter Säure vom Schmp. 159—160°. Denselben Schmelzpunkt hat die reine

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 366, 1 (1909).

<sup>2)</sup> Vgl. folgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1123 (1903).

cis-Fenchocamphersäure.<sup>1)</sup> Beim Schmelzen eines Gemenges dieser Säuren wurde keine Depression bemerkt. Die Säure wurde mit Alkali titriert.

Zur Neutralisation von 0,16215 g der Säure mit NaOH ( $T = 0,0044168$ ):

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$ :	Gefunden:
NaOH 14,68 ccm	14,75 ccm.

---

<sup>1)</sup> Wir behalten in dieser Abhandlung die früher von uns vorgeschlagenen Bezeichnungen „Fenchylen“ und „Fenchocamphersäure“ bei. Den Zusatz „Iso“ finden wir ganz überflüssig, denn Fenchylen enthält das nicht isomerisierte System des Fenchans und die Fenchocamphersäure ist das normale Produkt der Oxydation desselben Fenchans. Vgl. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1593 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, II, 253.

## Über die Isofenhocarbonsäure.

Von

S. Nametkin und A. Ruschentzeff.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 7. Mai 1923.)

Isofenhocarbonsäure wurde von uns nach der von Brühl<sup>1)</sup> und Bredt<sup>2)</sup> für Camphercarbonsäure angegebenen Methode erhalten.

Zur Darstellung der Säure wurde Isofenchon in absolutem Äther gelöst und in die Lösung in Gegenwart von Natriumdraht ein Strom von trockenem Kohlendioxyd eingeleitet. Der Äther gerät sofort in heftiges Sieden und die lebhaftere Reaktion muß durch Abkühlen mit Eiswasser gemäßigt werden.

Wenn die Reaktion etwas träger wird, erhitzt man das Gemisch zur Vollendung der Reaktion noch während dreier Tage auf dem Sandbade. Dann wird der Äther verdunstet, das unveränderte Natrium vorsichtig von dem Reaktionsprodukt getrennt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man gewinnt so eine klebrige Masse, die vermutlich Isofenchon und Isofenchylalkohol als Nebenprodukt enthält. Zu deren Abtrennung wird die Masse mit Äther gewaschen und zuletzt mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich dabei krystallinische Isofenhocarbonsäure ab, die über das Natriumsalz gereinigt wird. Im Vakuumexsiccator getrocknet schmilzt die Säure unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei  $87\text{--}88^\circ$ .

0,1954 g gaben 0,4828 g  $\text{CO}_2$  und 0,1443 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ :		Gefunden:
C	67,34	67,38 %
H	8,13	8,26 „

Titration: 0,3247 g Substanz ( $\Gamma = 0,0049916$ ).

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ :		Gefunden:
NaOH	13,275 ccm	13,28 ccm.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 3384 (1891).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 366, 11 (1909).



Die Isofenchocarbonsäure gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine dunkelblaue Färbung, die bald in ein schmutziges Grau übergeht.

Isofenchocarbonsäure zersetzt sich bei längerem Stehen sogar im Dunkeln; es bilden sich dabei eine Flüssigkeit, die als Isofenchon erkannt wurde, und eine weiße Substanz, die auf dem Boden des Kolbens bleibt.

Der flüssige Teil liefert ein Semicarbazon, das seinem Schmelzpunkt nach mit Isofenchon-semicarbazon identisch ist und das im Gemische mit dem letzten keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Die weiße Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Aceton und gutem Trocknen unter Zersetzung bei  $230-231^\circ$ .

Die Menge der Substanz war zu gering, um sie eingehend zu prüfen.

Eine ähnliche Zersetzung ist von der Camphercarbonsäure nicht beschrieben worden.

---

Über Derivate des Amino-2-pyridins,  
des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins.

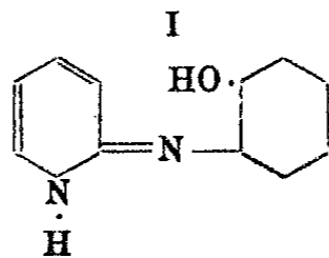
Von  
**E. Diepolder.**

(Mitbearbeitet von **K. Dachlauer**, **E. Deuerlein** und **E. Wölfel**.)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Mai 1923.)

Vor einigen Jahren haben **E. Steinhäuser** und **E. Diepolder**<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Chlor-2-pyridin und Chlor-2-chinolin auf o-Aminophenol berichtet. Der aus Chlor-2-pyridin erhaltenen gelben Substanz wurde die Formel:



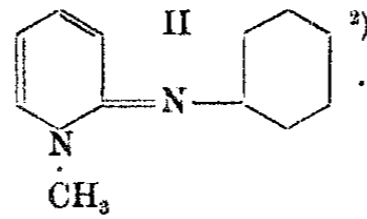
(Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1',2')-imin<sup>2)</sup> gegeben. Bei dieser Reaktion entstand ein weißes Nebenprodukt, das anfangs für das isomere (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridin)-2-amin gehalten wurde. Es zeigte sich aber bei der Wiederholung dieser Versuche mit **E. Deuerlein**<sup>3)</sup>, daß dieses Nebenprodukt das (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin ist, entstanden aus 1 Mol. o-Aminophenol mit 2 Mol. Chlor-2-pyridin.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 396 (1916).

<sup>2)</sup> Über Tautomerie bei Pyridinderivaten vgl. **Decker**, Ber. 38, 2494 (1905); **A. E. Tschitschibabin**, **R. A. Konowalowa** u. **A. A. Konowalowa**, Ber. 54, 814 (1921).

<sup>3)</sup> Dissertation, Erlangen 1919.

Wie in der erwähnten Arbeit mit E. Steinhäuser schon mitgeteilt wurde, entsteht aus dem Phenyl-(methyl-1-pyridiniumjodid)-2-amin von O. Fischer und Hörger<sup>1)</sup> mit Natronlauge eine gelbe Base, der folgende Formel zukommt:



Es war zu erwarten, daß sich die Jodmethyle analoger Derivate des 2- und 4-Aminochinolins ebenso verhalten würden.

Das einfachste in dieser Hinsicht zu prüfende Chinolin-derivat, das Methyl-1-amino-2-chinoliniumjodid selbst, ist schon von Claus und Schaller<sup>2)</sup> auf sein Verhalten gegen Alkalien untersucht worden.

Bei der Wiederholung dieser Versuche entstand, wie Claus und Schaller angeben, eine ätherlösliche Base, die, im Gegensatz zu Claus und Schaller, nicht als Methylenbase, sondern als Methyl-1-imido-2-chinolindihydrid-1,2 aufgefaßt wurde.<sup>4)</sup> Die Reindarstellung der Base gelang nicht. Bei dem Versuch, sie als Pikrat zu charakterisieren, entstand Methyl-1-amino-2-chinolinumpikrat.<sup>5)</sup> Der Beweis, daß die Base keinen Sauerstoff enthält, fehlt noch.

Erfolgreich waren dagegen die Versuche bei den in der Aminogruppe substituierten Derivaten. Für die in 2- und 4-Stellung substituierten Aminochinoline sind je zwei Formeln möglich:

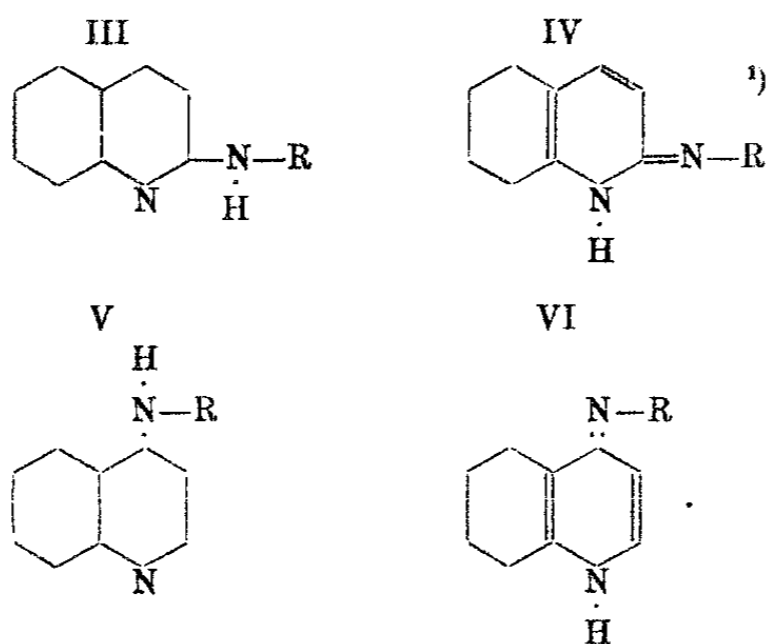
<sup>1)</sup> Ber. 32, 1300 (1899).

<sup>2)</sup> Eine ähnliche Jodwasserstoffabspaltung ist bei den Jodmethylenen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzylpyridin von Decker beobachtet worden [Ber. 38, 2494 (1905)].

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 56, 210 (1897).

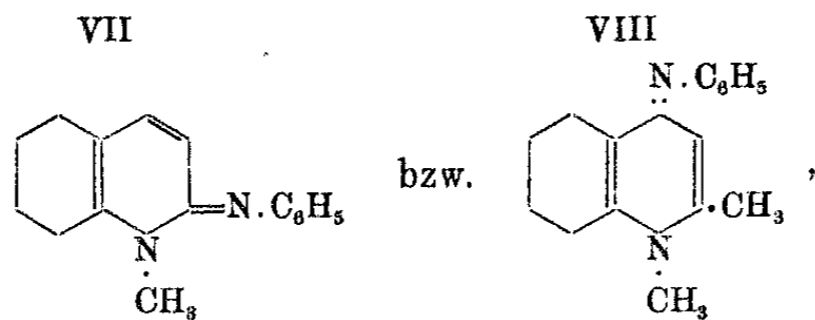
<sup>4)</sup> K. Dachlauer, Dissertation Erlangen 1920.

<sup>5)</sup> In neuerer Zeit äußerte Tschitschibabin [Ber. 54, 824 (1921)] die gleiche Meinung, er faßt die fraglichen Basen ebenfalls als Chinolinimide auf. Vgl. auch J. Tröger u. P. Köppen, dies. Journ. [2] 104, 339 (1922).



Es ist zwar bisher in keinem Falle gelungen, die zwei desmotropen Formen nebeneinander zu erhalten, es scheint immer nur eine zu existieren<sup>2)</sup>, aber es gelang, die beiden tautomeren Formen in den Methylderivaten nachzuweisen.

Die in der Aminogruppe substituierten Aminochinoline wurden im allgemeinen durch Einwirkung der Chlorchinoline auf die entsprechenden Amine dargestellt. Statt der Derivate des Amino-4-chinolins selbst wurden die Derivate des Methyl-2-amino-4-chinolins untersucht, weil diese leichter zugänglich sind. Die Jodmethylate der in 2- oder 4-Stellung substituierten Phenylaminochinoline verhalten sich bei der Behandlung mit Alkali ganz gleichartig; sie geben damit Iminbasen analog dem Phenyl-(methyl-1-pyridindihydrid-1,2)-2-imin (Formel II),

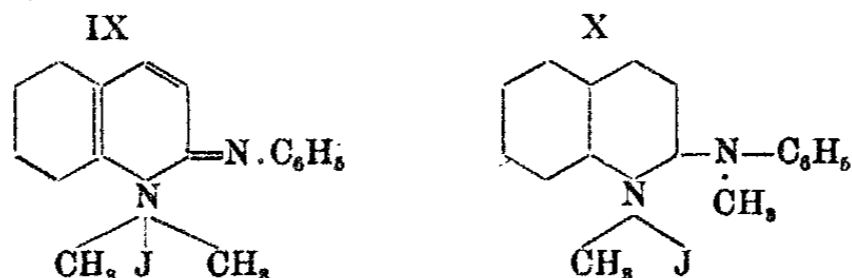


<sup>1)</sup> Eine ähnliche Formel haben Steinhäuser und Diepolder a. a. O. schon für eine aus Chlor-2-chinolin und o-Anisidin erhaltene gelbe Base angenommen. Vgl. Decker, Ber. 38, 2500 (1905); Tschitschibabin, Ber. 54, 822 (1921).

<sup>2)</sup> Welche der beiden Formen vorliegt, kann vielleicht durch physikalisch-chemische Methoden ermittelt werden.

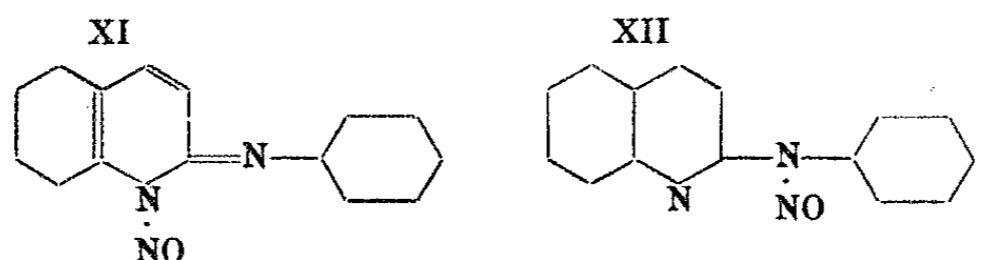
welche mit Jodwasserstoffsäure wieder die ursprünglichen Jodmethylate zurückbilden, die man ja auch als die jodwasserstoffsäuren Salze der Iminbasen auffassen kann.

Erhitzt man das Phenyl-(methyl-1-chinolindihydrid-1,2)-2-imin (VII) mit Methyljodid, so lagert es ein Molekül an. Dieses Jodmethylat (IX) ist verschieden von dem Salz, das man aus Methyl-1-jod-2-chinoliniumjodid mit Monomethylanilin erhält (X):



Auch die Phenylamino-4-Derivate verhielten sich analog und gaben zwei verschiedene Jodmethylate.<sup>1)</sup>

Das Phenyl-chinolin-2-amin gibt mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung<sup>2)</sup> von folgender Formel:



Wäre diese Verbindung Phenyl-chinolin-2-nitrosamin (XII), so müßte sie noch basische Eigenschaften zeigen und sich mit alkoholischer Salzsäure nach O. Fischer<sup>3)</sup> in eine Paranitrosoverbindung umlagern lassen. Da beides nicht der Fall ist, so spricht das zugunsten der Formel XI.

Ebenso verhält sich die Nitrosoverbindung aus dem Phenyl-(methyl-2-chinolin)-4-amin, die als Phenyl-(nitroso-1-methyl-2-chinolindihydrid-1,4)-imin aufzufassen ist.<sup>1)</sup>

Das Amino-2-chinolin und das Amino-2-chinolinjodmethylat wurden auch auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden geprüft. Sie reagierten nicht damit. Das Amino-2-chinolin

<sup>1)</sup> Die Beschreibung dieser Versuche folgt später.

<sup>2)</sup> A. Wagner, Dissertation Erlangen 1920.

<sup>3)</sup> Ber. 19, 2991 (1886).

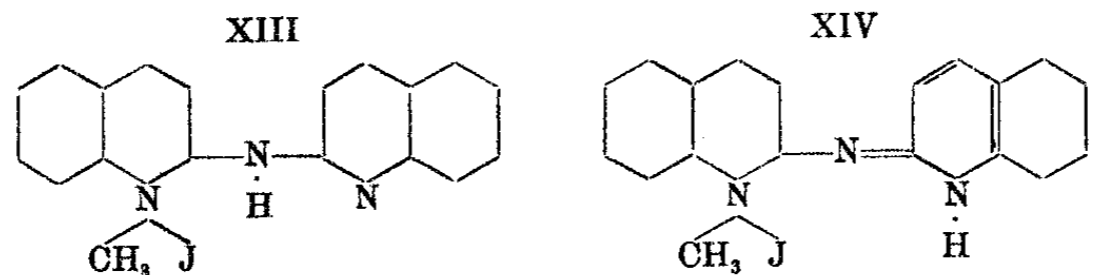
wurde unverändert zurückgewonnen, auch als schließlich im zugeschmolzenen Rohr mit oder ohne Chlorzink bis auf 200° erhitzt wurde.

So ähnlich sich sonst das Amino-2-chinolin und das Amino-2-pyridin verhalten, in dieser Hinsicht unterscheiden sich beide Basen auffallend, denn das Aminopyridin läßt sich, wie gezeigt wurde<sup>1)</sup>, mit Aldehyden leicht und glatt kondensieren.

Schließlich wurden (mit E. Deuerlein) das (Di-pyridyl-2,2')-amin, das (Di-chinolyl-2,2')-amin, (Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2')-amin, ferner das (Pyridyl-2)-(chinolyl-2')-amin, das (Pyridyl-2)-(methyl-4'-chinolyl-2')-amin und das (Chinolyl-2)-(methyl-4'-chinolyl-2')-amin dargestellt.

Diese Verbindungen lagern beim Erhitzen mit Methyljodid ein Molekül an. Beim Erwärmen mit Natronlauge spalten diese Jodmethylate nicht Jodwasserstoff, sondern Methyljodid wieder ab, unter Rückbildung der Ausgangsbasis.

Nimmt man z. B. für das Jodmethylat des (Di-chinolyl-2,2')-amins die Formel XIII an:



so wäre unter Hinweis auf das Verhalten z. B. des Phenyl-(methyl-1-chinoliniumjodid)-2-amins, welches mit Natronlauge das Phenyl-(methyl-1-chinolindihydrid-1,2)-2-imin gibt, nicht einzusehen, weshalb dieses Jodmethylat nicht auch in ähnlicher Weise Jodwasserstoff abspalten sollte. Erteilt man dem Jodmethylat aber die Formel XIV, so sieht man, daß der Jodwasserstoffabspaltung eine Umlagerung vorausgehen müßte, zu der das Molekül anscheinend nicht befähigt ist. Es ist auffällig, daß diese Basen nur mit einem Molekül Methyljodid reagieren und auch dieses so leicht wieder abspalten.

Über diese Jodmethylate, deren Struktur einige Ähnlich-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 388 (1916).

keit mit der der Cyanine zeigt, sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Institut diese Arbeiten ausgeführt wurden, für die wertvollen Ratschläge und die Überlassung von Materialien den ergebensten Dank auszusprechen.

Erlangen, im März 1923.

### Über die Einwirkung von Chlor-2-pyridin auf o-Aminophenol.

Bearbeitet von E. Deuerlein.

Wie schon oben erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Chlor-2-pyridin auf o-Aminophenol zwei Verbindungen, eine gelbe und eine weiße. Die weiße Substanz ist in Äther etwas schwerer löslich und konnte dadurch, wie a. a. O. näher angegeben wurde, von der gelben getrennt werden. Diese weiße Substanz war früher nur in geringer Menge erhalten worden. Um ihre Konstitution aufzuklären, wurden die früheren Versuche wiederholt. Von dem dabei erhaltenen gelben (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin wurden einige Derivate gewonnen, deren Beschreibung zunächst folgen möge.

Salzsaures Salz: Aus der alkoholischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas und Ätherzusatz erhalten. Weiße, silberglänzende Blättchen, die bei 148° sintern und bei 153—154° schmelzen.

0,0989 g gaben 0,0647 g AgCl.

Berechnet für  $C_{11}H_{11}ON_2Cl$ :  
Cl 15,93

Gefunden:  
16,18 %.

Pikrat: In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure dargestellt. Krystallisiert aus heißem Alkohol in langen gelben, seideglänzenden Nadeln, die Büschel bilden. Beginnt sich bei 156° zu verändern, sintert bei 162° und schmilzt bei 170 bis 173° zu einer trüben Flüssigkeit.

Chlor-2-pyridin und o-Aminophenol. 47

0,108 g (im Toluolbad getr.) gaben 16,4 ccm N bei 22,5° u. 732 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_3$ :	Gefunden:
N 16,87	16,89 %.

Platindoppelsalz: Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge alkoholischer Platinchloridlösung erhalten. Dunkelgelbe, zu Büscheln vereinigte Blättchen, die bei 180° unter Schwarzfärbung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0,1704 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0424 g Pt.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2N_4PtCl_6$ :	Gefunden:
Pt 24,95	24,88 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid, in alkoholischer Lösung, wurde es in farblosen Nadelbüscheln erhalten. Sintert bei 134° und schmilzt bei 149—151°. Sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol. Das Salz wurde aus Alkohol unter Zusatz von Benzol umkrystallisiert.

0,1672 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,1016 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2Cl_5Hg_2$ :	Gefunden:
Hg 52,40	52,38 %.

Quecksilbersalz der Base: Konzentrierte alkoholische Lösungen von (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin und Quecksilberchlorid wurden zusammengegeben. Das Salz krystallisierte in feinen, verfilzten Nadeln aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 160—162° schmolzen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, sehr schwer in Benzol.

0,0926 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0593 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2Cl_4Hg_2$ :	Gefunden:
Hg 55,02	55,20 %.

Nitrosamin.

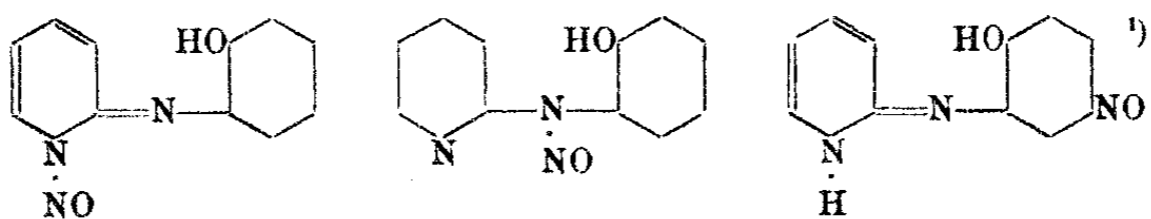
Zu der in Essigsäure gelösten Base wurde unter Kühlung Natriumnitritlösung gegeben. Die abgeschiedenen dunkelbraunen Flocken waren in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, sehr leicht lösten sie sich aber in Pyridin. Zur Reinigung löste man in Pyridin und versetzte bis zur Trübung mit Äther. Beim Stehen krystallisierte das Nitrosamin in gelbbraunen Nadelchen aus. Sie gaben die Liebermannsche Reaktion und schmolzen unter Zersetzung bei 275—276°.



6,398 mg (im Toluolbad getr.) gaben 1,053 ccm N bei 14° u. 747 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_2$ :		Gefunden:
N	19,54	19,24 %.

Für diese Nitrosoverbindung kommen drei Formeln in Betracht:



von denen die erste bevorzugt wird.

#### Jodmethylat.

(Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin wurde mit Methyljodid 8 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Das entstandene ölige Produkt erstarrte beim Behandeln mit Äther zu kleinen, schwach gelbbraunlichen Prismen, die bei 182° unter Braunfärbung sintern und zwischen 188° und 191° unter Zersetzung schmolzen. Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther und Benzol.

0,1607 g (exsiccator trocken) gaben 0,1150 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2J$ :		Gefunden:
J	38,69	38,70 %.

Beim Übergießen mit Natronlauge löst sich das Jodmethylat mit dunkelgelber Farbe. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure ein, so scheidet sich ein gelber Stoff aus, der sich leicht mit Äther aufnehmen läßt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein Krystallkuchen, der aus zu Büscheln vereinigten Nadeln besteht. Die Krystalle sind leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ebenso in Säuren und werden aus der sauren Lösung durch Ammoniak wieder ausgefällt. Diese Verbindung schmilzt bei 116—117°.

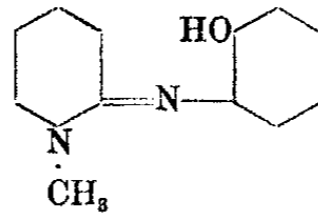
5,718 mg (im Vakuum getrocknet) gaben 0,716 ccm N bei 15,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2$ :		Gefunden:
N	14,00	14,44 %.

<sup>1)</sup> Eventuell die tautomere Form.

Mit Jodwasserstoffsäure wurde wieder das ursprüngliche Jodmethylat vom Schmp. 191° erhalten.

Nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften kommt diesem Körper die Formel



zu. Diese Formel war aber schon einem Produkt erteilt worden, das E. Steinhäuser und E. Diepolder beim Erhitzen von o-Anisidin mit Chlor-2-pyridin gewannen.<sup>1)</sup> Dieses Produkt schmolz bei 159°, zeigte aber die gleiche prozentische Zusammensetzung und löste sich in Natronlauge, es enthielt also eine freie Hydroxylgruppe und die Methylgruppe mußte gewandert sein. Nachdem nachgewiesen werden konnte<sup>2)</sup>, daß die Methylgruppe sich nicht an dem die beiden Kerne verbindenden Stickstoffatom befindet, was auch weniger wahrscheinlich war, so wurde angenommen, sie wäre an den Pyridinstickstoff gewandert. Diese Annahme ist aber, wie man sieht, falsch und es bleibt jetzt nur übrig, anzunehmen, daß die Methylgruppe in einen der beiden Kerne gewandert ist. Weitere Versuche müssen hier volle Aufklärung bringen.

(Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin.

Schon E. Steinhäuser<sup>3)</sup> fand, daß beim Erhitzen von o-Aminophenol mit Chlor-2-pyridin unter Zusatz von Chlorzink oder Bariumoxyd eine weiße Substanz erhalten wurde, die bei 153° schmolz und mit dem Nebenprodukt des gelben (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin identisch war. Die Substanz gab bei der Analyse keine brauchbaren Werte; es lag ein Gemisch vor.

Nach Steinhäuser (a. a. O.) wurden berechnete Mengen o-Aminophenol und Chlor-2-pyridin mit der 2—3 fachen Menge Bariumoxyd gut gemischt und im zugeschmolzenen Rohr sechs Stunden auf 150—160° erhitzt. Das erhaltene blauviolette

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 397 (1916).      <sup>2)</sup> A. a. O. S. 398.

<sup>3)</sup> E. Steinhäuser, Dissertation Erlangen 1915.

Glas wurde mit Wasser und Natronlauge herausgespült und zur Entfernung des noch unveränderten Chlorpyridins mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurde eine bräunliche Masse erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle fast farblos wurde und dann aus sehr kleinen Nadeln bestand, die bei 154° schmolzen. Bei einer Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen wurden so mehr oder minder helle Produkte erhalten, die zwischen 148° und 160° schmolzen. Es waren Gemische, die noch mehr oder weniger o-Aminophenol enthielten. Ihre schwach salzsaure Lösung färbte sich mit wenig Eisenchloridlösung rot, die mit wenigen Tropfen Zinnchlorürlösung blau wurde (Reaktion auf o-Aminophenol).

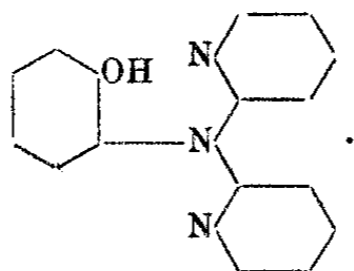
Diese Gemische lassen sich durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther in drei Fraktionen zerlegen. 1. In einen schwer löslichen Körper vom Schmp. 187°; 2. einen etwas leichter löslichen vom Schmp. 170—172° und 3. in einen leicht löslichen Anteil vom Schmp. 150—158°.

Der Schmelzpunkt von 1. blieb beim Umkrystallisieren konstant, es erwies sich als (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin, dessen Darstellung und nähere Beschreibung unten folgt.

Die Fraktionen zwei und drei lassen sich weiter in (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin und o-Aminophenol vom Schmp. 170° trennen.

Mischproben von (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin mit nur geringen Mengen o-Aminophenol zeigten Schmelzpunkte von 150—156°.

(Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin,



Zur Darstellung erhitzt man berechnete Mengen Chlor-2-pyridin und o-Aminophenol (ohne Bariumoxyd) im Rohr auf

200—210°, wobei man eine rotbraune, glasige Masse erhält. Die Aufarbeitung geschah, wie oben angegeben wurde. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben feine weiße Nadeln, die bei 187° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Äther und Benzol, leicht in Säuren, mit Ammoniak wieder ausfallend; ebenso in Natronlauge, mit Essigsäure wieder ausfallend.

7,5538 mg gaben 20,285 mg CO<sub>2</sub> und 3,2754 mg H<sub>2</sub>O.

4,903 mg „ 0,719 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	72,96	73,24 %
H	4,97	4,85 „
N	15,97	16,32 „

Daß (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin in geringen Mengen beim Erhitzen von 1 Mol. Chlor-2-pyridin mit 1 Mol. o-Aminophenol entsteht, wurde schon erwähnt. Das bei Zusatz von Bariumoxyd beim Erhitzen von 1 Mol. Chlor-2-pyridin mit 1 Mol. (bzw. auch 2 Mol.) o-Aminophenol erhaltene Gemisch von (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin und unverändertem o-Aminophenol läßt sich bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Chlor-2-pyridin quantitativ in (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin überführen.

Von dem (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin wurden noch einige Salze dargestellt:

Salzsaures Salz: Die Base wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Äther stark verdünnt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die ausgefallenen weißen Flocken wurden aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und so als feines Krystallmehl erhalten. Das Salz sintert bei 132° und schmilzt bei 242—244°.

0,1032 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0497 g AgCl.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>3</sub> Cl:		Gefunden:
Cl	11,84	11,91 %

Platindoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Platinchloridlösung in Alkohol. Hellorangegelbe Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 212—215° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

0,1238 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0257 g Pt.

Berechnet für C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Pt:		Gefunden:
Pt	20,85	20,76 %

Golddoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Goldchlorid in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Äther gewonnen. Orange gefärbte Blättchen, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Salz sintert bei 187° und schmilzt bei 195°.

0,148 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0828 g Au.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_6Cl_6Au$ :	Gefunden:
Au 21,81	22,16 %.

Pikrat: Mit den berechneten Mengen Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung dargestellt. Gelbe Nadelbüschel, die, aus heißem Benzol umkrystallisiert, bei 190° schmolzen.

5,072 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,775 ccm N bei 18° u. 747 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{19}O_{18}N_9$ :	Gefunden:
N 17,49	17,61 %.

Quecksilbersalz der Base: Die alkoholischen Lösungen der Komponenten wurden zusammengegeben und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weißen Prismen aus, die bei 155° sintern und bei 169—172° unter Gelbfärbung schmelzen. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1864 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0896 g HgS.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_6Cl_2Hg$ :	Gefunden:
Hg 25,15	25,08 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Farblose Nadeln, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 206—208° schmelzen.

0,1185 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,063 g HgS.

Berechnet für $C_{18}H_{14}ON_3Cl_6Hg$ :	Gefunden:
Hg 47,61	47,85 %.

**Über Dipyridyl-, Dichinoly- und Pyridylechinoly-amine.**Bearbeitet von **E. Deuerlein.**

Wie E. Steinhäuser und E. Diepolder<sup>1)</sup> mitgeteilt haben, erhält man beim Erhitzen von Amino-2-pyridin mit Chlor-2-pyridin unter Zusatz von Bariumoxyd das Dipyridyl-2,2'-amin. Läßt man in analoger Weise Chlor- und Amino-derivate des Pyridins und Chinolins aufeinander einwirken, so erhält man neue Basen, bei welchen gleiche oder verschiedene Reste durch ein Stickstoffatom verbunden sind. Im folgenden werden solche Basen beschrieben; zunächst seien noch einige Derivate, die Beschreibung des Dipyridyl-2,2'-amins ergänzend, nachgetragen.

Das Dipyridyl-2,2'-amin wurde nach den früher gemachten Angaben hergestellt. Bei der Destillation des Dipyridyl-2,2'-amins mit Wasserdampf erhält man große Flüssigkeitsmengen. Statt aus diesen mit viel Alkali die Base zur Abscheidung zu bringen, ist es zweckmäßiger, die mit Salzsäure versetzten Destillate einzudampfen und aus der konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak das freie Dipyridyl-2,2'-amin zu gewinnen.

**Quecksilberdoppelsalz des salzsauren Dipyridyl-2,2'-amins.**

Die Base wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit heißer alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt. Lange farblose Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie sinterten bei 113° etwas, bei 223° stärker und schmolzen bei 225°. Schwer löslich in Äthylalkohol und Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2Hg$ :	Gefunden (nach Carius):
Hg 41,87	41,99 %.

Jodmethylat: Man erhitzt Dipyridyl-2,2'-amin mit Methyljodid 6 Stunden im Wasserbadschießofen. Das bräunliche Reaktionsprodukt bildete nach dem Waschen mit Jodmethyl gelbe Prismen mit einem Stich ins Grünliche. Das Jodmethylat färbt sich bei 280° dunkel und schmilzt bei 288—291°. Beim

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 392 (1916).

Umkristallisieren aus wenig heißem Methylalkohol erhält man glänzende Prismen, die nach einigen Tagen etwas heller wurden. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht.

- I. 0,1130 g (im Vakuum getrocknet, direkt nach der Entnahme aus dem Rohr) gaben 0,0853 g AgJ.  
 II. 0,09935 g (nach dem Umkristallisieren und mehrtägigem Stehen im Vakuum getrocknet) gaben 0,0746 g AgJ.  
 7,710 mg (im Vakuum getr.) gaben 11,964 mg CO<sub>2</sub> u. 2,502 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> J:		Gefunden:
C	42,17	42,32 %
H	3,86	3,63 „
J	40,54	I. 40,80 II. 40,59 %.

Durch kalte Natronlauge wird das Jodmethylat nicht verändert, beim Kochen damit wird Dipyridyl-2,2'-amin zurückgebildet. Auch mit Silberoxyd wurde kein Jodwasserstoff abgespalten. Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Methyljodid gelang nicht.

#### Amino-2-chinolin.

Diese Base wurde schon von Claus und Schaller<sup>1)</sup> aus Chlor-2-chinolin, Ammoniumcarbonat und konzentriertem Ammoniak beim Erhitzen im Rohr auf 200—210° erhalten. Ephraim<sup>2)</sup> erhielt es aus Phenylhydrazo-2-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und Pschorr<sup>3)</sup> aus Zimtsäurenitril mit Alkalien.

Es wurde gefunden, daß sich das Amino-2-chinolin wie das Amino-2-pyridin, welches O. Fischer und Hörger<sup>4)</sup> aus Chlor-2-pyridin mit Chlorzinkammoniak erhielten, leicht darstellen läßt. Das dazu erforderliche Chlor-2-chinolin wurde nach den Angaben von O. Fischer und H. Guthmann<sup>5)</sup> gewonnen.

Das Chlor-2-chinolin wurde mit der fünffachen Menge Chlorzinkammoniak und etwas Chlorammonium gut gemischt und im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 210° erhitzt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 56, 204 (1897).

<sup>2)</sup> Ber. 24, 2819 (1891).

<sup>3)</sup> Ber. 31, 1297 (1898).

<sup>4)</sup> Ber. 32, 1297 (1899).

<sup>5)</sup> Dies. Journ. [2] 93, 378 (1916).

Das graubraune, zerriebene Produkt wurde mit Ammoniak<sup>1)</sup> übergossen und mit Wasserdampf destilliert, um unverändertes Chlor-2-chinolin zu entfernen. Der Destillationsrückstand wird ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man das Amino-2-chinolin in hellen Blättchen, die man aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Wird auf 220° und längere Zeit erhitzt, so entstehen neben Amino-2-chinolin beträchtliche Mengen Carbostyryl. Durch kaltes Benzol, das nur das Amino-2-chinolin löst, kann man das Gemisch trennen.

#### Dichinolyll-2,2'-amin.<sup>2)</sup>

Analog der Darstellung des Dipyridylamins werden berechnete Mengen Amino-2-chinolin und Chlor-2-chinolin mit Bariumoxyd innig gemischt und im Rohr 8 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Das hellbraune Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge übergossen und dann mit Wasserdampf eventuell unverändertes Chlorchinolin abgeblasen. Der erkaltete Destillationsrückstand wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Zur alkoholischen Lösung wird Salzsäure gegeben. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Dichinolyll-2,2'-amin in gelben Prismen aus. Mit Ammoniak erhält man daraus die Base.

Dichinolyll-2,2'-amin wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen, langen, hellgelben Nadeln erhalten, die bei 161° schmelzen. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Säuren und fällt beim Alkalischemachen wieder aus.

6,474 mg	(im Toluolbad getr.)	gaben	18,945 mg CO <sub>2</sub>	u.	2,954 mg H <sub>2</sub> O.
9,484 mg	„	„	27,540 mg CO <sub>2</sub>	u.	4,588 mg H <sub>2</sub> O.
4,536 mg	„	„	0,620 ccm N	bei 15°	u. 743 mm.
4,296 mg	„	„	0,598 ccm N	bei 15°	u. 729 mm.

<sup>1)</sup> Mit Alkalien entsteht nach Claus und Schaller beim Kochen aus Aminochinolin Carbostyryl.

<sup>2)</sup> Der Kürze wegen und weil sich bei den unsymmetrischen Verbindungen dieser Art nicht feststellen läßt, welcher Kern eventuell die tautomere Form hat, so wurde durchweg die einfachste Bezeichnung gewählt.



Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3$ :		Gefunden:	
C	79,67	79,81	79,20 %
H	4,88	5,10	5,41 „
N	15,50	15,84	15,84 „

Mit Benzaldehyd reagierte das Dichinoly-2,2-amin nicht, als es 4 Stunden auf  $120-130^\circ$  erhitzt wurde, auch nicht bei achtstündigem Erhitzen im Rohr, unter Zusatz von Zinkchlorid, bei  $150-160^\circ$ .

Salzsaures Salz: Gelbe, glänzende Prismen aus wenig Wasser, die bei  $305^\circ$  noch nicht schmolzen. Zur Analyse wurde mit Ammoniak die Base ausgefällt und im Filtrat das Chlor mit n/10 Silbernitratlösung titriert.

0,131 g (im Toluolbad getr.) verbrauchten 41,7 ccm = 0,01478 g Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_3Cl$ :		Gefunden:
Cl	11,52	11,29 %

Golddoppelsalz: Aus heißer wäßriger Lösung sehr kleine verästelte Nadeln von schwach orangegelber Farbe. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, sintern sie bei  $261^\circ$  und schmelzen bei  $306^\circ$ .

0,1522 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0319 g Au.

Berechnet für $C_{36}H_{28}N_6Cl_6Au$ :		Gefunden:
Au	21,46	20,96 %

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid. Kleine, schwach gelbe Prismen, die bei  $268^\circ$  sintern und bei  $272^\circ$  schmelzen.

0,1143 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0464 g HgS (nach Carius).

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_3Cl_3Hg$ :		Gefunden:
Hg	34,64	34,99 %

Monopikrat: Aus dem Chlorhydrat mit der berechneten Menge Natriumpikrat. Aus der heißen Lösung fiel das Pikrat in gelben Blättchen aus, die sich bei  $280^\circ$  dunkel färben, bei  $282^\circ$  sintern und bei  $286^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

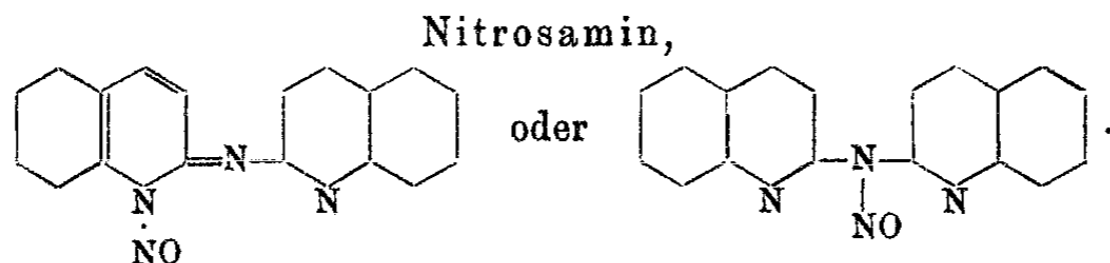
4,410 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,652 ccm N bei  $15,5^\circ$  u. 738 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_6O_7$ :		Gefunden:
N	16,81	16,99 %

Dipikrat: Beim Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösungen der Base und überschüssiger Pikrinsäure fällt das Pikrat in gelben Flocken aus. Nach dem Auskochen mit

Benzol kleine gelbe Nadeln bildend. Etwas dunkler als das Monopikrat. Sie färben sich bei 261° dunkel, sintern, und schmelzen bei 297° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

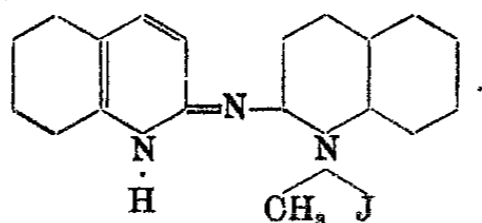
2,784 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,424 ccm N bei 15,5° u. 739 mm.  
 Berechnet für  $C_{30}H_{19}N_9O_{11}$ : Gefunden:  
 N 17,29 17,52 %.



Das Nitrosamin scheidet sich aus der mit Eis gekühlten, essigsäuren Lösung des Dichinoly-2,2'-amins beim Zusatz von Natriumnitritlösung in hellen Flocken aus. Fast unlöslich in Äther und Benzol. Aus verdünntem Alkohol wird das Nitrosamin in sehr kleinen, schwach gelben Nadelchen erhalten, die bei 220° unter Braunfärbung etwas sintern und bei 238° unter Aufschäumen sich zersetzen.

5,196 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,882 ccm N bei 16° u. 723 mm.  
 Berechnet für  $C_{18}H_{12}N_4O$ : Gefunden:  
 N 18,67 19,07 %.

Jodmethylat des Dichinoly-2,2'-amins,



Das Dichinoly-2,2'-amin wurde mit überschüssigem Methyljodid einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad-schießofen erhitzt. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in heißem. Aus Methylalkohol unter Ätherzusatz umkrystallisiert, bildet es gelbe Blättchen, die bei 219° unter Braunfärbung zu sintern und bei 246° zu schmelzen beginnen, bei 278° ist das Schmelzen beendet.

0,1440 g (im Exsiccator getrocknet) gaben 0,0827 g AgJ. (Analyse direkt nach der Entnahme aus dem Rohre.)

Berechnet für  $C_{18}H_{16}N_3J$ : Gefunden:  
 J 30,73 31,04 %.

Ein zweites Methyljodid anzulagern, gelang nicht. Aus kalter wäßriger Lösung wird das Jodmethylat mit Natronlauge unverändert abgeschieden, beim Kochen damit wird Dichinolyl-2,2'-amin zurückgebildet.

#### Methyl-4-oxy-2-chinolin.

Nach Knorr<sup>1)</sup> erhält man das Anilid der Acetessigsäure durch Erhitzen molekularer Mengen von Anilin und Acetessigester im Rohr auf 130—140°. Bei höherer Temperatur entsteht Diphenylharnstoff. Mehr als  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Ausbeute wurde auch bei längerem als 8 stündigem Erhitzen nicht erhalten.

Die Ringschließung wurde wie von Knorr durch konzentrierte Schwefelsäure bewirkt. 23,5 g Anilid wurden in 40—45 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst; nach einstündigem Stehen wurde noch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurde das Reaktionsprodukt in einer Kältemischung mit Eis und Wasser versetzt. Aus dem schwefelsauren Salz wurde mit Ammoniak das freie Methyl-4'-oxy-2-chinolin gewonnen. Schmp. 222°. Ausbeute 21 g (nahezu 100% der Theorie).

#### Methyl-4-chlor-2-chinolin

wurde nach den Angaben von Knorr<sup>2)</sup> erhalten.

#### Methyl-4-amino-2-chinolin.

Klotz<sup>3)</sup> erhielt Methyl-4-amino-2-chinolin aus Methyl-4-chlor-2-chinolin mit alkoholischem Ammoniak in schlechter Ausbeute. Ephraim<sup>4)</sup> gewann es aus Methyl-4-(phenylhydrazo-2)-chinolin.

Auch hier erwies sich das von O. Fischer und Hörger<sup>5)</sup> für die Darstellung des Amino-2-pyridins angegebene Verfahren als ausgezeichnet. Ein inniges Gemisch von Methyl-4-chlor-2-chinolin mit der 4—5 fachen Menge Chlorzinkammoniak und etwas Chlorammonium wurde 6 Stunden auf 210—220° er-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 236, 69 ff. (1886).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 236, 97 (1886).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 245, 382 (1888).

<sup>4)</sup> Ber. 26, 288 (1893).

<sup>5)</sup> Ber. 32, 1297 (1899).

hitzt. Erwärmt man das Rohr gelinde, so kann man den angeschmolzenen Inhalt leicht herausnehmen. Die Aufarbeitung geschah in bekannter Weise. Zur Reinigung wurde der Ätherrückstand aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 130°.

(Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2)-amin.

Es wurde ebenso dargestellt wie das Dichinolyl-2,2'-amin, nur wurde etwas höher, auf 220°, erhitzt. Zur Trennung von unverändertem Methyl-4-amino-2-chinolin wurde ebenso das salzsaure Salz dargestellt. (Methyl-4-amino-2-chinolinchlorhydrat ist in Wasser leicht löslich.) Aus dem Salz erhielt man mit Ammoniak die Base, die aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurde. Kanariengelbe, sechsseitige Prismen, die bei 167,5° schmelzen.

8,192 mg (im Toluolbad getr.) gaben 24,041 mg CO<sub>2</sub> u. 4,262 mg H<sub>2</sub>O.  
6,848 mg " " " " 0,838 ccm N bei 14° u. 743 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	80,22	80,04 %
H	5,72	5,82 "
N	14,05	14,23 "

Salzsaures Salz: Versetzt man die heiße alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in feinen, hellgelben, glänzenden Prismen aus, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, zwischen 292° und 297° schmelzen.

0,1476 g verloren im Toluolbad 0,0204 g an Gewicht  
Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O: Gefunden:  
H<sub>2</sub>O 13,87 13,82 %.

0,1158 g (getrocknet) gaben 0,0502 g AgCl.  
Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl: Gefunden:  
Cl 10,56 10,72 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung dargestellt. Sehr kleine, verfilzte Nadelchen, die einen leichten Stich ins Gelbliche zeigen. Aus Pyridin umkrystallisiert, sintern sie bei 238° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 249°.

0,0935 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0362 g HgS (nach Carius).  
Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Hg: Gefunden:  
Hg 33,04 33,37 %.

Platindoppelsalz: Es fällt in schwach gelben Flocken aus beim Zusammengeben heißer alkoholischer Lösungen der Komponenten. Aus Pyridin verfilzte Nadelchen, die sich bei 280° unter Dunkelfärbung zersetzen.

0,1162 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0226 g Pt.

Berechnet für $C_{40}H_{31}N_8Cl_2Pt$ :	Gefunden:
Pt 19,36	19,45 %.

Monopikrat: Durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumpikrat in heißem Wasser. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Pyridin. Gereinigt wurde es durch Auskochen mit Wasser. Feine kleine, gelbe Nadeln, heller als die Base (das Dipikrat ist dunkler). Bei 286° beginnen sie sich dunkel zu färben und zu zersetzen; bei 299° ist die Zersetzung beendet.

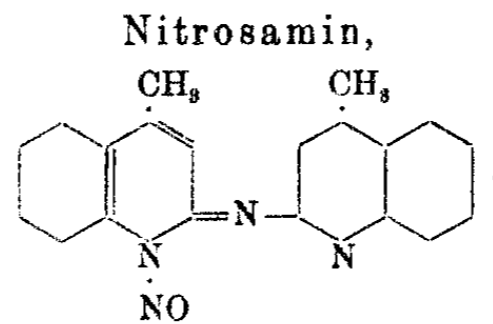
5,268 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,726 ccm N bei 13,5° u. 744 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{20}N_8O_7$ :	Gefunden:
N 15,91	16,07 %.

Dipikrat: Aus der Base mit überschüssiger Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Sehr kleine dunkelgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich bei 265° dunkel färben und bei 289° zersetzen. In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wurde es mit Benzol ausgekocht.

4,416 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,633 ccm N bei 12° u. 739 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{33}N_9O_{14}$ :	Gefunden:
N 16,65	16,69 %.



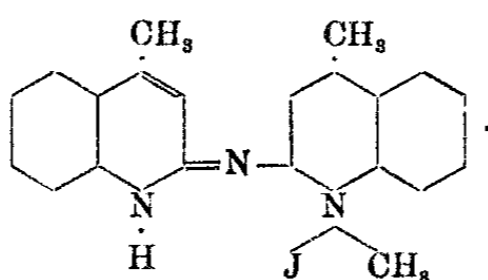
Es wurde ebenso dargestellt, wie weiter oben beim Nitrosamin des Dichinoly-2,2'-amins angegeben wurde, wobei es in fast farblosen Flocken ausfiel. Kleine, ganz schwach gelb

gefärbte Nadelchen aus verdünntem Alkohol, die bei 238° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen sich zersetzen. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

6,148 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,909 ccm N bei 14° u. 744 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O:		Gefunden:
N	17,07	17,22 %.

Jodmethylat,



(Dimethyl-4,4'-dichinolyll-2,2')-amin wurde mit überschüssigem Methyljodid 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen erhitzt. Gelbe Prismen, intensiver als die Base selbst gefärbt, sie wurden nur mit Äther gewaschen. Färbt sich bei 245° dunkel und sintert, bei 290° wird es schwarz und schmilzt.

Zur Jodbestimmung wurde das Jodmethylat in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach angesäuert. Nach dem Ausfällen des Jodsilbers schied sich beim Erwärmen auch noch die Base, das (Dimethyl-4,4'-dichinolyll-2,2')-amin, aus.

0,162 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,1946 g AgJ + Base; nach dem Auswaschen der Base verblieben 0,0872 g AgJ.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> J:		Gefunden:
J	28,77	29,10 %.

Berechnet: Base = 0,1092 g. Gefunden: Base = 0,1074 g.

Kocht man das Jodmethylat mit Natronlauge, so wird das Methyljodid abgespalten.

#### Pyridyl-2-chinolyll-2-amin.

Es wurde aus Chlor-2-pyridin und Amino-2-chinolin wie das (Dimethyl-4,4'-dichinolyll-2,2')-amin dargestellt. Aus Äther krystallisiert es in dünnen, sechseckigen, schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 104° sintern und bei 108° schmelzen.

8,772 mg (exsiccator-trocken) gaben 27,228 mg CO<sub>2</sub> u. 4,732 mg H<sub>2</sub>O.  
 3,168 mg „ „ 0,520 ccm N bei 15,5° u. 740 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	75,98	75,99 %
H	5,01	5,41 „
N	19,01	18,91 „

Salzsaures Salz: Mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung. Aus Alkohol-Äther gelbe Nadelchen, die sich bei 215—216° braun färben und zersetzen.

0,1514 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0846 g AgCl.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> Cl:		Gefunden:
Cl	13,76	13,82 %

Monopikrat: Aus dem salzsauren Salz mit Natriumpikrat. Aus Alkohol feine, verfilzte Nadelchen, die sich bei 223° dunkel färben, bei 237° sintern und zwischen 242° und 244° schmelzen.

2,100 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,349 ccm N bei 17° u. 738 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> :		Gefunden:
N	18,67	18,99 %

Quecksilbersalz der Base: Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde eine ebensolche von Quecksilberchlorid gegeben. Schwach gelbe, kleine zu Warzen vereinigte Nadelchen. Das Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es sintert und bräunt sich bei 199° und schmilzt bei 210°.

0,1165 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0545 g HgS.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Hg:		Gefunden:
Hg	40,72	40,33 %

Verfährt man umgekehrt und gibt die Lösung der Base zu dem Quecksilberchlorid, so erhält man eine Verbindung von höherem Schmelzpunkt (236°) und höherem Quecksilbergehalt (46,98%, für 2HgCl<sub>2</sub> zu wenig, (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HgCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> erfordern 47,99%). Dipyridyl-2,2'-amin verbindet sich mit 2HgCl<sub>2</sub>.<sup>1)</sup>

Quecksilberdoppelsalz: Man löst die Base in heißer alkoholischer Salzsäure und gibt alkoholische Quecksilberchloridlösung dazu. Schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte

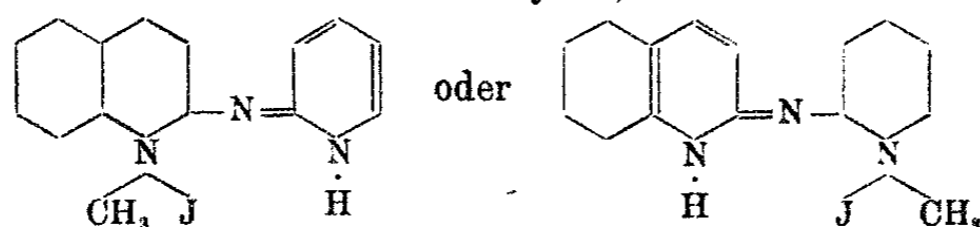
<sup>1)</sup> Dies. Journ. 93, 393 (1916).

glänzende Prismen, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie sintern bei 239° und schmelzen bei 245°.

0,1514 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,067 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2HgCl_2$ :	Gefunden:
Hg 87,91	38,15 %.

## Jodmethylat,



Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid sechs Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Methyljodid und Äther gewaschen und analysiert.

0,0972 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,0632 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2J$ :	Gefunden:
J 34,96	35,14 %.

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man hellgelbe flache Tafeln, die sich bei 200° bräunen, bei 203° sintern und bei 208° schmelzen. Beim Kochen mit Natronlauge wird das Methyljodid wieder abgespalten. Ein zweites Methyljodid anzulagern, gelang nicht.

## (Pyridyl-2)-(methyl-4-chinoly-2)-amin.

Es wurde wie das (Dimethyl-4,4'-dichinoly-2,2)-amin aus Amino-2-pyridin und Methyl-4-chlor-2-chinolin dargestellt. Schwach gelbe Prismen, die bei 158° leicht sintern und bei 174° schmelzen.

6,056 mg (im Toluolbad getr.) gaben 17,020 mg  $CO_2$  u. 3,200 mg  $H_2O$ .  
3,048 mg „ „ „ „ 0,476 ccm N bei 15,5° u. 745 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_2$ :	Gefunden:
C 76,55	76,65 %
H 5,57	5,91 „
N 17,88	18,11 „

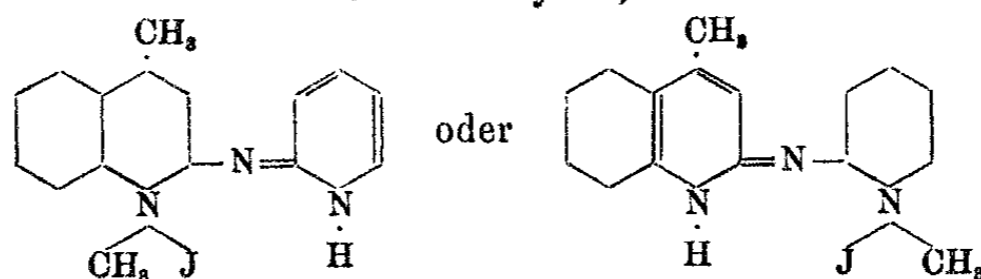
Salzsaures Salz: Mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung erhalten. Feine verfilzte Nadelchen, die aus Ather-Alkohol umkrystallisiert wurden. Sintert und färbt sich bei 190° dunkel und schmilzt bei 241°.



0,1440 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0780 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_3Cl$ :		Gefunden:
Cl	13,06	13,40 %.

Jodmethylat,



Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid 4 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Aus Methylalkohol-Äther umkrystallisiert, bildet es hellgelbe Prismen, die bei  $204^{\circ}$  sintern und bei  $208^{\circ}$  schmelzen.

0,1258 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,0781 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3J$ :		Gefunden:
J	33,66	33,56 %.

Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Methyljodid ab.

Methyl-4-(dichinolyl-2,2')-amin.

Es wurde wie das (Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2')-amin aus Amino-2-chinolin und Methyl-4-chlor-2-chinolin dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden feine gelbe Prismen erhalten, die etwas heller als (Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2')-amin sind. Sie färben sich bei  $126^{\circ}$  dunkel und sintern; bei  $129^{\circ}$  schmelzen sie.

6,768 mg (im Toluolbad getr.) gaben 19,75 mg  $CO_2$  u. 3,408 mg  $H_2O$ .  
4,222 mg „ „ „ „ 0,55 ccm N bei  $13^{\circ}$  u. 731 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$ :		Gefunden:
C	79,89	79,5 %
H	5,30	5,63 „
N	14,81	14,95 „

Salzsaures Salz: Mit alkoholischer Salzsäure unter Ätherzusatz dargestellt und aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Kleine, schwach gelbe Nadeln, die sich bei  $267^{\circ}$  dunkel färben und bei  $275^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0,1038 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0471 g AgCl.

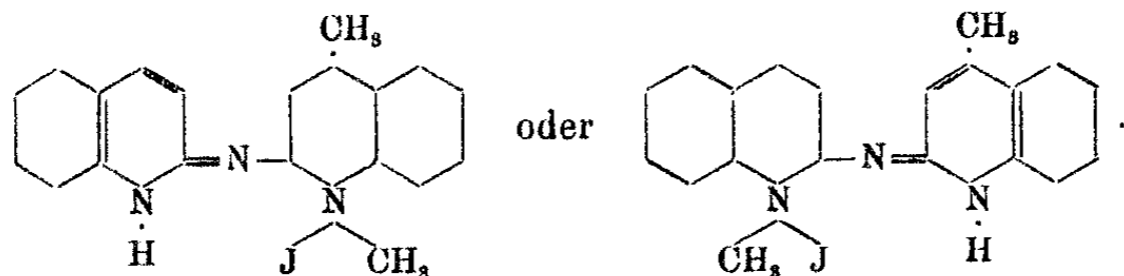
Berechnet für $C_{19}H_{18}N_3Cl$ :		Gefunden:
Cl	11,02	11,23 %.

**Monopikrat:** Aus dem salzsauren Salz in heißer, alkoholischer Lösung mit Natriumpikrat. Gelbe Prismen, die bei 245° trüb werden, bei 279° dunkler werden und sintern und bei 287° unter Zersetzung schmelzen. Zur Reinigung wurde das Pikrat mit Alkohol ausgekocht.

3,564 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,5 ccm N bei 9,5° u. 750 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{18}N_3O_7$ :		Gefunden:
N	16,35	16,73 %.

Jodmethylat,



Die Base wurde mit einem Überschuß von Methyljodid 6 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Aus Methylalkohol-Äther lange gelbe Prismen; färben sich von 218° ab allmählich dunkler und sintern, bei 247—253° schmelzen sie unter Zersetzung.

0,1623 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0904 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3J$ :		Gefunden:
J	29,72	30,11 %.

Beim Kochen mit Natronlauge wird das Methyljodid wieder abgespalten.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

166. Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf  
Malonester.

Von

Theodor Curtius und Gustav Ehrhart.

(Eingegangen am 23. Mai 1922.)

Th. Curtius und G. Ehrhart<sup>1)</sup> haben beim Zerfall des Benzylazids,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_3$ , in Malonester unter Stickstoff-Abspaltung und -Anlagerung des starren Restes  $C_6H_5CH_2 \cdot N$  an den Malonester, die Benzylaminomalonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH : (CO_2C_2H_5)_2$ , erhalten. — Da bei dieser die hydrolytische Spaltung nicht zur freien Amino-säure, dem Glykokoll, führen konnte, sollten die Sulfonazide,  $R \cdot SO_2 \cdot N_3$ , in den Kreislauf dieser Reaktion einbezogen werden, dieselben, welche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffentwicklung zuerst die Anlagerungsprodukte  $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  gegeben hatten, und dadurch als „starre Säure-azide“ charakterisiert wurden. Diese Körper, Anilide der Benzolsulfonsäuren, gegen Alkalien ungemein beständig, ließen aber mit konzentrierten Mineralsäuren die betreffenden Aminoderivate bequem abspalten.

Man hätte demnach erwarten müssen, daß die Reaktion zwischen Benzolsulfonazid und Malonester unter Bildung von Benzolsulfonamino-malonester verlaufen würde:

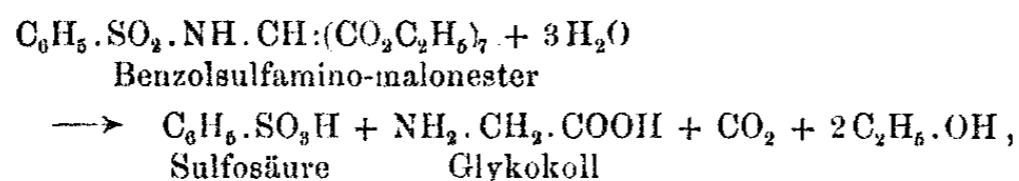


H. Meyer<sup>2)</sup>, der diese Reaktion auf Veranlassung von Th. Curtius untersucht hat, fand aber, daß sich in dem immer

<sup>1)</sup> Ber. 55, 1559 (1922).

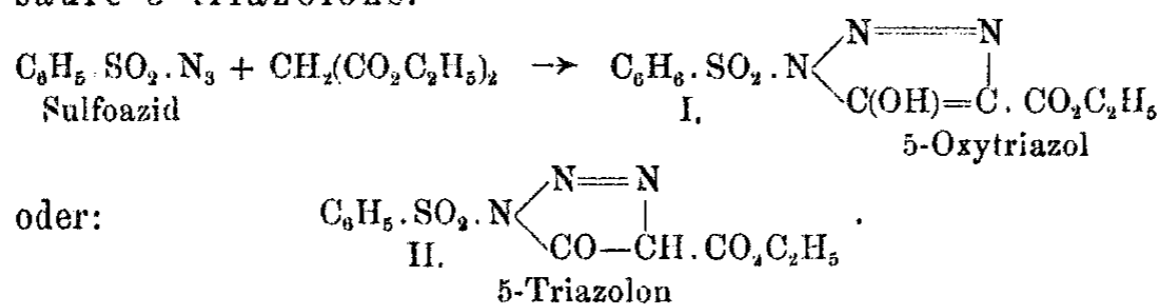
<sup>2)</sup> Henry Meyer, „Über Zwischenprodukte bei der Synthese von  $\alpha$ -Amino-säuren aus Malonsäuren und über einige Reaktionen mit starren Säureaziden“. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt auf der Universitätsbibliothek Heidelberg.

stark verharzten Reaktionsprodukt in der Hauptsache nur Benzolsulfamid,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , befand. Die Versuche wurden deshalb, trotzdem ihre Durchführung zu einer sehr erwünschten und einfachen Synthese der  $\alpha$ -Amino-säuren führen mußte, z. B.



zunächst abgebrochen.

Der eine von uns (G. Ehrhart) ließ nun die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester unter vermindertem Druck so vor sich gehen, daß der Malonester eben bei einer Temperatur von  $110^\circ$  im Sieden bleiben konnte. Hierbei trat kein Stickstoff aus; das Resultat war die Synthese eines 1-Benzolsulfonsäure-4-carbonsäure-5-oxytriazols, bezugsweise 1-Benzolsulfonsäure-4-carbonsäure-5-triazolons:

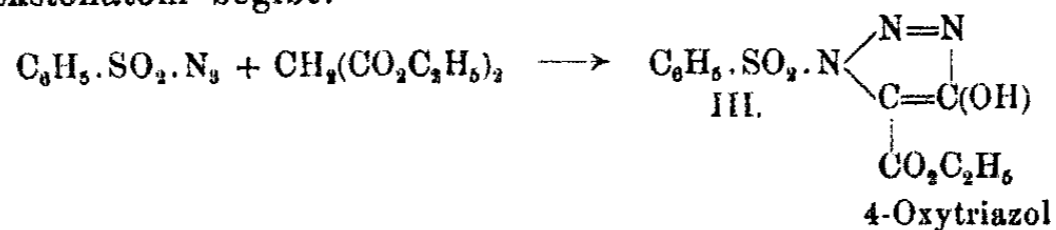


Aus der alkalischen Lösung des erhaltenen Produktes fällt der 5-Oxytriazolester (I) als Öl aus; er verwandelt sich erst nach einigen Stunden in das feste, beständige 5-Triazolon (II).

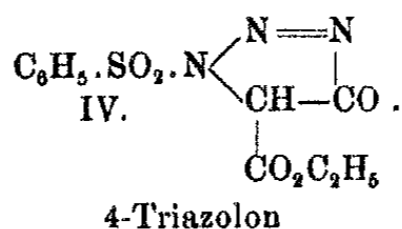
Vergleicht man diese Reaktion mit den schönen, ausführlichen Untersuchungen, welche L. Dimroth<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester ausgeführt hat, so könnte das von uns erhaltene Triazolon auch als Benzolsulfaminodiazomalonsäure,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C : (N_2) \cdot COOH$ , aufgefaßt werden. Dies ist die eine Möglichkeit, mit der die Reaktion zwischen Benzolsulfazid und Malonester verlaufen konnte, welche, wie aus dem folgenden hervorgeht,

<sup>1)</sup> L. Dimroth, Ann. Chem. **325**, 1 (1902); **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 352 (1910); **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

im wesentlichen mit der von L. Dimroth bei der Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester ermittelten übereinstimmt. Eine zweite Möglichkeit ergibt sich aber aus der Betrachtung: daß nämlich das Kernkohlenstoffatom des Malonesters bei der Aufrollung der  $N_3$ -Gruppe sich nicht an das entferntere, sondern an das dem  $SO_2$ -Rest zunächst befindliche Stickstoffatom begibt:



oder:

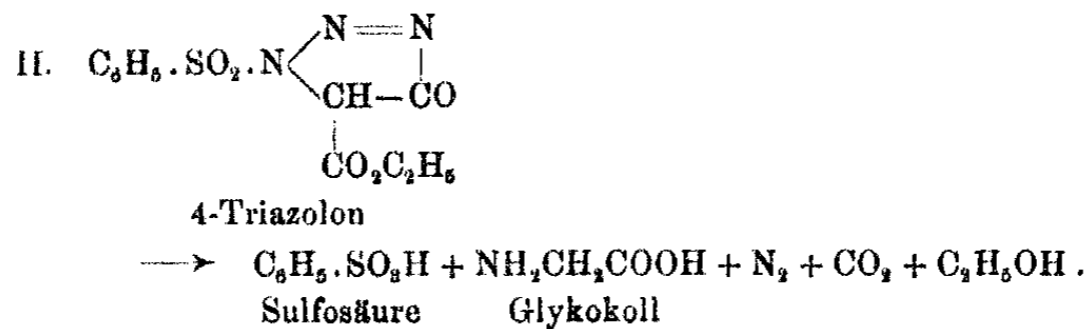
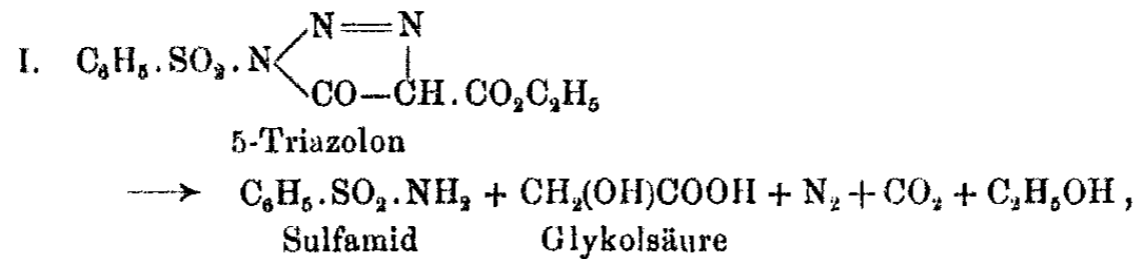


Dadurch entstünde das 1-Benzolsulfamino-5-carbonsäure-ester-4-triazolon.

Die Betrachtung beider Formeln ergibt ohne weiteres, daß bei der hydrolytischen Spaltung mit Mineralsäuren:

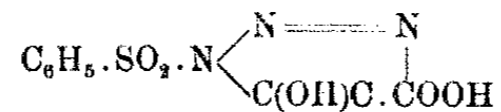
nach I aus 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon: Stickstoff, Benzolsulfamid, Glykolsäure und Kohlensäure,

nach II aus 1-Benzolsulfon-5-carbonsäure-4-triazolon dagegen: Stickstoff, Kohlensäure, Benzolsulfonsäure und Glykokoll entstehen müssen.



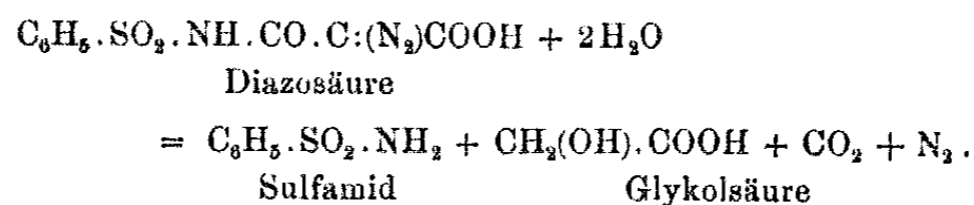


man das von überschüssigem Malonester befreite Reaktionsprodukt mit Na-Äthylat behandelt, und dann in der Kälte ansäuert. Dabei fällt, wie schon erwähnt, zunächst ein dickflüssiges Öl aus, das den freien Oxytriazolester darstellt. Streicht man das Öl auf Ton, so ist nach einigen Stunden die Masse hellgelb krystallin erstarrt. Schmp. 79° (unkorr.). Der Ester löst sich in verdünnter Natronlauge auf; erwärmt man etwas, so fällt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die freie Carbonsäure wiederum ölig, als Oxytriazolsäure:



aus, welche, und zwar schneller als ihr Ester, in die krystallisierte Triazolonsäure übergeht.

Nach den Untersuchungen von L. Dimroth über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester würde der aus Benzolsulfonazid gewonnene Triazolonkörper als ein Derivat des Diazomethans aufzufassen sein: als  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}_2)\cdot\text{COOH}$ , Benzolsulfaminodiazomalonsäure. In der Tat besitzen die Krystalle dieser Triazolonsäure eine sehr eigentümlich grünlich hellgelbe Farbe. Auch zerfällt die bei 106° (unkorr.) sich unter Aufschäumen zersetzende freie Säure beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung in Benzolsulfamid und Glykolsäure:



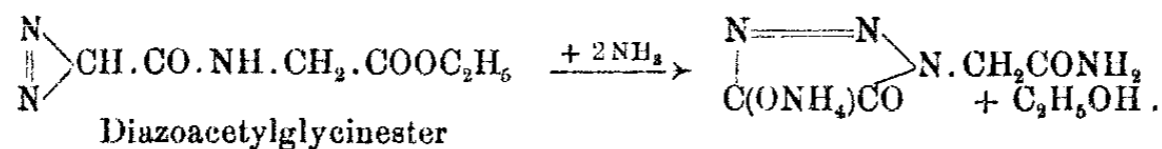
Dagegen zeigt der erhaltene Ester dieser Säure nichts vom Verhalten eines Diazofettsäureesters; Jod greift nicht unter Stickstoffentwicklung an, gegen Säuren ist der Ester merkwürdig beständig — er krystallisiert selbst aus kochender konzentrierter Salzsäure unverändert wieder aus; nur über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt er langsam Stickstoff ab.

Bekanntlich geht nach den Untersuchungen von Th. Curtius und J. Thompson<sup>1)</sup> Diazoacetylglycinester durch Ein-

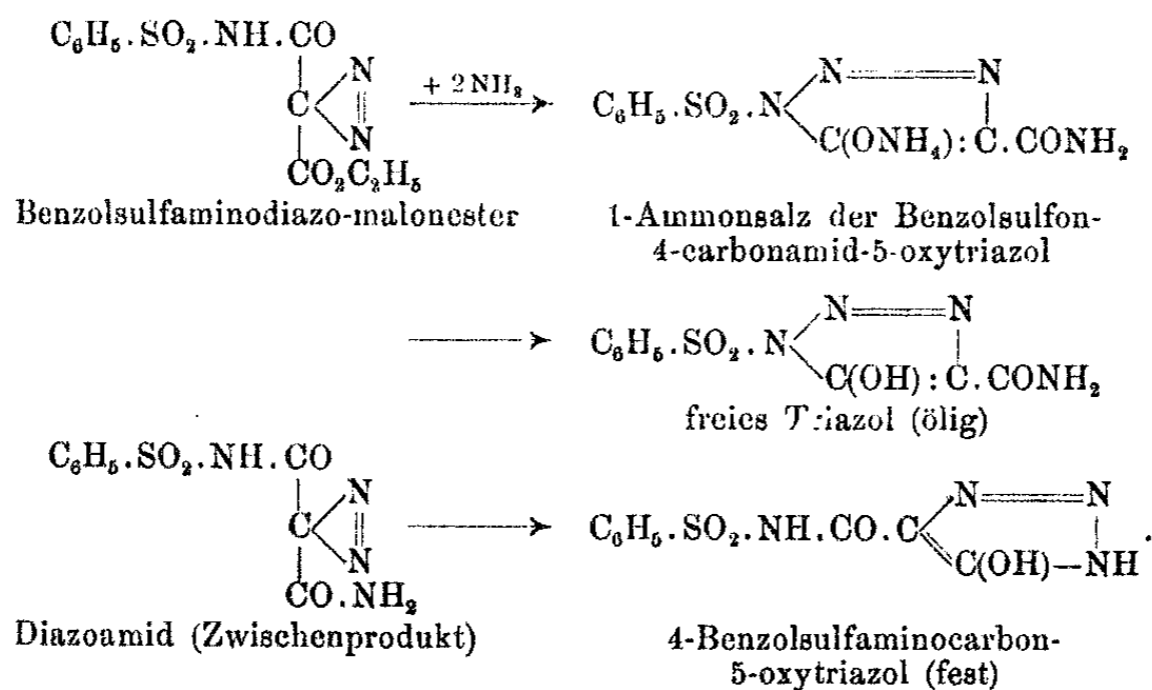
<sup>1)</sup> Ber. 39, 4139 (1906).

Einw. von Benzolsulfonazid auf Malonester. 71

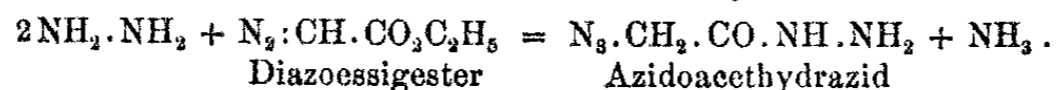
wirkung von Ammoniak in das Ammonsalz des 5-Oxy-triazolacetamids über:



Unter Zugrundelegung der Diazoformel für das von uns erhaltene 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon als Benzolsulfaminodiazo-malonester erhält man bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf die Verbindung in der Tat das Ammonsalz des 1-Benzolsulfon-4-carbon-amid-5-oxytriazols. Beim Ansäuern fällt das Oxytriazol ölig aus. Kocht man das Öl mit Alkohol auf, so krystallisiert aus der Lösung der farblose 4-Benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazol aus. Der Prozeß vollzieht sich nach dem Schema:



Th. Curtius, A. Darapsky und A. Bockmühl<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Dazoessigester unter Ammoniakabspaltung Azidoessigsäurehydrazid erhalten:

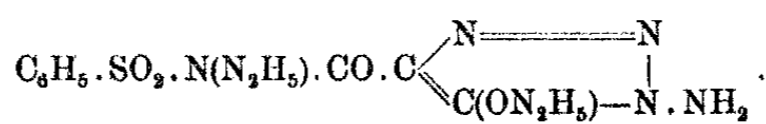
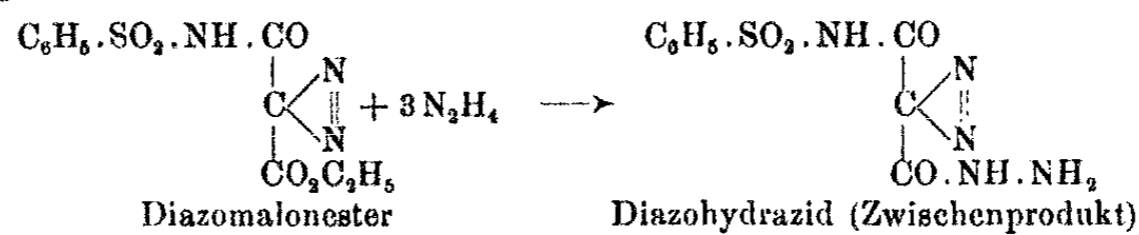


Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzolsulfaminodiazo-malonester trat neben Ammoniak- aber auch

<sup>1)</sup> Ber. 41, 344 (1908).

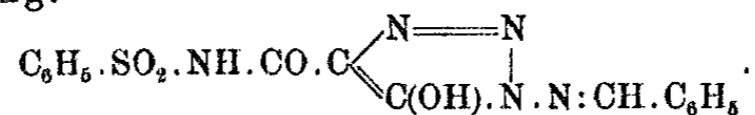


Stickstoffentwicklung auf; das Benzolsulfaminoazido-malonsäurehydrazid konnte zwar noch nicht isoliert werden. Dagegen schied sich fast quantitativ ein schön krystallisierendes Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazols ab. Hier erfolgt der Ringschluß spontan:



Bis-Diammonsalz des 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazols

Mit verdünnter Salzsäure erhält man daraus das freie 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazol, eine starke Säure. Sie liefert mit Benzaldehyd die farblose Verbindung:



Weitere Untersuchungen über das Verhalten der Sulfonazide sind im Gange.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol und 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäure).

4,5 g Benzolsulfonazid und 8 g Malonester wurden unter 20—25 mm Druck bei etwa 110° am Rückfluß dauernd im Sieden erhalten. Nach 5 Stunden vermindert man den Druck bis auf etwa 11 mm, wobei der überschüssige Malonester abdestilliert. Gasentwicklung findet nicht statt. Das flüssige Reaktionsprodukt ist nur leicht gelb gefärbt. Man schüttelt mit Natronlauge (1:10), bis fast alles in Lösung gegangen ist, filtriert kalt durch ein nasses Filter, bis die Lösung vollständig klar ist, und säuert dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure an. Sofort setzt sich 1-Benzolsulfon-

Einw. von Benzolsulfonazid auf Malonester. 73

4-carbonsäure-5-oxytriazol als dickes, gelbes Öl ab, das allmählich zum Triazol bzw. zur Benzolsulfaminodiazomalonsäure strahlig erstarrt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Mutterlauge noch ein kleiner Teil krystallinisch aus. Ausbeute 2,5 g. Man saugt ab und krystallisiert aus heißem Benzol um, wobei man die Verbindung in schwach anisotropen Krystallen von rhomboedrischer Form erhält, die sich bei 106° zersetzen.

0,2116 g gaben 0,3104 g CO<sub>2</sub> und 0,0560 g H<sub>2</sub>O.  
2,653 mg „ 0,356 ccm N<sub>2</sub> bei 20° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S (269):		Gefunden:
C	40,20	40,01 %
H	2,60	2,96 „
N	15,60	15,55 „

1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol und 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäureäthylester).

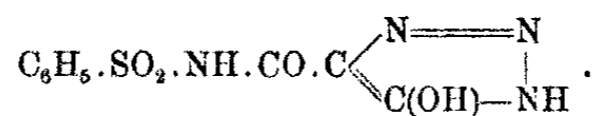
Der Versuch wird wie bei der freien Säure beschrieben ausgeführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Malonesters behandelt man aber mit der berechneten Menge Natriumäthylat, löst in Wasser und säuert an. Bei schnellem Arbeiten läßt sich die Verbindung unmittelbar so darstellen, wie dies Dimroth mit dem unverseifbaren Diazobenzolimid gelang, wenn man nämlich 3,2 g Malonester mit der berechneten Menge Na in Alkohol gelöst versetzt und sofort 3,6 g Benzolsulfonazid zugibt. Na-Äthylat wirkt natürlich auf Sulfonsäureazide in der Weise ein, daß Stickstoffnatrium abgespalten wird, eine Reaktion, die bei den Carbonsäureaziden momentan verläuft. Auftretende stärkere Erwärmung wird durch Kühlen gemildert. Nach einigem Stehen destilliert man den überschüssigen Alkohol ab, löst das Natriumsalz in Wasser, filtriert eiskalt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar ist und macht mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Es fällt ein dickes, zähes Öl aus, das man auf Ton streicht. Das Produkt gibt mit Eisenchlorid rotviolette Färbung. Nach etwa 2 Stunden ist das Öl zu einer krystallinen, hellgelben Masse erstarrt. Man krystallisiert aus heißem Sprit um und erhält das 1-Benzolsulfonsäure-4-carbon-

säureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonester) in durchsichtigen, anisotropen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 79°. Der Ester ist in organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, schwer in Wasser. Mit Na-Äthylat bildet sich das Na-Salz des Oxy-triazolesters zurück, welcher auf Zusatz von Säure wieder ölig ausfällt und sich langsam umlagert. Mit verdünnter wäßriger Natronlauge entsteht unter Verseifung der Estergruppe das Na-Salz der Oxytriazolsäure, welches beim Ansäuern sich ganz analog verhält. Bei 110° spaltet 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonester) Stickstoff ab. Die Verbindung ist gegen Jod und Säuren, selbst konzentrierte Salzsäure, beständig (vgl. S. 70).

0,2672 g gaben 0,4345 g CO<sub>2</sub> und 0,0975 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S (297):		Gefunden:
C	44,50	44,35 %
H	3,71	4,08 „
N	14,13	— „

4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol,



2 g 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonester) werden mit der fünffachen Menge starkem, wäßrigem Ammoniak im Rohr einige Stunden auf 70° erhitzt. Die Substanz ist völlig in Lösung gegangen. Man vertreibt das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und säuert in der Kälte an. Es fällt 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxy-1,2,3-triazol als dickes Öl aus, das aber bald fest wird unter Umlagerung zu 1-Benzolsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazol. Der Körper zersetzt sich ohne zu schmelzen und krystallisiert in anisotropen, schön ausgebildeten, schief abgebrochenen Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Äther und in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

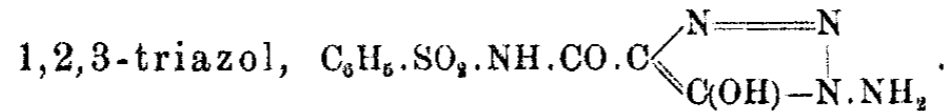
0,2324 g gaben 0,3429 g CO<sub>2</sub> und 0,0663 g H<sub>2</sub>O.

2,270 mg „ 0,419 ccm N<sub>2</sub> bei 20° und 741 mm.

Einw. von Benzolsulfonazid auf Malonester. 75

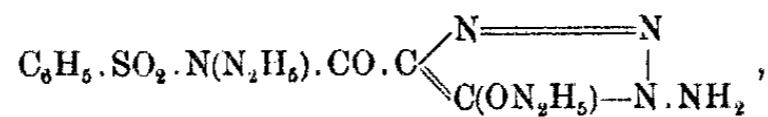
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S (268):		Gefunden:
C	40,30	40,24 %
H	2,99	3,19 „
N	20,84	20,97 „
S	11,94	— „

1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-



Auf eine alkoholische Lösung von 3 g 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazo-malonester) läßt man etwas mehr als 3 Mol. Hydrazinhydrat bei gelinder Wärme einwirken. Alsbald setzt Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein; dann scheidet sich ein fester Körper aus. Man läßt vollständig erkalten, saugt ab und krystallisiert aus heißem Sprit um. Man erhält so das

Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-Benzol-sulfaminocarbonsäure-5-oxytriazols,



in schmalen, anisotropen, schräg abgestumpften Tafeln.

0,2259 g gaben 0,2559 g CO<sub>2</sub> und 0,1128 g H<sub>2</sub>O.  
2,016 mg „ 0,623 ccm N<sub>2</sub> bei 17° und 755 mm.

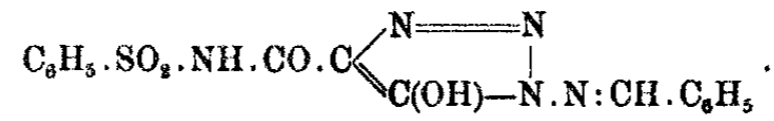
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> S (346):		Gefunden:
C	31,20	30,89 %
H	4,93	5,58 „
N	36,89	36,14 „

Das Diammoniumsalz wird in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure das Triazol ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol in kleinen farblosen, gut ausgebildeten anisotropen, schief abgebrochenen Prismen. Sie sind in Äther, Benzol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich.

0,2104 g gaben 0,2942 g CO<sub>2</sub> und 0,0685 g H<sub>2</sub>O.  
2,703 mg „ 0,578 ccm N bei 23° und 763,0 mm.

Berechnet für O <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub> S (283):		Gefunden:
C	38,15	38,13 %
H	3,18	3,78 „
N	24,75	24,75 „
S	11,81	— „

Benzalverbindung des 1-Amino-4-benzolsulfamino-  
carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols,



Zu der Lösung dieses Oxytriazols in heißem Wasser gibt man einige Tropfen Benzaldehyd und schüttelt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Trübung und nach einigem Stehen scheidet sich die farblose Benzalverbindung ab. Sie spaltet sich erst mit heißer, ziemlich konzentrierter Schwefelsäure wieder in die Komponenten. In organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus viel Alkohol umkrystallisiert. Nadelförmige, anisotrope, schief abgebrochene Prismen.

0,1528 g gaben 0,2882 g CO<sub>2</sub> und 0,0525 g H<sub>2</sub>O.

2,481 mg „ 0,392 ccm N<sub>2</sub> bei 21° und 764 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> S (371):		Gefunden:
C	51,70	51,44 %
H	3,51	3,84 „
N	18,87	18,82 „
S	8,62	— „

## Andreas Lipp.

19. II. 1855 bis 21. XI. 1916.

(Eingegangen am 18. Mai 1923.)

Den Allgäuer Bergen unmittelbar vorgelagert ist ein üppig grünes Hügelland, dessen fleißige Bevölkerung im wesentlichen Viehzucht treibt, nur in beschränktem Maße Getreidebau, dem die bedeutende Höhenlage und das damit verbundene rauhe Klima weniger günstig ist. Einfach und streng sind dort die Menschen, aber geistig rege, wie der ganze Stamm der Schwaben, dessen Interessen weit über die Grenzen des eigenen kleinen Wirkungskreises hinausgehen.

Dort ist die Heimat des ehemaligen Ordinarius der organischen Chemie an der Techn. Hochschule München, Dr. A. Lipp. In dem kleinen Weiler Batzenschwenden der Gemeinde Rückholz bei Füssen liegt das Landanwesen der Familie, verbunden mit einem Mühlen- und Sägewerk, wie man es in dieser Gegend häufig antrifft. Der Vater versah nebenbei das Amt des Bürgermeisters der Gemeinde.

Die Jugendjahre brachten dem kleinen Andreas all die mannigfachen Freuden, die Kinder vom Lande vor Stadtkindern voraushaben; besonders gerne erinnerte er sich der schönen Zeit, die er als Hirtenbübl beim Vieh auf der Weide verbrachte. Damals dürfte wohl auch sein inniges Verhältnis zur Natur entstanden und seine Beobachtungsgabe für Naturvorgänge geschärft worden sein.

Begabung und Fleiß, die sich bei dem Jungen schon auf der Volksschule in Rückholz zeigten, veranlaßten den Vater, ihn zur weiteren Ausbildung auf die Gewerbeschule in Kempten zu schicken. Hier war es der persönliche Einfluß eines vorzüglichen Lehrers der Naturwissenschaften, Reindl, der in Lipp den Wunsch entstehen ließ, sich dem Fachstudium der

Chemie zuzuwenden. Nach Absolvierung der Gewerbeschule trat er daher in die chemische Abteilung der Industrieschule in München ein und nach ihrem erfolgreichen Besuch in die chemische Abteilung der damaligen Kgl. Polytechnischen Schule (Herbst 1873).

Den Lehrstuhl für Chemie hatte seit Begründung dieser Anstalt im Jahre 1868 Emil Erlenmeyer inne, ein als Lehrer und Forscher gleich bedeutender Mann und ungemein kritischer Kopf. Wie vorzüglich die Schule war, welche die Studierenden bei Erlenmeyer durchzumachen hatten, schilderte Lipp selbst in einem seinem früheren Lehrer im Jahre 1909 gewidmeten Nachruf. Ein sehr anregender Kreis junger Akademiker war damals gleichzeitig mit Lipp im chemischen Laboratorium der Polytechnischen Schule tätig.

Erlenmeyer mochte in den Übungen bald auf den experimentell ungewöhnlich geschickten und strebsamen jungen Praktikanten aufmerksam geworden sein. Noch vor vollendetem Studium machte er ihn daher zu seinem Vorlesungs- und Privatassistenten. Das Verhältnis zwischen Lehrer und Schüler blieb aber nicht nur das zwischen Gebendem und Empfangendem, sondern wurde auch persönlich ein sehr herzliches, ja freundschaftliches und ist es fürs Leben geblieben.

Eine glänzende Schlußprüfung im Sommer 1877 brachte Lipp die damals äußerst seltene Auszeichnung durch ein „Diplom“, auf Grund dessen er sich, wie die meisten Studierenden der Chemie, der kräftig aufstrebenden chemischen Industrie zuwenden wollte. Dieser Plan kam jedoch nicht zur Ausführung, trotzdem bereits Verhandlungen angeknüpft waren. Im Rahmen eines chemischen Seminars nämlich, wie es Erlenmeyer schon damals eingerichtet hatte, referierte Lipp über van t'Hoffs: *La chimie dans l'espace*, die eben in Hermanns Übersetzung neu herausgekommen war, offenbar mit solchem Geschick, daß Erlenmeyer ihm dringend anriet, sich dem Lehrberufe zu widmen. Wie in den ersten wissenschaftlichen Arbeiten, so wirkte der Lehrmeister auch hier Richtunggebend auf den jungen Chemiker. Es folgen Jahre intensivster Arbeit. 1880 promovierte ihn die philosophische Fakultät der Universität Freiburg i. B. zum Doktor auf Grund einer Dissertation: „Über einige Derivate des Isobutyl-aldehyds“, 1881 be-

stand Lipp die Nachprüfung am Realgymnasium, wozu er die fehlenden Fächer durch Privatstudium nachholen mußte, noch im gleichen Jahre die Lehramtsprüfung für Chemie und im nächsten diejenige für beschreibende Naturwissenschaften. Bis 1884 behielt Lipp die Assistentur bei Erlenmeyer bei, um nicht nur mit diesem zusammen die berühmte Tyrosin-Synthese und Fragen, die damit in unmittelbarem Zusammenhang standen, zu bearbeiten, sondern auch selbständig eine Reihe von Experimentaluntersuchungen durchzuführen, die sich nicht nur mit aliphatischen Problemen befaßten, sondern auch eine elegante, sehr durchsichtige Indol-Synthese brachten.

Der reiche wissenschaftliche Erfolg dieser Jahre mochte in Lipp den Wunsch entstehen lassen, bei der akademischen Laufbahn zu bleiben. Die wirtschaftlichen Verhältnisse zwangen ihn jedoch, vom Wintersemester 1884 ab eine Assistentur an der Industrieschule in München anzunehmen. Nun konnte er auch seine Braut, Agnes Krueger, heimführen, die, wie er, ein Kind der Berge, seine stets auf das streng Sachliche gerichtete Natur aufs glücklichste ergänzte.

12 $\frac{1}{2}$  Jahre gehörte Lipp der Industrieschule an, von 1888 ab als Studienlehrer und endlich seit 1893 als Professor. Sein Lehrgebiet erstreckte sich dort außer auf Chemie und Mineralogie auf chemische Technologie und nebenbei an der Kgl. Baugewerkschule auch auf Physik und Baumaterialienlehre. Die Arbeitslast dieser Doppelstellung beschränkte natürlich sehr die Zeit, die er seinen wissenschaftlichen Arbeiten widmen konnte. Erschwerend wirkte auch der Umstand, daß die experimentellen Hilfsmittel einer Mittelschule nicht so reich waren, wie die eines Hochschulinstitutes, und daß Lipp in Ermangelung von Mitarbeitern auch jetzt noch jeden Handgriff selbst ausführen mußte, was allerdings der unbedingten Zuverlässigkeit seiner Arbeiten sehr zustatten kam. Glücklicherweise stand der Anstalt damals ein weit blickender Schulmann vor, der Mathematiker Dr. Kleinfeller, der den jungen Lehrer in seinen wissenschaftlichen Bestrebungen förderte, wo er konnte. So kommt es, daß Lipp trotz aller Hemmnisse auch in dieser Periode seines Schaffens verschiedene schöne Experimentalarbeiten veröffentlichte, ganz abgesehen von der intensiven literarischen Tätigkeit in dieser Zeit.



Diese bedeutende wissenschaftliche Produktivität, sein ausgezeichnete Ruf als chemischer Fachlehrer und wohl auch das gute Andenken, das er an der Hochschule hinterlassen hatte, waren Veranlassung, daß Lipp 1897 als Nachfolger H. Kilianis nach dessen Weggang an die Universität Freiburg auf den Lehrstuhl für analytische Chemie der Technischen Hochschule München berufen wurde. Er hatte somit die Genußnahme, auf Umwegen doch noch zu erreichen, was ihm von vornherein versagt schien. Zu seinem Lehrauftrag zählte außer qualitativer und quantitativer Analyse noch Brennmaterialienlehre und Feuerungskunde für Ingenieure, sowie ein Praktikum in technischer Gasanalyse. Das große analytische Praktikum dagegen war mit dem Lehrstuhl für allgemeine Chemie verbunden, den damals W. von Miller inne hatte. So hatte Lipp endlich etwas mehr Freiheit für seine experimentelle Tätigkeit; zum ersten Mal durfte er sich der Hilfe geschickter Mitarbeiter erfreuen.

Im Studienjahr 98/99 vertrat Lipp den schwer erkrankten v. Miller im allgemeinen chemischen Kolleg, erhielt aber nach dessen Tod und nach erfolgter Teilung der Lehrgebiete in anorganische und organische Chemie nicht unmittelbar den Lehrstuhl für organische Chemie. Erst 1905 nahm man eine Neueinteilung des Unterrichtsstoffes vor und übertrug Lipp das Gebiet der organischen Chemie, während G. Schultz, der bisherige provisorische Vertreter dieses Faches, sich in seiner Lehrtätigkeit auf die chemische Technologie beschränkte. Zugleich konnte Lipp das nach seinen Plänen ausgezeichnet eingerichtete organisch-chemische Laboratorium im Neubau der chemischen Abteilung in Betrieb nehmen, in dem zunächst reichlich Platz für die sich mehrende Doktoranden- und Praktikantenschar zur Verfügung stand. Nun erst nach langen Jahren war Lipp zurückgekehrt in sein ureigenstes Fachgebiet, nun erst war ihm die Möglichkeit gegeben, sich zahlreichere Mitarbeiter heranzuziehen in strenger experimenteller Schulung und mit der unerbittlichen Genauigkeit und Sauberkeit, die wesentliche Züge seiner eigenen Arbeitsweise bildeten. Für ihn selbst konnte damals allerdings im Neubau noch kein Platz geschaffen werden; er begnügte sich einstweilen mit einer recht behelfsmäßig eingerichteten Arbeitsstätte. Erst 1911 konnte er in

die schönen, neugeschaffenen Räumlichkeiten des Privatlaboratoriums übersiedeln.

Der Zunahme der Doktoranden in jener Zeit entspricht auch die wesentliche Erweiterung des Arbeitsgebietes. Die hydroaromatischen Verbindungen, verschiedene Wachsarten, Phtaleine, Phtaleinäther, Nitrierung und Sulfuration des Chinolins usw. wurden in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Das gesammelte Material ist in einer großen Zahl von Dissertationen niedergelegt und nur zum kleinsten Teil publiziert worden.

So erfolgreich seine experimentelle Tätigkeit auch war, das Schwergewicht seiner Begabung lag doch in seiner ungewöhnlichen Lehrbefähigung. Lipp legte keinen besonderen Nachdruck auf eine glänzende Aufmachung seiner Vorlesung, seine Vortragsweise mochte vielleicht manchmal etwas trocken anmuten, aber sie war ungemein klar und ausgezeichnet dadurch, daß mit seltenem Geschick überall das Wesentliche herausgeschält und mit nie versagender Sicherheit durch einfache, aber um so eindringlichere Experimente belegt wurde. Seine Vorträge über analytische und organische Chemie ließen sich, so wie sie gesprochen wurden, niederschreiben und bildeten einen begehrten Schatz, auf den man stets zurückgreifen konnte, besonders wenn es galt, die Kenntnislücken fürs Examen wieder zu füllen. Die gleichen Vorzüge zeichneten seine Unterrichtstätigkeit im Laboratorium aus. Gedankenlosigkeit und Unsauberkeit beim Arbeiten konnten seinen lebhaften Unwillen erregen, wenn sich dieser auch nur in milden Formen äußerte. Unermüdlich stand er den Doktoranden zur Seite und legte bei eintretenden Schwierigkeiten auch selbst Hand an.

Lipps didaktische Begabung wurde im Ministerium bald erkannt; so kam es, daß ihn der Kultusminister in die oberste bayrische Schulbehörde berief. Mit dieser Stellung war eine große Arbeitslast verknüpft, zu der noch seine höchst uneigennützig-gutachtliche Tätigkeit und seine Mitwirkung in mehreren Prüfungskommissionen hinzukam. Die Bewältigung dieser Unsumme von Arbeit war nur möglich bei der strengen Sachlichkeit und geschickten Arbeitseinteilung, die man an Lipp bewundern konnte. Obendrein hat er niemals einen Assistenten zu anderen als unterrichtlichen Zwecken herangezogen.

Die unerläßliche Entspannung brachten ihm während des Semesters nur die Sonntag-Nachmittage, die er als rüstiger Wanderer in Begleitung der Seinen regelmäßig zu oft ziemlich ausgedehnten Spaziergängen in Münchens Umgebung benutzte. Sein Verhältnis zur Natur war ein tief innerliches; die große Linie in der Landschaft, wie die unscheinbarsten Formen der belebten und unbelebten Welt in der nächsten Umgebung zogen ihn in gleichem Maße an. Besonders angetan hatten es ihm die Kinder Floras; daher bewahrte er auch der Botanik, der *scientia amabilis*, zeitlebens die Treue.

Gründlichere Erholung gönnte sich Lipp nur während der Osterferien, in denen er fast regelmäßig mehrere Tage in Berchtesgaden, der Heimat seiner Frau, zubrachte, und während des Spätsommers. Nach der Hochflut von Prüfungen, die das Sommersemester würdig zu beschließen pflegen, suchte er stets auf einige Wochen die bayrischen oder Tiroler Berge auf. „Dem Gebirgskind wird's bekanntlich erst im Flachland bewußt, wie sehr es die Berge liebt,“ Worte Roseggers, die sich auch an Lipp bewahrheiteten. Ja, er hat sie geliebt, vielleicht mehr, als er sich selbst gestand; aber nicht als Sportsmann, sondern als stiller Verehrer ihrer Schönheit und ruhevollen Größe. Ebenso eng war er mit seiner eigentlichen Heimat, dem Allgäu, und dem väterlichen Anwesen verwachsen, wo er jeden Herbst seine hochbetagte Mutter aufsuchte, die er nur um wenige Jahre überleben sollte, und seinen Bruder, mit dem ihn das lebhaft landwirtschaftliche Interesse verband.

Der erste schwere Schlag traf Lipp im Jahre 1908, als ihm seine treue Gefährtin durch einen viel zu frühen Tod entrissen wurde. Die Zurückgezogenheit, in der er stets lebte, artete beinahe zur Vereinsamung aus nach dem Wegzug seines einzigen Sohnes nach Aachen. Da brach 1914 der große Sturm los und ergriff auch Lipp bis in die tiefsten Wurzeln. Die Not des Landes und die Sorge um den eigenen Sohn, den er in steter Gefahr vorm Feinde wußte, verdüsterten seine letzten Jahre und mögen die Entwicklung des unheilbaren Leidens noch beschleunigt haben, das ihn im November 1916 hinwegraffte. Fast bis zuletzt war er tätig, wie es ihm sein eisernes Pflichtbewußtsein vorschrieb, streng gegen sich selbst, von verständnisvoller Milde gegen andere, ungemein bescheiden und

uneigennützig, nicht nur verehrt, sondern auch geliebt von allen, die in seinen Kreis traten: So wird das Bild des Mannes stets vor uns stehen, in dem Forscher, Lehrer und Mensch sich zu seltener Harmonie vereinten.

### Wissenschaftlicher Teil.

#### I. Aldehydammoniake, $\alpha$ -Aminosäuren und Indol.

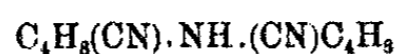
Wie Acetaldehyd, so liefern auch eine Reihe anderer aliphatischer Aldehyde, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe tragen, mit Ammoniak Aldehydammoniake vom Typus  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ , während das Anfangsglied Formaldehyd aus der Reihe heraustritt und aromatische Aldehyde mit tertiärem Alkyl in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl „Hydramide“ bilden, die nach dem Schema:  $(\text{R} \cdot \text{CH})_3\text{N}_2$  zusammengesetzt sind, also ihren Sauerstoff durch Wasseraustritt verloren haben. Lipp stellte sich in seinen ersten Experimentalarbeiten<sup>1)</sup> zur Aufgabe, die Kenntnis der Aldehydammoniake durch das Studium des Isobutylaldehydammoniaks zu erweitern, in dem der Carbonylgruppe ein C-Atom mit tertiärem Wasserstoff benachbart ist. Er konnte nachweisen, daß die Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylaldehyd nach der Gleichung



erfolgt. Ein tieferer Einblick in die Konstitution dieses Aldehydammoniaks ließ sich gewinnen durch Umsetzung mit Blausäure, die sich folgendermaßen formulieren ließ:

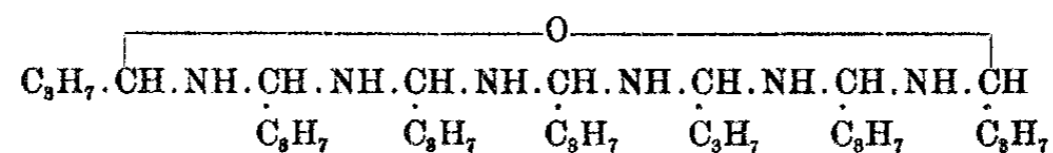


Es gelang also, das Molekül  $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{ON}_6$  aufzulösen in die Nitrile der  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure, die sich leicht durch die entsprechenden Säuren identifizieren ließen. Daneben ließ sich auch das Imin

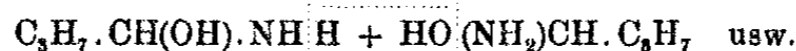


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 205, 1 (1880); 211, 344 (1882); Ber. 13, 905 (1880); 14, 1746 (1881).

fassen. Aus diesen Tatsachen konnte man für das Isobutylaldehydammoniak mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel

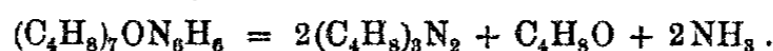


ableiten. Seine Bildung dürfte nach dem Schema

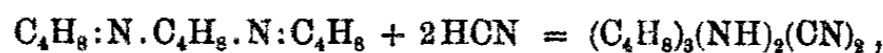


verlaufen. Zuletzt tritt ein Mol  $\text{NH}_3$  aus und führt zur Schließung des Oxytringes.

Ein besonders interessantes Resultat lieferte die thermische Zersetzung des Isobutylaldehydammoniaks durch rasche Trockendestillation; sie entspricht der Gleichung:

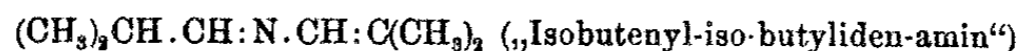


Die neue Verbindung  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}_2$  erwies sich in allen ihren Eigenschaften als ein Hydramid der Fetteiße und konnte als erstes aliphatisches Analogon zum Hydrobenzamid angesehen werden.<sup>1)</sup> Vor allem hat es mit diesem<sup>2)</sup> gemein das Verhalten gegen absolute Blausäure, die sich an die vorhandenen ungesättigten Bindungen glatt zu einem Di-imido-dinitril addiert,



dessen salzsaures Salz sich leicht hydrolysieren läßt zum salzsauren  $\alpha$ -Amino-isovalero-nitril und Isobutylaldehyd.

Die langsame Trockendestillation des „Tri-isobutylidendiamins“, wie Lipp sein Hydramid nannte, lieferte, genau wie Isobutylaldehydammoniak selbst, im wesentlichen eine Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ , für die durch hydrolytischen Abbau und die Ergebnisse der Bromierung die Formel:



bewiesen werden konnte.

Zum gleichen Zyklus ist eine Arbeit Lipps zu zählen, welche sich mit der Darstellung der  $\alpha$ -Amino-n-valeriansäure befaßt und ihrem Vergleich mit den bis dahin bereits bekannten Amino-valeriansäuren.<sup>3)</sup> Es sollte damit womöglich

<sup>1)</sup> Ber. 14, 1746 (1881) und Ann. Chem. 211, 344 (1882).

<sup>2)</sup> Plöchl, Ber. 13, 2118 (1880).

<sup>3)</sup> Ber. 15, 933 (1882) und Ann. Chem. 211, 354 (1882).

die Frage nach der Struktur der von v. Gorup-Besanez in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefundenen Amino-valeriansäure<sup>1)</sup> entschieden werden. Die Säure wurde analog der  $\alpha$ -Amino-n-caprylsäure von Erlenmeyer und Sigel<sup>2)</sup> aufgebaut durch Einwirkung von Blausäure auf das im Gegensatz zum Isobutylaldehydammoniak normal zusammengesetzte n-Butylaldehydammoniak. Sie erwies sich als nicht identisch mit dem Produkt von v. Gorup-Besanez. Damit stimmt das später von anderer Seite<sup>3)</sup> mitgeteilte Ergebnis überein, daß das natürlich vorkommende und durch Eiweißspaltung gewonnene „Valin“ die Rechtsform der  $\alpha$ -Amino-iso-valeriansäure darstellt.

Daran schließt sich eine Reihe von Arbeiten, welche die Zimtsäure zum Ausgangspunkt haben; sie sind zum Teil von E. Erlenmeyer angeregt, der sich damals sehr eingehend mit Zimt- und Hydrozimtsäure und ihren Substitutionsprodukten befaßte, und gemeinsam mit ihm veröffentlicht worden.<sup>4)</sup> Das Ziel dieser Arbeiten war letzten Endes die Synthese racemischen Tyrosins, in dem man zwar bereits eine Oxy-phenyl-amino-propionsäure erkannt hatte, ohne daß jedoch die Stellung der Substituenten schon zweifelsfrei feststand. Wie verwickelt dieses Problem war, zeigt die von Erlenmeyer und Lipp gegebene eingehende Darstellung der bis dahin über Tyrosin bekannt gewordenen Tatsachen<sup>4)</sup> und eine strenge Kritik der verschiedenen Meinungen, die von anderer Seite über seine Konstitution geäußert worden sind.<sup>4)</sup> Auch mehrere synthetische Versuche waren schon unternommen worden, z. B. von Beilstein und Kuhlberg, Barth, Ladenburg, Fittig usw. Sie scheiterten aber entweder daran, daß die theoretischen Unterlagen falsche waren, oder an experimentellen Schwierigkeiten.<sup>5)</sup> Eigene Beobachtungen an  $\alpha$ -Aminosäuren haben dann,

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 98, 15 (1856).

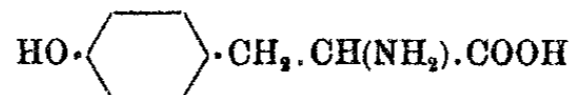
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 176, 341 und 177, 111 (1875).

<sup>3)</sup> Vgl. E. Fischer, Ber. 39, 2320 (1906).

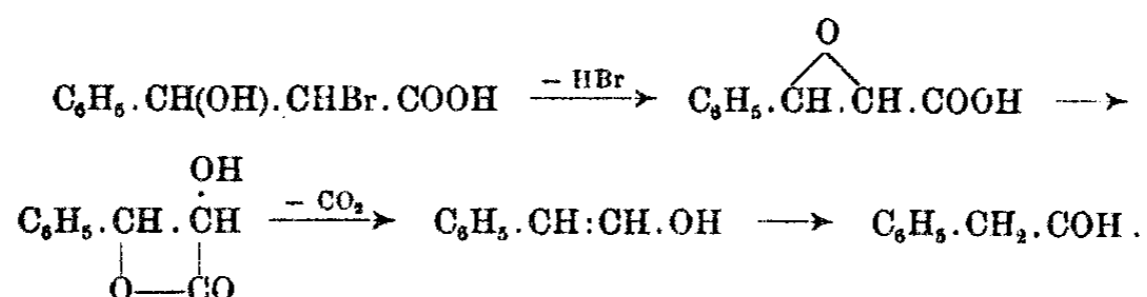
<sup>4)</sup> E. Erlenmeyer u. A. Lipp, Ber. 15, 1006 (1882) und Ann. Chem. 219, 161, 179 (1883).

<sup>5)</sup> Nur Barth hat möglicherweise schon synthetisches Tyrosin in Händen gehabt.

zusammen mit dem schon vorliegenden Tatsachenmaterial, Erlenmeyer dazu geführt, für Tyrosin die Formel:



aufzustellen, die nun durch die Synthese kontrolliert werden sollte. Der Weg zu seinem Aufbau war vorgezeichnet durch die bereits oben erwähnte Methode von Erlenmeyer und Sigel, nach der, ausgehend vom Phenylacetaldehyd, zunächst die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure, das Phenylalanin, dargestellt werden sollte. Für den in größerer Menge dazu benötigten Phenylacetaldehyd mußte erst die Glasersche Darstellungsmethode zweckentsprechend abgeändert werden. Die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkalisalz der Phenyl-brom- bzw. -chlor-milchsäure wurde damals unter Zwischenbildung der Phenylglycidsäure und eines Oxy- $\beta$ -lactons interpretiert:<sup>1)</sup>



Das Auftreten eines  $\beta$ -Lactons als Zwischenphase ist allerdings heute, wo wir  $\beta$ -Lactone und ihre Eigenschaften kennen gelernt haben<sup>2)</sup>, ziemlich unwahrscheinlich geworden.<sup>3)</sup> Die Bildung des Aldehyds aus der Phenylglycidsäure wird wohl unter direkter Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgen.

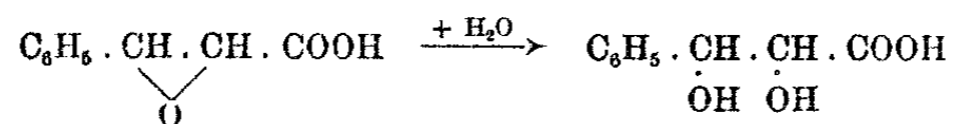
Noch eine weitere Frage wird in diesem Zusammenhang erörtert. Neben der Aldehydbildung aus Phenylglycidsäure verläuft nämlich eine zweite Reaktion, worauf schon die Tatsache hinweist, daß man die Ausbeuten an Phenylacetaldehyd nicht über 55% der Theorie steigern konnte. Das Erwärmen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 219, 179 (1888).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Johansson u. Hagmann, Ber. 55, 647 (1922).

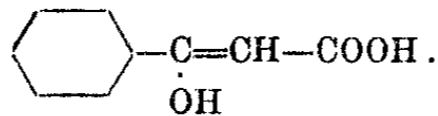
<sup>3)</sup> Das von H. Erdmann [D.R.P. 107228 (1898)] als Oxy- $\beta$ -lacton angesprochene Produkt hat sich als Phenylglycidsäure entpuppt: Dieckmann, Ber. 43, 1035 (1910).

in verdünnt schwefelsaurer Lösung bedingt zum Teil eine Hydrolyse der Phenylglycidsäure zur Phenylglycerinsäure:<sup>1)</sup>



genau so, wie dies auch bei der einfachen Glycidsäure der Fall ist.<sup>2)</sup> Diese Phenylglycerinsäure schien ursprünglich identisch zu sein mit der von Anschütz und Kinnicutt beschriebenen<sup>3)</sup> „Stycerinsäure“, da beide das gleiche Benzoat lieferten.<sup>1)</sup> In einer eingehenden Untersuchung wurde aber später von anderer Seite gezeigt<sup>4)</sup>, daß die Säuren von Lipp und von Anschütz-Kinnicutt die beiden möglichen inaktiven Formen der Phenylglycerinsäure darstellen, daß also bei der von Lipp angewandten Benzoylierungsmethode sterische Umlagerung eintritt.

Die oben wiedergegebene Erlenmeyersche Formel der Phenylglycidsäure hat Lipp in einer späteren Arbeit<sup>5)</sup> an der entsprechenden p-Nitroverbindung kontrolliert, da diese vor der Phenylglycidsäure selbst den Vorzug etwas größerer Beständigkeit voraus hat. A priori war ja auch eine andere Formulierung denkbar, worauf das Synonym Phenyl-oxy-acrylsäure hindeutet:



Plöchl hat denn auch der Glaserschen Säure diese Formel zugeschrieben, für ein von ihm auf anderem Wege gewonnenes Isomeres dagegen die Oxydform verteidigt.<sup>6)</sup> Das eingehende Studium der nitrierten Phenylglycidsäure und ihrer Umwand-

<sup>1)</sup> A. Lipp, Ber. 16, 1286 (1883).

<sup>2)</sup> Erlenmeyer u. Kinkelin, Ber. 13, 457 (1880).

<sup>3)</sup> Ber. 12, 537 (1879); vgl. auch Fittig u. Ruer, Ann. Chem. 268, 27 (1892).

<sup>4)</sup> Plöchl u. B. Mayer, Ber. 30, 1600 (1897). Die dort aufgestellte Behauptung, daß die Lippsche Methode hauptsächlich das Isomere vom Schmp. 121° liefere, besteht übrigens nicht zu recht; denn Riiber hat später die experimentellen Angaben Lipps in jeder Weise bestätigt [Ber. 41, 2413 (1908) und 48, 823 (1915)].

<sup>5)</sup> Ber. 19, 2643 (1886).

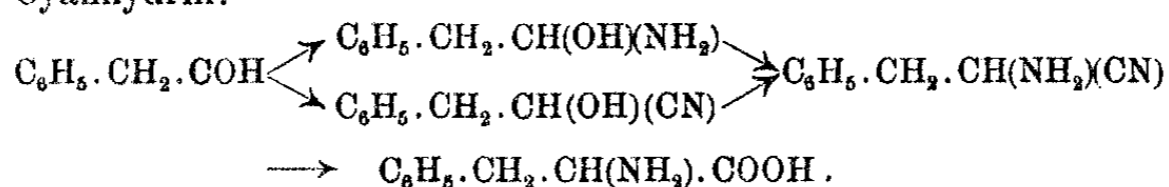
<sup>6)</sup> Ber. 16, 2823 (1883).



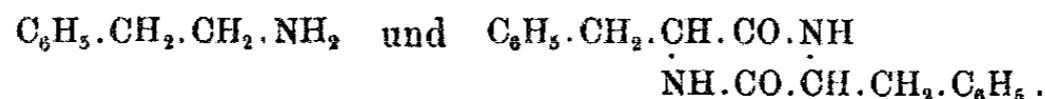
lungen brachte jedoch den einwandfreien Beweis für ihre Oxydform, so daß Lipp mit Recht die Schlußfolgerung Plöchl's bezweifeln konnte. Plöchl gab zwar für die nitrierte Säure die Richtigkeit der Formulierung durch Lipp zu<sup>1)</sup>, verteidigte aber für die nicht nitrierte Säure seine frühere Auffassung, bis der Widerspruch durch die Feststellung von Erlenmeyer jun. gelöst wurde, daß die Plöchl'sche Säure Phenylbrenztraubensäure darstellt.<sup>2)</sup>

In neuerer Zeit hat die Phenylglycidsäure insofern wieder Interesse gewonnen, als sie zu den Ketoxydverbindungen von E. Weitz und Mitarbeitern<sup>3)</sup> in nahe Beziehung getreten ist.

Vom Phenylacetaldehyd führten nun zwei Wege zum racemischen Phenylalanin, der eine über das Aldehydammoniak und das entsprechende  $\alpha$ -Aminonitril, der zweite über das Cyanhydrin:



Dieser Aufbau des Phenylalanins stellte eine erste Synthese der optisch inaktiven Form des wichtigen Bestandteils vieler Eiweißkörper dar und brachte zugleich die Entscheidung über seine Konstitution.<sup>4)</sup> Die thermische Zersetzung des Phenylalanins lieferte Phenyläthylamin und ein „Phenyl-lactimid“  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ , also die gleichen Zersetzungsprodukte, die auch Schulze und Barbieri aus natürlichem Phenylalanin gewonnen hatten:<sup>5)</sup>



<sup>1)</sup> Ber. 19, 3169 (1886).

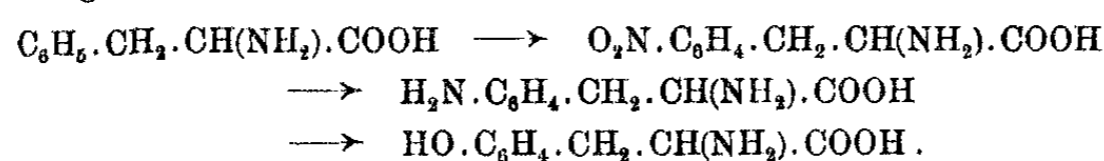
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 271, 137 (1892).

<sup>3)</sup> Ber. 54, 2327 (1921). Der dort erwähnte Versuch (S. 2331) der Oxydation von Zimtaldehyd mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd müßte ohne weiteres zur Phenylglycidsäure führen. In diesem Zusammenhang sei auch an die Umlagerung der Phenylglycidsäure durch starke Salzsäure in Phenylbrenztraubensäure erinnert [Erlenmeyer jun., Ber. 33, 3001 (1900)], welche an die von Weitz und Scheffer beschriebenen merkwürdigen Umlagerungen der Ketoxydverbindungen gemahnt [Ber. 54, 2344 (1921)].

<sup>4)</sup> Ber. 14, 1787 (1881).

<sup>5)</sup> Ebenda S. 1785.

Mit der synthetischen Darstellung des Phenylalanins war nun auch die Möglichkeit gegeben, dem Aufbau des Tyrosins selbst nahezutreten. Der zuerst eingeschlagene Weg, die p-Sulfosäure des Phenylalanins durch Kalischmelze unter geeigneten Bedingungen in die p-Oxyverbindung überzuführen, erwies sich als nicht gangbar, da schmelzendes Kali auch die empfindliche Seitenkette angreift. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde Phenylalanin nitriert, wobei unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen lediglich ein p-Nitroprodukt entsteht, wie sich aus seiner Oxydation mit Chromsäure ergibt.<sup>1)</sup> Das entsprechende p-Amidophenylalanin lieferte unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln über die Diazoverbindung hinweg den gesuchten p-Oxykörper:



Das Endprodukt der Reaktionsfolge wurde einem eingehenden Vergleich mit dem aus Horn gewonnenen natürlichen Tyrosin unterzogen, der sich auch auf eine Reihe von Salzen erstreckte, und erwies sich, abgesehen von der optischen Aktivität, als identisch mit dem Naturprodukt. Die abweichenden Eigenschaften der eigens zu diesem Zwecke synthetisierten isomeren p-Aminophenylmilchsäure beseitigten auch den letzten noch möglichen Einwand, die Diazotierung könne die in der Seitenkette stehende Aminogruppe durch —OH ersetzt haben.<sup>2)</sup>

In ihrer scharfsinnigen Anlage, experimentellen Meisterschaft und Gründlichkeit der Durchführung zählen diese Synthesen des Phenylalanins und des Tyrosins zweifellos zu den klassischen Arbeiten der organischen Chemie.

Bei der Gewinnung der Phenylchlormilchsäure aus Zimtsäure war von Erlenmeyer und Lipp  $\omega$ -Chlorstyrol als Nebenprodukt erhalten worden<sup>3)</sup>; die o-Nitro-zimtsäure liefert, wie Lipp bald darauf zeigen konnte<sup>4)</sup>, das entsprechende o-Nitro-

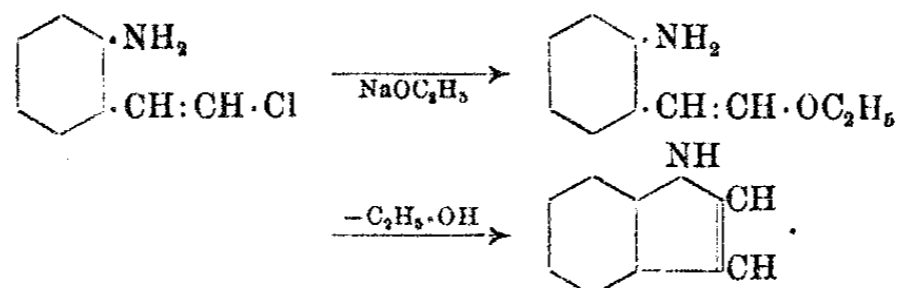
<sup>1)</sup> Diese führte nämlich zur bereits bekannten p-Nitrobenzoesäure von E. Widmann [Ann. Chem. 193, 230 (1878)].

<sup>2)</sup> Vgl. Ossikowsky, Ber. 13, 328 (1880).

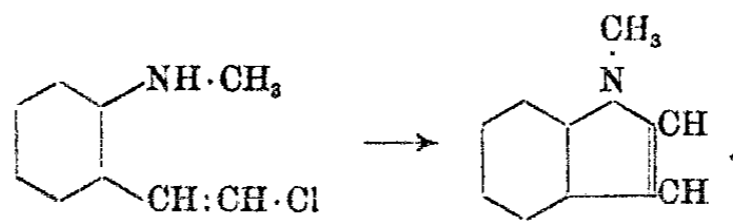
<sup>3)</sup> Ann. Chem. 219, 184 u. 185 (1883).

<sup>4)</sup> Ber. 17, 1067 (1884).

chlorstyrol. Dieses bildete nun den Ausgangspunkt für eine Synthese des Indols<sup>1)</sup>, eines weiteren wichtigen Eiweißspaltungsproduktes, das außerdem wegen seiner nahen Beziehungen zum Indigo damals im Vordergrund des Interesses stand. Es waren zwar bereits eine Reihe von Bildungsweisen für das Indol bekannt geworden; sie hatten aber sämtlich den Übelstand, daß sie nur schlechte Ausbeuten lieferten und wegen der meist recht komplizierten und undurchsichtigen Prozesse keinen sicheren Schluß auf die Konstitution des Reaktionsproduktes zuließen. Den gesuchten glatten Ringschluß konnte Lipp beim *o*-Amino- $\omega$ -chlorstyrol durch kurzes Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160—170° bewirken, wobei die Zwischenbildung des entsprechenden Vinyläthers angenommen wurde:



In einer zweiten Arbeit<sup>2)</sup> wurde dann gezeigt, daß diese Methode auch erweiterungsfähig ist und zum Aufbau von am Stickstoff substituierten Indolen Verwendung finden kann. So ließ sich das *N*-Methyl-indol aus *N*-Methylamino- $\omega$ -chlorstyrol mit der gleichen Leichtigkeit gewinnen wie Indol selbst:



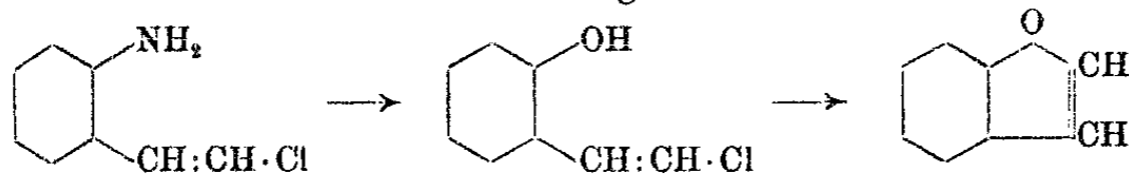
Keine der zahlreichen, auch später noch bekannt gewordenen Indolsynthesen gibt ein so anschauliches Bild von der Konstitution des Indols, wie wir sie seit Baeyers klassischen analytischen Arbeiten auf diesem Gebiete annehmen. Dem Schema der Indolsynthese von A. Lipp hat später G. Komppa seine Synthese des Cumarons nachgebildet<sup>3)</sup>, indem er das

<sup>1)</sup> Ber. 17, 1067 (1884).

<sup>2)</sup> Ber. 17, 2507 (1884).

<sup>3)</sup> Ber. 26, 2969 (1893).

Amino- $\omega$ -chlorstyrol in die Oxyverbindung überführte und ihr mit Alkali Chlorwasserstoff entzog:

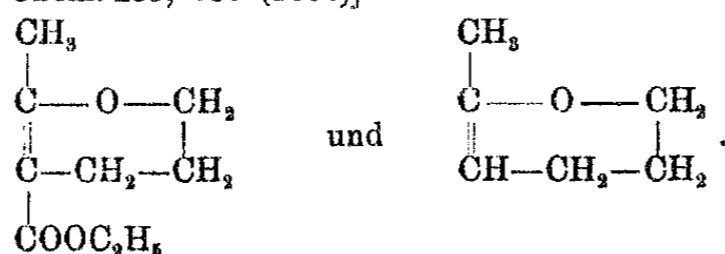


II.  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketole; Tetrahydro-pyridin- und Pyrrolinderivate.

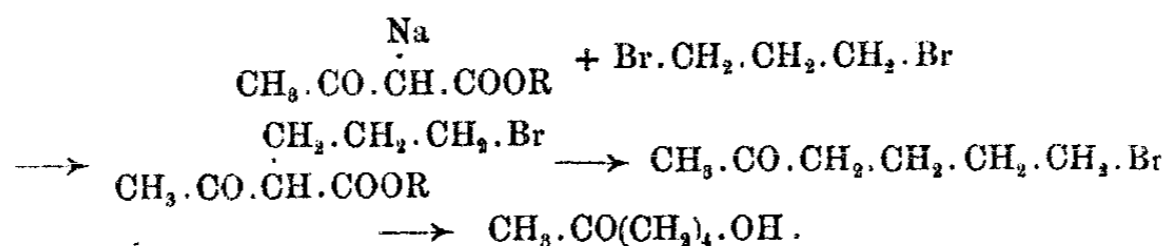
Eine zweite Gruppe von Arbeiten Lipp's ist angeregt worden durch die Mitteilungen Fittigs, Bredts und anderer über die neu entdeckte Lactonklasse. Die merkwürdige Eigenschaft der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxysäuren, besonders leicht in Lactone überzugehen, legte den Gedanken nahe,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Glykole daraufhin zu untersuchen, ob sie ebenfalls zur innermolekularen Wasserabspaltung neigen. Als Reaktionsprodukte waren in diesem Falle cyclische Oxyde zu erwarten, die man als Ringhomologe des Äthylen-oxyds aufzufassen hat.

Zunächst wurde eine Darstellungsmethode für die benötigten Glykole ausgearbeitet; Lipp kombinierte zu diesem Zwecke 1 Mol Natrium-acetessigester mit 1 Mol eines Alkylen-dihalogenides, verseifte den substituierten Acetessigester und führte mit dem Verseifungsprodukt die Ketonspaltung aus; z. B.:<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bei der ersten Phase der formulierten Reaktionsfolge tritt in untergeordneter Menge Di-acet-pimelinsäure-ester auf [Lipp, Ber. 22, 1196; Perkin jun. und Obremsky, Ber. 19, 2045 (1886)], indem zwei Moleküle Natrium-acetessigester mit einem Mol Trimethylenbromid in Reaktion treten. Ganz anders war die Reaktion bei Perkin jun. verlaufen, der mit 2 Atomen Natrium gearbeitet hatte und infolgedessen zu dem bromfreien Ester  $C_9H_{14}O_8$  gelangte; er sprach ihn ursprünglich als Zyclobutan-derivat an [Ber. 16, 208 u. 1787 (1883) u. 19, 1244 (1886)], mußte aber dann seine frühere Anschauung revidieren und formulierte ihn als cyclisches Anhydrid [Ber. 19, 2557 (1886)], während sich sein „Acetyl-tetramethylen“ als identisch mit Lipp's Anhydrid des Acetobutylalkohols erwies [Ann. Chem. 289, 186 (1896)]:



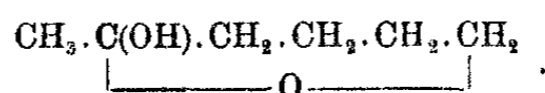
Die gleiche Arbeitsweise führte dagegen beim Äthylenbromid zu wahren Cyclopropanverbindungen.



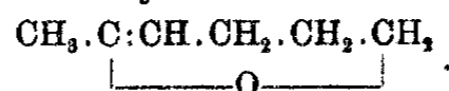
Die so gewonnenen primären Ketole, Acetobutyl- und Acetopropylalkohol<sup>1)</sup>, stellten die ersten Repräsentanten dieser Verbindungsklasse dar; sie zeigten bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck ein sehr merkwürdiges Verhalten, indem sie dabei Wasser abspalten und Anhydride liefern, die sich in Berührung mit Wasser wieder in die Ketole zurückverwandeln. Dieses Verhalten ist so zu erklären, daß die erwähnten Ketole außer in der Ketonform auch in einer tautomeren Oxydform reagieren können, z. B. Acetobutylalkohol:



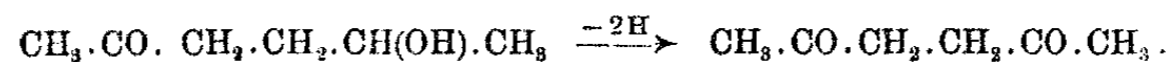
auch in der Form:



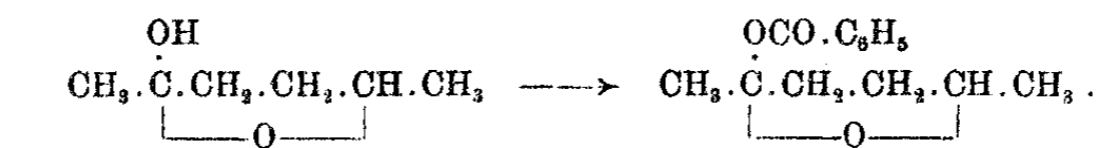
Von der letzteren leiten sich dann die wenig beständigen ungesättigten cyclischen Anhydride ab:



Etwas abweichend verhielt sich lediglich das Anhydrid eines n-Hexanolons, das Perkin jun. und Stenhouse<sup>2)</sup> für einen primären Ketonalkohol gehalten hatten, das aber das n-Hexanol-5-on-2 ist; denn Lipp und Scheller<sup>3)</sup> konnten es glatt zu Acetonylaceton oxydieren:



Bei ihm wurde auch zum ersten Mal die Fähigkeit zur Bildung der Alkoholoxydform beobachtet; denn es konnte daraus ein Benzoesäureester erhalten werden, der keine Carbonylreaktionen mehr liefert:

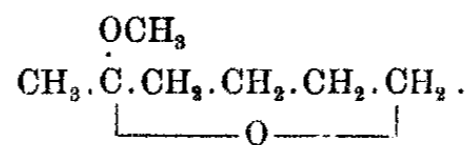


<sup>1)</sup> Ber. 22, 1196 (1889).

<sup>2)</sup> Soc. 61, 67 (1892).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 1960 (1909).

Eine weitere Bestätigung der Existenz solcher Formen, die übrigens auch von Perkin jun. und Freer<sup>1)</sup> angenommen wurden, brachte unlängst eine Arbeit von Bergmann und Miekeley<sup>2)</sup>, in der gezeigt wird, daß sich aus dem Acetobutylalkohol glucosidartige Verbindungen gewinnen lassen, indem man ihn z. B. mit Methylalkohol acetalisiert:



Das gleiche Halbacetal ließ sich auch durch Addition von Methylalkohol an die Äthylenbindung des Anhydrids darstellen. Das Studium seiner Eigenschaften hat Bedeutung erlangt für die Beurteilung der Konstitution des Fructose-restes im Rohrzucker.<sup>3)</sup>

Als Zwischenprodukt der Acetopropyl-alkohol-Bildung tritt das Acetopropylbromid auf; präparativ vorteilhafter ließ es sich aus fertigem Acetopropyl-alkohol gewinnen. Von seinen Umwandlungen interessiert hier die Reaktion mit festem Ätzkali, die in mäßiger Ausbeute eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  lieferte. Lipp interpretierte den Vorgang ursprünglich folgendermaßen:



Diese Auffassung des Reaktionsproduktes als eines isomeren Anhydrids des Acetopropyl-alkohols ließ sich allerdings nicht halten, nachdem Marshall und Perkin jun.<sup>4)</sup> die cyclische Struktur für ihr Acetotrimethylen bewiesen hatten, das zweifellos identisch ist mit dem aus Brompropyl-methylketon gewonnenen Produkt.

Acetopropyl- und Acetobutyl-alkohol konnten weiterhin

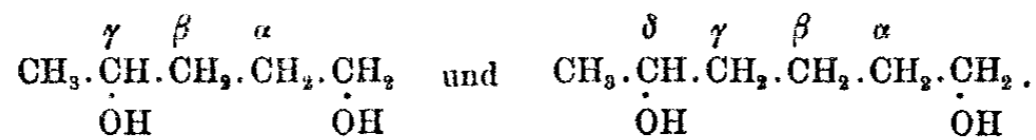
<sup>1)</sup> Ber. 19, 2567 (1886).

<sup>2)</sup> Ber. 55, 1390 (1922). — Über eine Bestätigung auf spektrochemischem Wege vgl. v. Auwers u. Wissebach, Ber. 56, 1678 (1923).

<sup>3)</sup> Bergmann und Miekeley, Ber. 55, 1401 (1922) berichten in einem besonderen Abschnitt über die Fichtenspan-Reaktion des Acetobutyl-alkohol-anhydrids. Die Tatsache, daß Lipp schon 1889 (Ber. 22, 1200) diese Reaktion beschrieben hat, tritt dort unseres Erachtens nicht genügend hervor.

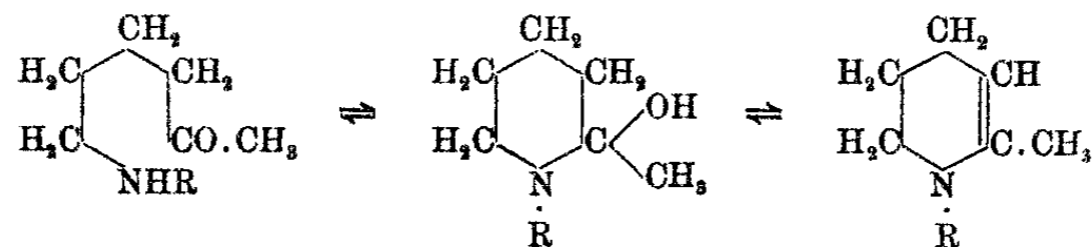
<sup>4)</sup> Ber. 19, 2561 (1886) u. Soc. 1, 853 (1891). Vgl. auch Rosanow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 48, 168 (1915) u. Chem. Zentralbl. 1923, I, 1491.

durch Natrium-amalgam glatt in die entsprechenden Glykole übergeführt werden:



Die Wasserabspaltung aus diesen Verbindungen erfolgte aber überraschenderweise nicht spontan, wie bei den entsprechenden Oxy Säuren. Sie lassen sich sogar unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Leicht und quantitativ dagegen gehen  $\gamma$ -Pentyl- und  $\delta$ -Hexylenglykol beim Erhitzen mit verd. Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in ihre inneren Anhydride über, leicht flüchtige, ätherartige Verbindungen von indifferentem Charakter, die weder von Wasser bei höherer Temperatur, noch von Ammoniak aufgespalten werden, wie dies bei  $\alpha$ -Alkylen-oxyden der Fall ist, sondern erst durch rauchende Bromwasserstoffsäure.

Das weitere Studium der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketole führte zu noch viel wichtigeren Ergebnissen. Im  $\omega$ -Brombutyl- (und -Propyl-) methylketon läßt sich nämlich das Halogen sehr leicht durch Ammoniak bzw. aliphatische und aromatische primäre Amine ersetzen, wobei aber die Stufe des zunächst entstehenden Aminoketons in der Regel sofort überschritten wird und Ringschluß zu Tetrahydropyridin-<sup>1)</sup> bzw. Pyrrolinderivaten<sup>2)</sup> eintritt, z. B.:



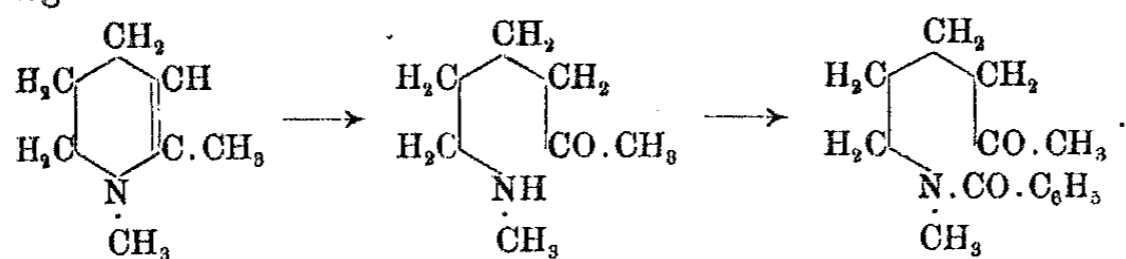
Ist  $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl, so lassen sich die entsprechenden freien Aminoketone überhaupt nicht isolieren, während bei aromatischer Substitution der Ringschluß zum Pyrrolin- oder Tetrahydropyridinderivat erst bei der Salzbildung eintritt.

<sup>1)</sup> Ber. 25, 2190 (1892); 31, 589 (1898) u. 33, 3513 (1900); Ann. Chem. 289, 173 (1896); 294, 135 (1896); mit E. Widmann: Ber. 38, 2276, 2471 (1905); Ann. Chem. 409, 79 (1915).

<sup>2)</sup> Ber. 19, 2844 (1886); Markwalder, dies. Journ. [2] 75, 329 (1907); S. März, Dissert., Techn. Hochschule München 1915; Hielscher. Ber. 31, 277 (1898).

Die von Lipp untersuchten Fälle treten also in Parallele zum Kotarnin und Hydrastinin, welche gleichfalls unter Wasserabspaltung und Bildung eines teilweise hydrierten Pyridinringes Salze liefern, wie wir seit Roser<sup>1)</sup> wissen.

Umgekehrt nehmen die nicht oder aliphatisch substituierten Tetrahydropicoline in Berührung mit Wasser langsam ein Molekül davon auf und gehen in die entsprechenden Aminoketone über. Das Vorhandensein dieser Verbindungen gibt sich kund durch eine Reihe von Ketonreaktionen, die man mit den wäßrigen Lösungen durchführen konnte, ferner durch die Tatsache, daß sich N-Methyl-tetrahydro-picolin nach Schotten-Baumann benzoylieren läßt, was nur nach dem Übergang der tertiären, ringförmigen in die sekundäre kettenförmige Base möglich ist:



Die gleichen Erscheinungen zeigten sich auch am 2-Methylpyrrolin<sup>2)</sup>, am N-Äthyl-tetrahydropicolin und  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-tetrahydro-pyridin, dürften also für die cyclischen Basen mit der Atomfolge  $\begin{array}{c} \text{---N} \cdot \text{C} : \text{C} = \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$  typisch sein.<sup>3)</sup>

Die große Neigung von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoketonen zum Ringschluß wurde später von Gabriel und seinen Mitarbeitern bestätigt, ohne daß diese zunächst von den Beobachtungen Lipps Kenntnis hatten.<sup>4)</sup>

Diese merkwürdige Wandlungsfähigkeit der Tetrahydropicoline ist auch der Grund für einen ganz abnormen Verlauf der Formaldehydeinwirkung. Von vornherein lag die Annahme nahe, Formaldehyd würde sich, ähnlich wie beim  $\alpha$ -Picolin

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 249, 156, 168 (1888) u. Freund, Ann. Chem. 271, 311 (1892).

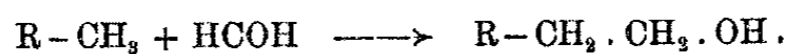
<sup>2)</sup> S. März, Dissert., Techn. Hochschule München 1913.

<sup>3)</sup> Vielleicht besteht dabei ein Gleichgewicht zwischen Aminoketon und Tetrahydrobase.

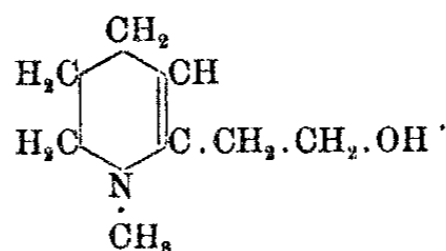
<sup>4)</sup> Gabriel u. Colmann, Ber. 41, 513 (1908); 42, 1243 (1909). Gabriel, Ber. 41, 1127 u. 2010; 42, 1238 (1909).



oder Chinaldin unter Bildung eines Methylols in die  $\text{CH}_3$ -Gruppe einschieben:

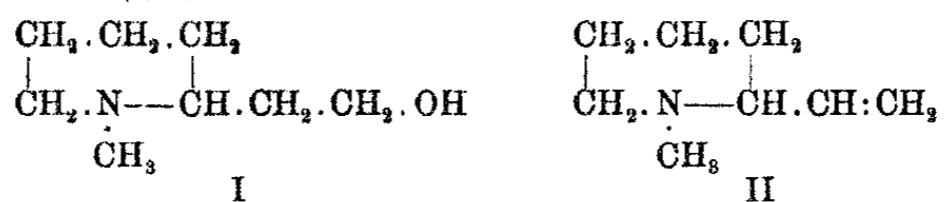


Tatsächlich trat auch sehr leicht Reaktion ein; es entstand eine Verbindung, der Lipp ursprünglich die Formel



zuschrieb, die also bis auf die Stellung der Doppelbindung der Ladenburgschen Tropinformel entsprach.<sup>1)</sup> Ihre Eigenschaften waren aber vollkommen verschieden von denjenigen des Tropins; vor allem ließ sie sich im Gegensatz zum Tropin mit Natrium und Alkohol glatt reduzieren und zeigte nach den Messungen Eykmans<sup>2)</sup> das nach Lipps Formel zu erwartende Inkrement für eine Doppelbindung, während Tropin sogar abnorm tiefe Werte lieferte.<sup>3)</sup> Diese Resultate schlossen die Tropinformel Ladenburgs, abgesehen von manchen anderen inzwischen bekannt gewordenen Tatsachen, aus und sprachen entschieden für das bicyclische, doppelbindungslose System von Merling, spielten also in der Geschichte des Tropins eine nicht unwesentliche Rolle.<sup>4)</sup>

Die Annahme der oben wiedergegebenen Formel gründete sich im wesentlichen darauf, daß das Reduktionsprodukt des N-Methyl-tetrahydro-oxäthylen-pyridins als identisch angesehen wurde mit dem von Ladenburg gewonnenen N-Methyl-piperkolyl-alkin (I).<sup>5)</sup>



<sup>1)</sup> Ber. 25, 2197 (1892) u. Ann. Chem. 294, 135 (1896).

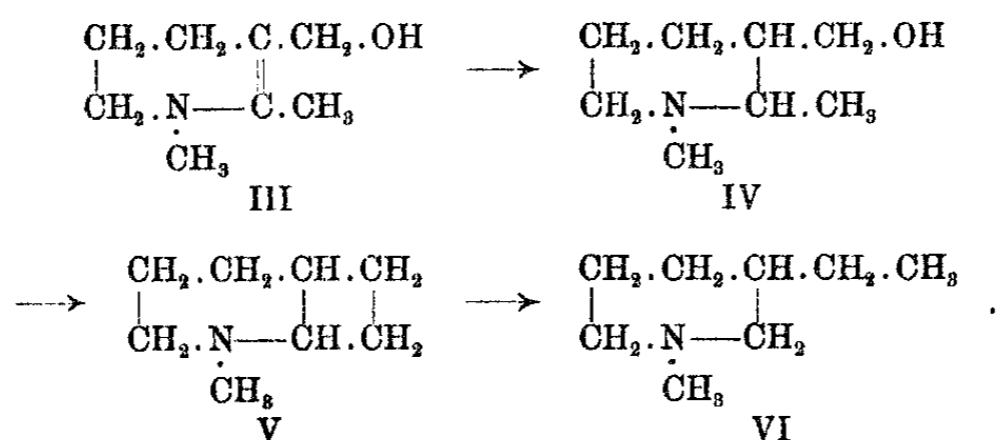
<sup>2)</sup> Ber. 26, 1400 (1893).

<sup>3)</sup> Ber. 25, 3069 (1892), vgl. auch v. Auwers, dies. Journ. [2] 105, 102 (1922).

<sup>4)</sup> Vgl. Willstätter, Ann. Chem. 317, 307 (1901).

<sup>5)</sup> Ber. 24, 1622 (1891).

Zwar bestanden zum Teil erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften beider Verbindungen und ihrer Derivate. Doch stimmt das Dehydratationsprodukt mit dem N-Methyl- $\alpha$ -vinylpiperidin (II) fast vollkommen überein. Die Identität der Ausgangsprodukte ließ sich nun aber nach einer erneuten Nacharbeit durch Ladenburg<sup>1)</sup> nicht mehr aufrecht erhalten. Bei dieser Gelegenheit mußte Ladenburg seine früheren Angaben über das Vinylpiperidin berichtigen, womit die Hauptstütze für die ursprüngliche Annahme Lipp's wegfiel und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen wieder unsicher wurden. Ladenburg glaubte in einer nicht immer leidenschaftslos geführten Kontroverse den Widerspruch „in einigen Monaten“ dahin gelöst zu haben, daß er dem Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf N-Methyl-tetrahydro-picolin Formel III erteilte und seine Hydrierung, Dehydratation und Überführung in ein Äthylpiperidin folgendermaßen formulierte:



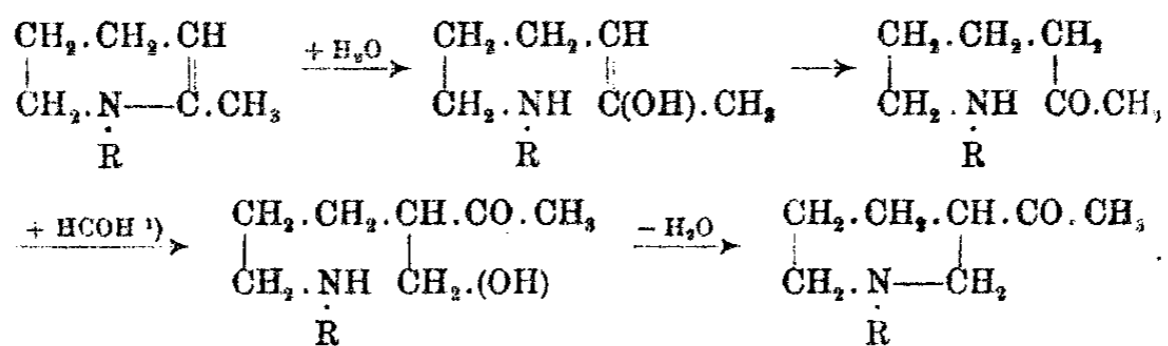
Als letzte Phase der Reaktionsfolge wurde von Ladenburg tatsächlich N-Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin (VI) festgestellt und von Lipp und Widmann später einwandfrei bestätigt.<sup>2)</sup> Die Übergänge von IV nach V und VI kranken aber an innerer Unwahrscheinlichkeit. Der exakten Experimentierkunst von Lipp und Widmann war es vorbehalten, den verwickelten Reaktionsmechanismus, wenn auch erst nach Jahren, endgültig aufzudecken.<sup>3)</sup> Den Schlüssel dazu bildeten die bereits mitgeteilten Beobachtungen über die abnorm leichte Ringspaltung durch Hydrolyse des N-Methyl-tetrahydropicolins. Die Ein-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1060 (1893) u. 31, 286 (1898); Ann. Chem. 301, 117 (1898).

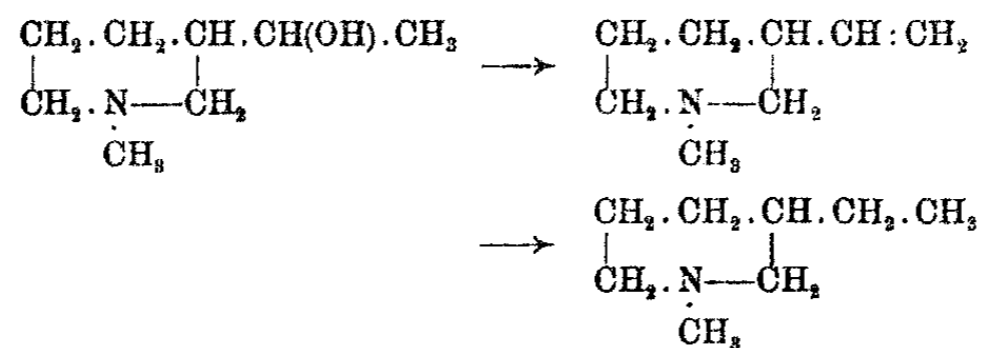
<sup>2)</sup> Ber. 38, 2276 (1905).

<sup>3)</sup> Ber. 38, 2276 u. 2471 (1905); Ann. Chem. 409, 79 (1915).

wirkung von Formaldehyd darauf in wäßriger Lösung läßt sich heute durch das Schema veranschaulichen:



Es entsteht also nicht, wie anfänglich vermutet, ein Tetrahydropyridin-, sondern ein Piperidinderivat, dessen Ketonnatur durch eine Reihe von Kondensationsprodukten erwiesen werden konnte, ferner durch seine Reduktion zum N-Methyl- $\beta$ -piperylmethyl-alkin. Ladenburgs Formulierung der weiteren Abwandlung zum N-Methyl- $\beta$ -äthyl-piperidin (vgl. S. 97) mußte also in der Weise abgeändert werden:



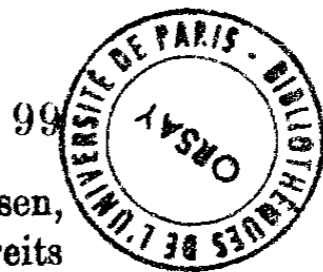
Im Anschluß an dieses konstitutiv analytische Problem hat Lipp, zum Teil mit seinen Mitarbeitern, noch eine Reihe von Tetrahydro-pyridin- und Piperidinhomologen hergestellt. Der eingehenden Charakterisierung des  $\alpha$ -Äthylpiperidins ist eine eigene Abhandlung gewidmet<sup>2)</sup>, in der auch der Nachweis erbracht wird, daß beim Ladenburgschen Reduktionsverfahren<sup>3)</sup> eine Ringsprengung des Pyridins in merklichem Umfange nicht eintritt.

Die Übertragung all dieser Erfahrungen auf das Acetopropylbromid und die sich von diesem ableitenden 2-Alkyl-

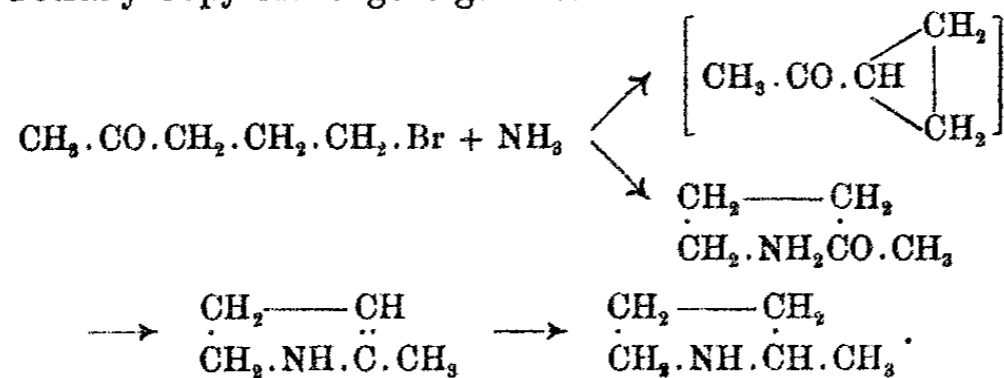
<sup>1)</sup> Vgl.: Aceton + Formaldehyd: Tollens, Ann. Chem. 276, 69, 79, 82 (1893) und 289, 46 (1896).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3513 (1900).

<sup>3)</sup> Das eigentlich auf Baeyer zurückgeht. Vgl. Ber. 33, Sonderheft S. 57 (1900).



und Arylpyrroline hat Lipp ganz seinen Schülern überlassen, nachdem er die Entstehung von Pyrrolabkömmlingen bereits in den ersten diesbezüglichen Mitteilungen kurz erwähnt hatte.<sup>1)</sup> Das Thema war trotz der Vorbehalte inzwischen auch im Breslauer Universitätslaboratorium aufgenommen worden; Hielscher<sup>2)</sup> hatte dort die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Acetopropylbromid studiert und die entstandenen Pyrroline zu Pyrrolidinen reduziert, genau so wie es Lipp für Tetrahydropyridine gezeigt hatte:



Dabei sind ihm nicht nur eine Reihe von Ungenauigkeiten unterlaufen, die später Gabriel und Mitarbeiter berichtigten<sup>3)</sup>, sondern es entging ihm auch ein wesentliches Nebenprodukt der Reaktion, das Acetyl-trimethylen.<sup>4)</sup> Man darf dieses abweichende Verhalten vielleicht der großen Bildungstendenz einer Kombination von Äthylenbindung und Dreiring zuschreiben, die den „konjugierten Systemen“ analog ist. Vom N-Phenyl- und Toly-pyrrolin, die von einem Schüler Lipps eingehend beschrieben wurden<sup>5)</sup>, sei lediglich die Tatsache erwähnt, daß sie nur in Salzform beständig sind, beim Versuche, sie in Freiheit zu setzen, aber ein Mol Wasser aufnehmen und in die entsprechenden Aryl-amino-propyl-methylketone übergehen.

In Zusammenhang mit den umfangreichen Studien in der Tetrahydropyridinreihe stehen einige Arbeiten, die sich mit der Einwirkung von Formaldehyd auf reines  $\alpha$ -Picolin befassen.

<sup>1)</sup> Ber. 19, 2843 (1886); 25, 2192 (1892); Ann. Chem. 289, 178 (1896).

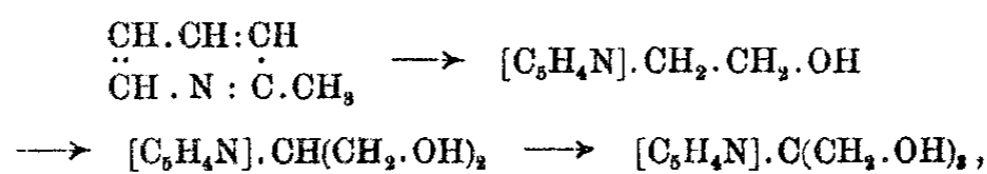
<sup>2)</sup> Ber. 31, 277 (1898).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 1238 und 1246 (1909).

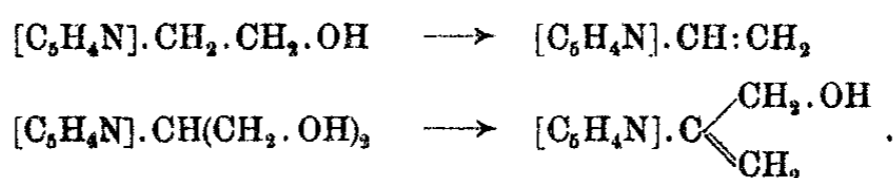
<sup>4)</sup> S. März, „Über 2-Methylpyrrolin u. 2-Methylpyrrolidin“. Diss., Techn. Hochschule München 1913.

<sup>5)</sup> Markwalder, dies. Journ. [2] 75, 329 (1907).

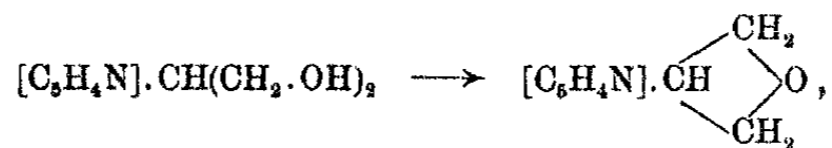
Die Beobachtung, daß sich bei dieser Reaktion nicht nur das Picolylalkin Ladenburgs bildet, sondern auch eine Dimethylolverbindung, hatte Lipp schon gelegentlich anderer Versuche<sup>1)</sup> lange vor Königs und Happe<sup>2)</sup> gemacht. Gemeinsam mit Richard<sup>3)</sup> und Zirngibl<sup>4)</sup> wurde dann später gefunden, daß sich nacheinander alle drei Wasserstoffatome in der CH<sub>3</sub>-Gruppe des  $\alpha$ -Picolins durch den Rest —CH<sub>2</sub>.OH ersetzen lassen:



während Königs und Happe nur höchstens zwei Formaldehydmoleküle in das  $\alpha$ -Picolin einzuführen vermochten. Damit fügt sich auch das  $\alpha$ -Picolin der von Königs aufgestellten Regel, daß  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständige Methylgruppen der homologen Pyridine und Chinoline mit Formaldehyd stufenweise alle drei Wasserstoffatome gegen Methylol austauschen. Abgesehen von der eingehenden Charakterisierung dieser Basen studierten Lipp und Mitarbeiter auch die Wasserabspaltungsprodukte und konstatierten bei der Vakuumdestillation des Dimethylol-picolins ein analoges Verhalten, wie es die Monomethylolverbindung bei der Trockendestillation zeigt. Diese liefert dabei Vinylpyridin<sup>5)</sup>, jene „Methen-methylol-picolin“:



Ganz anders dagegen verläuft die Wasserabspaltung bei der Wasserdampfdestillation. Es entsteht ein im Gegensatz zu den Methylolen flüchtiges Propylenoxyd der Pyridinreihe:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. 294, 158 (1896).

<sup>2)</sup> Ber. 35, 1343 (1902); 36, 2904 (1903).

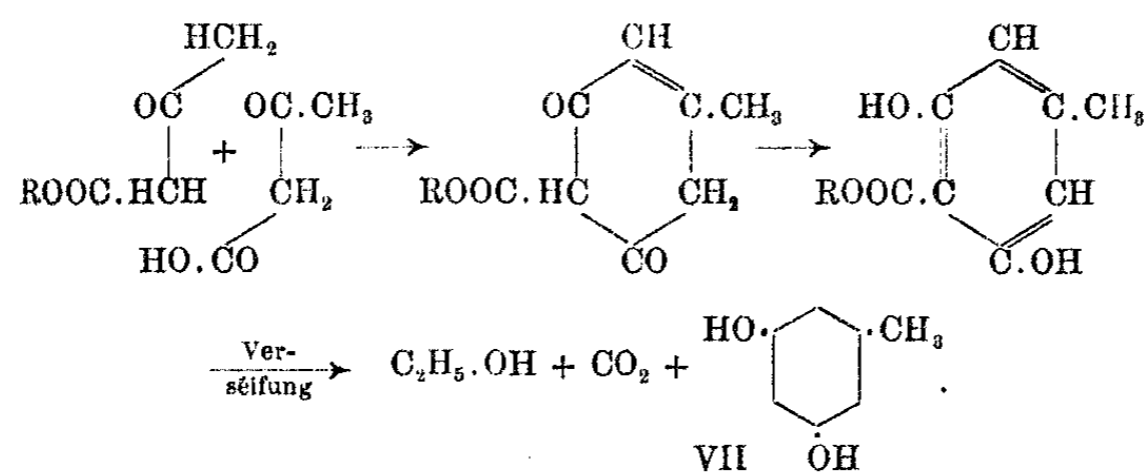
<sup>3)</sup> Ber. 37, 737 (1904).

<sup>4)</sup> Ber. 39, 1045 (1906).

<sup>5)</sup> Ladenburg, Ber. 22, 2583 (1889).

das aber insofern von den gewöhnlichen Oxyden in seinem Verhalten abweicht, als es beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht nur hydrolysiert wird, sondern ein Mol Formaldehyd verliert und in Mono-methylol-picolin übergeht.

Hier möge eine Arbeit von Lipp und Scheller<sup>1)</sup> angeschlossen werden, die sich mit einem Nebenprodukt der Hexanolondarstellung befaßt (vgl. S. 92); die alkalischen Auszüge des Einwirkungsproduktes von Propylenbromid auf Natrium-acetessigester hatten nach dem Ansäuern und längerem Stehen krystalline Abscheidungen eines Produktes ergeben, das sich bei näherer Untersuchung als der Äthylester der Para-Orsellinsäure von Senhofer und Brunner<sup>2)</sup> erwies. Lipp stellt sich seine Bildung so vor, daß er partielle Verseifung des Acetessigesters annimmt und Kondensation von je einem Mol freier Säure mit einem Mol Ester unter dem Einfluß der Schwefelsäure:



Erkannt wurde die Natur des Esters an seinem Verhalten beim Verseifen mit Alkali. Als Spaltstücke ließen sich dabei nachweisen Äthylalkohol, Kohlendioxyd und Orcin (VII), für welches sein Pentabromid besonders charakteristisch ist.

Diese Bildungsweise der Para-Orsellinsäure aus ganz einfachen Komponenten hat nicht nur als eine wertvolle Ergänzung der bisher schon bekannten Synthesen dieser Säure zu gelten, die sämtlich vom Orcin ausgingen, sondern bietet auch Interesse als neue Brücke zwischen aliphatischer und aromatischer Reihe.

<sup>1)</sup> Ber. 42, 1967 (1909).

<sup>2)</sup> Monatsh. 1, 236 (1880).

## III. Fette, Wachse und Analytisches.

In seinen letzten Jahren befaßte sich Lipp auch mit wissenschaftlichen Problemen der organisch-chemischen Technologie.

Die Ansichten über den Reaktionsmechanismus der Fettspaltung waren noch vor 10 Jahren geteilt, trotzdem es sich dabei um ein recht altes und intensiv bearbeitetes Gebiet handelte. Besonders von physikalisch-chemischer Seite war der von den Analytikern vertretene Auffassung eines tetramolekularen Verlaufs die Behauptung eines bimolekularen, also stufenweisen, entgegengestellt worden, ohne daß ein schlagender Beweis durch Isolierung von Di- oder Monoglyceriden aus den Verseifungsprodukten geglückt war. Zur Schaffung möglichst klarer und einfacher Verhältnisse stellten Lipp und Miller<sup>1)</sup> Modellversuche am Glycerintribenzoat und am Trimyristin an. Vorbedingung war natürlich die genaue Kenntnis der entsprechenden Glycerin-mono- und di-ester und eine sichere Trennungsmethode für dieselben. Bei diesen Vorarbeiten stellte sich die überraschende Tatsache heraus, daß man bis dahin noch nicht einmal diese einfachen Glycerinderivate einwandfrei definiert hatte, daß z. B. das Verfahren von Romburgh<sup>2)</sup>, Krafft<sup>3)</sup> und Guth<sup>4)</sup>, Einwirkung von fettsaurem Alkali auf  $\alpha$ -Monochlorhydrin, Gemische von Mono- und Diglycerid liefert. Das Glycerintribenzoat wurde dann sowohl in homogenem System (Lösungsmittel Alkohol oder, zur Vermeidung der Umesterung, Aceton) als in inhomogenem mit gespanntem Wasserdampf oder wäßriger Lauge der Spaltung unterworfen. In den drei ersten Fällen ließen sich bei vorzeitiger Unterbrechung der Verseifung oder bei Verwendung unzureichender Alkalimengen beide Zwischenstufen in Substanz isolieren und durch ihre Verseifungszahl analytisch festlegen, im letzten Fall wenigstens das Dibenzoat.<sup>5)</sup> Gegenüber der Unlöslichkeit der Monoglyceride höherer Fettsäuren stellte nun die Wasserlöslich-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 361 (1913).

<sup>2)</sup> Jahresber. 1881, 508.

<sup>3)</sup> Ber. 36, 4339 (1903).

<sup>4)</sup> Inaug.-Dissert. Rostock 1902.

<sup>5)</sup> Im Gegensatz zu Balbiano [Ber. 36, 1571 (1903); 37, 155 (1904)].

keit des Monobenzoats eine Ausnahme dar, konnte also a priori den Verseifungsvorgang abnorm beeinflussen. Dies war der Grund für die Ausdehnung der Versuche auf die Myristinsäureglyceride, die alle in Wasser unlöslich sind. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten mit den oben mitgeteilten durchaus überein und bewiesen einwandfrei den bimolekularen Verlauf der Fettspaltungsreaktion.

Daran reihen sich Untersuchungen Lipps und seiner Mitarbeiter<sup>1)</sup>, die in mühevoller Arbeit die Zusammensetzung des Gheddawachses erschlossen. Diese edle Wachsart stammt von einer in Ostindien lebenden Verwandten unserer einheimischen Honigbiene. Vom gewöhnlichen Bienenwachs unterscheidet sie sich ganz wesentlich durch ihren Gehalt an Cerylalkohol, während ihre sauren Bestandteile hauptsächlich Oxy-margarin-, Margarin-, Palmitin- und Cerotinsäure sind neben geringen Mengen einer noch unbekanntten Säure  $C_{34}H_{68}O_2$ , die „Gheddasäure“ getauft wurde; unter den Kohlenwasserstoffen des Gheddawachses ließen sich Heptakosan und Hentriakontan nachweisen. Damit war die wissenschaftliche Grundlage für die analytische Beurteilung dieses wichtigen Handelsproduktes gegeben. Dem gleichen Arbeitsgebiet gehört noch eine Reihe weiterer Experimentalarbeiten an, deren Ergebnisse bisher lediglich in den Dissertationen von Mitarbeitern niedergelegt sind. Hervorheben möchten wir an dieser Stelle die Untersuchung eines zentralamerikanischen Pflanzenwachses, des Candelillawachses, in dem im wesentlichen ein Hentriakontan, Melissinsäure und Myricylalkohol aufgefunden wurden<sup>2)</sup>, ferner die Synthese der Margarinsäure aus Cetyljodid und ihr eingehendes Studium<sup>3)</sup>, sowie die ausführliche Bearbeitung der Melissinsäure<sup>4)</sup>, welche dem Carnaubawachs-Myricylalkohol entspricht. Diese letzteren Untersuchungen waren veranlaßt durch die Widersprüche in den diesbezüglichen Literaturangaben. Wir hoffen, die schon vorliegenden Resultate noch

<sup>1)</sup> L. u. Kuhn, dies. Journ. [2] 86, 184 (1912); L. u. Kovács, ebenda 99, 243 (1919); L. u. Casimir, ebenda 99, 256 (1919).

<sup>2)</sup> Stämpfli, Dissert., Techn. Hochschule München 1915.

<sup>3)</sup> Schneider, Dissert., Techn. Hochschule München 1913.

<sup>4)</sup> Popp, Dissert., Techn. Hochschule München 1916.



abrunden und gelegentlich in anderem Zusammenhange veröffentlichen zu können.

Schließlich möge noch eine Arbeit erwähnt werden, die auf rein anorganischem Gebiete liegt. 1891 fand man in der Nähe von Seeg im Allgäu eine Mineralquelle neu auf, nachdem sie, wie aus einer alten, noch vorhandenen Holzfassung zu schließen, wohl Jahrhunderte lang verschollen war. Lipp führte eine vollständige quantitative Analyse ihres Wassers aus und erkannte sie als eine unserer stärksten deutschen Jodquellen.<sup>1)</sup>

#### IV. Literarische Arbeiten.

Auf diesem Gebiete kam die erste Anregung wiederum von E. Erlenmeyer, der seit 1864 mit der Herausgabe seines groß angelegten „Lehrbuchs der organischen Chemie“ beschäftigt war. Alle Kohlenstoffverbindungen sollten darin auf Grund ihrer Konstitution geordnet und kritisch behandelt werden, eine Arbeit, die natürlich die Kraft eines einzelnen übersteigt. Als Mitarbeiter für die Verbindungen der Gruppen  $C_4$  und  $C_5$  war Lipp gewonnen worden, der zusammen mit Carl und Hecht den II. Band des Erlenmeyerschen Lehrbuchs herausgab. Mit dem Abschluß dieses Bandes geriet leider das in seiner Zuverlässigkeit und kritischen Strenge ganz ausgezeichnete Werk ins Stocken und konnte auch später von anderer Seite nicht mehr zu Ende geführt werden.

Ganz andere Ziele verfolgte das später von Lipp verfaßte „Lehrbuch der Chemie und Mineralogie“. Es ist als Unterlage für den Unterricht an höheren Lehranstalten gedacht und hält sich infolgedessen streng an die in Bayern geltenden Vorschriften für den naturwissenschaftlichen Unterricht. Daß dieses Schulbuch nicht nur in Bayern, sondern in ganz Süddeutschland und sogar im deutschsprechenden Ausland Verbreitung gefunden und in kurzer Zeit sechs Auflagen — die sechste und letzte von Lipp persönlich besorgte Neubearbeitung erschien 1915<sup>2)</sup> — erlebt hat, beweist wohl am treffendsten

<sup>1)</sup> Ber. 30, 309 (1897) und „Die Marienquelle“, München 1894 (gedruckt bei F. Straub).

<sup>2)</sup> Teil I, 8. Aufl., von J. Reitingner, Leipzig 1920. Teil II, 7. Aufl., von J. Rubenbauer, Leipzig 1919.

seinen didaktischen Wert. Manchem angehenden Chemiker war es ein treuer Führer bis in seine Hochschulzeit hinein. Durch seine stoffliche Auswahl, Schlichtheit der Diktion und den streng wissenschaftlichen Aufbau unterscheidet es sich allerdings wesentlich von der heute vielfach propagierten, mehr unterhaltenden Form des Anfängerunterrichts.

Schließlich seien noch zwei Nachrufe erwähnt, die Lipp seinem Lehrer Erlenmeyer<sup>1)</sup> und seinem Vorgänger W. von Miller<sup>2)</sup> in den Jahresberichten der Münchener Technischen Hochschule widmete.

G. Rohde und P. Lipp.

#### Wissenschaftliche Veröffentlichungen A. Lipps.

- 1880: Derivate des Isobutylaldehyds. Ber. 13, 905 und Ann. Chem. 205, 1.  
 1881: Über ein Hydramid der Fettreihe (Tri-isobutyliden-diamin). Ber. 14, 1746.  
 1882: Normal-Butylaldehyd-ammoniak und n-Amidovaleriansäure. Ber. 15, 933 und Ann. Chem. 211, 354. Tri-isobutyliden-diamin. Ann. Chem. 211, 344.  
 Mit E. Erlenmeyer: Über Phenyl- $\alpha$ -amido-propionsäure (Phenylalanin) Ber. 15, 1006. Über künstliches Tyrosin. Ber. 15, 1544.  
 1883: Über Phenylglycerinsäure. Ber. 16, 1286.  
 Mit E. Erlenmeyer: Synthese des Tyrosins. Ann. Chem. 219, 161. Über einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimtsäure. Ann. Chem. 219, 179.  
 1884: Über Indol. Ber. 17, 1067. Über methylierte Indole. Ber. 17, 2507.  
 1885: Über  $\delta$ -Hexylenglykol und sein Anhydrid. Ber. 18, 3275.  
 1886: Über p- und o-Nitrophenyl-oxyacrylsäure. Ber. 19, 2643. Notiz über Tetrahydropicolin nebst einer Bemerkung zu Perkin jun. und C. Freers Abhandlung: Über den Acetyl-trimethylen-carbonsäure-äther. Ber. 19, 2843.  
 1889: Norm.-Acetopropylalkohol. Ber. 22, 1196.  $\gamma$ -Pentylenglykol und sein Anhydrid (Tetrahydro-methyl-furfuran). Ber. 22, 2567.  
 1892: Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivate und Überführung derselben in Piperidinabkömmlinge. Ber. 25, 2190. N-Methyl- $\Delta$ -tetrahydro- $\alpha$ -oxäthylenpyridin. Ber. 25, 2197.  
 1896: Synthese vierfach hydrierter Pyridinderivate und Überführung derselben in Piperidinverbindungen. I. Abh. Ann. Chem. 289, 173; II. Abh. Ann. Chem. 294, 135.  
 1897: Analyse einer neu aufgefundenen Jodquelle. Ber. 30, 309.  
 1898: Über Pyrrolin- und Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrierte Pyridin- und über Piperidin-Derivate. Ber. 31, 589.  
 1900: Neue Bildungsweise des  $\alpha$ -Äthyl-piperidins und seine Eigenschaften. Ber. 33, 3513.

<sup>1)</sup> 1908/09.

<sup>2)</sup> 1893/99.

- 1904: Mit J. Richard: Einwirkung des Formaldehyds auf  $\alpha$ -Picolin. Ber. 37, 787.
- 1905: Mit E. Widmann: Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyl- $\Delta_1$ -tetrahydropicolin. I. Mitteilung Ber. 38, 2276; II. Mitteilung (N-Methyl- $\beta$ -aceto-piperidin). Ber. 38, 2471.
- 1906: Mit E. Zirngibl: Einwirkung des Formaldehyds auf  $\alpha$ -Picolin. Ber. 39, 1045.
- 1909: Mit E. Scheller: n-Hexanekol 2,5. Ber. 42, 1960. Synthetische Bildungsweise des Para-Orsellinsäureesters. Ber. 42, 1967.
- 1912: Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses. Mit E. Kuhn. Dies. Journ. [2] 86, 184.
- 1913: Mit P. Miller: Zur Kenntnis der Glycerinester der Benzoe- und Myristinsäure und über partielle Verseifung der Triglyceride. Dies. Journ. [2] 88, 361.
- 1915: Mit E. Widmann: Zur Kenntnis einiger Tetrahydropyridine und ihres Verhaltens zu Aldehyden. Ann. Chem. 409, 79.
- 1919: Mit E. Kovács: Zur Kenntnis des ostindischen oder Gheddawachses. II. Säuren desselben. Dies. Journ. [2] 99, 243.  
Mit E. Casimir: III. Kohlenwasserstoffe und die Säuren. Dies. Journ. [2] 99, 256.

#### Unter A. Lipps Leitung ausgeführte Dissertationen.

- R. Wimmer: Über  $\alpha$ -o-Anisidin-propionsäure und Derivate derselben. München, Techn. Hochschule 1901.
- J. Richard: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin. München 1904.
- E. Zirngibl: Zur Kenntnis der Einwirkung des Formaldehyds auf  $\alpha$ -Picolin. München 1905.
- E. Scheller: Über die Kondensation von Propylenbromid mit Natrazetessigester. München 1907.
- A. Schäffer: Über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Chinolin bei höherer Temperatur und Gegenwart von Quecksilbersulfat. München 1908.
- J. Markwalder: Einwirkung von Anilin und p-Toluidin auf  $\omega$ -Brompropyl-methylketon. Erlangen 1907. Vgl. auch dies. Journ. [2] 75, 329 (1907).
- L. Kaufmann: Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Olefin-phenole und Olefin-phenoläther. München 1908.
- E. Kuhn: Über Gheddawachs. München 1909.
- F. Söllner: Zur Kenntnis des Dimethylol- $\alpha$ -picolins. München 1909.
- A. Vlachos: Kondensation des Formaldehyds mit Acetophenon. München 1909.
- J. Müller: Bromderivate des o-Amido- und o-Oxybenzaldehyds. München 1909. Vgl. auch Ber. 42, 3695 (1909).
- A. d'Elia: Über Nitro- und Amidoderivate des Chinolins. München 1909.
- E. Schenk: Über die Reduktion von Pinen zu Pinan. Eigenschaften und chemisches Verhalten des letzteren. München 1910.
- W. Schertel: Über die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin bei Wasserbadtemperatur und Gegenwart von Quecksilbersulfat. München 1910.
- H. Vetter: Beiträge zur Kenntnis der Chinhydrone und Phenoquinone. München 1910.

- P. Lipp: Über Isocamphan. Erlangen 1910.  
H. Bussjäger: Über den Oxäthyl-acetessigester ( $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -acetyl-buttersäureester) und seine Spaltungsprodukte. München 1910.  
K. O. Winkler: Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige primäre aliphatische Amine. München 1911.  
E. Bajai: Über Hexahydro-p-toluidin. München 1911.  
M. Kieninger: Über Umwandlungen des Isosafrolidibromids und Derivate desselben. München 1911.  
B. Fürst: Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine. München 1912.  
A. Lechner: Über die Nitrierung des Chinolins und die Herstellung von Chinolyl-hydroxylaminen. München 1912.  
E. Burger: Über die Einwirkung von Monomethylresorcin auf Phtalsäure-anhydrid unter verschiedenen Bedingungen. München 1912.  
E. Kovács: Über die Säuren des Gheddawachses. München 1912.  
W. Moser: Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Phenyläthylamin und n-Hexylamin. München 1912.  
P. Miller: Über partielle Verseifung von Triglyceriden. München 1912.  
B. v. Tetmayer: Über den Methyl-oxäthyl-acetessigester ( $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -acetyl-methyl-buttersäureester) und seine Spaltungsprodukte. München 1913.  
J. Schmidt: Über einige Derivate des Isoeugenoldibromids. München 1913.  
G. Popp: Darstellung tertiärer Alkohole aus Methylcyclohexanon-1,4 nach der Grignardschen Reaktion. München 1913.  
W. Michr: Zur Kenntnis des Pinans. München 1913.  
S. März: Über 2-Methylpyrrolin und 2-Methylpyrrolidin. München 1913.  
W. Wöllmer: Über Pinan. München 1913.  
L. Schneider: Synthese und näheres Studium der Margarinsäure. München 1913.  
K. Maurer: Über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Nitrophenole. München 1913.  
H. Frankl: Beiträge zur Kenntnis des Buchenholztees. München 1914.  
A. Hallermeyer: Umwandlungen des Anetholdibromids. München 1914.  
E. Casimir: Über das Gheddawachs. München 1914.  
M. Weber: Über die Darstellung und Überführung von Phenyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -milchsäure in Phenyl-acetaldehyd und über einige Derivate des Phenyl-acetaldehyds. München 1915.  
K. Biesenberger: Über die Einwirkung von Hydrochinondimethyläther auf Phtalsäure-anhydrid. München 1915.  
L. Hochfeldner: Zur Kenntnis der Ligninsubstanzen. München 1915.  
G. Stämpfli: Über Candelillawachs. München 1915.  
L. Walz: Über p-Nitro-anilido-phenylelessigsäure und deren Amid. München 1916.  
F. Popp: Über die aus dem Myricylalkohol des Carnaubawachses dargestellte Melissinsäure. München 1916.  
M. v. Scheubner-Richter: Über das Pinenhydrobromid und sein Verhalten zu Silberoxyd. München 1916.  
R. Zwanziger: Über d-Pinan. München 1917.  
Hans Wagner: Über Hexahydro-o-toluidin. München 1917.

Acht weitere Arbeiten, die erst nach dem Tode A. Lipps vollendet wurden, sind hier nicht aufgeführt.

Mitteilung aus dem chemischen Institute der  
Universität zu Breslau.

Über die Oxydation der Harnsäure.

Von

Heinrich Biltz und Hans Schauder.

(Eingegangen am 23. Mai 1923.)

In den mehr als hundert Jahren, in denen nunmehr über die Oxydation der Harnsäure gearbeitet worden ist, haben sich Ergebnisse in einer Ausdehnung angesammelt, daß von einer Fortsetzung dieser Untersuchungen ein wesentlicher Fortschritt kaum erreichbar schien. Trotzdem griffen wir, gestützt durch die ausgedehnten hiesigen Erfahrungen in der Purinchemie, dieses in ihrem Mittelpunkte stehende Thema auf und hoffen, im folgenden nicht nur eine Ausdehnung, sondern auch eine Vertiefung unserer Kenntnisse zu bringen.

Die Zahl der bekannten Oxydationsprodukte ist groß. Das hängt einmal mit dem eigentümlichen, unsymmetrischen Bau der Harnsäure zusammen; und ferner mit einer Verschiedenartigkeit in der Wirkungsweise der verschiedenen Oxydationsmittel. Eine Durchsicht der vorliegenden Beobachtungen lehrt, daß für die Wirkung eines bestimmten Oxydationsmittels weniger seine spezifische Natur von Einfluß ist als die Reaktion der Lösung, in der es angewendet wird. Unsere Untersuchung bringt neue Beispiele hierfür, indem sie zeigt, daß ein und dasselbe Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Kaliumpersulfat, salpetrige Säure, Wasserstoffsperoxyd, zu ganz verschiedenen Stoffen führt, je nachdem es in alkalischer, bzw. annähernd neutraler oder in mineralaurer Lösung zur Einwirkung kommt.

Produkte einer saueren Oxydation sind Alloxan und Parabansäure, wobei als Oxydationsmittel Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlorat und Salzsäure, Braunstein und Schwefel-

säure, Halogene, Jodsäure, Kaliumpermanganat, Kaliumper-  
sulfat, Wasserstoffsperoxyd benutzt wurden. Produkte einer  
alkalischen Oxydation sind Allantoin, Uroxansäure, Oxon-  
säure, welche letztere mit Allantoxansäure gleich ist, und  
Biuret; hierbei wurde Bleidioxid, Mangandioxid, Luftsauer-  
stoff, Ozon, Kaliumpermanganat, Kaliumferricyanid, Jod, Wasser-  
stoffsperoxyd verwendet. Eine Sonderstellung unter den Oxy-  
dationsmitteln nimmt anscheinend Wasserstoffsperoxyd ein,  
das in alkalischer Lösung neben Allantoin und Oxonsäure den  
sonst als Oxydationsprodukt nicht beobachteten Carbonyl-  
diharnstoff und die Cyanursäure liefert. Schließlich sind  
als minder ausführlich untersuchte Oxydationsprodukte von  
Harnsäure die Chloralursäure<sup>1)</sup>, die Stryphninsäure<sup>2)</sup>  
und die Urinilsäure<sup>3)</sup> zu nennen.

Mit Ausnahme der drei zuletzt genannten sind diese Oxy-  
dationsprodukte gut bekannte und in ihrem Aufbau sicher  
gestellte Stoffe. Von Interesse ist es aber, einen Ein-  
blick in den Mechanismus ihres Entstehens zu tun.  
Und hier sind noch Lücken auszufüllen.

Recht gut sind wir über den Mechanismus der alka-  
lischen Oxydation von Harnsäure unterrichtet. Durch die  
Untersuchungen von Behrend<sup>4)</sup> und durch hiesige Unter-  
suchungen<sup>5)</sup> ist mit hoher Wahrscheinlichkeit festgestellt, daß  
als Zwischenprodukt eine Oxy-acetylendiurein-carbonsäure  
auftritt, die als Salz wohl beständig ist, in freiem Zustande  
aber alsbald Kohlendioxid verliert und weiter abgebaut wird.  
Je nach der Art der Aufarbeitung erhält man die drei oben  
zuerst genannten Oxydationsprodukte.

Wird ihre alkalische Lösung erhitzt, so erfolgt eine Auf-  
spaltung beider Ringsysteme; und es entsteht Uroxansäure<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> J. Schiel, Ann. Chem. 112, 78 (1859).

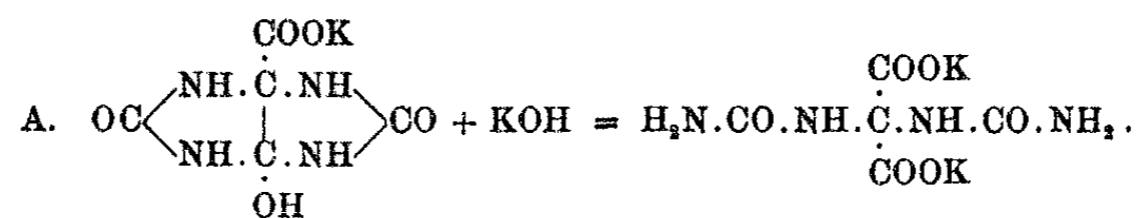
<sup>2)</sup> W. Gibbs, Ber. 2, 341 (1869).

<sup>3)</sup> N. Sokoloff, Z. für Chemie [N. F.] 5, 78 (1869).

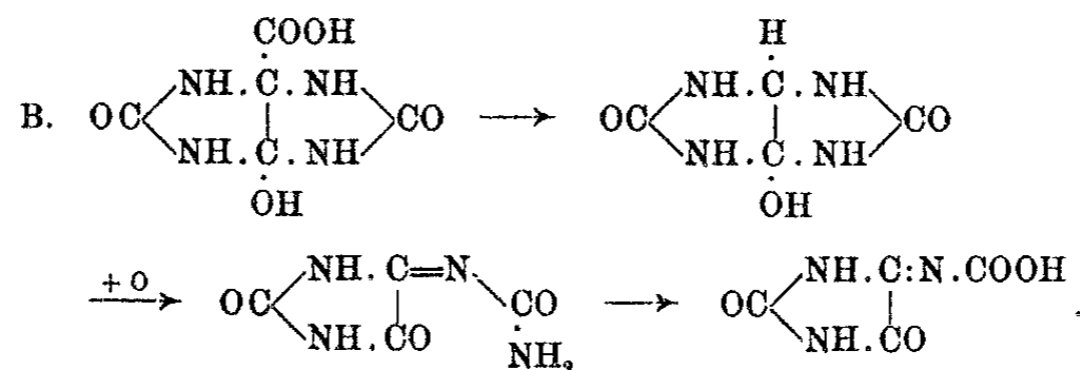
<sup>4)</sup> R. Behrend, Ann. Chem. 333, 144 (1904); R. Behrend,  
R. Schultz, Ann. Chem. 365, 21 (1909).

<sup>5)</sup> H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2454 (1921); H. Biltz, R. Robl,  
Ber. 53, 1964, 1971 (1920).

<sup>6)</sup> Vgl. H. Biltz, R. Robl, Ber. 53, 1950 (1920).

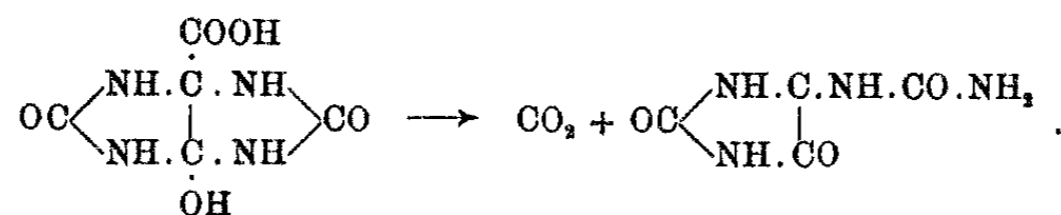


Wird die Lösung dagegen mit Essigsäure angesäuert, und die Mischung nach längerer Zeit filtriert, so scheidet sich aus dem Filtrate auf Zusatz von Alkohol als Produkt einer weiteren Oxydation Oxonsäure<sup>1)</sup> ab. Die Umsetzung ist zu formulieren:



Wenigstens ist zurzeit kein Grund bekannt, der für einen komplizierteren Verlauf der Oxydation anzuführen wäre — entsprechend dem im folgenden für die Bildung des Allantoin beschrieben.

Wird die essigsauer gemachte Oxydationslösung eingedampft, so krystallisiert beim Abkühlen Allantoin aus. Nahe liegt die Auffassung, daß dabei einfach Kohlendioxyd austritt, und das eine Ringsystem sich öffnet<sup>2)</sup>:

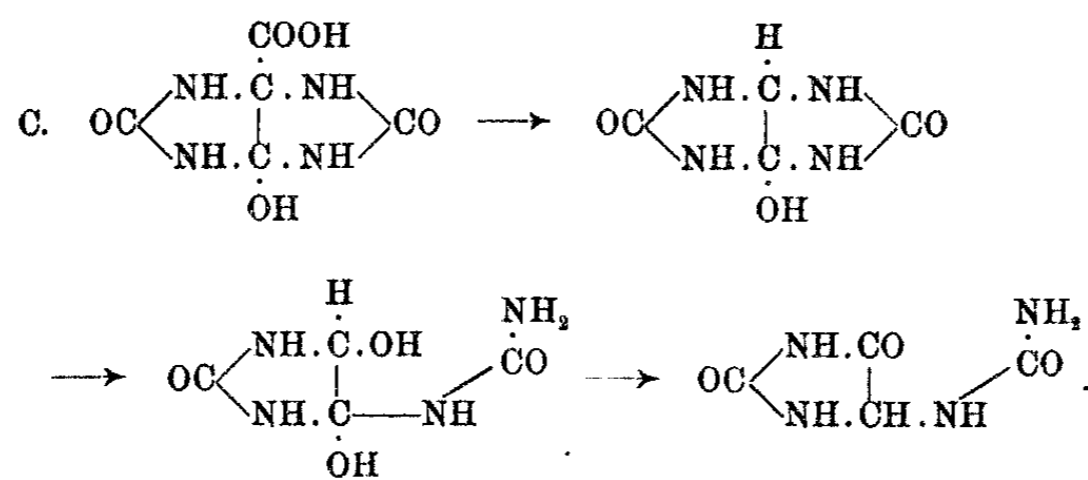


Hiergegen sprechen aber die Erfahrungen, die mit der Oxydation der vier Monomethylharnsäuren gemacht sind. Sie lehren, daß das Ringsystem neben dem Carboxyl aufspaltet und führen zu folgender Formelreihe<sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> H. Biltz, R. Robl, Ber. 53, 1967 (1920).

<sup>2)</sup> V. Meyer, P. Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie II<sup>III</sup>, 1311.

<sup>3)</sup> Vgl. H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2452 (1921).



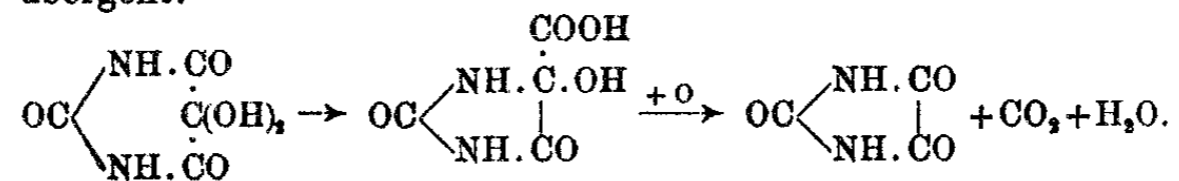
Die bei diesen Umsetzungen als Zwischenprodukt angenommene Oxy-acetylendiurein-carbonsäure ist bisher noch nicht gefaßt worden; nach den Umsetzungen ist aber an ihrer Existenz nicht zu zweifeln; und nachdem man über ihr Verhalten weitgehend unterrichtet ist, wird ihre Isolierung wohl noch gelingen.

Weniger befriedigend sind wir über das Entstehen von Alloxan und Parabansäure bei der saueren Oxydation von Harnsäure unterrichtet. Zweifellos ist, daß beider Bildung verknüpft ist; und zwar in der Weise, daß die Parabansäure ihr Entstehen dem Alloxan verdankt: unter milden Bedingungen tritt nur Alloxan auf; bei stärkeren ein Gemisch beider; und bei energischer Oxydation nur Parabansäure. Auffällig war lange Zeit hindurch das dabei anzunehmende Herausoxydieren eines CO aus der Kette der drei CO im Alloxan, wobei der Sechsring in den Fünfring der Parabansäure übergeht. Licht brachte die Aufklärung der Alloxansäure als 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäure<sup>1)</sup>, die auch unter milden Bedingungen durch

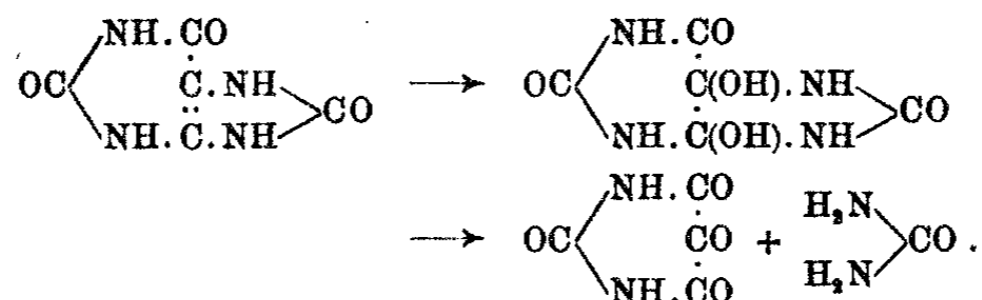
<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. Chem. 413, 76 (1916). Entsprechend erklärt sich die interessante Umsetzung A. Streckers [Ann. Chem. 113, 53 (1860)], bei der eine Alloxanlösung mit wenig Cyanwasserstoff und darauf mit Kaliumacetat- oder Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt wird. Beim Abkühlen der sich zunächst erwärmenden Lösung krystallisiert dialursaures Kalium; und das Filtrat enthält oxalursaures Kalium. Zweifellos geht auch hierbei ein Teil des Alloxans in Alloxansäure über. Weiteres Alloxan oxydiert diese zu Parabansäure, wobei es selbst Dialursäure liefert;



Austausch-Umlagerung aus Alloxan entsteht und bei weiterer Oxydation unter Abgabe von Kohlendioxyd in Parabansäure übergeht:



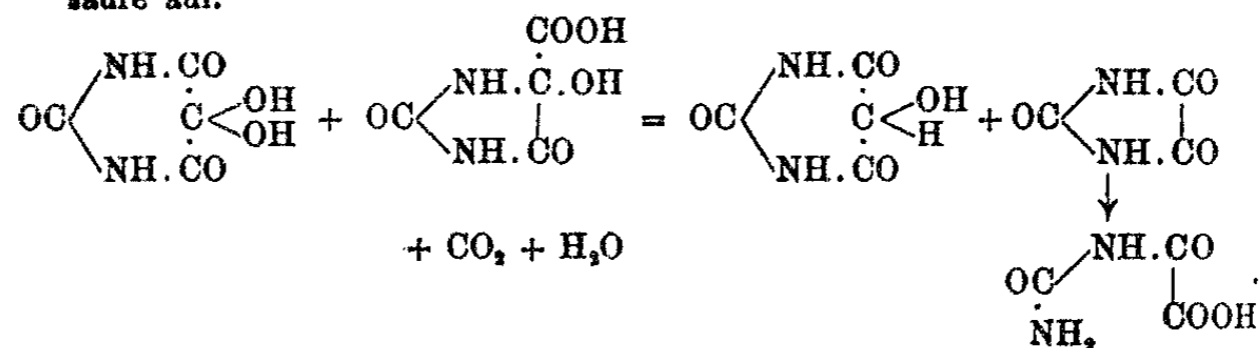
Dagegen blieb unklar, wie Alloxan aus Harnsäure entsteht. Daß dabei der Glyoxalonring abgespalten wird, ist sicher. Aber wie? Als die Harnsäureglykole gefunden wurden, lag der Gedanke nahe, sie als Zwischenglied anzusehen.<sup>1)</sup>



Aber das Harnsäureglykol selbst, das später gefunden wurde<sup>2)</sup>, wies nicht die erwartete Spaltbarkeit zu Alloxan auf, so daß der so einleuchtenden Annahme eines Harnsäureglykols als Zwischenglied bei der Alloxanbildung der Boden entzogen wurde. Hier klärend einzugreifen, war eine Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

Weitere Aufgaben boten die Chloralursäure, Stryphninsäure und Urinilsäure, die nicht einmal ihrer Konstitution

und die Parabansäure spaltet sich in der alkalischen Lösung zu Oxalursäure auf.



Diese Umsetzung bewährte sich zur Darstellung oxalursaurer Salze [P. Waage, Ann. Chem. 118, 301 (1861)], verläuft also zweifellos recht glatt.

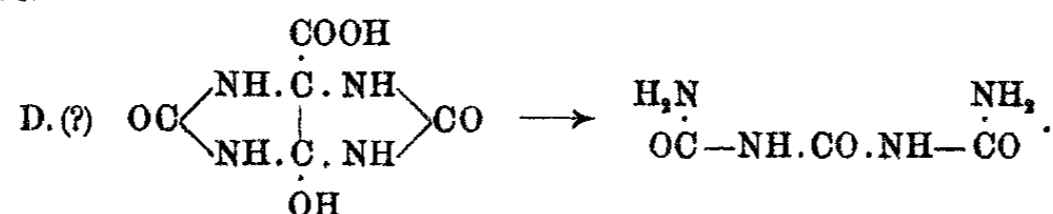
<sup>1)</sup> H. Biltz, Ann. Chem. 368, 170 (1909); Ber. 43, 1512 (1910).

<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1877 (1912).

nach bekannt waren. Wir haben auf diese Aufgabe viel Zeit und Mühe verwendet.

Schließlich wäre über die eine Sonderstellung einnehmende Wirkung von Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zu arbeiten gewesen; und über den Mechanismus der Bildung von Carbonyldiharnstoff und Cyanursäure. Wir verzichteten darauf, weil über diese Umsetzung neuerdings von anderer Seite eingehende Veröffentlichungen gekommen sind, deren Fortsetzung eine Lösung des Problems verspricht.

Immerhin kann aus den schon vorliegenden Ergebnissen der Untersuchungen über die Einwirkung alkalischer Wasserstoffsperoxydlösungen auf Harnsäure geschlossen werden, daß der Vorgang sich den sonstigen alkalischen Oxydationen der Harnsäure anschließt. Dafür spricht, daß Venable<sup>1)</sup> dabei Allantoin erhalten hat, das auch hier zweifellos aus Oxyacetylendiurein-carbonsäure entstanden ist. Aus dieser kann aber auch Carbonyldiharnstoff gebildet worden sein, was mit gebührender Vorsicht ausgesprochen sei. Man könnte formulieren:



Die Cyanursäure ist nach Venable ein Produkt weiterer Umsetzung von Allantoin oder Carbonyldiharnstoff.<sup>2)</sup>

Dagegen lockte uns schließlich eine andere Aufgabe.

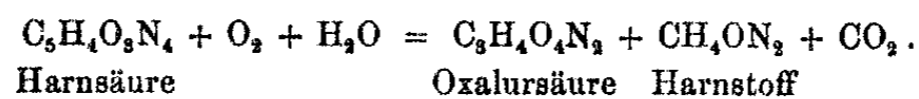
<sup>1)</sup> C. S. Venable, Amer. chem. Soc. 40, 1099 (1918).

<sup>2)</sup> Nach Niederschrift dieser Abhandlung erhielten wir durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Moore Kenntnis von Versuchen seiner Mitarbeiterin Ruth Thomas [vgl. F. J. Moore, E. S. Gatewood, Americ. chem. Soc. 45, 135 (1923)], bei denen aus 9-Phenyl-harnsäure durch alkalische Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd asym. Phenylbiuret erhalten wurde. Auch das Entstehen dieses Stoffes ist erklärbar mit der Annahme, daß sich als Zwischenprodukt zunächst eine Phenyl-oxy-acetylendiurein-carbonsäure bildet. Ebenso die in der gleichen Arbeit beschriebene Bildung von symmetrischem Methyl-phenylharnstoff aus 7-Methyl-9-phenyl-harnsäure und aus 1,3-Dimethyl-9-phenyl-harnsäure.

Bisher wurde die Oxydation von Harnsäure vorwiegend entweder in stark saurer Lösung oder in stark alkalischer Lösung studiert. Nur vereinzelt wurde in neutralem Medium oxydiert, so mit Bleidioxyd<sup>1)</sup> oder Mangandioxyd und Wasser, wobei Allantoin erhalten wurde. Wir wählten essigsäure und kohlensäure Lösungen. Über die hierbei erhaltenen Ergebnisse sei zunächst berichtet.

**A. Oxydation von Harnsäure in schwach sauerem, neutralem und schwach alkalischem Mittel.**

Diese Untersuchung nahm ihren Ausgang von einigen Vorversuchen, die Herr Dr. Max vor einigen Jahren hier angestellt hatte. Er hatte bei der Oxydation von Harnsäure mit essigsaurer Kaliumpermanganatlösung ein Kaliumsalz gefunden, war aber nicht mehr zu seiner Aufklärung gelangt. Unsere Versuche führten zu dem Ergebnisse, daß das Kaliumsalz der Oxalursäure vorlag. Die Ausbeute betrug rund 22% der berechneten, so daß Oxalursäure als ein wesentliches Oxydationsprodukt der Harnsäure anzusehen ist. Ihr Entstehen aus Harnsäure ist noch nicht beobachtet worden.<sup>2)</sup> Die Umsetzung wurde in der Weise durchgeführt, daß eine Lösung von harnsaurem Kalium in eine mit Essigsäure stark angesäuerte Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren floß; aus dem noch sauren Filtrate krystallisierte nach starkem Einengen das Oxalurat aus. Als Nebenprodukt wurde im Mangandioxydschlamm Oxalyldiureid festgestellt; ferner in der Mutterlauge Harnstoff und etwas Oxalsäure. Zur Oxydation waren zwei Atome Sauerstoff erforderlich. Die Bruttogleichung der Umsetzung ist:



<sup>1)</sup> Es wurde durch einen Versuch festgestellt, daß beim Kochen eines Gemisches von Harnsäure, Bleidioxyd und Wasser die Reaktion neutral bleibt, bzw. die durch die reichlich entweichende Kohlensäure verursachte Reaktion annimmt.

<sup>2)</sup> Sehr geringe Mengen Oxalursäure fanden gelegentlich R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 362 (1915).

Geringer war die Ausbeute an Kaliumoxalurat, als Kaliumpermanganatlösung in ein stark bewegtes Gemisch von fein verteilter Harnsäure und verdünnter Essigsäure tropfte. Neben Oxalursäure wurden als Nebenprodukte die oben genannten Stoffe erhalten.

Ahnlich war das Ergebnis, als in kohlensaurer Lösung oxydiert wurde, so daß die Lösung durch Bicarbonat auf Lackmus schwach alkalisch wirkte. Wurde das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und eingedampft, so konnte ebenfalls 22% Kaliumoxalurat erhalten werden; und als Nebenprodukte Harnstoff und Oxalsäure; auf Oxalyldiureid, das sicher auch vorhanden war, wurde bei diesen Versuchen nicht geprüft.

Als weiteres Oxydationsmittel wurde Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung verwendet. Es wirkte wesentlich schwächer, so daß gekocht werden mußte. Zum Abstumpfen der frei werdenden Mineralsäure wurde Kaliumacetat hinzugesetzt. Nachdem alle Harnsäure in Lösung gegangen war, wurde das Filtrat abgekühlt. Dabei krystallisierte Allantoin aus. Hieraus folgt, daß der Verlauf der Oxydation im wesentlichen der gleiche ist, als wenn Harnsäure in alkalischer Lösung oxydiert wird. Hierüber ist weiter unten ausführlich gehandelt.

In völlig neutralem Mittel ließ sich Harnsäure mit Kaliumpermanganat oder Kaliumpersulfat nicht oxydieren, da dabei eine starke Base oder Säure frei wird. Deshalb oxydierten wir mit Wasserstoffsperoxyd, indem wir zu einem kochenden Gemische von Harnsäure und Wasser nach und nach Wasserstoffsperoxyd setzten, bis alles gelöst war. Wir erhielten Carbonyldiharnstoff und wenig Cyanursäure — also dieselben Stoffe, die bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd erhalten worden waren. Ebenso war das Ergebnis, als etwas Essigsäure hinzugesetzt wurde.

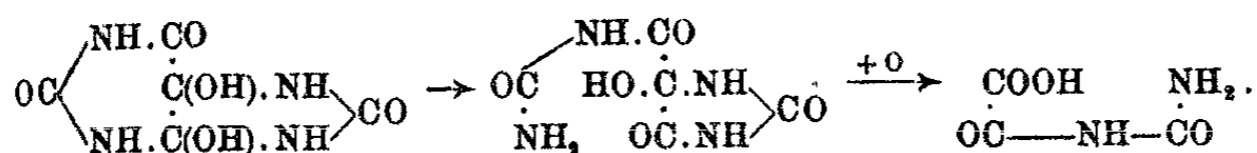
Schließlich ließen wir die drei von uns gewählten Oxydationsmittel in mineral-saurer Lösung auf Harnsäure einwirken. Im Einklange mit den obigen Ausführungen wurde hierbei Alloxan und Parabansäure erhalten, also dieselben Stoffe, die auch sonst stets bei saurer Harnsäureoxydation gebildet werden. Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Harnsäure in Gegenwart von Salzsäure stellt ein elegantes und sehr

bequemes Verfahren zur Herstellung kleiner Mengen von reiner Parabansäure dar.

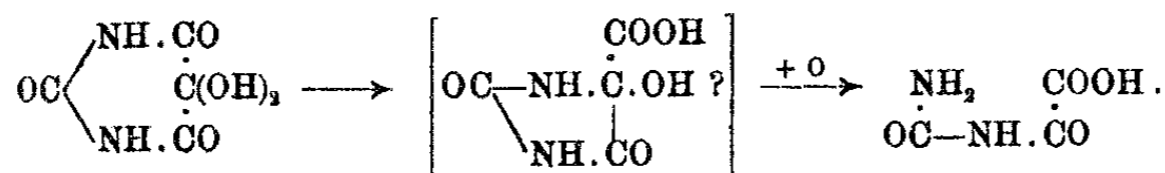
Nach diesen Erfahrungen interessierte es uns, festzustellen, auf welchem Wege die Oxalursäure aus Harnsäure entsteht. Als Zwischenglied wurden in Betracht gezogen: Harnsäureglykol, Alloxan, Allantoin und die hypothetische Oxyacetylendiurein-carbonsäure. Da diese Stoffe sämtlich aus Harnsäure unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff entstehen, also als Produkte der „ersten Oxydationsstufe der Harnsäure“ aufzufassen sind, oxydierten wir sie unter den Bedingungen der Oxaluratbildung mit einer essigsauren Lösung von Kaliumpermanganat. Die drei zuerst genannten Stoffe lieferten dabei keine Oxalursäure, sondern erst, wenn die Bedingungen der Oxydation sehr wesentlich energischer gestaltet wurden, so durch erhöhte Temperatur oder durch Verlängerung der Einwirkungszeit auf mehrere Wochen. Harnsäureglykol, Alloxan und Allantoin kommen also als Zwischenglied für die Oxalursäurebildung nicht in Betracht. Interessant ist die Feststellung, daß sie alle drei unter geeigneten Bedingungen mit befriedigender Ausbeute Oxalursäure liefern können; beim Erwärmen von Alloxanmonohydrat mit Perhydrol auf dem Wasserbade wurde mehr als 60% reine Oxalursäure erhalten; dies ist das eleganteste Verfahren zur Gewinnung freier Oxalursäure. Bei dieser Gelegenheit wurde auch 9-Methyl-harnsäureglykol in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei in geringer Ausbeute und auch nicht jedesmal ein Stoff erhalten, den wir als Methyloxalursäure ansprechen, während 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol bei gleicher Behandlung in Dimethylparabansäure überging. Hieraus folgt, im Einklange mit früheren Beobachtungen, daß die Harnsäureglykole in 3,4 aufspalten und Abbau der offenen Harnstoffkette erfahren; die Endprodukte, die gefaßt werden, entstehen aus dem Glyoxalonkerne der Harnsäure unter dem oxydierenden Einflusse eines Sauerstoffatoms. Hieraus stammt also auch die Oxalursäure bei ihrer Bildung aus Harnsäureglykol.

Die Oxydation von Harnsäureglykol, Alloxan und Allantoin zu Oxalursäure wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

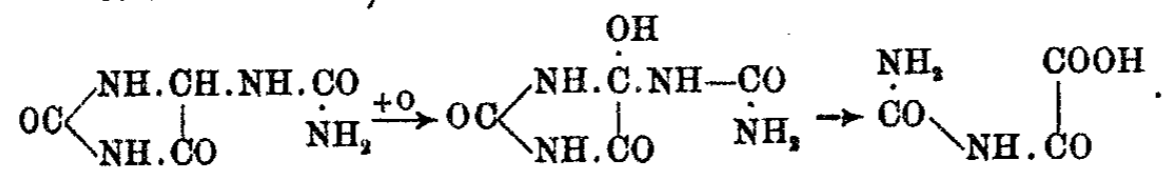
1. Harnsäureglykol<sup>1)</sup>:



2. Alloxan:



3. Allantoin<sup>2)</sup>:



Nach diesen Erfahrungen mit Harnsäureglykol, Alloxan, Allantoin zogen wir als Zwischenprodukt für die uns interessierende Bildung von Oxalursäure aus Harnsäure die Oxyacetylendiurein-carbonsäure in Betracht. Zur Prüfung nahmen wir eine Lösung, die aus einer Lösung von harnsaurem Kalium durch Oxydation mit der einem Atome Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat hergestellt war, und die nach allen vorliegenden Erfahrungen diesen Stoff enthielt, säuerten sie mit Essigsäure an, wobei Carboxyl als Kohlensäure austritt, und oxydierten wieder mit der einem Atome Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, beides unter Kühlung mit Eiswasser. Dabei entstand nun in der Tat glatt oxalursaures Kalium in hohem Grade von Reinheit. Die Ausbeute näherte sich 50% der berechneten. Als Nebenprodukt wurde Oxalyldiureid erhalten.

Dieser Erfolg war in zweierlei Beziehung wertvoll. Einmal führte er zu einem vortrefflichen Verfahren, Kaliumoxalurat aus Harnsäure unmittelbar herzustellen. Dies Verfahren ist zurzeit weitaus das beste. Und dann lehrte er — was uns theoretisch besonders wichtig war —, daß das Entstehen von Oxalursäure aus Harnsäure über Oxyacetylendiurein-carbon-

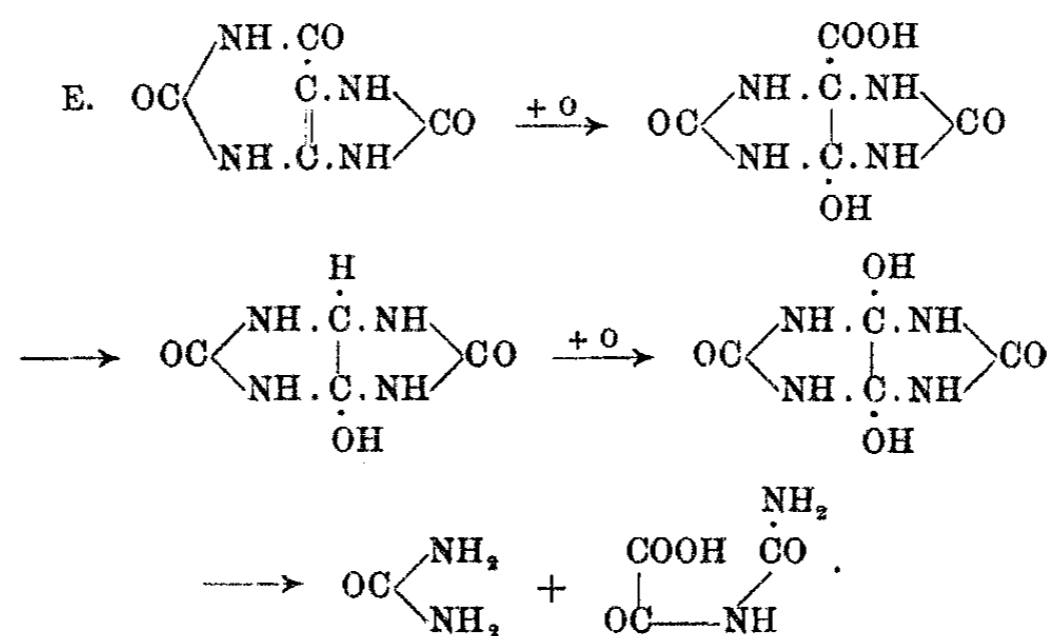
<sup>1)</sup> Die aus 9-Methyl-harnsäureglykol entstandene Methyloxalursäure wäre — mit aller Vorsicht — demnach als N<sup>m</sup>-Methyl-oxalursäure H<sub>2</sub>N.CO.N(CH<sub>3</sub>).CO.COOH aufzufassen.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu H. Biltz, E. Topp, Ber. 46, 1404, 1407 (1913).

säure geht und somit aufs engste mit dem Entstehen von Allantoin, Uroxansäure und Oxonsäure verbunden ist.

Interessant ist die Beobachtung, daß man die bei der alkalischen Oxydation erhaltene Lösung nach Ansäuern mit Essigsäure einen Tag lang stehen lassen kann, und daß man bei jetzt folgender essigsaurer Oxydation bei niedriger Temperatur ebenfalls in kurzer Zeit Oxalursäure erhält. Hieraus folgt, daß Allantoin noch nicht in größerer Menge entstanden sein kann, weil dies unter den gewählten Oxydationsbedingungen nicht in Oxalursäure übergegangen wäre. Da andererseits Oxy-acetylendiurein-carbonsäure beim Ansäuern ihrer Salzlösungen Kohlendioxyd verliert, was sich aus der Unmöglichkeit, solche Lösungen in Uroxansäure überzuführen, ergibt, muß in ihr Oxy-acetylendiurein vorhanden sein, wie wir es oben unter C in der Bildungsreihe des Allantoins formulierten. Zu entsprechendem Schlusse waren schon Behrend und Zieger<sup>1)</sup> gelangt.

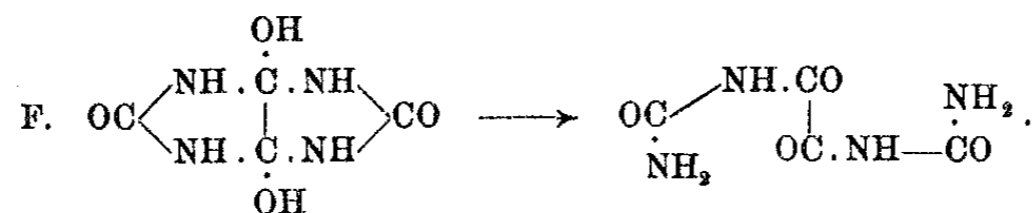
Auf Grund dieser Feststellungen ist die Oxydation der Harnsäure zu Oxalursäure wie folgt zu formulieren:



Inwieweit diesen Zwischenprodukten eine eigene Existenz zukommt, ist schwer zu sagen; bei mehreren von ihnen wird das wohl nicht der Fall sein, so daß man die Umsetzung als ein „Abrollen“ aufzufassen hat.

<sup>1)</sup> R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 366 (1915).

Verständlich wird nun auch die Bildung von Oxalyldiureid, das wir neben Oxalursäure feststellten. Es entsteht zweifellos aus Dioxy-acetylendiurein durch zweimaliges Aufspalten nach folgender Formelreihe:



Aus all dem ergibt sich, daß die Oxydation von Harnsäure zu Oxalursäure und Oxalyldiureid aufs engste mit ihrer Oxydation zu Allantoin verbunden ist. Ein weiterer Beleg hierfür ergibt sich aus der oben schon gestreiften Erfahrung, daß es möglich ist, Harnsäure in essigsaurem Medium zu Allantoin zu oxydieren. Das gelang, als Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel verwendet wurde, wobei die frei werdende Mineralsäure durch Zusatz von Kaliumacetat unschädlich gemacht wurde. Kaliumpersulfat wirkt hierbei wesentlich schwächer als Kaliumpermanganat, so daß bei Siedehitze gearbeitet werden muß, und auch so die Oxydation auf der ersten Stufe, nämlich beim Allantoin stehen bleibt. Das Allantoin bildet sich dabei aus der vorübergehend entstandenen Oxy-acetylendiurein-carbonsäure unter Verlust von Kohlendioxyd und Aufspaltung in der gleichen Weise wie bei der gewöhnlichen Allantoinarstellung beim Ansäuern mit Essigsäure und Eindampfen der angesäuerten Oxydationslauge; vgl. Formelfolge C.

Die verschiedenen Umsetzungen der Oxy-acetylendiurein-carbonsäure sind in den vorstehenden, mit den Buchstaben A bis F bezeichneten Formelreihen wiedergegeben. Oxy-acetylendiurein-carbonsäure entsteht aus Harnsäure bei Oxydation in stark alkalischer, neutraler und schwach saurer Lösung. Erst wenn die Acidität des Mittels wesentlich über die Acidität der Essigsäure hinausgeht und sich der Acidität der Mineralsäuren nähert, nimmt die Oxydation einen völlig anderen Verlauf; hierüber ist im späteren behandelt.

Die zahlreichen Versuche, die die im vorstehenden geschilderte Untersuchung erfordert hatte, hatten uns in den Besitz größerer Mengen Oxalursäuren gesetzt. Wir benutzten



sie zu einer Prüfung und Erweiterung unserer Kenntnisse dieses Stoffes. So stellten wir sicher, daß oxalursaures Kalium mit einem Mol. Krystallwasser krystallisiert, das nur schwer, und zwar vollständig erst bei  $120^{\circ}$  abgegeben wird. Dargestellt wurde die freie Oxalursäure, ihr Ammoniumsalz, der bisher nicht beschriebene Methylester und das Methylamid. Eingehend wurde über die hydrolytische Spaltung der Oxalursäure gearbeitet, weil dabei ein sonst nicht beobachtetes Monoharnstoff-oxalat<sup>1)</sup> entstehen soll. Das ist nicht der Fall. Dieses Monoharnstoff-oxalat ist zu streichen. Oxalursäure erleidet vielmehr bei kurzem Kochen ihrer wäßrigen Lösung Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff, welcher letzterer teilweise weiter in Ammoniak und Kohlensäure übergeht. Beim Abkühlen krystallisiert das bekannte Diharnstoff-oxalat  $C_2H_2O_4 \cdot 2CO(NH_2)_2$  und Ammoniumtetraoxalat  $C_2HO_4(NH_4) \cdot C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$  aus. Wird die Kochdauer verlängert, so schreitet die Spaltung des Harnstoffes fort; und nach zweistündigem Kochen krystallisiert fast quantitativ neutrales Ammoniumoxalat aus.

Nachdem der Verlauf der Oxydation der gewöhnlichen Harnsäure in essigsauerm Mittel aufgeklärt war, lockte es uns, entsprechende Versuche mit methylierten Harnsäuren anzustellen. Hierbei bereitete die Materialfrage natürlich Schwierigkeit; denn ein brauchbares Ergebnis war nicht zu erwarten, wenn nicht Ausgangsmaterial für eine größere Zahl von Einzeloxydationen zur Verfügung war. Wir haben uns deshalb auf die Untersuchung der 1,3-Dimethyl-harnsäure, die verhältnismäßig leicht aus Harnsäure erhalten werden kann<sup>2)</sup>, und der 3,7-Dimethyl-harnsäure, die aus Theobromin bereitet wurde<sup>3)</sup>, beschränkt. In ersterer stehen die Methylgruppen in einem Ringe; in letzterer sind sie auf beide verteilt.

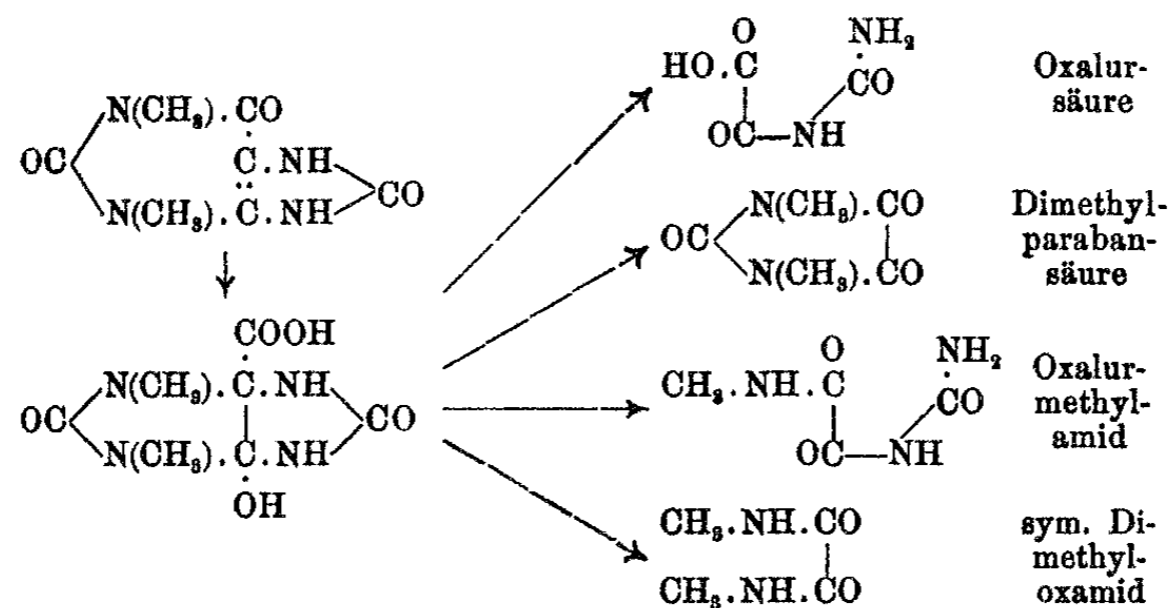
1,3-Dimethyl-harnsäure ließ sich nicht nach der Vorschrift der gewöhnlichen Allantoinherstellung durch alkalische Oxydation mit 1 Atome Sauerstoff und Einengen des essigsauer gemachten Filtrats in ein Dimethyl-allantoin überführen; ebensowenig wie Entsprechendes bei der 1,3,7-Trimethyl-harn-

<sup>1)</sup> N. Lubavin, Ann. Chem., Suppl. 8, 83 (1872).

<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 423, 185 (1921).

<sup>3)</sup> H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 32—35 (1914).

säure früher gelungen war.<sup>1)</sup> Vielmehr wurde in geringer Menge oxalursaures Kalium und sym. Dimethyloxamid erhalten, welches letzteres offenbar aus Dimethylparabansäure, die bekanntlich auch gegen schwache Basen sehr empfindlich ist<sup>2)</sup>, entstanden ist. Symmetrisches Dimethyloxamid war früher auch bei der entsprechenden Oxydation der 1,3,7-Trimethylharnsäure beobachtet worden.<sup>3)</sup> Das Auftreten beider Stoffe zeigt, daß es nicht gelungen war, die Oxydation auf der ersten Stufe festzuhalten. Deshalb stellten wir weitere Versuche an, bei denen in alkalischer Lösung mit einem Atome Sauerstoff und in essigsaurer mit einem zweiten weiter oxydiert wurde. Beim Aufarbeiten wurden vier Stoffe erhalten, nämlich oxalursaures Kalium, Dimethylparabansäure, sym. Dimethyloxamid und Oxalursäure-methylamid. Wir entnehmen dieser Feststellung, daß auch bei der 1,3-Dimethylharnsäure als Oxydationsprodukt zunächst eine dimethylierte Oxyacetylendiurein-carbonsäure auftritt, die beim weiteren Verlaufe der Oxydation die genannten Stoffe ergibt. Wir formulieren:

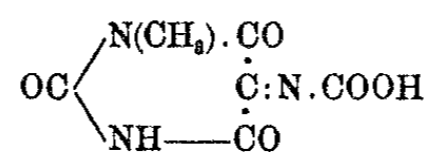


Wurde 1,3-Dimethylharnsäure in essigsauerm Mittel mit 1 Atome Sauerstoff oxydiert, so bildete sich vorwiegend Dimethylparabansäure; wurde mit 2 Atomen Sauerstoff oxydiert, so war Oxalursäure als Kaliumsalz das Hauptprodukt der Oxydation — beides in geringer Ausbeute.

<sup>1)</sup> H. Biltz, Ber. 44, 299 (1911).  
<sup>2)</sup> R. Maly, Fr. Hinteregger, Monatsh. 2, 132 (1881).  
<sup>3)</sup> H. Biltz, Ber. 44, 300 (1911).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich eine weitgehende Analogie im Verhalten der 1,3-Dimethyl-harnsäure und der gewöhnlichen Harnsäure bei Oxydation in alkalischer und schwach saurer Lösung. Nur gelingt es bei ersterer weniger gut, die Umsetzung in einem bestimmten Sinne zu leiten als bei letzterer.

3,7-Dimethyl-harnsäure verhielt sich abweichend. Zunächst insofern, als es bei ihr gelang, durch Oxydation mit 1 Atome Sauerstoff in alkalischer Lösung und Einengen des essigsauer gemachten Filtrates 1,8-Dimethyl-allantoin<sup>1)</sup> zu erhalten. Die Ausbeute war gering. Doch interessiert das Ergebnis, weil hier zum ersten Male bei einer dimethylierten Harnsäure die Oxydation zum zugehörigen Allantoin gelungen ist. Daneben entstand als Hauptprodukt das Kaliumsalz einer Säure  $C_6H_5O_5N_3$ , die nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt werden konnte, für die aber die Formel einer Methylbarbitursäure-5-iminocarbonsäure



in Betracht kommt. Ein sicherer Beweis war für diese Formel vor der Hand nicht zu bringen. Über den Mechanismus der Bildung dieses Stoffes kann vor völliger Sicherstellung seiner Formel nichts ausgesagt werden.

#### B. Oxydation von Harnsäure in mineralsaurem Mittel.

Die früheren Erfahrungen, nach denen Harnsäure in mineralsaurem Mittel, und zwar unabhängig von der Wahl des Oxydationsmittels, zu Alloxan und Parabansäure oxydiert wird, fand durch neue Beobachtungen eine erwünschte Bestätigung. Mit Kaliumpermanganat wird in essigsaurer Lösung, wie im vorstehenden mitgeteilt ist, Oxalursäure erhalten; in schwefelsaurer dagegen Alloxan, wenn auch in geringer Menge. Kaliumpersulfat liefert in essigsaurer Lösung Allantoin, in schwefelsaurer geringe Mengen Alloxan. Wasserstoffsuperoxyd führt in essigsaurer Lösung zu Carbonyldiharnstoff und

<sup>1)</sup> H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2472 (1921).

Cyanursäure, in schwefelsaurer oder besser in salzsaurer zu Parabansäure. Salpetrige Säure schließlich gibt in essigsaurer Lösung Allantoin und Oxalursäure, in Mineralsaurer Lösung Alloxan, Parabansäure und als weiteres Umsetzungsprodukt des Alloxans Harnsäureglykol. Interessant ist die weitere Erfahrung, daß Chlor, durch das Harnsäure in Gegenwart von wasserhaltiger Essigsäure mit vortrefflicher Ausbeute zu Alloxan oxydiert wird<sup>1)</sup>, kein Alloxan mehr erzeugt, wenn das Entstehen freier Salzsäure durch Zusatz von Natriumacetat verhindert wird.

Wie schon gesagt, lag der Gedanke nahe, daß der Weg von Harnsäure zu Alloxan über das Harnsäureglykol verlaufe. Dem widersprach die schon früher gemachte Beobachtung, daß Harnsäureglykol unter dem Einflusse von Mineralsäuren in 3,4 aufspaltet, weiterhin den Harnstoff des Pyrimidinringes verliert, der als solcher gefaßt werden konnte, und in ein sirupöses Produkt überging, das zweifellos den Glyoxalonring der Harnsäure enthielt, da es bei Reduktion mit Jodwasserstoff Hydantoin lieferte.<sup>2)</sup> Von den Glykolen einiger methylierter Harnsäuren weiß man, daß sie durch Jodwasserstoff zu Hydantoinen reduziert werden, wobei die Hydantoinen ebenfalls aus dem Glyoxalonsysteme stammen.<sup>3)</sup> Eine auffallende Beständigkeit gegen Säuren wies nur das 1,3-Dimethylharnsäureglykol auf, das sich beim Kochen seiner Lösung in alkoholischer Salzsäure kaum veränderte<sup>4)</sup>; daß es bei langem Erhitzen mit Wasser Harnstoff abspaltet, erklärt sich durch Festigung seines Pyrimidinringes, die durch die Methylierung verursacht ist und sich auch sonst zeigt. Trotzdem somit keine einzige Beobachtung vorhanden war, die für den oxydativen Abbau der Harnsäure über ihre Glykole zu den Alloxanen sprach, prüften wir noch zwei Harnsäureglykole mit Säuren auf ihre Spaltung hin, nämlich das 9-Methylharnsäureglykol und das 7,9-Dimethylharnsäureglykol. Der Versuch zeigte, daß nicht Methylharnstoff oder Dimethylharnstoff

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 60 (1916).

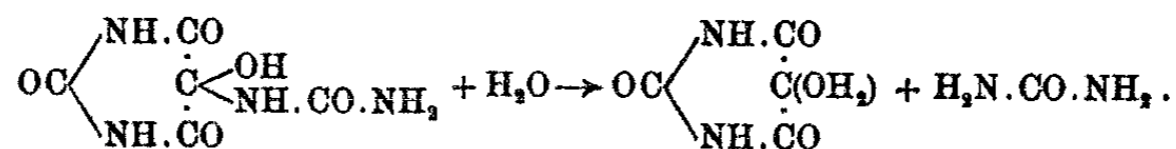
<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1681 (1912).

<sup>3)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1666 (1912).

<sup>4)</sup> H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 404, 135 (1914).

austritt, wie es für Bildung von Alloxan erforderlich gewesen wäre, sondern gewöhnlicher, nicht substituierter Harnstoff. Der Rest der Molekel konnte durch Oxydation mit Salpetersäure leicht in Methylparabansäure oder Dimethylparabansäure übergeführt werden, die als solche gefaßt wurden. Also auch in diesen zwei Fällen erfolgt Aufspaltung in 3,4 und Austritt von Harnstoff aus dem Sechsringe. Da aber 9-Methyl-harnsäure bei saurerer Oxydation bekanntlich Alloxan liefert, kann diese Oxydation nicht über das Glykol verlaufen. Die Tatsache andererseits, daß 7,9-Dimethyl-harnsäure bei saurerer Oxydation in ihr Glykol übergeht, hat mit der Oxydation der Harnsäuren zu den zugehörigen Alloxanen nichts zu tun; um so weniger, als sich 7,9-Dimethyl-harnsäure überhaupt nicht zu Alloxan oxydieren läßt.

Dagegen führten andere, ältere Erfahrungen des hiesigen Instituts auf den richtigen Weg zur Erklärung der Alloxanbildung. Alloxan entsteht bei Einwirkung von Chlor auf ein mit Eisessig versetztes Gemisch von Harnsäure und 5 Mol. Wasser in bester Ausbeute und wird so am vorteilhaftesten bereitet.<sup>1)</sup> Wenn man den Versuch unter Verwendung von nur 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Harnsäure wiederholt, erhält man 5-Chlor-pseudoharnsäure, die mit Wasser glatt in 5-Oxy-pseudoharnsäure übergeht.<sup>2)</sup> Von 5-Oxy-pseudoharnsäure ist bekannt, daß sie langsam schon durch kaltes Wasser, schnell durch kochendes Wasser in Alloxan und Harnstoff gespalten wird.



Im folgenden ist gezeigt, daß 5-Chlor-pseudoharnsäure schon bei Zimmertemperatur leicht unter dem Einflusse von 2n-Salzsäure, 5-Oxy-pseudoharnsäure ebenso bei gelindem Erwärmen in Alloxan und Harnstoff übergehen.

Da, wie gesagt, Alloxan und 5-Chlor-pseudoharnsäure unter außerordentlich ähnlichen Bedingungen aus Harnsäure entstehen, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß der

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 60 (1916).

<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 23, 28 (1916).

Weg der Umsetzung in beiden Fällen der gleiche ist: ist bei der obigen Chlorierung nur die eine zur Aufspaltung der Harnsäure in 4,9 erforderliche Molekel Wasser vorhanden, so entsteht 5-Chlor-pseudoharnsäure; ist mehr Wasser zugegen, so bildet sie sich wohl zunächst auch, tauscht aber alsbald das in 5 stehende Chlor gegen Hydroxyl aus und erleidet eine Abspaltung der offenen Harnstoffkette, so daß Alloxan hinterbleibt. Wir zweifeln nicht daran, daß auch die sonstigen Oxydationsmittel, die zu Alloxan führen, in entsprechender Weise wirken.

Aber auch bei den substituierten Harnsäuren verläuft die mineralisaure Oxydation, soweit sie überhaupt zu einem Alloxane führt, nach unserer Auffassung ebenso. Nur sind bei ihnen die entsprechenden 5-Oxy-pseudoharnsäuren oder die am Hydroxyle acylierten 5-Oxy-pseudoharnsäuren bei den Bedingungen der Oxydation und vielleicht überhaupt so wenig beständig, daß sie bisher nicht gefaßt werden konnten, sondern sofort in das Alloxan übergehen. Eine so unmittelbare Prüfung, wie bei der Harnsäure selbst, ist hier somit nicht möglich. Die Berechtigung unserer Anschauung ergibt sich aber schlagend aus der Feststellung, daß bei allen methylierten Harnsäuren, die durch Oxydation unmittelbar in ein Alloxan übergeführt werden können — und nur bei ihnen — die Chlorpseudoverbindungen oder die ihnen sehr nahe stehenden Chlorisverbindungen mit Wasser dieselben Alloxane liefern. Es sind das die vier Monomethyl-harnsäuren und wohl auch die 3,9-Dimethyl-harnsäure. Das sei näher ausgeführt.

1-Methyl-harnsäure läßt sich zu Methylalloxan oxydieren.<sup>1)</sup> Andererseits geht sie beim Chlorieren in Eisessig in eine 1-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure über<sup>2)</sup>, die durch Wasser leicht zu 1-Methyl-alloxan und Harnstoff gespalten wird.<sup>3)</sup> Hier liegen die Verhältnisse also genau wie bei der Harnsäure selbst.

3-Methyl-harnsäure läßt sich ebenfalls zu Methylalloxan oxydieren.<sup>4)</sup> Beim Chlorieren in einem Gemische von Eisessig

<sup>1)</sup> E. Fischer, H. Clemm, Ber. 30, 3093 (1897). Die Bildung eines Alloxans wurde nur durch Murexidreaktion nachgewiesen.

<sup>2)</sup> H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 413, 133 (1916).

<sup>3)</sup> H. Biltz, Fr. Max, Ann. Chem. 423, 288 (1921).

<sup>4)</sup> H. B. Hill, C. F. Mabery, Ber. 9, 1092 (1876).

und Essigsäureanhydrid liefert sie eine 3-Methyl-5(4)-chlor-isoharnsäure, die durch Wasser schon bei Zimmertemperatur zu Methylalloxan und Harnstoff aufspaltet.<sup>1)</sup>

7-Methylharnsäure verhält sich der eben genannten gleich. Durch Salzsäure und Chlorat wird sie zu Alloxan oxydiert.<sup>2)</sup> Beim Chlorieren in Gegenwart von Eisessig und Essigsäureanhydrid geht sie in eine 7-Methyl-5-chlor-isoharnsäure über.<sup>3)</sup> Diese wird durch Wasser zu Alloxan und Methylharnstoff gespalten; die Spaltungstücke treten zum Teile in bekannter Weise<sup>4)</sup> zu 9-Methyl-harnsäureglykol zusammen; oder sie scheiden sich bei schneller Abkühlung als Molekelverbindung beider ab.

9-Methyl-harnsäure läßt sich zu Alloxan oxydieren.<sup>5)</sup> In Gegenwart von Eisessig und etwas Wasser kann sie zu 9-Methyl-5-chlor-pseudoharnsäure chloriert werden<sup>6)</sup>, die durch Wasser langsam in 9-Methyl-harnsäureglykol übergeführt wird<sup>7)</sup>; offenbar erfolgt auch hier zunächst Spaltung in Alloxan und Methylharnstoff und weiterhin Vereinigung beider zum 9-Methyl-harnsäureglykol.

Bei der 3,9-Dimethyl-harnsäure liegen die Verhältnisse weniger klar. Es ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß sie zu Methylalloxan oxydiert werden kann.<sup>8)</sup> Die zu ihr ebenso wie zur 1,9-Dimethyl-harnsäure gehörige Chlorpseudoverbindung zersetzt sich mit Wasser; doch wurde nicht festgestellt, wie.<sup>9)</sup> Eine Chlorisoverbindung fehlt; vielmehr wurde beim Versuche, sie darzustellen, das 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin erhalten.<sup>10)</sup> Ähnlich verhalten sich 1,3-Dimethyl-harnsäure und 3,7-Dimethyl-harnsäure. Soweit der

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 52, 771, 774 (1919).

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ber. 28, 2493 (1895).

<sup>3)</sup> H. Biltz, K. Marwitzky, Ann. Chem. 423, 138—141 (1921).

<sup>4)</sup> H. Biltz, Ber. 43, 1516 (1910).

<sup>5)</sup> E. Fischer, Ber. 17, 1778 (1884); H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 96 (1916).

<sup>6)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 98 (1916).

<sup>7)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 91 (1916).

<sup>8)</sup> H. B. Hill, C. F. Mabery, Am. Chem. Journ. 2, 305 (1880/81); E. Fischer, Ber. 17, 1779 (1884).

<sup>9)</sup> H. Biltz, H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 273 (1921).

<sup>10)</sup> H. Biltz, H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 279 (1921).

Literatur zu entnehmen ist, läßt sich die erste zu Dimethylalloxan<sup>1)</sup>, die zweite anscheinend zu Methylalloxan<sup>2)</sup> oxydieren. Dagegen liefert die 1,3-Dimethyl-chlorpseudoharnsäure mit Wasser 1,3-Dimethyl-harnsäureglykol<sup>3)</sup>; die Umsetzung der 1,3-Dimethyl-chlorisoharnsäure mit Wasser ist nicht durchgeprüft. Und 3,7-Dimethyl-chlorisoharnsäure setzt sich mit Wasser sehr glatt zu 3,7-Dimethyl-harnsäureglykol<sup>4)</sup> um. Diesen drei Harnsäuren, die in der uns hier interessierenden Beziehung eine Zwischenstellung einnehmen, ist ein Methyl in 3 gemeinsam, während der Glyoxalonring gar nicht oder nur einmal methyliert ist.

Von den eben besprochenen Harnsäuren weichen die im Glyoxalonkerne durchmethylierten 7,9-Dimethyl-harnsäure und 3,7,9-Trimethyl-harnsäure in dem Sinne ab, daß sie bei der Oxydation kein Alloxan ergeben, sondern die entsprechenden Harnsäureglykole, nämlich das 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol<sup>5)</sup> und das 3,7,9-Trimethyl-harnsäureglykol<sup>6)</sup>, die sich beide durch besondere Beständigkeit auszeichnen. Von denselben beiden Harnsäuren konnte weder eine Chlorpseudoverbindung, noch eine Chlorisoverbindung erhalten werden. Interessant ist, daß das bei der Chlorierung von 7,9-Dimethyl-harnsäure entstehende 7,9-Dimethyl-harnsäure-4,5-dichlorid mit Wasser ebenfalls in das entsprechende Glykol übergeht.<sup>7)</sup>

Weiterhin schließen sich die Harnsäuren mit Methyl in 1,7; 1,3,7; 1,7,9; 1,3,7,9 an. Sie ließen sich durch Oxydation weder in ein Alloxan<sup>8)</sup>, noch in ein Glykol überführen; statt

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 28, 2476 (1895).

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ber. 28, 2484 (1895).

<sup>3)</sup> H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 413, 174 (1916). Vgl. ebendort S. 159.

<sup>4)</sup> H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 31 (1914).

<sup>5)</sup> E. Fischer, Ber. 17, 1781 (1884); H. Biltz, H. Bülow, Ann. Chem. 423, 166 (1921).

<sup>6)</sup> H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 413, 191 (1916).

<sup>7)</sup> H. Biltz, H. Bülow, Ann. Chem. 423, 175 (1921).

<sup>8)</sup> Die Beobachtung, daß 1,7-Dimethyl-harnsäure bei der Oxydation mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat Isoapokaffein liefert [H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 413, 144 (1916)], und daß aus 1,3,7-Trimethyl-chlorisoharnsäure und Wasser neben Apokaffein auch etwas Isoapokaffein [H. Biltz, Ber. 43, 3561 (1910)] entsteht, spricht für primäre Bildung von Methylalloxan und Dimethylalloxan.



dessen entstehen Abbauprodukte der Glykole, nämlich Kaffolide. Dementsprechend geht auch 1,7-Dimethyl-5-chlor-isoharnsäure<sup>1)</sup> und 1,3,7-Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure<sup>2)</sup> mit Wasser in Apokaffein über. Von der 1,7,9-Trimethyl-harnsäure und der Tetramethyl-harnsäure fehlen entsprechende Chlorderivate.

Die beiden nun noch übrigen methylierten Harnsäuren sind gerade nach der uns hier beschäftigenden Seite nicht ausreichend untersucht, als daß sie zum Beweise herangezogen werden könnten. Jedenfalls spricht das, was man von ihnen weiß, nicht gegen unsere Anschauung. Die Oxydation von 1,9-Dimethyl-harnsäure ist noch nicht untersucht worden. Voraussichtlich wird dabei Isoapokaffein entstehen, wie es bei der Umsetzung der entsprechenden Chlorisoverbindung mit Wasser der Fall ist<sup>3)</sup>, während von ihrer Chlorpseudoverbindung nur festgestellt ist, daß sie sich mit Wasser zu einem Sirup umsetzt.<sup>4)</sup> Von der 1,3,9-Trimethyl-harnsäure ist weder das Produkt der Oxydation, noch das der zerfließlichen Chlorisoverbindung untersucht worden.<sup>5)</sup>

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine weitgehende Analogie besteht zwischen der Oxydierbarkeit der Harnsäuren zu Alloxanen und dem Entstehen der gleichen Alloxane aus den entsprechenden Chlorpseudo- oder Chlorisoderivaten dieser Harnsäuren. Wir glauben, unter Berücksichtigung der mit der 5-Chlor-pseudoharnsäure und der 5-Oxy-pseudoharnsäure selbst gemachten Erfahrungen, diesem Parallelismus entnehmen zu dürfen, daß die Alloxane aus den Harnsäuren über die entsprechenden 5-Chlor-pseudoharnsäuren oder Chlorisoharnsäuren, bzw. 5-Oxy-pseudoharnsäuren oder ihre Acylderivate entstehen.

#### C. Chloralursäure, Stryphninsäure, Urinilsäure.

J. Schiel<sup>6)</sup> beobachtete, daß Harnsäure sich in einer Lösung von „Chloriger Säure“ löst; und daß beim Eindampfen

<sup>1)</sup> H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 413, 144 (1916).

<sup>2)</sup> H. Biltz, Ber. 43, 3561 (1910).

<sup>3)</sup> H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 423, 231 (1921).

<sup>4)</sup> H. Biltz, H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 273 (1921).

<sup>5)</sup> H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 423, 242 (1921).

<sup>6)</sup> J. Schiel, Ann. Chem. 112, 78 (1859).

ein Stoff von komplizierter Zusammensetzung entsteht, den er Chloralursäure nannte; beim Umkrystallisieren änderte dieser Stoff seine Zusammensetzung, was gegen die Reinheit des Präparates sprach. Diese Erfahrung wurde später von Lubavin<sup>1)</sup> bestätigt; seine Versuche führten ihn zu der Auffassung, daß ein Gemisch von Parabansäure und Ammoniumchlorid vorlag; beide Stoffe wurden allerdings nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Wir nahmen die Untersuchung dieser Umsetzung wieder auf, um eine zuverlässige Lösung zu erreichen. Die Schwierigkeiten, die die Herstellung von „Chloriger Säure“ infolge von Explosionsgefahr hat, wurden überwunden, und nach einer Vorschrift von Millon eine Lösung bereitet, die, wie wir jetzt wissen, im wesentlichen Chlor und Chlordioxyd enthält. In ihr löste sich Harnsäure bei gelindem Erwärmen leicht auf. Der beim Eindampfen dieser Lösung erhaltene Rückstand bestand im Einklange mit Lubavins Erfahrung im wesentlichen aus Ammoniumchlorid und Parabansäure; beide Stoffe konnten wir mit entwässertem Alkohol leicht trennen und dann aufklären. Chloralursäure ist somit in der Tat aus der Literatur als ein chemisches Individuum zu streichen.

Die Untersuchung der Stryphninsäure bot größere Schwierigkeit. Gibbs<sup>2)</sup>, der sie beschrieb, studierte die Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure. In Anwesenheit von Schwefelsäure erhielt er Alloxan, Alloxantin und Parabansäure, was mit allen sonstigen Erfahrungen über die Oxydation der Harnsäure im Einklange steht; als Nebenprodukte erhielt er zwei weitere Stoffe, die er nicht näher untersuchte. Unsere Nachprüfung bestätigte im wesentlichen seine Angaben: auch wir fanden bei Oxydation mit salpetriger Säure Alloxan, wenn Schwefelsäure, Alloxantin, wenn Salzsäure zugegen war; jedesmal in geringer Ausbeute. Parabansäure trat uns nicht entgegen; doch zweifeln wir nicht, daß sie bei energischerer Einwirkung auftreten wird. Andere Oxydationsprodukte beobachteten wir nicht.

<sup>1)</sup> N. Lubavin, Ann. Chem. Suppl. 8, 80 (1872).

<sup>2)</sup> W. Gibbs, Ber. 2, 341 (1869).

Interessanter war die Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart von Essigsäure, wobei Stryphninsäure entstehen soll. Wir haben uns mit dieser Umsetzung sehr viel Mühe gegeben, was nötig war, da Gibbs in der uns vorliegenden Veröffentlichung seiner Versuche keine genaue Beschreibung seiner Arbeitsweise gibt. Wir glauben, die Umsetzung aufgeklärt zu haben, haben aber von seiner Stryphninsäure keine Spur gefunden. Dazu ist zu bemerken, daß auch Gibbs nur wenige Prozent Ausbeute angibt. Auch unter Berücksichtigung dessen trat sie uns nicht entgegen.

Nach unseren Beobachtungen oxydiert salpetrige Säure die Harnsäure in essigsaurer Lösung genau in derselben Weise wie andere Oxydationsmittel; nur sind milde Umsetzungsbedingungen einzuhalten, weil andernfalls ein weitgehender Abbau erfolgt, so daß von nächstehenden Umsetzungsprodukten nichts zu fassen ist. Unter milden Oxydationsbedingungen entsteht Allantoin, das schon Gibbs beobachtet hatte; und ferner bei Einhaltung gewisser Bedingungen Oxalursäure, die von Gibbs nicht festgestellt wurde, und die wahrscheinlich aus Allantoin entstanden ist. Wir erwogen die Möglichkeit, daß Gibbs' Stryphninsäure weiter nichts als Oxalursäure gewesen sein könnte. Dagegen sprach aber einmal die analytische Zusammensetzung der Stoffe, und dann auch die Beobachtung, daß weder Oxalursäure, noch ihre Salze bitter (*στρουφνός*) schmecken.

Somit reiht sich die salpetrige Säure als Oxydationsmittel den übrigen Oxydationsmitteln der Harnsäure vollkommen an; und es ist empfehlenswert, von einer weiteren Aufführung der Stryphninsäure in der Sammel-literatur Abstand zu nehmen.

Gleichzeitig mit Gibbs erfolgte eine Untersuchung der Oxydation von Harnsäure mittels salpetriger Säure durch den Dr. med. Sokoloff<sup>1)</sup>, die zur Entdeckung der Urinilsäure führte. Urinilsäure soll beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in Gemische von Harnsäure und Wasser neben anderen Stoffen entstehen. Es ist schwer, aus den verschiedenen Versuchen, die Sokoloff nacheinander beschreibt, ein Bild des Vorganges zu erhalten; nach unseren Erfahrungen, die auf sehr zahl-

<sup>1)</sup> N. Sokoloff, Z. für Chemie [N. F.] 5, 78 (1869).

reichen, sorgfältig durchgeführten Versuchen beruhen, möchten wir an der Reproduzierbarkeit der Sokoloffschen Angaben die ernstesten Zweifel hegen. Seine Urinilsäure haben wir auf keine Weise erhalten können und empfehlen, auch sie zu streichen. Wohl aber führten unsere Versuche zu interessanten Tatsachen, die zum Teile überraschend waren.

Keine Überraschung bot die Feststellung, daß regelmäßig Alloxan und Parabansäure entstehen, wenn ein Gemisch von Stickoxyden in eine Mischung von Harnsäure und Wasser geleitet wird, da dabei Salpetersäure gebildet wird, und die Umsetzung somit in mineralaurer Lösung erfolgt. Dagegen interessierte die Beobachtung, daß bei Verwendung stickstoffdioxidarmer Gase Harnsäureglykol auftritt. Wir glaubten zunächst, daß dieses Harnsäureglykol unmittelbar aus Harnsäure durch Anlagerung zweier Hydroxyle an die Doppelbindung 4,5 entstanden sei; denn seine Synthese aus primär gebildetem Alloxan und Harnstoff erschien unwahrscheinlich, weil letzterer durch die salpetrige Säure hätte abgebaut werden müssen. Schließlich gelangten wir aber doch zu der Überzeugung, daß das Harnsäureglykol ein Produkt der Synthese war, wie wir Entsprechendes früher<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Bromwasser auf Harnsäure festgestellt hatten. Salpetrige Säure greift Harnstoff gar nicht so leicht an<sup>2)</sup>, falls sie nicht in größerem Überschuß vorhanden ist; und das war bei unseren Versuchen gerade ausgeschlossen. Wurden stickstoffdioxidreiche Gasgemische benutzt, so entstand kein Harnsäureglykol. Aber aus der beim Lösen der Harnsäure entstandenen Lösung schied sich etwas Xanthin ab, — der erste Fall, daß Xanthin sicher aus Harnsäure unmittelbar<sup>3)</sup> durch Reduktion entsteht. Das Filtrat enthielt Alloxan und Parabansäure.

Diese mühsame Nachprüfung der Angaben über die Oxydation von Harnsäure durch salpetrige Säure führte zu einer

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 47, 459 (1914).

<sup>2)</sup> H. Biltz, R. Robl, Ber. 53, 1961 (1920).

<sup>3)</sup> Bei der Umsetzung von E. E. Sundwik, Z. physiolog. Chem. 76, 486 (1911/12), wird die Harnsäure nach unserer Auffassung aufgespalten; und es tritt an Stelle 8 der Kohlenstoff von Ameisensäure, die aus der reagierenden Oxalsäure entsteht.

Ablehnung der dafür beschriebenen Stoffe Stryphninsäure und Urinilsäure; andererseits bestätigte sie unsere allgemeinen Erfahrungen über Harnsäureoxydation und brachte einige interessante Sonderbeobachtungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxydation von Harnsäure in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Als Ausgangsmaterial wurde meist käufliche rohe Harnsäure verwendet. Das Kaliumpermanganat wurde in Wasser zu einer 4—5-prozentigen, d. h. bei Zimmertemperatur annähernd gesättigten Lösung gelöst.

Eine Lösung von 10 g Harnsäure und 9 g Kali (etwa  $2\frac{1}{4}$  Mol.) in 300 ccm Wasser wurde in dünnem Strahle unter Umrühren in eine mit Eiswasser gekühlte, etwa 4 prozent. Lösung von 16,3 g Kaliumpermanganat (= 2,6 Atomen Sauerstoff), die mit 20 ccm Eisessig angesäuert war, einfließen gelassen. Oxydation erfolgte sofort, wobei etwas Kohlendioxyd entwich. Das Gemisch blieb einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde abgesogen, und das sauer reagierende Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 45 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen krystallisierte 2,5 g oxalursaures Kalium, das 1 Mol. Krystallwasser enthält, aus, d. h. etwa 22 % der berechneten Ausbeute. Über seine Reinigung, seine Eigenschaften und seine Erkennung ist später gehandelt. Im Filtrate konnten Spuren von Oxalsäure nachgewiesen werden. In nicht unwesentlicher Menge war Harnstoff vorhanden, der nach weiterem Einengen als Nitrat gefällt und durch mehrfaches Umkrystallisieren, ev. auch Auslesen von Kaliumnitrat getrennt wurde. Im Durchschnitte wurde 1 g Harnstoffnitrat erhalten, d. h. 14 % von der für Bildung einer Molekel Harnstoff berechneten Menge.

Der bei diesen Versuchen abfallende Mangandioxydschlamm wurde mit 300 ccm Wasser gemischt und durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht. Ungelöst blieb 1,6 bis 1,8 g mikrokrystallinisches, gelbbraunes Pulver. Seine Untersuchung zeigte, daß im wesentlichen Oxalyldiureid

vorlag.<sup>1)</sup> Wie dieses löste es sich bei Zimmertemperatur in konzentrierter Schwefelsäure und wurde aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt. Laugen spalteten in Oxalsäure und Harnstoff; es gelang uns nicht, als Zwischenglied dieser Spaltung Oxalursäure zu fassen, wie es früher einmal geglückt war<sup>2)</sup>; auch als wir aus Allantoin hergestellte Präparate verwendeten, erhielten wir keine Oxalursäure. Die Versuchsbedingungen, die zu diesem Zwischenprodukte führen, scheinen somit eng begrenzt zu sein. Unsere Präparate von Oxalyldiureid wiesen derbe, aber nicht deutliche, knollige Form auf, während das aus Allantoin bereitete Vergleichspräparat<sup>3)</sup> ein zu feines Pulver war, als daß eine bestimmte Krystallform zu erkennen war. Unsere Präparate enthielten etwa 2% unorganische Beimengungen und schmolzen unter starkem Aufschäumen bei 235—240° (k. Th.)<sup>4)</sup>, während reines Oxalyldiureid sich bei 270—275° (k. Th.) zersetzt.

0,1309 g gaben 0,1337 g CO<sub>2</sub> und 0,0468 g H<sub>2</sub>O.  
0,1325 g „ 35,8 ccm N bei 20° und 746 mm.<sup>4)</sup>

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>		Gefunden:
C	27,6	27,9 %
H	3,5	4,0 „
N	32,2	30,9 „

Der Aschengehalt wurde bei der Analyse berücksichtigt.

Die analytisch festgestellte Zusammensetzung ist für Oxalyldiureid nicht sehr charakteristisch, da sich für Oxaluramid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (27,5% C, 3,9% H, 32,1% N) und für Oxamid C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (27,3% C, 4,6% H, 31,8% N) fast gleiche Werte errechnen. Wichtiger erschien es uns, eine Probe mit Lauge zu spalten, und festzustellen, wieviel Oxalsäure dabei frei wird. Wir erhitzen mit einigen Kubikzentimetern 25-prozent. Kalilauge 1/4 Stunde zum Kochen, dampften die Lösung etwas auf

<sup>1)</sup> Auf das Entstehen von Oxalyldiureid wurden wir erst nach Abschluß des Hauptteiles dieser Untersuchung aufmerksam. Wir haben nur einen Teil unserer im folgenden beschriebenen Versuche wiederholt, bei denen es uns auf die etwaige Feststellung vom Entstehen dieses Stoffes besonders ankam.

<sup>2)</sup> H. Biltz, E. Topp, Ber. 46, 1413 (1913).

<sup>3)</sup> Am kurzen Thermometer.

<sup>4)</sup> Der Stickstoff aller angeführten Analysen wurde über 50-prozent. Kalilauge gemessen.

dem Wasserbade ein, nahmen den Rückstand mit Essigsäure auf und fällten mit Calciumchloridlösung. Das Calciumoxalat wurde zu Calciumoxyd verglüht.

0,2230 g gaben	0,0635 g CaO.		
0,2227 g „	0,0646 g „		
Berechnet für $C_4H_6O_4N_4$ :		Gefunden:	
Oxalsäure	52	47	47 %.

Dieser Befund spricht für die Auffassung unseres Präparates als Oxalyldiureid, da Oxaluramid 69%, Oxamid 102% Oxalsäure  $C_2H_2O_4$  erfordern.

Die zur Oxydation der Harnsäure nötige Menge Sauerstoff wurde in einer Reihe von Versuchen festgestellt, bei der verschiedene Mengen Kaliumpermanganat zur Anwendung kamen. Entfärbung blieb aus, wenn mehr als 2,6 Atome Sauerstoff genommen wurden. Weitere Versuche lehrten, daß auch das zu viel ist. Die Oxydation verläuft genau in der beschriebenen Weise und liefert die gleiche Menge der Oxydationsprodukte, wenn die zwei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verwendet wird. Der in der ersten Versuchsreihe ermittelte Mehrverbrauch von 0,6 Atomen Sauerstoff erklärt sich durch Nebenreaktionen. Bei erhöhter Temperatur war der Verbrauch an Kaliumpermanganat stärker.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde die Harnsäure nicht in gelöstem Zustande, sondern in fester Form verwendet. In eine mit 20 ccm Eisessig angesäuerte und mit Eiswasser gekühlte Mischung von 10 g Harnsäure und 100 ccm Wasser, die durch ein mechanisch angetriebenes Rührwerk lebhaft bewegt wurde, tropfte innerhalb 25 Minuten eine kalte, wäßrige Lösung von 12,5 g Kaliumpermanganat (= 2 Atomen Sauerstoff). Entfärbung erfolgte sofort. Die Aufarbeitung ergab 1,8 g Kaliumoxalurat (rund 16% der berechneten Menge), 0,8 g neutrales Kaliumoxalat (rund 7%), 1,6 g Harnstoffnitrat (rund 22%) und 0,5 g unreines Oxalyldiureid. Die Oxydationsprodukte entstanden in gleicher Menge, als mit 16,3 g Kaliumpermanganat (= 2,6 Atomen Sauerstoff) oxydiert wurde; doch entfärbte sich die Mischung gegen Ende nur sehr langsam, was dafür spricht, daß nunmehr Nebenreaktionen einsetzten.

Daß die Ausbeute an oxalursaurem Kalium bei diesen Versuchen etwas geringer als bei den zuvor beschriebenen Versuchen war, erklärt sich daraus, daß die aufgeschwemmte Harnsäure langsamer als die gelöste Harnsäure angegriffen wird, so daß das eintropfende Kaliumpermanganat in der Lage ist, auch auf die schon gebildeten Oxydationsprodukte weiter einzuwirken.

Nach diesen Erfahrungen wurde geprüft, wie sich aufgeschwemmte Harnsäure gegen eine essigsaure Lösung von Kaliumpermanganat, die einem Atome Sauerstoff entspricht, verhält. Dabei hätte Allantoin entstehen können. Wahrscheinlicher erschien, daß das Oxydationsmittel auf das zunächst gebildete primäre Oxydationsprodukt schneller als auf feste Harnsäure einwirkt, so daß Produkte der zweiten Oxydationsstufe entstehen. Und so war es.

Zu einem Gemische von 10 g Harnsäure, die durch Aufnehmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser zu besonders feinen Blättchen umkrystallisiert war<sup>1)</sup>, und 100 ccm Wasser wurden 10 ccm Eisessig gesetzt, und unter Kühlung mit Eiswasser und Bewegen mit einem Rührwerke 6,3 g Kaliumpermanganat (= 1 Atom Sauerstoff) in kalter, 4-prozent. Lösung sehr langsam eingetropt. Das dauerte  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das Filtrat gab bei 24stündigem Stehen 1,5 g leichte, flockige, gelbe Abscheidung, die in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln gar nicht oder sehr wenig löslich war, von verdünnten Laugen aber leicht aufgenommen wurde. Beim Ansäuern dieser Lösung, auch mit Essigsäure, schied sich der Stoff heller, aber wieder amorph aus. Im Schmelzpunktröhrchen war oberhalb 200° langsam steigende Zersetzung unter Dunkelfärbung, aber ohne bestimmten Zersetzungspunkt zu erkennen. Vielleicht liegt ein stark verunreinigtes Oxalyldiureid vor. Dafür spricht, daß beim Kochen seiner alkalischen Lösung Ammoniak entwich und Oxalsäure frei wurde. Das Entstehen von Oxalsäure erweist, daß der Stoff der zweiten Oxydationsstufe angehört, daß die Oxydation somit über die erste Stufe weiter gerollt ist. Auch

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 66 (1916).



im Filtrate war reichlich Oxalsäure nachzuweisen, und neben ihr wechselnde Mengen von Harnstoff, die etwa 5% der für eine Molekel berechneten Menge entsprachen. Oxalursäure war nur bei einigen Versuchen in sehr geringer Menge zu fassen.

Auch wenn die einem Atome Sauerstoff entsprechende, mit Essigsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung in eine alkalische Harnsäurelösung gegeben wurde, war Oxalsäure das zu fassende Hauptprodukt der Oxydation.

#### Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Essigsäure.

Kaliumpersulfat wirkte auf Harnsäure wesentlich schwächer als Kaliumpermanganat ein; selbst bei Wasserbadtemperatur erfolgte nur langsam Oxydation. Deshalb erhitzen wir zum Sieden. Wurde durch Zugabe von Kaliumacetat die frei werdende Mineralsäure abgestumpft, so entstand als wesentliches Oxydationsprodukt bei Verwendung von 1 Atome Sauerstoff Allantoin, wodurch — wie in der Einleitung näher ausgeführt ist — bewiesen wird, daß der Mechanismus der Oxydation mit Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung im wesentlichen derselbe wie mit Kaliumpermanganat ist. Wird dagegen kein Kaliumacetat hinzugesetzt, so daß die Umsetzung in mineral-saurer Lösung erfolgt, so entstehen, wie weiter unten mitgeteilt ist, Alloxan und Parabansäure.

Zur Oxydation in essigsauem Mittel wurden 5 g Harnsäure mit einer Lösung von 8 g Kaliumpersulfat (= 1 Atome Sauerstoff) und 6 g Kaliumacetat (ber. 5,8 g) in 50 ccm Wasser zu schwachem Sieden erhitzt. Nach 20 Minuten war alle Harnsäure in Lösung gegangen. Beim Stehenlassen des Filtrates im Eisschranke schied sich neben etwas amorphem, braunem Pulver Allantoin in wohl ausgebildeten Krystallen ab; aus der eingengten Mutterlauge kam der Rest. Das Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute an reinem Allantoin betrug 1 g. Zers. 238° (k. Th.).

Wurde in gleicher Weise mit der zwei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpersulfat oxydiert, so entstand anscheinend oxalursaures Kalium und Oxalyldiureid. Ein zuverlässiger Nachweis gelang nicht, weil ersteres nicht

von dem reichlich gebildeten Kaliumsulfat, letzteres nicht von unveränderter Harnsäure zu trennen war.

**Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kohlensäure.**

Zu diesen Versuchen wurde Harnsäure genommen, die durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser in besonders feine Form übergeführt worden war. In ein Gemisch von 10 g solcher Harnsäure und 100 ccm Wasser wurde unter Köhlen durch Eiswasser und Umrühren mit einem Rührwerke bei Einleiten eines lebhaften Stromes Kohlendioxyd binnen 20 Minuten eine kalte, 4-prozent. Lösung von 12,5 g Kaliumpermanganat (= 2 Atomen Sauerstoff) eingetropft. Oxydation erfolgte sofort. Wurde mehr Kaliumpermanganat zur Einwirkung gebracht, so verschwand die Färbung langsamer; und bei mehr als 16,3 g Kaliumpermanganat (= 2,6 Atomen Sauerstoff) blieb eine weitere Einwirkung anscheinend völlig aus. Die bei der Aufarbeitung erhaltenen Ausbeuten waren bei Versuchen mit 2 Atomen Sauerstoff und mit 2,6 Atomen Sauerstoff gleich. Aufgearbeitet wurden die Versuche in dreierlei Weise. Dabei ergab sich folgendes:

Wenn das Filtrat, das auf Lackmus schwach alkalisch wirkte, auf dem Wasserbade eingedampft wurde, wobei gegen Ende Ammoniak entwich, wurde im Mittel erhalten: 0,8 g oxalursaures Kalium (7% der berechneten Menge), das recht unrein war, 1,5 g neutrales Kaliumoxalat (14%), von dem eine Probe von 0,2126 g durch Fällen mit Calciumchlorid aus essigsaurer Lösung und Verglühen des Niederschlages zu 0,0642 g CaO als  $C_2O_4K_2, H_2O$  (gef. 99,2%) und ferner durch seine Krystallform, nämlich rhombisch umgrenzte Täfelchen, identifiziert wurde, und 1,3 g Harnstoffnitrat (18%).

Wurde bei einem zweiten Versuche der Aufarbeitung das Filtrat stark alkalisch gemacht und eingeengt, so entwich viel Ammoniak; gewonnen wurde in reichlicher Ausbeute Kaliumoxalat, einmal z. B. 3 g. Uroxansäure fehlte.

Wenn aber das Filtrat mit 20 ccm Eisessig angesäuert und so eingedampft wurde, konnten erhalten werden: 2,5 g oxalursaures Kalium (22%), 0,7 g neutrales Kaliumoxalat (6%) und 1,2 g Harnstoffnitrat (16%).

Hieraus ergibt sich, daß Harnsäure in Gegenwart von Kohlensäure ebenso wie in essigsaurer Lösung oxydiert wird. Man erhält die Oxydationsprodukte aber nur dann unverändert, wenn die Reaktionslösung — wie zuletzt beschrieben ist — erst nach Ansäuern mit einer schwachen Säure eingedampft wird, während beim Eindampfen einer schwach oder stärker alkalischen Lösung die Oxalursäure und im letzteren Falle auch der Harnstoff abgebaut werden.

Bei einigen Versuchen wurde Harnsäure in Gegenwart von Kohlensäure nur mit einem Atome Sauerstoff oxydiert. Wie zu erwarten war, blieb die Oxydation nicht bei Einwirkung eines Sauerstoffatoms stehen; denn das einfließende Permanganat wirkte schneller auf die zuerst entstandenen und in Lösung befindlichen Produkte der ersten Oxydationsstufe ein, als auf die aufgeschwemmte, feste Harnsäure. Wir oxydierten in der eben beschriebenen Weise 20 g Harnsäure unter Einleiten von Kohlendioxyd mit 12,5 g Kaliumpermanganat und teilten das Filtrat in zwei Hälften. Die eine Hälfte wurde mit 20 ccm Eisessig angesäuert und eingeengt; sie lieferte 0,6 g oxalursaures Kalium (5%), zu dessen Bildung zwei Atome Sauerstoff erforderlich sind, und etwa 0,5 g Harnstoffnitrat (7%). Die andere Hälfte wurde nach Zusatz von 10 g Kali eingeengt. Hierbei wurde Oxalat in wechselnder Ausbeute gewonnen. Interessant ist dabei, daß keine Uroxansäure, die das Produkt einer Oxydation mit einem Atome Sauerstoff hätte sein können, gefaßt wurde. Es erklärt sich das aus der Tatsache, daß Oxyacetylendiurein-carbonsäure, die bei der Uroxansäurebildung als Zwischenprodukt anzunehmen ist, schon in kohlensaurer Lösung Kohlendioxyd verliert<sup>1)</sup> und damit unfähig wird, Uroxansäure zu geben.

#### Neutrale Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffsperoxyd.

Es gelingt nicht, Harnsäure mit Kaliumpermanganat oder mit Kaliumpersulfat in völlig neutraler Lösung zu oxydieren, da ersteres bei der Einwirkung Lauge, letzteres Säure ent-

<sup>1)</sup> R. Behrend, Ann. Chem. 333, 144 (1904); R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 366 (1915).

wickelt, deren sofortige Abstumpfung schwer zu erreichen ist. Deshalb oxydierten wir Harnsäure mit Wasserstoffsperoxyd in neutralem Mittel, was unseres Wissens bisher noch nicht versucht ist. Da Wasserstoffsperoxyd bei Zimmertemperatur auch in hoher Konzentration auf Harnsäure kaum merklich einwirkt, untersuchten wir die Einwirkung bei Siedehitze.

In einem großen Becherglase wurde ein Gemisch von 2 g Harnsäure, 1 ccm Perhydrol und 30 ccm Wasser gekocht. Von Zeit zu Zeit wurde das verdampfte Wasser ersetzt, und Perhydrol in kleinen Mengen — im ganzen 5 ccm — nachgegeben. Dabei ging die Harnsäure innerhalb zweier Stunden unter Gasentwicklung in Lösung; dabei wurde gegen Ende die Flüssigkeit durch reichliche Wasserzugabe auf 60 ccm gebracht. Beim Abkühlen krystallisierte aus der filtrierten Lösung 0,4 g Carbonyldiharnstoff. Umkrystallisiert wurde aus 60 ccm Wasser. Leichte, unscharf umgrenzte, glimmerglänzende Blättchen. Zers. 231° (k. Th.) unter Aufschäumen

0,1316 g gaben 0,1205 g CO<sub>2</sub> und 0,0530 g H<sub>2</sub>O.  
0,1353 g „ 46,0 ccm N bei 23° und 746 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	24,7	25,0 %
H	4,1	4,5 „
N	38,4	38,5 „

Ein Probe löste sich schon bei Zimmertemperatur leicht in verdünnter Kalilauge; nach kurzem Kochen, wobei reichlich Ammoniak entwich, wurde angesäuert. Dabei krystallisierte Cyanursäure aus, die an Krystallform und ihrer Farbreaktion mit Kupferammoniak-sulfat erkannt wurde. Carbonyldiharnstoff gab schwache Biuretreaktion.

Außer Carbonyldiharnstoff war bei der Oxydation der Harnsäure etwa 0,05 g Cyanursäure entstanden, die aus der stark eingengten Mutterlauge mit einem Reste Carbonyldiharnstoff auskrystallisierte. Oxalsäure war nicht nachzuweisen. Manchmal kam nach vorsichtigem Einengen, am besten im Vakuumexsiccator, aus den letzten Mutterlaugen in geringer Menge ein dritter Stoff in Gestalt weißer, halbkugeliger Knollen, die radial aus Nadelchen zusammengewachsen waren. Zers. 220° (k. Th.). Dieser in wenigen Zentigrammen entstandene Stoff konnte nicht aufgeklärt werden.

Der Oxydationsverlauf und die Ausbeute änderten sich nicht, als bei diesen Oxydationen mit Wasserstoffsperoxyd einige Kubikzentimeter Eisessig oder außerdem etwas Kaliumacetat hinzugesetzt wurden.

Im allgemeinen ist das Bild dieser Oxydationen dasselbe wie bei alkalischer Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. Nur bestehen Unterschiede in den Mengenverhältnissen der gebildeten Stoffe; auch erhielten wir nicht Allantoin und Oxonsäure.

#### Oxydation von Harnsäure in Gegenwart von Mineralsäuren.

a) Mit Permanganat. Bei diesen Versuchen zeigten sich zwei Schwierigkeiten, die einem eindeutigen und quantitativen Verlaufe der Umsetzung hinderlich sind. Einmal findet die Umsetzung in heterogenem Systeme statt, so daß das Oxydationsmittel Gelegenheit hat, eher auf die schon entstandenen Oxydationsprodukte einzuwirken als auf die aufgeschwemmte, feste Harnsäure. Und dann geht das Mangan des Permanganats nur anfangs glatt in zweiwertiges Mangan über, später aber — auch bei höherer Säurekonzentration — mehr oder weniger in vierwertiges, das sich als Mangandioxydhydrat ausscheidet. Wir wandten annähernd die einem Atome Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat an.

Trotz dieser Schwierigkeiten zeigte sich mit Sicherheit, daß Permanganat in mineralsaurer Lösung völlig anders als in essigsaurer oder alkalischer Lösung wirkt. Vorwiegend entstand Alloxan.

In ein Gemisch von 10 g Harnsäure, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser, das durch ein Rührwerk lebhaft bewegt wurde, tropfte bei Zimmertemperatur eine fünfprozentige Lösung von 6 g Kaliumpermanganat innerhalb 15 Minuten. Im Filtrate ließ sich durch die mit Ferrosulfatlösung und Natronlauge auftretende Blauschwarzfärbung Alloxan nachweisen. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade rötete sich der Rand der Flüssigkeit. Alloxan selbst herauszuarbeiten, gelang nicht, weil die unorganischen Beimengungen störten. Dagegen konnte es durch Reduktionsmittel als Alloxantin niedergeschlagen werden. Die Ausbeute war gering und manchmal minimal. Zuweilen schied sich auch ohne Reduktionsmittel beim Einengen Alloxantin ab.

b) Mit Persulfat. 5 g Harnsäure wurden mit einer Lösung von 8 g Kaliumpersulfat (= 1 Atome Sauerstoff) in 50 ccm Wasser gekocht, bis in etwa 20 Minuten alles unter Aufschäumen in Lösung gegangen war. Die erhaltene Lösung verhielt sich genau wie die mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung erhaltene. Sie enthielt, wie die Ferrosulfatreaktion und die Murexidbildung zeigte, etwas Alloxan, das zu Alloxantin reduziert und als dessen violettes Bariumsalz gefällt werden konnte. Die Ausbeute war auch hier sehr gering, weil zweifellos die Hauptmenge in Alloxansäure umgelagert und weiterhin zu „Glyoxylharnstoff“<sup>1)</sup> abgebaut ist.

Wurde mit der doppelten Menge Kaliumpersulfat oxydiert, so entstand aus primär gebildetem Alloxan Parabansäure, die durch vielfaches Ausschütteln mit Äther herausgearbeitet wurde. Die Ausbeute wechselte und war schlecht, z. B. 0,2 g aus 5 g Harnsäure.

c) Mit Wasserstoffsuperoxyd. Ein Gemisch von 2 g Harnsäure, 10 ccm 2 n-Schwefelsäure, 1 ccm Perhydrol und 30 ccm Wasser wurde in einem großen Becherglase gekocht; von Zeit zu Zeit wurde etwas Wasser und Perhydrol nachgegeben. Erst nach 5 Stunden war alle Harnsäure in Lösung gegangen. Auch hier hatte sich zunächst Alloxan gebildet, war aber weiter zu Parabansäure oxydiert worden, von der 0,15 g durch oftmaliges Ausschütteln mit Äther erhalten wurden.

Viel schneller erfolgte die Oxydation in Gegenwart von Salzsäure. Ein Gemisch von 2 g Harnsäure, 30 ccm Wasser, 5 ccm 2 n-Salzsäure, 1 ccm Perhydrol wurde in einem 400-ccm Becherglase gekocht, bis unter gelegentlicher Zugabe von Wasser und Perhydrol alles in etwa 25 Minuten gelöst war. Diese Lösung enthielt jetzt Parabansäure und Alloxan. Sie wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Alloxan ebenfalls in Parabansäure überging. Wenn an der Gefäßwandung Rötung auftrat, so wurde noch etwas Perhydrol hinzugesetzt. Aus der auf etwa 3 ccm eingeengten Lösung krystallisierte 0,7 g Parabansäure, d. h. 52 % der berechneten Menge. Schon das Rohprodukt war bemerkenswert rein und enthielt meist nur Spuren Oxalsäure. Nach einmaligem

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Kobel, Ber. 54, 1802 (1921).

Umkrystallisieren aus Wasser zeigte es den Zersetzungspunkt  $242^{\circ}$  (k. Th.), wie ihn nur sehr reine Präparate aufweisen.

Eine Vermehrung der angegebenen Menge Salzsäure wirkt schädlich: die Ausbeute sinkt; dafür entsteht in wesentlicher Menge Oxalsäure. Die Tatsache, daß Parabansäure durch konzentrierte Säuren bei höherer Temperatur gespalten wird, ist bekannt; auf ihr beruht die häufig recht schlechte Ausbeute an Parabansäure bei der üblichen Darstellung aus Harnsäure und Salpetersäure.

Die neue Vorschrift ist zur Bereitung kleiner Mengen Parabansäure warm zu empfehlen. Sie ist einfach und elegant, zumal störende Nebenprodukte nicht auftreten, und führt schnell zu sehr reiner Parabansäure, was bekanntlich nicht leicht ist. Vermutlich läßt sie sich zur Herstellung größerer Mengen Parabansäure ausarbeiten, wofür sich Alloxan als Ausgangsmaterial empfehlen dürfte.

**Über den Weg, auf dem Harnsäure in Oxalursäure übergeht.**

Als Zwischenglieder, die bei der Oxydation von Harnsäure zu Oxalursäure auftreten können, wurden in Betracht gezogen: Harnsäureglykol, Alloxan, Allantoin und die hypothetische Oxy-acetylendiurein-carbonsäure, die sämtlich der „ersten Oxydationsstufe“ angehören. Durch ein zweites Atom Sauerstoff könnten sie in Oxalursäure als ein Produkt der „zweiten Oxydationsstufe“ übergehen. Zum Entscheid, welcher von diesen Stoffen als Zwischenprodukt zur Oxalursäure ernstlich in Frage kommt, war durch Versuche festzustellen, welcher von ihnen unter den Bedingungen unserer Versuche zu Oxalursäure oxydiert werden kann. Hierüber sei zunächst berichtet.

a) Harnsäure-4,5-glykol. Eine gekühlte Lösung von 3 g Harnsäureglykol-halbhydrat in 200 ccm Wasser wurde mit 5 ccm Eisessig und einer ebenfalls gekühlten 4-prozent. Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat (= 1 Atome Sauerstoff) versetzt. Einwirkung war kaum merklich. Erst nach 2—3 wöchentlichem Aufbewahren im Eisschranke war Entfärbung eingetreten. Das Filtrat gab nach dem Einengen auf dem Wasserbade 0,9 g Kaliumoxalurat, das durch Beimengungen stark verunreinigt war. In der Mutterlauge war reichlich Oxalsäure nachzuweisen.

Bei Siedehitze ging die Oxydation in 10 Minuten zu Ende. Die Ausbeute an Oxalurat sank auf 0,4 g.

Hieraus ergibt sich die bisher nicht bekannte Tatsache, daß Harnsäureglykol zu Oxalursäure oxydiert werden kann. Diese Oxydation erfolgt aber so langsam<sup>1)</sup>, daß Harnsäureglykol als Zwischenprodukt unserer Versuche ausscheidet.

b) Versuche mit 9-Methyl-harnsäure-4,5-glykol verliefen entsprechend. Eine Lösung von 4 g 9-Methyl-harnsäureglykol in 80 ccm heißem Wasser wurde mit 2 ccm Eisessig und einer heißen Lösung von 1,94 g Kaliumpermanganat (= 1 Atome Sauerstoff) in 20 ccm Wasser versetzt. Beim Erwärmen auf siedendem Wasserbade erfolgte die Oxydation unter schwacher Entwicklung von Kohlendioxyd in etwa 4 Stunden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Beim Ansäuern mit etwas konzentrierter Salzsäure schieden sich in den meisten Fällen, aber nicht jedesmal, einige Zentigramm einer in Nadelchen krystallisierenden Säure ab.

Wir sind geneigt, diese Säure als gleich mit der Methyl-oxalursäure von Behrend und Dietrich<sup>2)</sup> zu halten. Wie diese zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen bei 180 bis 190°. Ihre wäßrige Lösung gab bei Zimmertemperatur mit Bariumhydroxydlösung eine voluminöse Abscheidung, die bald in Bariumoxalat überging. Zum Nachweise des dabei abgespaltenen Methylharnstoffs und zur Analyse unseres Präparates genügte die erreichbare Menge nicht. Versuche, die Ausbeute durch Änderung der Arbeitsvorschrift zu verbessern, führten nicht zum Ziele.

c) Versuche mit 7,9-Dimethyl-harnsäure-4,5-glykol wurden bei gleicher Anordnung angestellt. Die Oxydation erforderte etwa die gleiche Zeit wie bei 9-Methyl-harnsäureglykol. Erhalten wurde in geringer und wechselnder Ausbeute Dimethylparabansäure, z. B. 0,2 g aus 4 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol.

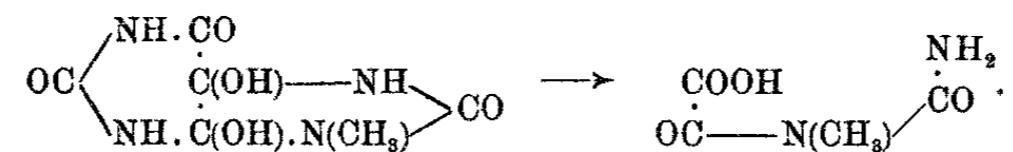
Diese Versuche gewähren einen Einblick in den Mechanismus der Oxydation der Harnsäureglykole. Ersichtlich erfolgt

<sup>1)</sup> Auch R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 343 (1915) bemerken, daß Harnsäureglykol gegen Oxydation großen Widerstand leistet.

<sup>2)</sup> R. Behrend, E. Dietrich, Ann. Chem. 309, 271 (1899).



— wie das bei Harnsäureglykolen oft festgestellt ist — Aufspaltung der Bindung 3,4 und Abbau des dadurch frei gewordenen Harnstoffs und des in 6 stehenden Kohlenstoffs. Erhalten wird der Glyoxalonkern des Harnsäureglykols, und zwar als die verhältnismäßig beständige und leicht zu erkennende Dimethylparabansäure oder nach Aufspaltung als Oxalursäure, bzw. Methyloxalursäure. Da nach dieser Auffassung an dem in 5 stehenden Kohlenstoff Oxydation erfolgt, ist sehr wahrscheinlich, daß hier das Carboxyl entsteht:



d) Alloxan. Auch Alloxan läßt sich in essigsaurer Lösung zu Oxalursäure oxydieren. Die Ausbeute ist gut. Aber die Oxydation erfolgt bei niedriger Temperatur außerordentlich langsam, und mit brauchbarer Geschwindigkeit erst bei erhöhter Temperatur. Auch Alloxan scheidet somit für unser Problem als Zwischenglied aus.

Eine siedende Lösung von 2 g Alloxan-monohydrat in 50 ccm Wasser wurde mit 3 g Eisessig und nach und nach mit einer heißen Lösung von 1,32 g Kaliumpermanganat (= 1 Atome Sauerstoff) in 15 ccm Wasser versetzt. Unter Kohlendioxydentwicklung erfolgte in etwa 10 Minuten die Umsetzung. Aus dem eingeeengten Filtrate krystallisierte 1 g Kaliumoxalurat (etwa 47%), das zwar rötliche Farbe aufwies, sonst aber rein war.

Auch durch Wasserstoffsperoxyd wird Alloxan zu Oxalursäure oxydiert. Die Umsetzung erfolgt so glatt, daß auf diesem eleganten Wege freie Oxalursäure in kleiner Menge schnell und bequem bereitet werden kann.

2 g Alloxan-monohydrat wurden mit 4 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhaftem Aufschäumen setzte bald Oxydation ein, und ein schwer löslicher Stoff schied sich aus. Wenn nach etwa 10 Minuten seine Menge sich anscheinend nicht mehr vermehrte, wurde abgekühlt, abgesogen und mit Wasser gewaschen. Der Stoff erwies sich als Oxalursäure. Ausbeute etwa 1 g, d. h. 61% der berechneten Menge. Zers. 210° (k. Th.) unter Aufschäumen. Mit Kaliumacetatlösung ließ

sich die freie Säure leicht in das uns wohlbekannte Kaliumoxalurat überführen.

Die Ausbeute sank, wenn zu lange erwärmt, oder wenn verdünntes Perhydrol verwendet wurde.

Diese Oxydationen von Alloxan verlaufen zweifellos über Alloxansäure, die ihr in 6 stehendes Carboxyl verliert und in 5 Aufspaltung und Oxydation erfährt.

e) Allantoin liefert mit einem Atome Sauerstoff in essigsaurer Lösung langsam bei Zimmertemperatur, schnell bei erhöhter Temperatur Oxalursäure. Die Umsetzung beanspruchte bei Zimmertemperatur 2 Tage, bei Siedehitze etwa 15 Minuten. Die Ausbeute an oxalursaurem Kalium betrug in beiden Fällen rund 60% der berechneten. Aus der Mutterlauge wurde in entsprechender Ausbeute Harnstoff als Nitrat erhalten.

f) Die im vorstehenden behandelten Stoffe kommen sämtlich als Zwischenprodukt für die uns interessierende Bildung von Oxalursäure aus Harnsäure nicht in Frage, weil ihre Oxydation unter den Bedingungen der Oxalursäurebildung viel zu langsam erfolgt. Deshalb zogen wir die hypothetische Oxyacetylendiurein-carbonsäure, die sich bei der Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung zu Allantoin und Uroxansäure als Zwischenprodukt erwiesen hatte, in Betracht. Isoliert ist sie zwar bisher noch nicht; ihr Vorhandensein ist aber mit großer Sicherheit in den Lösungen anzunehmen, die aus Harnsäure bei alkalischer Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen. Von solchen Lösungen gingen wir aus. Es zeigte sich, daß sie nach Ansäuern mit Essigsäure auch bei niedriger Temperatur leicht und schnell auf Kaliumpermanganat einwirken, wobei 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird; und daß beim Aufarbeiten Oxalursäure als Kaliumsalz in vortrefflicher Ausbeute gewonnen wird. Diese Arbeitsweise, nämlich Oxydation von Harnsäure mit einem Atome Sauerstoff in alkalischer, und dann mit einem zweiten in essigsaurer Lösung stellt das weitaus bequemste Verfahren zur Herstellung von Oxalursäure dar. Eine hierfür geeignete Vorschrift sei angeführt.

Vorschrift zur Bereitung von oxalursaurem Kalium.  
25 g rohe Harnsäure wird fein zerrieben und in einem Erlen-

meyerkolben mit 100 ccm Wasser zu einem einheitlichen Brei durchgeschüttelt. Dieser dünne Brei wird in einen 2l-Glasstutzen zu einer Lösung von 22 g Kali (reichlich 2 Mol.) in 650 ccm Wasser unter Umrühren gegossen. So erhält man schnell eine klare Lösung, ohne daß sich Monokaliumurat abscheidet. In diese Lösung, die mit Eiswasser gekühlt wird, fließt unter Bewegen mit einem Rührwerke in schneller Tropfenfolge binnen etwa 10 Minuten eine kalte Lösung von 15,7 g Kaliumpermanganat (= 1 Atome Sauerstoff) in 360 ccm Wasser. Dann wird mit 40 ccm Eisessig angesäuert, wobei Kohlendioxyd kaum entweicht, und sofort eine gleiche Menge Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahle hinzugesetzt. Dabei erfolgt zunächst sofort Oxydation. Das schließlich braunviolette Gemisch bleibt etwa 3 Stunden zur Vollendung der Umsetzung stehen. Zum schnelleren Ausflocken des Mangandioxydhydrats wird zweckmäßig Luft durch die Masse geleitet. Dann wird filtriert. Das gelbliche Filtrat wird zunächst auf freier Flamme, weiterhin auf dem Wasserbade eingedampft, wobei es sich rasch entfärbt. Sobald sich Krystalle abzuschneiden beginnen, wird abgekühlt. Das sich nunmehr rein weiß abscheidende oxalursaurer Kalium wird abgesogen und mit Wasser gewaschen. Es ist sofort rein. Die Mutterlauge gibt nach weiterem Einengen gewöhnlich noch einen zweiten, geringeren Anteil. Ausbeute 13 g, d. h. 46% der berechneten Menge.

Die Endmutterlauge enthält, wenn sorgfältig gearbeitet ist, keine Oxalsäure. Mit Salpetersäure kann aus ihr etwa 5,5 g Harnstoffnitrat, d. h. rund 30%, gefällt werden. Aus dem Mangandioxydhydrat-Schlamm läßt sich in der oben beschriebenen Weise 3,5—4 g Oxalyldiureid abscheiden.

Auch größere Mengen Harnsäure lassen sich auf diese Weise bei gleicher Ausbeute in oxalursaurer Kalium überführen.

Von Interesse sind Erfahrungen, die wir bei einer kleinen Abänderung dieser Versuchsanordnung machten. Wir führten die alkalische Oxydation, wie eben beschrieben ist, aus, säuerten mit Essigsäure an, ließen aber jetzt die Masse einen Tag stehen und entfernten Kohlendioxyd durch halbstündiges Durchsaugen von Luft. Wurde nun erst die zweite Oxydation bei Zimmertemperatur vorgenommen, so waren bis zum vollen Verbrauche

des Permanganats etwa 4 Stunden erforderlich. Ausbeute 7 g oxalursaures Kalium. Die Ausbeute ist herabgegangen. Aber daß oxalursaures Kalium überhaupt in beträchtlicher Menge entsteht, ist ein Beweis dafür, daß die Bildung von Allantoin noch nicht sehr weit fortgeschritten sein kann; denn dessen Oxydation zu Oxalursäure hätte unter den Bedingungen des Versuchs einige Tage gedauert. Da aus solchen essigsauer gemachten Lösungen andererseits nicht Uroxansäure zu gewinnen ist, sie also auch keine Oxy-acetylendiurein-carbonsäure mehr enthalten, muß in ihnen im Einklange mit Behrend und Zieger<sup>1)</sup> ein zweites Zwischenprodukt vorhanden sein. Als solches nehmen wir das Oxy-acetylendiurein an. Dies wird verhältnismäßig beständig sein und erst beim Erwärmen schnell in Allantoin übergehen. Wir glauben hierin einen neuen Grund gegen die Auffassung des Allantoins als Oxy-acetylendiurein sehen zu sollen.

Im Anschlusse sei kurz berichtet über Versuche, Oxy-acetylendiurein-carbonsäure in alkalischer Lösung mit einem zweiten Atome Sauerstoff zu oxydieren. Solche Versuche sind von Behrend und Schultz<sup>2)</sup> mitgeteilt worden. Wir können ihre Angaben bestätigen. Auch wir erhielten das von ihnen beschriebene Kaliumsalz einer Säure  $C_5H_7O_4N_5$  in geringer Menge, konnten die Ausbeute aber trotz mehrfacher Bemühungen nicht verbessern; anscheinend wirkt es günstig, wenn zum Lösen der Harnsäure möglichst wenig Kali genommen wird. Hauptprodukt war regelmäßig Biuret, das in der von Behrend und Schultz angegebenen Menge rein erhalten wurde.

#### Zur Kenntnis der Oxalursäure.

Da uns Oxalursäure durch unsere Versuche reichlich zur Verfügung stand, untersuchten wir sie näher. Wir stellten einige noch nicht bekannte Abkömmlinge her und prüften einige schon beschriebene Umsetzungen, die nicht genügend geklärt schienen, eingehender. Auch sind an dieser Stelle die analytischen und sonstigen Belege für die im vorstehenden mitgeteilten Versuche nachgetragen.

<sup>1)</sup> R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 366 (1915).

<sup>2)</sup> R. Behrend, R. Schultz, Ann. Chem 365, 27 (1909).

## Oxalursaurer Kalium.

Das oxalursaurer Kalium, wie es bei unseren Versuchen erhalten wurde, ließ sich leicht aus der fünffachen Menge siedenden Wassers umkrystallisieren. Dabei kamen derbe, vierseitige Prismen, die domatisch oder schräg endigten und häufig zu Rosetten vereinigt waren. Ähnlich äußern sich Behrend und Dietrich<sup>1)</sup>; Blättchen, wie Strecker<sup>2)</sup> angibt, waren nicht zu beobachten. Reine Präparate zersetzten sich in der Regel scharf bei 245° (k. Th.) unter lebhaftem Aufschäumen; eine besonders starke Abhängigkeit von der Art der Erhitzung, wie sie Behrend und Grünwald<sup>3)</sup> und Offe<sup>4)</sup> beschreiben, konnten wir nicht feststellen. Abweichungen von mehreren Grad kamen vor; so erklärt sich die Angabe von Biltz und Topp<sup>5)</sup> 248 bis 250° durch abweichende Erhitzungsgeschwindigkeit.

In der Literatur herrscht Unsicherheit über den Krystallwassergehalt des Kaliumoxalurats. Strecker gibt an, daß das Salz ohne Krystallwasser krystallisiere; nach Menschutkin enthält es 1 Mol. Krystallwasser und zeigt keine Neigung zur Verwitterung; nach Behrend und Dietrich wechselt der Krystallwassergehalt.

Unsere Versuche bestätigten Menschutkins Angabe. Kaliumoxalurat enthält in der Tat 1 Mol. Krystallwasser; und dies Krystallwasser wird schwer abgegeben. Bei 100° verliert das Salz auch bei tagelangem Erhitzen nur unwesentlich an Gewicht; bei 105° beginnt Wasserabgabe, erfolgt aber noch sehr träge; erst bei 120° gelingt es, das Wasser völlig abzuspalten. So gaben Präparate dreier Darstellungen:

0,1444 g	gaben	0,0148 g	H <sub>2</sub> O.		
0,1480 g	„	0,0149 g	H <sub>2</sub> O.		
0,1534 g	„	0,0149 g	H <sub>2</sub> O.		
0,1200 g	„	0,0567 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .		
0,1209 g	„	0,0555 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .		
Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> K.H <sub>2</sub> O:			Gefunden:		
H <sub>2</sub> O	9,6	10,2	10,4	9,7	%
K	20,8	21,2	—	20,6	„

<sup>1)</sup> R. Behrend, E. Dietrich, Ann. Chem. 309, 276 (1899).

<sup>2)</sup> A. Strecker, Ann. Chem. 113, 54 (1860).

<sup>3)</sup> R. Behrend, R. Grünwald, Ann. Chem. 323, 186 (1902).

<sup>4)</sup> G. Offe, Ann. Chem. 353, 271 (1907).

<sup>5)</sup> H. Biltz, E. Topp, Ber. 46, 1413 (1913).

## Oxalursäure.

Oxalursäure wird aus ihrem Kaliumsalze durch Mineralsäuren abgeschieden. Wenn die Konzentration der Säure zu gering ist, ist die Ausbeute unbefriedigend; ist sie zu hoch, so entsteht ein kaliumhaltiges Präparat. Zweckmäßig werden 2,5 g Kaliumoxalurat in 25 ccm siedendem Wasser gelöst, und die Lösung auf etwa 75° abgekühlt, wobei noch kein Salz auskrystallisieren soll. Unter Umrühren wird mit etwa 5 ccm konzentrierter Salzsäure übersättigt und sofort unter starkem Rühren mit Eiswasser gekühlt. Nach einer Stunde wird abgesogen, mit kaltem Wasser und mit etwas Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,5 g, d. h. 85% der berechneten Menge. Zers. 208 bis 210° (k. Th.).

0,1423 g gaben 0,1436 g CO<sub>2</sub> und 0,0435 g H<sub>2</sub>O.  
0,1026 g „ 18,9 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	27,3	27,5 %
H	3,1	3,4 „
N	21,2	21,0 „

Oxalursäure löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln kaum oder gar nicht. In Wasser von 95° löst sie sich mit der ungefähren Löslichkeit 2,6. Infolge ihrer Unbeständigkeit gegen heißes Wasser ist ein Umkrystallisieren mit beträchtlichen Verlusten verbunden; selbst bei schnellem Arbeiten und bei kleinen Mengen werden kaum mehr als 65% zurückerhalten.

Versuche zur Synthese scheiterten. Wir machten den von vornherein nicht viel Erfolg versprechenden Versuch, Oxaminsäure<sup>1)</sup> mit Kaliumcyanat zu kuppeln. Auch Verschmelzen von Oxaminsäure oder ihrem Ammoniumsalze mit Harnstoff bei verschiedenen, bis zu 200° gesteigerten Temperaturen erwies sich als erfolglos. Ebenso wenig wirkte Carbaminsäurechlorid, das durch Überleiten von Chlorwasserstoff über erhitzte Cyanursäure bereitet wurde, auf Oxaminsäure, weder bei niedriger Temperatur noch beim Erhitzen bis auf 90°.

<sup>1)</sup> H. Ost, A. Mente, Ber. 19, 3229 (1886).

## Oxalursaures Ammonium.

Wir erwähnen dies schon von Wöhler und Liebig<sup>1)</sup> beschriebene Salz, das auch bei den hiesigen Untersuchungen von Topp<sup>2)</sup> und von Frl. Dr. Kobel<sup>3)</sup> entgegengetreten war, weil wir bei seiner Darstellung zunächst einer Fehlerquelle anheim fielen, auf die wir aufmerksam machen möchten. Wir lösten Oxalursäure zunächst in warmer, verdünnter Ammoniaklösung und krystallisierten das sich ausscheidende Rohprodukt aus heißem, ammoniakhaltigem Wasser aus. Solche Präparate schmolzen wechselnd zwischen 225 und 235° unter Zersetzung, also wesentlich niedriger als das Kobelsche Präparat. Ihre Analyse und die Prüfung auf Oxalsäure ergab, daß Gemische von Ammoniumoxalurat und Ammoniumoxalat vorlagen. Wir hatten bei der Darstellung somit die Spaltbarkeit der Oxalursäure durch alkalische Lösungen unterschätzt. Darauf veränderten wir die Darstellung und hatten mit folgender Vorschrift Erfolg.

Feingepulverte Oxalursäure wurde unter Kühlung mit etwas halbkonzentrierter Ammoniaklösung verrieben. Die Masse wurde scharf abgesogen und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Jetzt konnte sie aus der vierfachen Gewichtsmenge heißen Wassers unter Köhlen des Filtrats umkrystallisiert werden. Feine, zur Verfilzung neigende Nadelchen. Zers. 242 bis 244° (k. Th.) unter Aufschäumen. Prüfung mit Calciumchlorid erwies, daß solche Präparate von Oxalsäure frei waren.

0,1182 g gaben 29,3 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_2H_2O_4N_2 \cdot NH_3$ :	Gefunden:
N            28,2	28,3 %.

## Oxalursäure-methylester.

Wir erhielten den bisher noch nicht beschriebenen Methylester der Oxalursäure leicht aus ihr und Diazomethan. Die Umsetzung verläuft zunächst stürmisch und verlangsamt sich später. 1,5 g Oxalursäure waren nach 3 Tagen durchmethyliert. Nach Abdunsten des Äthers blieben 1,4 g Ester als feines

<sup>1)</sup> Fr. Wöhler, I. Liebig, Ann. Chem. 26, 287 (1838).

<sup>2)</sup> H. Biltz, E. Topp, Ber. 46, 1408 (1913).

<sup>3)</sup> H. Biltz, M. Kobel, Ber. 54, 1827 (1921).

Krystallpulver. Umkrystallisiert wurde aus der hundertfachen Menge siedenden Wassers, wobei derbe, vierseitige, schief abgeschnittene Prismen kamen. Schmp.  $192^{\circ}$  (k. Th.) unscharf unter Aufschäumen. Der Stoff wirkte auf blaues Lackmuspapier nicht ein.

0,1330 g gaben 0,1616 g  $\text{CO}_2$  und 0,0533 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1626 g „ 27,5 ccm N bei  $19^{\circ}$  und 746 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	32,9	33,1 %
H	4,1	4,5 „
N	19,2	19,4 „

Oxalursäure-methylester löst sich in organischen Lösungsmitteln kaum oder nicht; nur in Eisessig löst er sich mit der Löslichkeit 3, in Wasser nur wenig. Er ist gegen heißes Wasser beständiger als freie Oxalursäure. Aus Eisessig kamen undeutlich ausgebildete, gestreckte Krystalle mit gezahntem Rande, die zu Büscheln vereinigt waren.

Verseifung. Eine Probe wurde mit Kaliumacetatlösung, die mit Essigsäure angesäuert war, bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierte oxalursaures Kalium in fast quantitativer Ausbeute. Verseifung mit warmer Lauge führte zu Oxalsäure.

#### Oxalursäure-methylamid.

Das ebenfalls noch nicht beschriebene Methylamid der Oxalursäure interessierte, weil wir es als Oxydationsprodukt der 1,3-Dimethyl-harnsäure erhielten, worüber im folgenden Kapitel berichtet ist.

Synthetisch entstand es, als 0,2 g Oxalursäure-methylester in 10 ccm kaltem Wasser aufgeschwemmt und mit 0,5 ccm einer wäßrigen 33-prozent. Methylaminlösung einige Sekunden kräftig durchgeschüttelt wurde. Dann wurde sofort abgesogen und mit essigsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol nachgewaschen. Bei zu langer Einwirkung von wäßriger Methylaminlösung oder bei erhöhter Temperatur findet Verseifung und Bildung von Dimethyloxamid statt. Die Ausbeute war gering.

Oxalursäure-methylamid konnte aus der 400-fachen Menge siedenden, mit Essigsäure angesäuerten Wassers umkrystallisiert werden. Beim Abkühlen kamen sehr feine Nadeln, die sich



beim Absaugen verfilzten. Zers. 251—253° (k. Th.) unter Aufschäumen. Außer in heißem Eisessig löste sich der Stoff in den üblichen organischen Lösungsmitteln kaum. Durch Basen wurde er sehr leicht gespalten zu Oxalsäure, Harnstoff und Methylamin; Oxalursäure war dabei nicht nachzuweisen.

Das synthetische Produkt war mit einem aus 1,3-Dimethylharnsäure erhaltenem Präparate in jeder Beziehung gleich. Eine Analyse ist bei Gelegenheit dieses Abbaues gegeben.

#### Über das Monoharnstoff-oxalat und den hydrolytischen Abbau der Oxalursäure.

Die Verbindung von Oxalsäure mit zwei Molekeln Harnstoff ist bekannt. Eine Verbindung mit einer Molekel Harnstoff und einer Molekel Wasser  $C_2H_2O_4$ ,  $CO(NH_2)_2$ ,  $H_2O$  ist von Lubavin<sup>1)</sup> beschrieben worden. Sie soll beim Kochen von oxalursaurem Barium mit verdünnter Schwefelsäure entstehen. Da in der Folgezeit nie wieder auf sie zurückgekommen ist, hielten wir eine Nachprüfung für erwünscht.

Es gelang uns nicht, nach Lubavins Angabe das fragliche Monoharnstoff-oxalat aus oxalursaurem Barium und kochenden, verdünnten Mineralsäuren zu erhalten. Da die Möglichkeit bestand, daß Lubavin zufällig genau die zur Ausfällung des Bariums erforderliche Menge Schwefelsäure angewandt hat, untersuchten wir die hydrolytische Spaltung der freien Oxalursäure und prüften weiterhin ihr Verhalten gegen Basen und Säuren.

Gegen Basen ist Oxalursäure und ebenso ihre Salze sehr empfindlich, wie schon die anfangs ungünstigen Erfahrungen bei der Herstellung des Ammoniumoxalurats gezeigt hatten. Die Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff verläuft bei Zimmertemperatur langsam; sehr schnell aber und quantitativ bei Siedehitze. Auch Ammoniak und Natriumcarbonat spalten bei kurzem Aufkochen der wäßrigen Lösungen. Schon die geringe Alkalität des Natriumhydrocarbonats genügt, wie die Erfahrungen des Abschnittes über Oxydation von Harnsäure in Gegenwart von Kohlensäure belegen.

<sup>1)</sup> N. Lubavin, Ann. Chem., Suppl. 8, 83 (1872).

Auch Säuren spalten Oxalursäure glatt. 2 g Oxalursäure lösten sich schnell in 10 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade. Aus der auf etwa die Hälfte eingedampften Lösung krystallisierte 1,4 g Oxalsäure als Dihydrat; ber. 1,9 g. Zum sicheren Nachweise wurde davon 0,1990 g aus essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt; beim Verglühen des Niederschlages entstand 0,0887 g CaO, woraus sich der Gehalt des Präparates an Oxalsäure-dihydrat zu 100,2% berechnet. Aus dem bei der Spaltung abfallenden Filtrate wurde mit Salpetersäure 1,3 g Harnstoffnitrat abgeschieden; ber. 1,9 g.

Die eben beschriebene Spaltung der Oxalursäure eignet sich zu ihrem Nachweise und wurde von uns wiederholt dazu benutzt.

Spaltung durch siedendes Wasser. Die Produkte, die aus Oxalursäure unter dem Einflusse siedenden Wassers entstehen, sind verschieden je nach der Einwirkungsdauer. Bei kurzer Einwirkung erfolgt Spaltung zu Oxalsäure und Harnstoff, wovon letzterer zu geringem Teile in Ammoniak zerfällt. Als Spaltungsstücke erhält man dabei Diharnstoffoxalat  $C_2H_2O_4$ ,  $2CO(NH_2)_2$  und Ammoniumtetraoxalat  $C_2HO_4 \cdot NH_4$ ,  $C_2H_2O_4$ ,  $2H_2O$ . Ein Gemisch beider krystallisiert aus, wenn man eine wäßrige Lösung von Oxalursäure kocht, bis — nach etwa 10 Minuten — beim Abkühlen keine Oxalursäure mehr auskrystallisiert. Solche Krystallgemische schmelzen zwischen  $130^\circ$  und  $175^\circ$  unter Zersetzung. Manchmal beobachtet man unscharfe Schmelzpunkte dergestalt, daß ein Teil im Schmelzpunktröhrchen bei etwa  $130^\circ$ , der Rest gegen  $175^\circ$  unter Aufschäumen schmilzt. Eine Trennung durch Krystallisieren gelang nicht. Analysen ergaben Werte, die zwischen den Werten beider Einzelbestandteile lagen.

Ein Herausarbeiten beider Komponenten gelang, als 3 g Oxalursäure mit 11 ccm Wasser unter Rückfluß 15 Minuten gekocht wurden. Aus der klaren Lösung schied sich zunächst Diharnstoffoxalat ab, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und darauffolgendem Umkrystallisieren aus Wasser rein war. Ausbeute 1 g. Schmp.  $173^\circ$  (k. Th.) unter Aufschäumen. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach weiterem Einengen das Ammonium-tetraoxalat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein war. Ausbeute 0,5 g. Derbe, plattenförmige Aggregate von meist parallel

verwachsenen, triklinen Krystallen. Zers.  $128^{\circ}$  (k. Th.) unter Aufschäumen. Ein Vergleichspräparat, das nach Nichols<sup>1)</sup> aus Oxalsäure und Ammoniumchlorid hergestellt war, verhielt sich ebenso.

0,1192 g gaben 6,1 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 753 mm.

Ber. für $C_2HO_4 \cdot NH_4, C_2H_2O_4, 2 H_2O$	Gefunden:
N 6,0	5,9 %.

Das Bild änderte sich, wenn die wäßrige Lösung von Oxalursäure länger gekocht wurde. Die Hydrolyse des Harnstoffs nahm zu, und im wachsenden Maße krystallisierte neutrales Ammoniumoxalat aus. Nach zweistündigem Kochen wurde ausschließlich dieser Stoff in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Ebenso verhielten sich natürlich Gemische von Harnstoff und Oxalsäure, die nach gleichem Molverhältnis gemischt waren. Beim Mischen der beiden Lösungen schied sich das bekannte Diharnstoff-oxalat feinkrystallinisch aus. Wurde durch kurzes Erhitzen gelöst und sofort gekühlt, so kamen dünne, aber große, schwertförmige Krystallblätter des gleichen Stoffes, die bei  $173^{\circ}$  (k. Th.) unter Aufschäumen schmolzen. Wurde die Lösung 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, so krystallisierte beim Abkühlen fast quantitativ neutrales Ammonium-oxalat aus. Schmp.  $238^{\circ}$  (k. Th.) unter Aufschäumen. Ein solches Präparat wurde nach Umkrystallisieren aus Wasser analysiert.

0,2244 g gaben 0,1418 g  $CO_2$  und 0,1480 g  $H_2O$ .

0,1598 g „ 27,7 ccm N bei  $22^{\circ}$  und 751 mm.

0,2463 g „ 43,0 ccm N bei  $22^{\circ}$  „ 751 mm.

Berechnet für $C_2O_4(NH_4)_2 H_2O$ :	Gefunden:
C 16,9	17,2 — %
H 7,1	7,4 — „
N 19,7	19,8 20,0 „.

Es gelang nicht, das Krystallwasser ohne weitergehende Zersetzung zu entfernen.

Um Lubavins Monoharnstoff-oxalat zu erhalten, mischten wir Lösungen von Harnstoff mit solchen eines großen Über-

<sup>1)</sup> W. R. Nichols, Jahresber. 1870, 645.

schusses von Oxalsäure. Auch verwendeten wir Alkohol als Lösungsmittel. Auf keine Weise gelang es, ein Monoharnstoffoxalat zu fassen. Wir zweifeln nach ausgedehnten Erfahrungen auf diesem Gebiete an der Existenz des Lubavinschen Monoharnstoffoxalats und empfehlen, es aus der Literatur zu streichen.

Unsere Erfahrungen seien zusammengefaßt: Beim Mischen wäßriger Lösungen von Oxalsäure und Harnstoff krystallisiert das bekannte Diharnstoffoxalat aus. Wird die Lösung kurze Zeit gekocht — etwa 10—15 Minuten —, so setzt schon Spaltung des Harnstoffs in Ammoniak und Kohlensäure ein; und es krystallisieren beim Abkühlen Gemische von Diharnstoffoxalat und Ammoniumtetraoxalat aus. Ebenso verhalten sich Oxalursäurelösungen bei kurzer Kochdauer. Bei verlängerter Kochdauer nimmt die Menge Ammoniak zu; und nach 2 Stunden krystallisiert ausschließlich neutrales Ammoniumoxalat aus.

#### Oxydation von 1,3-Dimethyl-harnsäure.

Wir oxydierten 1,3-Dimethyl-harnsäure einmal in alkalischer Lösung mit einem Atome Sauerstoff und ferner zunächst in alkalischer Lösung mit einem Atome Sauerstoff und darauf in essigsaurer mit einem zweiten Atome Sauerstoff. Dabei ergab sich, daß zweifellos auch hier eine Oxyacetylendiureincarbonsäure als Zwischenprodukt auftritt; nur gelang es uns nicht, ein zugehöriges Allantoin, das die Methyle entweder in 1,3 oder vielleicht auch in 6,8 tragen konnte, zu erhalten. Weiterhin ist über einige Oxydationsversuche berichtet, die von vornherein in essigsaurem Mittel angestellt wurden. Schließlich zeigte ein Versuch, daß auch hier Wasserstoffsperoxyd zu einem anderen Produkte führt, als die anderen Oxydationsmittel.

#### Alkalische Oxydation mit 1 Atome Sauerstoff.

Unter Kühlung durch Eiswasser wurde zu einer Lösung von 3 g 1,3-Dimethyl-harnsäure und 1,3 g Kali (reichlich  $\frac{5}{4}$  Mol.) in 50 ccm Wasser unter Umrühren eine Lösung von 1,6 g Kaliumpermanganat langsam getropft. Nach Beendigung der Oxydation wurde mit 5 ccm Eisessig angesäuert und zum Zu-

sammenballen des Mangandioxyhydrats  $\frac{1}{2}$  Stunde Luft hindurchgesogen. Das Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade stark eingengt; bei weiterem Einengen im Vakuumexsiccator schied sich ein wenig Kaliumoxalurat und aus dem Filtrate schließlich 0,07 g symmetrisches Dimethyloxamid ab.

Alkalische Oxydation mit einem, und essigsäure Oxydation mit einem zweiten Atome Sauerstoff.

10 g 1,3-Dimethyl-harnsäure wurden genau in der oben beschriebenen Weise mit der einem Atome Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert; dann wurde mit 10 ccm Eisessig angesäuert, und die gleiche Menge Kaliumpermanganatlösung eingetropt. Das braunviolette Gemisch blieb zur Vollendung der Umsetzung über Nacht im Eisschranke stehen. Die Aufarbeitung des Filtrats war schwierig und glückte schließlich folgendermaßen. Zunächst wurde auf dem Wasserbade auf 45 ccm eingengt. Beim Abkühlen mit Eis schied sich 2,5 g eines Krystallgemisches ab, das aus Kaliumoxalurat und Dimethylparabansäure bestand. Ersteres blieb beim Auskochen mit 15 ccm wasserfreiem Alkohol zurück und war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein. Ausbeute 1,3 g. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte nach dem Einengen 0,4 g Dimethylparabansäure in den bekannten glänzenden Blättchen von rhombischer Umgrenzung. Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  (k. Th.).

Aus dem Filtrate des eben besprochenen Krystallgemisches schied sich nach weiterem vorsichtigen Einengen symmetrisches Dimethyloxamid in langen Nadeln ab. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigt. Ausbeute 0,3 g. Schmp.  $210^{\circ}$  (k. Th.) ohne Zersetzung. Unser Stoff war mit einem aus Oxalester und Methylamin hergestellten Vergleichspräparate völlig gleich.

0,0873 g gaben 0,1344 g  $\text{CO}_2$  und 0,0552 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,0890 g „ 19,2 ccm  $\text{N}_2$  bei  $24^{\circ}$  und 747 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ :		Gefunden:
C	41,3	42,0 %
H	6,9	7,1 „
N	24,1	24,4 „

Zur weiteren Bestätigung wurden 0,0587 g mit Kalilauge erhitzt, wobei Methylamin, das an seinem platinchlorwasserstoffsäuren Salze erkannt wurde, entwich. Die entstandene Oxalsäure wurde aus essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, und die Fällung zu Calciumoxyd verglüht. Dabei wurden 0,0288 g CaO erhalten. Daraus ergibt sich, daß 50,7% des im Stoffe vorhandenen Kohlenstoffs als Oxalsäure vorhanden sind; ber. 50,0%.

Ein viertes Oxydationsprodukt war bei diesen Oxydationsversuchen bisweilen dem Kaliumoxalurat beigemischt; es kristallisierte in feinen Nadelchen und fiel durch seine geringe Löslichkeit in Wasser auf. Es gelang, seine Ausbeute auf etwa 0,15—0,2 g zu erhöhen; und zwar dadurch, daß die essigsäure Oxydation unter Erwärmen auf dem Wasserbade durchgeführt und somit abgekürzt wurde. Nunmehr erwies sich der Stoff als das im vorstehenden beschriebene Methylamid der Oxalursäure.

0,0902 g gaben 0,1111 g CO<sub>2</sub> und 0,0427 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0798 g „ 20,3 ccm N bei 22° und 754 mm.  
 0,0755 g „ 18,9 ccm N bei 20° „ 754 mm.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:	
C	33,1	33,6	— %
H	4,9	5,3	— „
N	29,0	29,2	28,9 „ .

Bei einer Oxalatbestimmung ergab 0,1379 g Substanz 0,0542 g CaO. Also ist 50,1% des vorhandenen Kohlenstoffs im Oxalsäurereste vorhanden; ber. 50,0%. Das Präparat war in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen gleich.

Wurde bei diesen Oxydationen der 1,3-Dimethyl-harnsäure auch während der alkalischen Oxydation höhere Temperatur, z. B. 50°, eingehalten, so stieg die Ausbeute an Dimethyloxamid auf etwa das Doppelte, während die Ausbeute an Kaliumoxalurat und Dimethylparabansäure sank. Hiernach scheint es, daß Dimethyloxamid vorwiegend im alkalischen Stadium der Oxydation gebildet wird, während die anderen Stoffe vorwiegend bei der essigsäuren Oxydation entstehen.

## Oxydation in Gegenwart von Essigsäure.

Nur eine geringe Ausbeute an Oxydationsprodukten konnte erhalten werden, als 1,3-Dimethyl-harnsäure durch Einfließen ihrer Alkalimetallsalzlösung in eine essigsäure Kaliumpermanganatlösung oxydiert wurde. Wurde 1 Atom Sauerstoff verwendet, so entstand etwas Dimethylparabansäure, der mitunter einige Zentigramm eines sehr leicht löslichen, in feinen Nadeln krystallisierenden Stoffes beigemischt waren, zu dessen Aufklärung es uns an Material fehlte. Wurde mit 2 Atomen Sauerstoff oxydiert, so entstand vorwiegend Kaliumoxalurat, das meist durch etwas Dimethylparabansäure verunreinigt war. Die Ausbeute war — wie gesagt — gering, so daß es sich nicht lohnt, unsere Versuche im einzelnen zu beschreiben.

## Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

Da ein eingehenderes Studium der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Harnsäuren nicht im Bereiche unserer augenblicklichen Interessen lag, begnügten wir uns mit einigen allgemein unterrichtenden Versuchen. Wir oxydierten in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd. Dabei erhielten wir in etwa 15% Ausbeute ein neues Oxydationsprodukt, das mit keinem der bisher aufgetretenen Oxydationsprodukte der 1,3-Dimethyl-harnsäure gleich war. Es waren leichte, glänzende Nadelchen, die bei 215° (k. Th.) unter Aufschäumen schmolzen.

## Oxydation der 3,7-Dimethyl-harnsäure.

Aus 3,7-Dimethyl-harnsäure entstand bei alkalischer Oxydation mit einem Atome Sauerstoff 1,8-Dimethyl-allantoin; dieser Erfolg interessiert, weil hier zum ersten Male eine Dimethyl-harnsäure zum zugehörigen Allantoin oxydiert ist. Außerdem entstand das Kaliumsalz einer neuen einbasischen Säure  $C_8H_5O_5N_3$ , für die die Formel einer 1-Methyl-barbitur-5-imino-carbonsäure als möglich aufgestellt wurde.

Alkalische Oxydation mit einem Atome Sauerstoff. Eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g 3,7-Dimethyl-harnsäure und 6,7 g Kali, d. h. reichlich 2 Mol., in 150 ccm Wasser wurde durch langsames Eintropfen von 5,3 g Kaliumpermanganat (= 1 Atome Sauerstoff) oxydiert. Nach Ansäuern mit Essigsäure wurde das Mangandioxydhydrat durch Erwärmen auf

dem Wasserbade oder durch dreistündiges Durchleiten von Luft zur Ausflockung gebracht. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf 15 ccm eingengt. Wurde der dünnflüssige Sirup nunmehr mit Eiswasser gekühlt und stark angerieben, so schied sich in etwa 20 Minuten rund 2,6 g eines Kaliumsalzes  $C_6H_4O_6N_3K$  ab. Aus dem Filtrate schied sich bei weiterem Eindampfen im Vakuumexsiccator langsam etwa 0,06 g 1,8-Dimethyl-allantoin ab.

Das Kaliumsalz wurde mit wenig Eiswasser gewaschen und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus der gleichen Gewichtsmenge Wasser, das mit Essigsäure angesäuert war, gereinigt, wobei die Ausbeute auf etwa 1 g sank. Derbe, oft rhombisch umgrenzte Platten bis zu 1 cm Durchmesser; manchmal Aggregate unregelmäßig umgrenzter Individuen. Reine Präparate zeigten beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen unscharf bei  $275^\circ$  (k. Th.) langsam Aufblähen und färbten sich gelb; minder reine wiesen diese Erscheinungen schon bei tieferer Temperatur, z. B.  $240^\circ$ , auf. Schärfer als durch den Zersetzungspunkt wurde die Reinheit der Präparate durch die Analyse festgestellt.

0,1990 g gaben 0,2258 g  $CO_2$  und 0,0370 g  $H_2O$ .  
 0,1770 mg „ 23,0 ccm N bei  $22^\circ$  und 749 mm.  
 0,1462 g „ 0,0522 g  $K_2SO_4$ .

Berechnet für $C_6H_4O_6N_3K$ :		Gefunden:
C	30,4	30,9 %
H	1,7	2,1 „
N	17,7	18,0 „
K	16,5	16,0 „

Die wäßrige Lösung des Salzes reagierte neutral: es lag also eine starke Säure zugrunde. Gegen Kaliumpermanganat erwies es sich in essigsaurer Lösung sehr beständig; erst bei längerem Erhitzen erfolgte Oxydation, bei der ein Teil weitgehend abgebaut, und etwa ein Drittel unverändert zurückgehalten wurde. Chlor wirkte auf die wäßrige Lösung ein; es war aber kein Umsetzungsprodukt zu fassen. Mit Jodwasserstoff wurde in nur  $\frac{1}{8}$  Ausbeute ein sehr leicht lösliches, in feinen Nadeln krystallisierendes, jodwasserstoffsäures Salz erhalten, das wegen zu geringer Menge nicht aufgeklärt werden konnte. Phenylhydrazin war nicht zur Einwirkung zu bringen,



wohl aber Diazomethan; doch war aus dem schmierigen Umsetzungsprodukte nichts krystallisierbares herauszuarbeiten.

Die Säure  $C_6H_5O_5N_3$ , die dem Kaliumsalze zugrunde lag, wurde durch Verreiben einer fein gepulverten Probe mit wenig halbkonzentrierter Salzsäure erhalten. Zunächst zerfloß die Masse, erstarrte aber bei weiterem Reiben und Kühlen zu einem steifen Brei. Dieser wurde auf Ton gestrichen und im Vakuumexsiccator scharf getrocknet. Beim Ausziehen mit warmem, entwässertem Alkohol blieb Kaliumchlorid ungelöst. Beim Eindunsten des Filtrats schied sich die freie Säure als harte Kruste ab. Sie wurde durch Aufnehmen mit gleich viel heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schieden sich sehr langsam hübsche, konzentrisch zusammengelagerte, spitz zulaufende Prismen ab. Zers.  $212^\circ$  (k. Th.) unter Aufschäumen. Die Ausbeute betrug etwa halb so viel, als Kaliumsalz angewandt wurde.

0,1146 g	gaben	0,1535 g $CO_2$	und	0,0254 g $H_2O$ .
0,0740 g	„	13,8 ccm N	bei $21^\circ$	und 752 mm.
0,0783 g	„	14,4 ccm N	bei $20^\circ$	„ 752 mm.
Berechnet für $C_6H_5O_5N_3$ :		Gefunden:		
C	36,2	36,5	—	%
H	2,5	2,5	—	„
N	21,1	21,4	21,2	„ .

Die wäßrige Lösung der Säure reagierte sauer und zerlegte Carbonate. Mit Hydroxylamin war keine Umsetzung zu erreichen.

Leider war der Stoff zu schwierig zugänglich, als daß eine völlige, sichere Aufklärung möglich war.

Das 1,8-Dimethyl-allantoin wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmp.  $220^\circ$  (k. Th.) unter Gelbfärbung und Entwicklung von Bläschen.

0,0730 g	gaben	19,1 ccm N	bei $22^\circ$	und 754 mm.
Berechnet für $C_6H_{10}O_3N_4$ :		Gefunden:		
N	30,1	30,0	%	.

Das Präparat wurde mit einem aus 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin<sup>1)</sup> bereiteten Präparate verglichen und erwies sich mit ihm völlig gleich. Auch zeigte der Schmelzpunkt eines Gemisches keine Depression.

<sup>1)</sup> H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2472 (1921)

Wurde 3,7-Dimethyl-harnsäure zunächst mit einem Atome Sauerstoff in alkalischer, und dann mit einem zweiten in essigsaurer Lösung oxydiert, so war nach völligem Verbräuche des Kaliumpermanganats kein Umsetzungsprodukt zu erhalten; ebensowenig, als von vornherein in essigsaurem Mittel oxydiert wurde.

Im Einklange mit sonstigen Erfahrungen dieser Untersuchung führte Wasserstoffsperoxyd bei Einwirkung auf eine alkalische Lösung von 3,7-Dimethyl-harnsäure zu keinem der oben genannten Stoffe. Vielmehr wurde in etwa 10% Ausbeute ein in leichten, glimmerglänzenden Blättchen krystallisierender Stoff erhalten, der in seinen Eigenschaften dem Carbonyldiharnstoff ähnelt. Zers. 210° (k. Th.) unter Aufschäumen. Von seiner Aufklärung wurde einstweilen abgesehen.

#### Aufklärung der Bildung von Alloxanen aus Harnsäuren.

##### Oxydation von Harnsäure mit Chlor in Gegenwart von Natriumacetat.

Harnsäure wird bekanntlich durch Chlor in Gegenwart von wasserhaltigem Eisessig glatt zu Alloxan oxydiert.<sup>1)</sup> Es interessierte, festzustellen, ob die Umsetzung durch Abstumpfung des bei ihr entstehenden Chlorwasserstoffs beeinflußt wird. Das war in der Tat der Fall.

In ein siedend heißes Gemisch von 20 g Harnsäure, 60 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser wurde nach und nach — um Klumpenbildung zu vermeiden — 30 g entwässertes Natriumacetat eingetragen. Zur Abstumpfung von 2 Mol. Chlorwasserstoff genügen 19,2 g. Unter dauerndem Schütteln wurde in das heiße Gemisch Chlor in sehr lebhaftem Strome geleitet, wobei ein Lösen der Harnsäure anscheinend nicht erfolgte. Nach 7 Minuten — einer Zeit, in der ohne Natriumacetat-Zugabe die

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 60 (1916). Da bei dieser Darstellung von Alloxan zu Beginn des Chlorierens keine Mineralsäure vorhanden ist, lag der Gedanke nahe, daß zunächst — entsprechend den obigen Erfahrungen — ein Teil Harnsäure zersetzt wird und für die Alloxanbereitung verloren geht, bis sich genügend Chlorwasserstoff gebildet hat. Wir ersetzten deshalb in der Vorschrift das Wasser durch 2 n-Salzsäure. Der Versuch zeigte jedoch, daß die Ausbeute an Alloxan dadurch nicht weiter erhöht wird.

Harnsäure erfahrungsgemäß völlig zu Alloxan umgesetzt ist — wurde abgekühlt und nach einer Stunde abgesogen. Der Filterinhalt erwies sich als Natriumchlorid. Die Harnsäure war also umgesetzt. Es hatte sich aber kein Alloxan gebildet. Weder auf dem Filter noch im Filtrate ließ es sich nachweisen. Auch Harnstoff, das normale Nebenprodukt der Alloxandarstellung, fehlte. Das Filtrat gab beim Einengen auf dem Wasserbade oder im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur einen dicken, natriumacetathaltigen Sirup, aus dem nichts Festes herauszuarbeiten war.

Dieser Versuch zeigt erneut in erwünschter Weise, wie abhängig der Verlauf der Oxydation der Harnsäure von der Reaktion der Lösung ist.

#### Spaltung von 9-Methyl-harnsäureglykol.

Wenn die Oxydation der Harnsäuren zu den Alloxanen über die Harnsäureglykole erfolgte, so müßten diese letzteren sich in Gegenwart von Mineralsäuren in die zugehörigen Alloxane überführen lassen. Wir stellten Versuche mit 9-Methyl-harnsäureglykol und mit 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol an. Beide ließen sich in salzsaurer Lösung abbauen. Dabei erfolgte zunächst Aufspaltung in Stellung 3,4, dann Austritt der in 1,2,3 stehenden Atome als Harnstoff; und als zweites Bruchstück konnte der Glyoxalonring des Harnsäureglykols gefaßt werden. Auf keinen Fall war der Pyrimidinring des Harnsäureglykols als Alloxan zu erhalten. Ganz entsprechend verhält sich übrigens das Harnsäureglykol selbst, wie früher gezeigt wurde.<sup>1)</sup> Mit Ausnahme des 1,3-Dimethyl-harnsäureglykols<sup>2)</sup>, in dem durch die Methylierung eine ganz besondere Festigung des Sechsringes bewirkt ist, läßt sich in keinem Falle aus einem Harnsäureglykole das entsprechende Alloxan gewinnen.

2 g 9-Methyl-harnsäureglykol und 5 ccm 2 n-Salzsäure wurden auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erhitzt, bis nach etwa einer Stunde eine klare Lösung entstanden war. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator krystallisierte auch in Tagen nichts aus. Wurde die Lösung jedoch mit etwas kon-

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1679—1681 (1912). Vgl. dazu H. Biltz, Ber. 43, 1633 (1910).

<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1673 (1912).

zentrierter Salpetersäure versetzt, so schied sich langsam 0,6 g Harnstoffnitrat (ber. 1,15 g) ab; es wurde am Schmp. 163° (k. Th.) und seinen Eigenschaften sicher erkannt. Das Filtrat lieferte auch bei längerem Stehen nichts Festes, höchstens noch etwas Harnstoffnitrat. Ein Alloxan war in ihm nicht nachzuweisen. Jedenfalls ist in ihm 3-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure oder ein verwandter Stoff vorhanden. Dafür spricht, daß es beim Abrauchen mit etwas konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade reichlich Methylparabansäure lieferte. Ausbeute 0,65 g; ber. 1,2 g. Methylparabansäure wurde mit einem zuverlässigen Präparate verglichen und sicher erkannt.

#### Spaltung von 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol.

2 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol lösten sich schnell in 3 ccm kochender 2 n-Salzsäure. Bei sofortigem Abkühlen krystallisierte 1,5 g unverändert wieder aus. Wurde zu einer solchen, noch heißen Lösung etwas konzentrierte Salpetersäure gesetzt, so krystallisierte beim Abkühlen 0,75 g Harnstoffnitrat (ber. 1,1 g) aus. Das Filtrat enthielt auch diesmal kein Alloxan und war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Durch Abrauchen mit etwas konzentrierter Salpetersäure lieferte es 0,4 g Dimethylparabansäure, ber. 1,25 g.

Ein anderes Produkt wurde erhalten, als 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit konzentrierter Salzsäure energisch behandelt wurde. Darüber kann zurzeit noch nicht abschließend berichtet werden.

#### Alloxan aus 5-Chlor-pseudoharnsäure und 5-Oxy-pseudoharnsäure.

Von den aus Harnsäure durch oxydativen Einfluß zu erhaltenden, ihr noch nahestehenden Stoffen kommen für den Übergang in Alloxan schließlich die 5-Chlor-pseudoharnsäure und die 5-Oxy-pseudoharnsäure, welche aus der ersteren leicht mit Wasser entsteht, in Frage.

Daß 5-Oxy-pseudoharnsäure mit Wasser zu Harnstoff und Alloxan gespalten wird, ist schon dargelegt worden.<sup>1)</sup> Daß die gleiche Spaltung mit Salzsäure vor sich geht, lehren die folgenden Versuche.

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 30 (1916).

1 g 5-Chlor-pseudoharnsäure löste sich in 2 ccm 2 n-Salzsäure schon bei Zimmertemperatur schnell auf. Durch Schwefelwasserstoff oder Stannochlorwasserstoff wurde aus solchen Lösungen 0,5 g Alloxantin gefällt; ber. 0,65 g.

1 g 5-Oxy-pseudoharnsäure löste sich in 2 ccm 2 n-Salzsäure beim Erwärmen leicht auf. Durch Stannochlorwasserstoff wurde 0,5 g Alloxantin abgeschieden; ber. 0,7 g.

Diese Präparate von Alloxantin waren nicht ganz einheitlich. Es waren den derberen Alloxantinkrystallen spitz zulaufende, zu Büscheln vereinigte Prismen beigemengt, deren Menge durch Verdünnen der Lösung vor der Reduktion und dadurch bedingte langsamere Krystallisation, die manchmal erst beim Einengen im Vakuumexsiccator erfolgte, vermehrt wurde. Sie schmolzen bei 215° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung, färbten sich mit Bariumhydroxydlösung violett und gingen bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser in Alloxantin über. Hiernach liegen die schon früher beschriebenen<sup>1)</sup> Krystalle eines Anlagerungsproduktes von wenig Harnstoff an Alloxantindihydrat vor.

Das wesentliche Ergebnis dieser Versuche ist, daß Chlor-pseudoharnsäure und Oxy-pseudoharnsäure in saurer Lösung leicht in Alloxan übergehen. Da auch die beste Darstellung von Alloxan, die auf Chlorieren von Harnsäure und etwa 5 Mol. Wasser in Gegenwart von Eisessig beruht, der Darstellung von 5-Chlor-pseudoharnsäure außerordentlich nahe steht, — die letztere unterscheidet sich dadurch, daß nur 1 Mol. Wasser genommen wird, — so ist unter Berücksichtigung der in der Einleitung gegebenen Ausführungen nicht daran zu zweifeln, daß Alloxan aus Harnsäure über 5-Chlor-pseudoharnsäure und 5-Oxy-pseudoharnsäure entsteht.

#### Prüfung der „Chloralursäure“ von Schiel.<sup>2)</sup>

Nach einer Vorschrift von Millon<sup>3)</sup> wurde eine Lösung von „Chloriger Säure“ hergestellt, indem die Gase, die sich bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von 60 g Arsenrioxyd, 80 g Kaliumchlorat, 240 ccm Salpetersäure der Dichte 1,33

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 30 (1916).

<sup>2)</sup> J. Schiel, Ann. Chem. 112, 78 (1859).

<sup>3)</sup> Vgl. K. Gazzarolli-, Thurnlackh, Ann. Chem. 309, 195 (1881).

und 80 ccm Wasser entwickeln, in 150 ccm gekühltes Wasser bis zur Sättigung geleitet wurden. Die so erhaltene sattgelbe Lösung genügte zur Oxydation von 15 g Harnsäure.

Die Oxydation wurde in der Weise durchgeführt, daß „Chlorigsäurelösung“ in kleinen Anteilen zu Harnsäure gesetzt, und das Gemisch unter gelindem Erwärmen umgerührt wurde, bis der Geruch nach Chlor verschwunden war, was je einige Minuten dauerte. Soweit zu erkennen war, entwickelte sich dabei — entsprechend der Angabe Schiels — kein Gas. Schließlich wurde vom Reste Harnsäure abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Starke Rötung am Rande erwies Alloxan. Weiterhin entwich Chlor. Es blieb eine farblose Krystallmasse, die sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr rötete und hierdurch und nach dem Ergebnis weiterer Prüfungen nunmehr frei von Alloxan war. Sie wurde scharf getrocknet und mit entwässertem Alkohol ausgekocht, wobei im wesentlichen Ammoniumchlorid hinterblieb. Aus 15 g Harnsäure wurden rund 3 g erhalten. Der alkoholische Auszug ließ nach dem Einengen Parabansäure auskrystallisieren, die durch weiteres Umkrystallisieren aus Wasser und dann aus Alkohol völlig gereinigt wurde. Schmp. 242° (k. Th.). Die Ausbeute war mäßig: aus 15 g Harnsäure etwa 1 g.

Hieraus ergibt sich, daß die Schielsche Chloralursäure im Einklange mit den Ausführungen von Lubavin aus Parabansäure und Ammoniumchlorid bestand. „Chlorige Säure“ wirkt nicht anders als andere saure Oxydationsmittel und oxydiert Harnsäure über Alloxan zu Parabansäure.

#### Prüfung der Stryphninsäure von Gibbs.<sup>1)</sup>

Zunächst sei über einige Versuche berichtet, die nach Vorgang von Gibbs über die Einwirkung von Kaliumnitrit auf Mischungen von Harnsäure und Mineralsäuren angestellt wurden. Dabei tropfte eine Lösung von 15 g Kaliumnitrit in die durch ein Rührwerk bewegte und auf etwa 60° erwärmte Mischung von 10 g Harnsäure und 200 ccm 2 n-Mineralsäure. Unter starkem Aufschäumen erfolgte Lösung. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung enthielt die Lösung Alloxan, das nach Einengen des Filtrates in sehr geringer Ausbeute

<sup>1)</sup> W. Gibbs, Ber. 2, 341 (1869).

durch Reduktionsmittel als Alloxantin niedergeschlagen wurde. Bei der Oxydation in salzsaurer Lösung entstand unmittelbar Alloxantin, das bekanntlich aus Alloxan leicht unter dem Einflusse von Salzsäure gebildet wird. Auch hier war die Ausbeute gering. Andere Oxydationsprodukte waren nicht nachzuweisen. Hieraus folgt, daß auch salpetrige Säure in Gegenwart von Mineralsäuren auf Harnsäure ebenso einwirkt wie andere mineralsäure Oxydationsmittel. Als einer Angabe Sokoloffs entsprechend bei einem solchen Versuche konzentrierte Salzsäure verwendet wurde, entwichen die Stickoxyde, ohne auf die Harnsäure einzuwirken.

Recht mühevoll gestaltete sich die Untersuchung der Umsetzung von Harnsäure mit salpetriger Säure in essigsaurem Medium, wobei die Gibbssche Stryphninsäure entstehen sollte. Da in der uns vorliegenden Berichte-Mitteilung von Gibbs nähere Angaben über die Versuchsbedingungen fehlen, waren wir zur Anstellung einer großen Zahl von Einzelversuchen genötigt, bei denen systematisch die Konzentration, die Temperatur und Sonstiges gewechselt wurden. Gelegentlich wurde dabei beobachtet, daß Kaliumnitrit durch salpetrige Säure, zumal bei höherer Konzentration an Essigsäure, zu Kaliumnitrat oxydiert werden kann.

Zunächst wurde in der Weise verfahren, daß 10 g Harnsäure mit einer Lösung von 15 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser übergossen, und das Gemisch mit 20 ccm Eisessig versetzt wurde. Schon hierbei und weiterhin beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwichen Stickoxyde in geringer Menge. Erst oberhalb 50° setzte lebhaftes Aufschäumen unter Abgabe roter Stickoxyde ein, das eine Verwendung großer Gefäße nötig machte. Bei 70° war alles in etwa 25 Minuten Gesamtdauer gelöst. Aus dem Filtrate war weder durch Aufbewahren in der Kälte noch durch Einengen irgendein Abbauprodukt der Harnsäure zu gewinnen; nur Oxalsäure wurde gelegentlich in eben noch nachweisbarer Menge gefunden oder amorphe, braune Pulver, aus denen nichts herauszuarbeiten war. Die Versuchsbedingungen mußten also gemäßigt werden.

Eine Mäßigung der Umsetzung war durch ein Herabgehen mit der Temperatur nicht zu erreichen, weil Harnsäure bei Temperaturen unter 60° durch salpetrige Säure zu wenig an-

gegriffen wird. Schließlich erwies sich eine Abkürzung der Zeit und das Vermeiden einer stärkeren Konzentration an salpetriger Säure nützlich. Und so ergab sich folgende Versuchsanordnung.

20 g sehr fein zerriebene Harnsäure wurde in einem 1,5 l-Becherglase mit 30 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser gemischt. Mittels eines Wasserbades wurde auf 65° gehalten, und unter lebhaftem Umrühren mit einem Rührwerke eine Lösung von 25 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser so schnell eingetropt, als das sehr starke Schäumen zuließ. Bei einiger Übung konnte die Umsetzung so geleitet werden, daß nur wenig Stickoxyde entwichen. Sobald die Harnsäure — in etwa 20 Minuten — fast ganz in Lösung gegangen war, wobei die angegebene Menge Nitritlösung beinahe verbraucht war, wurde filtriert, gekühlt, und das Filtrat im Eisschranke aufbewahrt. Bei gut geleiteter Oxydation schieden sich etwa 3 g Allantoin in derben, braunen Krystalldrusen ab; ber. 18,8 g für quantitative Oxydation der Harnsäure. Das durch ein schmutzig-braunes, amorphes Pulver verunreinigte Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Zers. 238° (k. Th.) unter Aufschäumen. Auch die übrigen Eigenschaften und die Analyse zeigten, daß Allantoin vorlag.

0,1202 g gaben 0,1349 g CO<sub>2</sub> und 0,0400 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

C 30,4  
H 3,8

Gefunden:

30,6 %  
3,7 „

Manchmal unterblieb die Abscheidung von Allantoin; zumal in den Fällen, in denen besonders reichlich Kaliumacetat zugegen war. Gelegentlich wurde es dann erhalten, wenn die Lösung bis zum Sirup eingeeengt wurde, worauf es mit Kaliumacetat auskrystallisiert und durch Weglösen des Kaliumacetats mit kaltem Wasser erhalten wurde. Dies glückte nur in den Fällen, in denen die Oxydationslösung frei von salpetriger Säure war, die natürlich vorhandenes Allantoin beim Einengen zerstört hätte. Diese Erfahrungen erklären auch, daß bei den Vorversuchen, bei denen die Konzentration an salpetriger Säure größer war, kein Allantoin erhalten wurde.

Als zweites Produkt der Oxydation konnte vielfach Oxalursäure nachgewiesen werden. Sie krystallisierte aus



dem Filtrate vom Allantoin nach dem Einengen als Kaliumsalz aus. Die Ausbeute betrug höchstens 0,5 g. Das Rohprodukt war gewöhnlich durch Beimengung eines braunen Pulvers verunreinigt und meist tiefbraun gefärbt, konnte aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

Die Oxalursäure ist hierbei wahrscheinlich aus Allantoin durch weitere Oxydation entstanden. Hierfür spricht, daß nur sie entsteht, wenn der Versuch zeitlich länger ausgedehnt wird.

Als weiteres Oxydationsprodukt erhielten wir ebenso wie Gibbs gewöhnlich etwas Oxalsäure. Seiner Stryphninsäure begegneten wir nie.

#### Prüfung der „Urinilsäure“ von Sokoloff.<sup>1)</sup>

Die Beschreibung, die Sokoloff von seinen Versuchen gibt, ist wenig präzise, und die Ergebnisse sind nicht reproduzierbar. Deshalb war auch hier ein ausgedehntes Studium der Einwirkung von gasförmigen Stickoxyden auf Harnsäure erforderlich, um Klarheit in die Verhältnisse zu bringen. Die sehr ausgedehnte und recht mühevollere Untersuchung lohnte aber, da sie zu neuen und unerwarteten Ergebnissen führte.

Zunächst wurde festgestellt, daß Stickoxyd NO nicht auf ein Gemisch von Harnsäure und Wasser einwirkt, auch nicht bei erhöhter Temperatur und langer Dauer. Ebensowenig wirkt Stickstoffdioxyd auf Harnsäure, wenn Wasser ausgeschlossen wird. So erhitzen wir Harnsäure im Einschmelzrohr sechs Stunden mit einer etwa 10-prozent. Lösung von Stickstoffdioxyd in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° und erhielten die Harnsäure fast quantitativ zurück; nur ein sehr geringer Teil hatte sich zu Alloxan umgesetzt, weil offenbar eine Spur Feuchtigkeit vorhanden gewesen war.

Dagegen wirkten Gemische von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd auf Harnsäure und Wasser ein. Je nach dem Mischungsverhältnisse beider Gase ist die Einwirkung verschieden.

Verwendung stickstoffdioxydarmer Gasgemische. Stickoxyde wurden aus Arsenik und Salpetersäure der Dichte 1,35 hergestellt und mit Wasser gewaschen. Das Gasgemisch wurde in ein durch ein Rührwerk stark bewegtes Gemisch von

<sup>1)</sup> N. Sokoloff, Z. für Chemie [N. F.] 5, 78 (1869).

20 g fein zerriebener Harnsäure und 60 ccm Wasser bei 70° geleitet. Zunächst erfolgte keine Einwirkung. Erst als das Waschwasser sich blaugrün gefärbt hatte, und das ihm entströmende Gas durch etwas Stickstoffdioxid hellbräunlich wurde, begann sehr langsam Reaktion unter mäßigem Aufschäumen. Als nach mehreren Stunden etwa die Hälfte der Harnsäure in Lösung gegangen war, wurde filtriert, und das Filtrat im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Dabei schied sich langsam etwa 0,8 g Harnsäureglykol-halbhydrat ab. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert, und der Stoff durch seine Krystallform und sonstigen Eigenschaften, zumal den Zersetzungspunkt 168° (k. Th.) unter Rötung und den Zersetzungspunkt des durch Erhitzen mit Eisessig erhaltenen Anhydrids 205° (k. Th.) ebenfalls unter Rötung<sup>1)</sup> erkannt.

Aus dem Filtrate schied sich nach dem Eindampfen zum Sirup etwa 1,4 g Parabansäure ab; auch war ein wenig Alloxan nachzuweisen.

Geringe, wechselnde Mengen von Harnsäureglykol wurden neben Parabansäure und Alloxan auch erhalten, als stickstoffdioxidarme Stickoxyde aus Arsenik und Salpetersäure der Dichte 1,2 ohne Waschung verwendet wurden, und der Versuch nach Umsetzung etwa der halben Harnsäuremenge, d. h. nach einigen Stunden, abgebrochen wurde.

Verwendung stickstoffdioxidreicher Gasgemische. Verwendet wurden Gasgemische, die aus Arsenik und Salpetersäure der Dichte 1,35 hergestellt und mittels Durchleitens durch eine leere Waschflasche einigermaßen von Salpetersäure befreit waren. Sie wurden in ein Gemisch von 20 g Harnsäure und 60 ccm Wasser, das auf dem Wasserbade auf etwa 70° erhitzt wurde, geleitet. Unter lebhaftem Aufschäumen und Entweichen roter Stickoxyde erfolgte Umsetzung, und die Harnsäure ging langsam in Lösung. Das dauerte je nach den Verhältnissen 1½—5 Stunden. Nun wurde von etwa 1 g ungelöster Harnsäure abfiltriert. Manchmal schon hierbei, sicher aber beim Abkühlen schied sich etwa 0,4 g eines hellbraunen, amorphen Pulvers ab, das jedenfalls mit einer Abscheidung identisch ist, die Sokoloff nach dem Einengen auf die Hälfte

<sup>1)</sup> H. Biltz, M. Heyn, Ber. 47, 459 (1914); Ber. 45, 1679 (1912).

erhielt, aber nicht erkannte. Die Aufklärung war in der Tat nicht ganz einfach und gelang erst durch Herstellung des überchlorsauren Salzes. Dabei erwies es sich, daß Xanthin vorlag, dessen zur Identifizierung besonders geeignetes Perchlorat vor einiger Zeit von Herrn Dr. Beck im hiesigen Institute untersucht und in seiner Dissertation beschrieben worden ist. Unser Perchlorat erwies sich mit dem Beck'schen als völlig gleich. Beide und ebenso ein Gemisch beider zersetzten sich scharf bei 260—262° (k. Th.) und hatten die gleiche Krystallausbildung. Das Entstehen von Xanthin ist sehr interessant. Es muß sich unmittelbar aus Harnsäure gebildet haben, wobei Stickoxyde als Reduktionsmittel wirkten. Unsere Versuche sind das erste Beispiel dafür, daß Harnsäure durch unmittelbare Reduktion in Xanthin überzugehen vermag.

Das gelbe bis rotbraune Filtrat vom Xanthin wurde nach Sokoloffs Angabe mit verdünnter Salzsäure, und zwar mit 20 ccm 2 n-Salzsäure, versetzt, wobei sich die Farbe etwas aufhellte. Eine Entfärbung war auch durch Vermehrung der Salzsäuremenge nicht zu erreichen. Jetzt wurde auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft. Da sich auch beim Abkühlen mit Eis nichts ausschied — höchstens noch ein Rest Xanthin —, wurde zum Sirup eingedampft. Dabei erfolgte gegen Ende Aufblähen und tiefe Rötung, die durch Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure zu beseitigen war. Entgegen Sokoloffs Erfahrungen war der Rückstand in Wasser spielend löslich. Die genauere Untersuchung ergab, daß er Alloxan, worauf schon die Rotfärbung hingewiesen hatte, Parabansäure und etwas Oxalsäure enthielt. Andere Stoffe waren nicht zu fassen.

Parabansäure wurde in der Weise herausgearbeitet, daß der Sirup einige Male mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht wurde, wobei er dünnflüssiger wurde. Wurde nun mit Eis gekühlt, und die Wandung häufig angerieben, so krystallisierten etwa 4 g Parabansäure aus; die Ausbeute war wechselnd; als theoretisches Maximum berechnet sich 13,6 g. Das Rohprodukt war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein und wies den Zersetzungspunkt reiner Präparate 242° (k. Th.) auf. Zur weiteren Identifizierung wurde die Parabansäure in oxalursaures Kalium und mit Di-

azomethan in Dimethyl-parabansäure übergeführt. Namentlich dieses letzte Verfahren bewährte sich ausgezeichnet, da ätherische Diazomethanlösung auf die im Äther lösliche Parabansäure schnell und lebhaft einwirkt, und das Methylierungsprodukt durch seine charakteristischen Krystalleigenschaften (glänzende, rhombisch umgrenzte Blättchen) und seinen Schmelzpunkt zur Erkennung kleiner, auch stark verunreinigter Präparate von Parabansäure, deren Zersetzungspunkt durch Beimengungen sehr stark beeinflußt wird, sich vortrefflich eignet.

Alloxan wurde aus dem Filtrate von der Parabansäure durch Reduktionsmittel als Alloxantin ausgefällt. Ausbeute 0,5—1,5 g Alloxantin; berechnet im Maximum 16,8 g.

Oxalsäure war gewöhnlich nur in geringer Menge vorhanden, so daß sie nur als Calciumsalz abzuscheiden war.

Das Bild unserer Versuche war somit ein völlig anderes, als Sokoloff beschreibt. Weder Xanthin noch Alloxan noch Parabansäure erwähnt er. Die große Menge Oxalsäure, von der er spricht, wird — wie wir vermuten — zunächst reichlich Parabansäure enthalten haben; sie wird erst bei weiterer Verarbeitung durch Abbau in Oxalsäure übergegangen sein. Seine Urinilsäure wurde nicht erhalten.

Die Parabansäure, die wir bei diesen Versuchen erhielten, ist sicher aus Alloxan unter dem Einflusse von salpetriger und Salpetersäure beim Einengen entstanden. Dafür spricht die Erfahrung, daß wir erheblich größere Mengen von Alloxantin erhielten, wenn wir das Einengen stark abkürzten, und die nur ein wenig eingeengte Lösung mit Reduktionsmitteln fällten. Einmal krystallisierte aus der nur auf die Hälfte eingeengten, wahrscheinlich an Salpetersäure und salpetriger Säure besonders armen Lösung beim Stehen im Vakuumexsiccator 9,5 g Alloxan-tetrahydrat; ber. 25,4 g.

Zur Prüfung, ob Sokoloffs Urinilsäure wirklich existiert, wurde eine weitere, lange Reihe von Versuchen angestellt und jeder sorgfältig aufgearbeitet. Dabei wurde die Temperatur, die Mengenverhältnisse, die Zeitdauer systematisch weitgehend geändert; vielfach wurde für rasche Verteilung des Gasstromes durch ein Rührwerk gesorgt. Das Bild der Versuche wurde durch all das nicht wesentlich geändert: Alloxan und Para-

bansäure blieben die Hauptprodukte; und in geringer Menge wurden Oxalsäure und meist auch Xanthin erhalten. Je energischer die Oxydation verlief, desto größer war die Ausbeute an Parabansäure; je milder die Versuchsbedingungen waren, desto größer an Alloxan. Zweimal wurden, als bei höherer Temperatur und lebhaftem Gasstrome oxydiert wurde, beim Aufnehmen des Abdampfungsrückstandes mit Wasser geringe Mengen eines braunen, amorphen Pulvers erhalten, das sich in Laugen und in Ammoniaklösungen unvollkommen löste. Einmal gab die ammoniakalische Lösung des in Wasser nicht gelösten Abdampfungsrückstandes mit Bariumchlorid eine feinkrystallinische Fällung, die beim Zerlegen mit Schwefelsäure das amorphe Pulver zurückgab. Urinilsäure lag nicht vor. In anderen Fällen wurde die oxydierte Harnsäurelösung vorsichtig auf freier Flamme eingekocht und, sobald sie sich rötete, mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei schied sich zweimal ein schwer lösliches Produkt in derben Knöllchen aus, das bis 300° keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufwies. Es löste sich leicht in Kalilauge, weniger in Natronlauge und gab ein in hübschen Nadeln krystallisierendes Natriumsalz. Zur Prüfung, ob hier die Urinilsäure vorlag, wurde das Natriumsalz mit Kupfersulfat umgesetzt, wobei nach Sokoloff ein charakteristisches, rotes Kupfersalz hätte ausfallen können. Das war aber nicht der Fall: es kam ein hellblaugrünes Kupfersalz in feinen Nadelchen.

Auch als Gasgemische, die an Stickstoffdioxid besonders reich waren, oder als reines Stickstoffdioxid in wäßriger Harnsäure-Aufschwemmungen geleitet wurde, änderte sich das Ergebnis der Versuche nicht wesentlich. Nur war die Ausbeute an Parabansäure reicher, z. B. 5 g aus 20 g Harnsäure.

Bemerkenswert ist schließlich, daß weder Alloxan noch Parabansäure entstanden, als Stickoxyde, die aus Salpetersäure der Dichte 1,35 hergestellt und demnach an Stickstoffdioxid reich waren, in eine mit Marmor versetzte Mischung von Harnsäure und Wasser bis zur Lösung aller Harnsäure geleitet wurden. Auch kein anderes Umsetzungsprodukt der Harnsäure war hierbei zu fassen. Auch bei Verwendung von salpetriger Säure als Oxydationsmittel bleibt also Bildung von Alloxan und Parabansäure aus, wenn stärker saure Reaktion verhindert wird.

---

## Beiträge zur Fluorescenz.

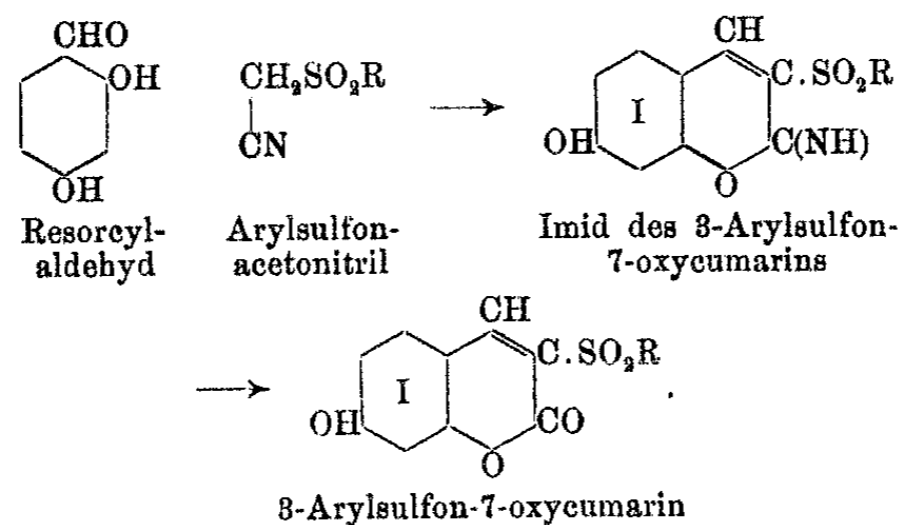
Von

J. Tröger und O. Grünthal.

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

(Eingegangen am 3. Juni 1923.)

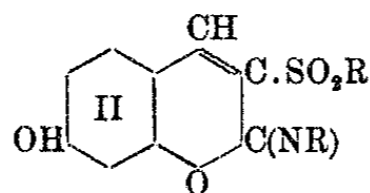
J. Tröger und P. Köppen-Kastrop<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß Arylsulfonacetonitrile mit *o*-Amidobenzaldehyd in alkoholischer, etwas Alkali enthaltender Lösung sich glatt zu  $\alpha$ -Amidochinolinen umsetzen, deren  $\beta$ -Stellung durch  $\text{RSO}_2$  ersetzt ist. Der Ringschluß beim Pyridinring erfolgt dadurch, daß die beiden H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe vom *o*-Amidobenzaldehyd an den N der CN-Gruppe unter Bildung einer neuen Amidogruppe wandern. Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob ein Oxyaldehyd mit *o*-ständiger OH-Gruppe in analoger Weise die Bildung eines Pyronringes veranlassen könne. In solchem Falle hätte man zu einer neuen Klasse von Pyronderivaten, zu einer Pyronimidverbindung gelangen müssen, z. B.



Als diese Frage experimentell geprüft wurde, zeigten einige von den mit Oxyaldehyden erhaltenen Reaktionsprodukte eine

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 385 (1922).

außergewöhnlich schön entwickelte smaragdgrüne Fluorescenz in gewissen Lösungsmitteln und die weiterhin auffallende Tatsache, daß die smaragdgrüne Fluorescenz solcher Lösungen beim Stehen in eine coeruleumblaue umschlug. Da nun nach den Untersuchungen von J. Tröger und Fr. Bolte<sup>1)</sup> und von J. Tröger und R. Dunkel<sup>2)</sup> gewisse Arylsulfon- $\alpha$ -pyronderivate prachtvoll blaue fluorescierende Lösungen geben, so lag die Vermutung nahe, daß die beabsichtigte Reaktion tatsächlich eingetreten und der Farbwechsel der fluorescierenden Lösungen durch eine partielle Verseifung, d. h. den Übergang des vermuteten Pyronimids in das eigentliche Pyron zu erklären sei. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich nun, daß bei der beabsichtigten Kondensation in rein alkoholischer Lösung ohne Zusatz irgendwelchen die Verseifung begünstigenden Reagens in gewissen Fällen eine Ammoniakentwicklung erkennbar ist. Wenn nun die vermutete Pyronimidbildung tatsächlich erfolgt wäre, dann hätte man, ausgehend von Äthern der ein o-ständiges Hydroxyl enthaltenden Oxyaldehyde zu einem alkylierten Pyronimid kommen müssen (Formel II) und solche hätten dann



bei der Verseifung nicht  $\text{NH}_3$ , sondern ein primäres Amin liefern müssen. Das Experiment bot für letztere Annahme keine Bestätigung. Es kann sich also in den Verbindungen, welche diese stark fluorescierenden Lösungen geben, nicht um Pyronimidderivate handeln und es müßte deshalb in der aus Resorcyraldehyd entstandenen Verbindung ein Acrylsäurederivat der allgemeinen Formel  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{C}(\text{SO}_2\text{R})(\text{CN})$  vorliegen. Wenn nun das die fluorescierende Lösung veranlassende Lösungsmittel eine solche offene Kette nicht verändert, so läge in solchen Verbindungen ein interessantes Beispiel vor, bei dem die Fluorescenz nur durch die fluorogenen<sup>3)</sup> CN- und

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 103, 163 (1921).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 311 (1922).

<sup>3)</sup> Vgl. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution. Stuttgart 1906.

RSO<sub>2</sub>-Gruppen, die Doppelbindung CH=CH und den lumino-phoren Benzolring bedingt wäre. Daß das Lösungsmittel, wenn es mit den erwähnten Nitrilen fluorescierende Lösungen erzeugt, eine Umwandlung des Ausgangsmaterials zu bedingen scheint, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß nur solche Nitrile stark fluorescierende Lösungen geben, bei denen ein OH in o-Stellung zur fluorogenen Äthylengruppe steht, so daß durch Verseifung des CN ein Pyronringschluß ermöglicht wird. Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Nitrilen, deren Lösungen stark fluorescieren, ist bei ihrer Darstellung meist ein rasches Auftreten von Ammoniak nachweisbar. Bei den aus Arylsulfonacetonitrilen und Resorcyaldehyd entstehenden Kondensationsprodukten gelang es sogar, die letzteren durch längeres Erhitzen in die entsprechenden Pyronderivate zu verwandeln. Bei den aus  $\beta$ -Naphthaldehyd und 2,7-Dioxynaphthalinaldehyd dargestellten Kondensationsprodukten gelingt die Verseifung der CN-Gruppe nicht in Alkohol, erfolgt aber beim kürzeren Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Einen sehr großen Widerstand gegen die Verseifung zeigt die CN-Gruppe ferner bei den Derivaten, die aus den Methyläthern des  $\beta$ -Naphthaldehyds, Resorcyaldehyds und Gentisinaldehyds erhalten werden. Selbst Alkali versagt hier, wenn es von geringer Stärke ist, erst 30 Prozent. Kalilauge bzw. rauchende Salzsäure unter Druck angewandt, vermögen die CN-Gruppe zu verseifen. In allen den Fällen, wo das Kondensationsprodukt aus rein alkoholischer Lösung rasch abgeschieden wird, ist sowohl ein verhältnismäßig frühes Auftreten von NH<sub>3</sub> als auch eine starke Fluorescenz bei den Lösungen der Reaktionsprodukte nachweisbar. Da, wo eine Pyronringschließung möglich, ließ sich auch Fluorescenz nachweisen. Ausgenommen hiervon sind allerdings die mit Salicylaldehyd, 2,7-Dioxynaphthalinaldehyd und Gentisinaldehyd erhaltenen Verbindungen. Beim Salicylaldehydversuch ist die Sache verständlich, da auch das aus diesem Aldehyd erzeugte Pyronderivat keine fluorescierende Lösung gibt. Daß hingegen die mit  $\beta$ -Naphthaldehyd erzielten Verbindungen stark fluorescierende Lösungen geben, wird aus den Beobachtungen von Kauffmann verständlich, wonach der Naphthalinring ein stärkerer Luminophor als der Benzolring ist. Das Ausbleiben der Fluorescenz bei den mit 2,7-Dioxynaphthalin-



aldehyd erzeugten Nitrilen steht im Einklang mit den von J. Tröger und R. Dunkel an den entsprechenden Pyronderivaten gemachten Beobachtungen. Die Erklärung ist wohl darin zu suchen, daß die Fluorescenz im unsichtbaren Teile des Spektrums liegt. Dafür spricht wenigstens die von den genannten Autoren festgestellte Tatsache, daß die Acetylverbindungen der mit 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd erzeugten Pyrone im Gegensatz zu den nicht acetylierten Pyronen fluorescierende Lösungen geben. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der schon von Kauffmann gemachten Beobachtung, daß die Acetylgruppe auxochrom schwächend wirkt. Durch diese Schwächung wird nun vermutlich die Fluorescenz vom nicht sichtbaren zum sichtbaren Teile des Spektrums verschoben. Daß die Derivate des Resorcyaldehyds (1,2,4) stark fluorescieren, sowohl die Lösungen der Nitrile als auch die der Pyrone, während die Nitrile des Gentisinaldehyds (1,2,5) es nicht tun, läßt sich nach Kauffmann dadurch erklären, daß die in 5 stehende OH-Gruppe, die an einer Pyronbildung nicht beteiligt ist, in m-Stellung zur Äthylenbindung steht. Daß schließlich die mit den Äthern der Oxyaldehyde erzeugten Kondensationsprodukte keine oder nur sehr schwache Fluorescenz zeigen, ist dadurch verständlich, daß der Pyronbildung erst eine Entalkylierung vorausgehen muß. In den wenigen Fällen, wo tatsächlich eine, wenn auch nur schwache Fluorescenz bei solchen aus den Äthern gewonnenen Produkten festzustellen war, trat dieselbe erst allmählich auf. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Nitrile, bei denen eine Pyronbildung möglich, sind von ausgesprochen gelber Farbe. Sie zeigen in Lösungen von konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Alkohol vorwiegend schöne smaragdgrüne Fluorescenz. Zuweilen sind diese Färbungen beständig, mitunter aber tritt ein Farbumschlag nach Coeruleumblau oder Ultramarinblau ein, was vermutlich durch den Übergang des Nitrils in das entsprechende Pyron zu erklären ist. Manchmal bleibt in einem der untersuchten Lösungsmittel die Fluorescenz aus, da das Lösungsmittel in der Kälte nicht die CN-Gruppe zu verseifen und Pyronbildung zu veranlassen vermag. Auch die in dieser Arbeit kurz behandelten spektroskopischen Untersuchungen scheinen die Vermutung, daß die Pyronbildung die Fluorescenz bedingt,

zu bestätigen, da das Spektrum beim Übergang der smaragdgrünen in blau fluoreszierende Lösungen eine deutliche Verschiebung der Banden erkennen läßt.

#### Experimenteller Teil.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphtylacrylnitril,  $\text{OHC}_{10}\text{H}_6\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ , scheidet sich als gelbes Reaktionsprodukt aus einer braunroten Lösung ab, wenn Benzolsulfonacetonitril<sup>1)</sup> (1 g) und  $\beta$ -Naphthaldehyd<sup>2)</sup> (1 g) in einer zur Lösung in der Wärme ausreichenden Menge Alkohol (96 prozentig) nach Zusatz einiger Tropfen wäßriger Natronlauge 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es macht sich hierbei  $\text{NH}_3$ -Entwicklung bemerkbar. Um die Reaktion möglichst zu Ende zu führen, setzt man das Erhitzen etwa 2 Stunden im ganzen fort. Läßt man  $\text{NaOH}$  weg, so tritt die Abscheidung des gelben krystallinischen Reaktionsproduktes etwa erst nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen ein. Auch hier tritt  $\text{NH}_3$ -Entwicklung ein, man unterbricht zweckmäßig das Erhitzen, wenn dies eintritt. Das nach dem Erkalten gesammelte gelbe Produkt zieht man zur weiteren Reinigung mit heißem Alkohol aus, man erhält es so in citronengelben Prismen, die bei  $221^\circ$  unter Zersetzung schmelzen, sich in kaltem Eisessig mit intensiver smaragdgrüner Fluorescenz lösen, ebenso in kalter konzentrierter Schwefelsäure. In letzterem Falle ändert sich die Farbe der fluoreszierenden Lösung beim Stehen nicht, während sie im ersten Falle nach 1—2 Tagen nach Ultramarinblau umschlägt. Alkoholische Lösungen zeigen keinerlei Fluorescenz. In wäßriger Natronlauge ist die Verbindung trotz ihrer OH-Gruppe nicht löslich, wohl aber in alkoholischer Kalilauge und in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lösung, und zwar gleichfalls ohne jede Fluorescenz.

- |      |          |       |                            |     |                                 |
|------|----------|-------|----------------------------|-----|---------------------------------|
| I.   | 0,0929 g | gaben | 0,2319 g $\text{CO}_2$     | und | 0,0330 g $\text{H}_2\text{O}$ . |
| II.  | 0,1095 g | „     | 0,2736 g $\text{CO}_2$ .   |     |                                 |
| III. | 0,1001 g | „     | 3,6 ccm N bei $20^\circ$   | und | 766,5 mm.                       |
| IV.  | 0,1640 g | „     | 0,1134 g $\text{BaSO}_4$ . |     |                                 |

<sup>1)</sup> Dieses wie alle weiteren in dieser Arbeit benutzten Nitrile sind nach J. Tröger und W. Hille dargestellt. Dies. Journ. [2] 71, 225 (1905).

<sup>2)</sup> Nach der Gattermannschen Blausäuremethode gewonnen. Ann. Chem. 357, 366 (1907).

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	68,04	68,10	68,17	—	— %
H	3,91	3,98	—	—	„
N	4,18	—	—	4,23	„
S	9,56	—	—	—	9,50 „

Das bei Darstellung des Nitrils auftretende  $\text{NH}_3$  ließ eine partielle Verseifung vermuten. Als aber das Nitril anhaltend in rein alkoholischer Lösung erhitzt wurde, konnte selbst nach monatelangem Erhitzen das erwartete Pyron nicht erhalten werden. Auch beim Verseifen des Nitrils mit 5 prozentiger wäßriger NaOH gelang die Isolierung des Pyronderivats nicht, nach etwa einer Stunde war die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung beendet, doch gelang es nur, den  $\beta$ -Naphthaldehyd als Spaltungsprodukt nachzuweisen. Das vermutlich als Zwischenprodukt entstandene Pyron war unter dem Einflusse des Alkalis, wie schon J. Tröger und R. Dunkel<sup>1)</sup> gezeigt haben, in den Aldehyd des  $\beta$ -Naphthols und ein Sulfon aufgespalten worden. Zu dem 3-Benzol-sulfonnaphtho- $\alpha$ -pyron,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{SO}_4$ , kommt man jedoch, wenn man das oben angeführte Nitril etwa eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Die anfangs auftretende grüne Fluorescenz verschwindet beim Erwärmen, und aus der kalten Lösung setzt nach vollendeter Reaktion und nach Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mittels Wasser sich ein gelber Bodenkörper ab, der, aus Anilin unter Alkoholzusatz umkrystallisiert, gelbe hochschmelzende Prismen lieferte, deren Analyse und sonstiges Verhalten zeigen, daß es sich in diesem Verseifungsprodukt des Nitrils tatsächlich um das von genannten Autoren bereits beschriebene Pyron handelt.

0,1785 g gaben 0,1231 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 9,47% S, ber. 9,53%.

Die Lösung dieses Pyrons in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt auffallenderweise smaragdgrüne Fluorescenz, während in Eisessig und in Alkohol eine blaue, in NaOH und alkoholischem Natriumäthylat keine Fluorescenz festgestellt wurde.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphthylacrylnitril,  
 $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{CH} : \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{CN}$ , entstand, als  $\beta$ -Naphthaldehyd (0,8 g) und p-Toluolsulfonacetonitril (1 g) in konzentrierter alko-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 315 (1922).

holischer Lösung bis zum Auftreten von  $\text{NH}_3$  erhitzt wurden. Bereits nach halbstündigem Erhitzen hatte sich ein gelbes Reaktionsprodukt abgesetzt, das nach dem Ausziehen mit heißem Alkohol citronengelbe Prismen darstellte, die bei  $232^\circ$  unter Zersetzung schmolzen. In konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trat eine intensive smaragdgrüne, beständige Fluorescenz auf, in Eisessig eine smaragdgrüne, die beim mehrtägigen Stehen in Ultramarinblau übergang, in Alkohol blieb hingegen die Fluorescenz aus. In wäßriger Natronlauge ist das Nitril unlöslich, in alkoholischer Lauge aber leicht löslich.

- I. 0,0845 g gaben 0,2128 g  $\text{CO}_2$  und 0,0348 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,0749 g „ 0,1893 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0334 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1634 g „ 6 ccm N bei  $22^\circ$  und 762 mm.  
 IV. 0,2546 g „ 0,1688 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	68,74	68,70	68,95	—	— %
H	4,33	4,61	4,99	—	— „
N	4,01	—	—	4,25	— „
S	9,18	—	—	—	9,11 „

Durch Erhitzen dieses Nitrils mit Essigsäureanhydrid entstand das bereits von J. Tröger und R. Dunkel (a. a. O.) dargestellte 3-Toluolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_4$ , vom Schmp.  $245^\circ$  u. Zers., das in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine smaragdgrüne, in Alkohol und in Eisessig eine ultramarinblaue Fluorescenz zeigt.

$\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphtylacrylnitril,  $\text{OH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH}:\text{C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ , analog der Toluolverbindung aus  $\beta$ -Naphthaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril gewonnen. Citronengelbe, bei  $254^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen, die in wäßriger NaOH unlöslich, in alkoholischer Lauge ohne Fluorescenz leicht löslich sind. Die Lösung in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besitzt eine intensiv smaragdgrüne, beständige Fluorescenz, die Lösung in kaltem Eisessig zeigt smaragdgrüne, nach 2 Tagen ultramarinblaue Fluorescenz; in Alkohol gelöst, gibt das Nitril keine fluoreszierende Lösung.

- I. 0,1290 g gaben 0,2930 g  $\text{CO}_2$  und 0,0395 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1345 g „ 0,3048 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1043 g „ 0,0410 g  $\text{AgCl}$ .  
 IV. 0,2097 g „ 7,0 ccm N bei  $22^\circ$  und 761 mm.  
 V. 0,1814 g „ 0,1136 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	61,70	61,96	61,82	—	—	— %
H	3,27	3,43	3,31	—	—	— „
Cl	9,59	—	—	9,72	—	— „
N	3,79	—	—	—	3,85	— „
S	8,67	—	—	—	—	8,60 „

Erhitzen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid führte zu dem von J. Tröger und R. Dunkel (a. a. O.) schon beschriebenen 3-p-Chlorbenzolsulfonnaphtho- $\alpha$ -pyron,  $C_{19}H_{11}SO_4Cl$  (Schmp.  $285^\circ$  u. Zers.), das in konzentrierter  $H_2SO_4$  eine smaragdgrüne, in Eisessig und in Alkohol eine ultramarineblaue Fluorescenz zeigte, in Lösungen von NaOH und Natriumäthylat ist Fluorescenz nicht vorhanden.

$\alpha(o)$ -Anisolsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril,  $OH.C_{10}H_6CH:C(CN)(SO_2C_6H_4OCH_3)$ . Werden  $\beta$ -Naphthaldehyd und o-Anisolsulfonacetonitril<sup>1)</sup> in so viel Alkohol, als zum Lösen in der Hitze eben erforderlich, auf dem Wasserbade erhitzt, so läßt sich bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stunde  $NH_3$  nachweisen, ohne daß ein Bodenkörper in der Lösung erscheint. Setzt man nunmehr Wasser bis zur eben auftretenden Trübung zu, so scheiden sich beim langsamen Erkalten auf dem Wasserbade Krystalle ab, die, aus viel Alkohol gereinigt, schwefelgelbe, bei  $241^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen bilden. Die Lösung in konzentrierter  $H_2SO_4$  zeigt eine beständige, intensiv smaragdgrüne, diejenige in Eisessig auffallenderweise nur eine sehr schwach grüne, die Lösung in Alkohol gar keine Fluorescenz.

I. 0,2134 g gaben 7,25 ccm N bei  $19^\circ$  und 759 mm.

II. 0,1504 g „ 0,0968 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	3,84	3,97	— %
S	3,78	—	3,86 „

Kochen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid, Zersetzen des Anhydridüberschusses mit Wasser und Krystallisieren des Reaktionsproduktes aus Anilin unter Zusatz von Alkohol führte zu dem bisher noch unbekanntem 3(o)-Anisolsulfonnaphtho-

<sup>1)</sup> Dies. Journ [2] 71, 246 (1905).

$\alpha$ -pyron,  $C_{20}H_{14}SO_5$ . Rotgelbe, bei  $280^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen, die in kalter konzentrierter  $H_2SO_4$  zunächst eine schwache, mit der Zeit aber kräftiger werdende smaragdgrüne, in Eisessig eine allmählich auftretende schwach blaue, in Alkohol nach etwa einer Stunde eine eben sichtbare blaue Fluorescenz zeigten.

0,1432 g gaben 0,0924 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,75	8,86 %.

$\alpha(\beta)$ -Naphthalinsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril,  $OH.C_{10}H_6CH:C(CN)(SO_2C_{10}H_7)$ . Beim halbstündigen Erhitzen von äquivalenten Mengen von  $\beta$ -Naphthalaldehyd und  $\beta$ -Naphthalinsulfonacetonitril in der zur Lösung in der Wärme eben ausreichenden Alkoholmenge auf dem Wasserbade ist  $NH_3$ -Entwicklung ohne irgendwelche Abscheidung eines Reaktionsproduktes erfolgt. Letzteres scheidet sich erst beim Erkalten aus und bildet nach dem Ausziehen mit heißem Alkohol gelbe, bei  $198^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen. Die alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz, die Lösung in kalter konzentrierter  $H_2SO_4$  anfangs eine schwache, allmählich intensiv smaragdgrün werdende, die Lösung in Eisessig eine schwach gelbgrüne, nach  $1/2$  Tage in Blau übergehende Fluorescenz.

I. 0,2371 g gaben 8,0 ccm N bei  $20^\circ$  und 753 mm.

II. 0,1568 g „ 0,0966 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	3,64	3,89	— %
S	8,32	—	8,46 „.

Aus dem Nitril entsteht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das bisher noch unbekannte 3( $\beta$ )-Naphthalinsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron,  $C_{20}H_{14}SO_4$ , gelbe, bei  $234^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen (aus Anilin + Alkohol). Weder die alkoholische noch die Eisessiglösung lassen selbst nach mehrstündigem Stehen Fluorescenz erkennen, während die Lösung in kalter konzentrierter  $H_2SO_4$  nach einer Stunde eine schwach smaragdgrüne Fluorescenz zeigte.

0,1047 g gaben 0,0654 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,30	8,58 %.

Weitere Kondensationsversuche mit dem Methyläther des  $\beta$ -Naphthaldehyds zeigten, daß in den auf diese Weise aus den Nitrilen entstehenden Reaktionsprodukten sowohl CN als auch OCH<sub>3</sub> intakt geblieben sind und ein Pyronringschluß nicht erfolgt ist. Zu dem zu diesen Versuchen notwendigen Aldehydäther gelangt man am besten, wenn man  $\beta$ -Naphthol in NaOH-Lösung mittels Methylsulfat durch Schütteln in der Kälte in den  $\beta$ -Naphtholmethyläther überführt und letzteren nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mittels der Gattermannschen Blausäuremethode<sup>1)</sup> in den zugehörigen Aldehyd verwandelt. Das Reaktionsprodukt destilliert man mit Wasserdampf und trennt das mit Wasserdampf übergehende Gemenge von nicht in Reaktion getretenem Phenoläther und Phenoläthylaldehyd mittels NaHSO<sub>3</sub>. Die Bisulfitverbindung zerlegt man bei Wasserbadwärme mit Soda und reinigt den abgeschiedenen Aldehyd durch Krystallisieren aus Eisessig.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaphthylacrylnitril, (CH<sub>3</sub>O)C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH:C(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CN. Das Auffallendste bei Darstellung dieser Verbindung, die durch 6stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen vom Methyläther des  $\beta$ -Naphthaldehyds und von Benzolsulfonacetonitril in möglichst wenig Alkohol bei Wasserbadtemperatur entsteht, ist das gänzliche Ausbleiben von NH<sub>3</sub>. Ferner scheint das Reaktionsprodukt leicht übersättigte Lösungen zu bilden, da zum Unterschied von der freien Naphtholverbindung während des Erhitzens sich keinerlei Abscheidung bemerkbar machte, andererseits aber der beim Erkalten oder beim Reiben mit einem Glasstabe sich abscheidende Krystallbrei beim erneuten Erhitzen mit dem Lösungsmittel, aus dem er sich abgeschieden, nicht wieder in Lösung ging. Aus viel Alkohol läßt sich hingegen die Verbindung in Form kleiner prismatischer Krystalle vom Schmp. 188° erhalten. Die Ausbeute ließ sich bis auf 80% steigern, da NH<sub>3</sub> bei der Reaktion nicht auftritt, was in anderen Fällen zum Abkürzen der Erhitzungsdauer zwingt.

I.	0,1012 g	gaben	0,2552 g CO <sub>2</sub>	und	0,0380 g H <sub>2</sub> O.
II.	0,0984 g	„	0,2482 g CO <sub>2</sub>	„	0,0376 g H <sub>2</sub> O.
III.	0,1204 g	„	4,4 ccm N	bei 17°	und 761 mm.
IV.	0,1457 g	„	0,0978 g BaSO <sub>4</sub> .		

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 357, 366 (1907).

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	68,74	68,79	68,81	—	— %
H	4,33	4,20	4,28	—	— „
N	4,01	—	—	4,37	— „
S	9,18	—	—	—	9,22 „.

In kalter konzentrierter  $H_2SO_4$  tritt allmählich eine smaragdgrüne, in Eisessig und in Alkohol keine Fluorescenz auf. Die Cyangruppe wird von 5 prozent. Natronlauge bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen, ein Angriff erfolgt erst bei Einwirkung von 30 prozent. Lauge oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200°. In beiden Versuchsreihen wurde das freigemachte  $NH_3$  in  $HCl$  absorbiert und nach Überführung des gebildeten Chlorammons in Platinsalmiak letzterer analysiert.

I. 0,0250 g Platinsalz gaben 0,0109 g Pt, entsprechend 43,60% Pt  
 II. 0,0760 g „ „ 0,0333 g Pt, „ 43,82 „ Pt.

Die Formel  $(NH_3)_2H_2PtCl_6$  verlangt 43,96% Pt, ein Platinsalz des Methylamins  $(NH_2CH_3)_2H_2PtCl_6$  verlangt 41,3% Pt: Bei der Analyse I war das Nitril mittels 30 prozent. Lauge, bei Analyse II mit rauchender  $HCl$  verseift. Beim Durchsaugen von Luft während des Versuchs wurde eine durch konzentrierte  $H_2SO_4$  und 50 prozent.  $NaOH$  gereinigte Luft verwendet. Das Ausbleiben von Methylamin und die nachstehende Zeisel-Bestimmung lassen klar ersehen, daß in der obigen Verbindung sowohl  $CN$  als auch  $OCH_3$  intakt geblieben sind und daß ein Pyronringschluß, der zu einem Pyronmethylimidderivat (siehe Einleitung, Formel III) hätte führen müssen, nicht erfolgt ist.

0,1707 g Nitril gaben nach Zeisel 0,1078 g  $AgJ$ , entsprechend 8,35% ( $OCH_3$ ). Berechnet 8,88%.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaphtylacrylnitril,  $(CH_3O)C_{10}H_6CH:C(CN)(SO_2C_6H_4CH_3)$ , analog der Benzolverbindung aus p-Toluolsulfonacetonitril erhalten. Die konzentrierte alkoholische Lösung schied nach einstündigem Erhitzen erst beim Erkalten das Reaktionsprodukt ab, das beim abermaligen Erwärmen nicht wieder in Lösung ging, aus sehr viel Alkohol aber sich in gelben Prismen vom Schmp. 197° erhalten ließ. In kalter konzentrierter  $H_2SO_4$  beobachtet man eine allmäh-



lich auftretende smaragdgrüne, in Eisessig und in Alkohol aber keine Fluorescenz.

- I. 0,2316 g gaben 8 ccm N bei 18° und 758 mm.  
 II. 0,1648 g „ 0,1066 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,86	4,04	— %
S	8,82	—	8,91 „

$\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaphtylacrylnitril,  $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{CN})$ , aus p-Chlorbenzolsulfonacetonitril mit dem Aldehydäther beim 4 stündigen Erhitzen erhalten und aus viel Alkohol umkrystallisiert, bildet das Nitril schwefelgelbe, bei 206° schmelzende Prismen. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist eine allmählich auftretende smaragdgrüne, in Eisessig und in Alkohol keine Fluorescenz bemerkbar.

- I. 0,2252 g gaben 7,3 ccm N bei 16° und 762 mm.  
 II. 0,1146 g „ 0,0488 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,65	3,84	— %
S	9,24	—	9,45 „

Um den Einfluß einer zweiten Phenolgruppe im Naphtalin-kern auf die Fluorescenz des Reaktionsproduktes zu prüfen, diente zu den weiteren Kondensationsversuchen der 2,7-Dioxy-naphtalinaldehyd, der nach der Gattermannschen Blausäuremethode<sup>1)</sup> unter Berücksichtigung der von Morgan und Vining<sup>2)</sup> angegebenen Verbesserung dargestellt und durch längeres Trocknen bei 120° von seinem Krystallwasser befreit war. Er zeigte den von den englischen Autoren angegebenen Schmp. 159,5—160,5°.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,7)-dioxynaphtylacrylnitril,  $(\text{OH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)\text{CN}$ . Je 1,8 g des 2,7-Dioxy-naphtalinaldehyds und des p-Toluolsulfonacetonitrils wurden in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Alkohol (3,6 g) auf dem Wasserbade erhitzt. Das Auftreten von NH<sub>3</sub> trat gleich nach Abscheidung des Reaktionsproduktes, die etwa nach halb-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 357, 342 (1907).

<sup>2)</sup> Lond. Chem. Soc. J. 119, 177 (1921).

stündigem Erhitzen erfolgte, ein, es wurde deshalb das Erhitzen unterbrochen. Aus heißem Alkohol gelbgrüne, bei 288° u. Zers. schmelzende Prismen; Ausbeute 75%. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eisessig und Alkohol tritt keine Fluorescenz auf, in wäßriger NaOH ist das Nitril unlöslich, in alkoholischer Lauge hingegen leicht löslich.

- I. 0,3046 g gaben 10 ccm N bei 18° und 747 mm.  
 II. 0,2642 g „ 0,1698 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,84	3,77	— %
S	8,78	—	8,82 „

J. Tröger und R. Dunkel (a. a. O.) haben mittels des 2,7-Dioxynaphtalinaldehyds verschiedene 6-Oxy-3-arylsulfonnaphto- $\alpha$ -pyrone nebst deren Acetylverbindungen dargestellt und bei letzteren in Eisessiglösung eine blaue Fluorescenz beobachtet, während die Eisessiglösungen der freien OH-Verbindungen keine Fluorescenz mit bloßem Auge erkennen ließen. Als nun jenes Nitril mit Essigsäureanhydrid eine Stunde im Kölbchen mit Steigrohr über freiem Feuer erhitzt wurde, resultierte das schon von oben genannten Autoren beschriebene 6-Acetoxy-3(p)-toluolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>SO<sub>6</sub>, das in Eisessig und in Alkohol blaue, in kalter konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagegen keine Fluorescenz zeigte. Den Schmp. fanden wir bei 251°, in der früheren Arbeit ist er nur als hochliegend angegeben.

Es scheint, daß bei den Nitrilen der Eintritt einer zweiten OH-Gruppe in 7 im Naphtalinkern die bei den 2-Naphtolderivaten beobachtete Fluorescenz vernichtet oder vermutlich nach dem nicht sichtbaren Teile des Spektrums verschiebt. Verseifungsversuche des Nitrils durch mehrstündiges Erhitzen desselben in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur führten nicht zu dem Pyron, sondern ließen auf eine Spaltung in 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd und Sulfonderivate schließen.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,7)-dioxynaphtylacrylnitril, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>4</sub>, analog der Toluolverbindung gewonnen, braungrüne Prismen, Schmp. 246° u. Zers., zeigen in Lösung keine Fluorescenz.

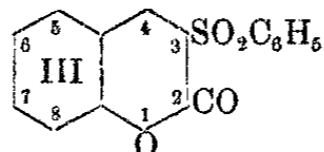
I. 0,3104 g gaben 10,9 cem N bei 20° und 753 mm.  
 II. 0,2563 g „ 0,1680 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,99	4,05	— %
S	9,13	—	9,00 „

Da J. Tröger und F. Bolte<sup>1)</sup> gezeigt, daß die aus Salicylaldehyd und Arylsulfonessigsäuren erhaltenen  $\beta$ -Arylsulfoncumarine in Lösung nicht fluorescieren, während es die aus dem Resorcydaldehyd (1,2,4) erhaltenen 7-Oxy-3-arylsulfoncumarine in hervorragendem Maße vermögen, war es von Interesse, außer Cumarinderivaten auch Kondensationsprodukte von Mono- und Dioxybenzaldehyden, d. h. Nitrilverbindungen mit offener Kette auf ihr Fluorescenzvermögen zu untersuchen. Zum Teil dienten hierzu schon früher dargestellte Präparate, zum Teil wurden sie erst dargestellt. Untersucht sind in dieser Hinsicht die folgenden Verbindungen.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (o)-oxyphenylacrylnitril<sup>2)</sup>,  
 $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ ; aus Benzolsulfonacetonitril und Salicylaldehyd, weiße Krystalle, Schmp. 160°, zeigt in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eisessig und Alkohol keine Fluorescenz.

3-Benzolsulfoncumarin<sup>3)</sup>, aus Salicylaldehyd und Phenylsulfonessigsäure (Formel III), weiße Krystalle, Schmp.



219°. Zeigt in kalter konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in Alkohol keine, in Eisessig ganz schwach bläuliche Fluorescenz.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (o)-oxyphenylacrylnitril<sup>2)</sup>,  
 $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}$ , weiße, bei 152° schmelzende Krystalle, die in kalter konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eisessig und in Alkohol keine Fluorescenz zeigen.

3(p)-Toluolsulfoncumarin<sup>3)</sup>, weiße, bei 22° schmelzende Krystalle, die nur in Eisessiglösung eine schwach bläuliche Fluorescenz erkennen lassen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 103, 163 (1921).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 78, 123 (1908).

<sup>3)</sup> Arch. Pharm. 247, 618 (1909) u. dies. Journ. [2] 103, 163 (1921).

$\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(m)$ -acetoxyphenylacrylnitril,  
 $(\text{CH}_3\text{CO.O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ . Der aus *m*-Nitrobenzaldehyd über die Amido- und Diazoverbindung gewonnene *m*-Oxybenzaldehyd (Schmp.  $104^\circ$ ) gab mit *p*-Toluolsulfonacetonitril beim 3stündigen Erhitzen in sehr wenig Alkohol bei Wasserbadtemperatur weder  $\text{NH}_3$ , noch Abscheidung eines Reaktionsproduktes. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich ein öliges, teilweise krystallinisch erstarrendes Produkt ab. Da die freie Oxyverbindung beim Reinigen große Schwierigkeiten bot, so wurde sie nach dem Abfiltrieren und Trocknen mit Essigsäureanhydrid in ihre Acetylverbindung übergeführt: Nach Beseitigung des Anhydridüberschusses mit Wasser hinterblieb ein schmutzig weißes festes Produkt, das erst aus Eisessig, hierauf aus verdünntem Alkohol krystallisiert, die Acetylverbindung in Form grauweißer glänzender Blättchen vom Schmp.  $134^\circ$  lieferte, deren Lösungen keine Fluorescenz erkennen ließen.

0,1842 g gaben 7 ccm N bei  $18^\circ$  und 742 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,26	4,35 %

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta(p)$ -oxyphenylacrylnitril,  
 $\text{OH.C}_6\text{H}_4\text{CH:C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ , diese bereits von J. Tröger und Bremer<sup>1)</sup> dargestellte weiße, krystallinische Verbindung (Schmp.  $214^\circ$ ) zeigte in den benutzten Lösungsmitteln keine Fluorescenz. Analog verhielten sich die gleichfalls von den genannten Autoren dargestellten Verbindungen, das  $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(p)$ -oxyphenylacrylnitril (gelbe, bei  $133$ – $135^\circ$  schmelzende Krystalle) und das  $\alpha(p)$ -Chlorbenzolsulfon- $\beta(p)$ -oxyphenylacrylnitril (gelbe, bei  $154$ – $156^\circ$  schmelzende Krystalle), während das von Tröger und Prochmow<sup>2)</sup> mittels Anisaldehyd dargestellte  $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(p)$ -methoxyphenylacrylnitril,  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CH:C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ , das lange gelbe Nadeln vom Schmp.  $110^\circ$  bildet, zwar in kalter konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Alkohol keine, in Eisessig aber eine ganz schwache gelbe Fluorescenz erkennen ließ.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 247, 613 (1909).

<sup>2)</sup> Dics. Journ. [2] 78, 123 (1908).

Da der Gentisinaldehyd<sup>1)</sup> (CHO:OH:OH = 1:2:5), der zu weiteren Kondensationsversuchen dienen sollte, aus Hydrochinon nach der Reimer-Tiemannschen Synthese infolge harziger Nebenprodukte nur in schlechter Ausbeute erhalten wurde und ein aus diesem Aldehyde (Schmp. 99°) dargestelltes Nitril in Lösung keine Fluoreszenzerscheinungen erkennen ließ, so wurde nur das nachstehende Nitril bereitet.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,5)-dioxyphenylacrylnitril,  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CN})$ . Gentisinaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril wurden in der zum Lösen in der Wärme eben ausreichenden Menge Alkohol 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Erst beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die beim erneuten Erhitzen nicht wieder in Lösung gingen:  $\text{NH}_3$  ist bereits nach wenigen Minuten beim Erhitzen nachweisbar. Das gesammelte und mit heißem Alkohol ausgezogene Reaktionsprodukt bildet gelbe, meist zu Büscheln zusammengelagerte Nadeln und schmilzt bei 224° u. Zers. In kalter konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Alkohol beobachtet man keine, in Eisessig eine allmählich, aber nur schwache grünliche Fluorescenz.

0,1421 g gaben 6,0 ccm N bei 18° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,44	4,86 % .

Beim längeren Erhitzen der zu obigem Versuche dienenden Komponenten in alkoholischer Lösung bleibt nach etwa 2 Stunden die  $\text{NH}_3$ -Entwicklung, die bereits nach wenigen Minuten einsetzte, aus und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das nachstehende Pyron aus.

3(p)-Toluolsulfon-6-oxycumarin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{SO}_5$  (vgl. hierzu Formel III). Rotgelbe, bei 270° u. Zers. schmelzende Prismen zeigen in den bisher benutzten Lösungsmitteln keine Fluorescenz. Die mittels Essigsäureanhydrid bereitete Verbindung, das 3(p)-Toluolsulfon-6-acetoxycumarin, bildet blaßgelbe, bei 216° u. Zers. schmelzende Prismen, die in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Alkohol keine, in Eisessig eine eben sichtbare bläuliche Fluorescenz zeigen.

<sup>1)</sup> Ber. 14, 1986 (1881).

Weitere Kondensationsversuche wurden mit dem Dimethyläther des Gentisinaldehyds, der in der Literatur unter dem Namen Hydrochinondimethylätheraldehyd aufgeführt ist, angestellt. Zur Gewinnung dieses Aldehyds wurde der aus Hydrochinon mittels Methylsulfat dargestellte Dimethyläther<sup>1)</sup> nach der Gattermannschen Blausäuremethode (a. a. O.) weiter verarbeitet und das bei der Reinigung mit Wasserdampfdestillation erhaltene Gemisch von Aldehyd und nicht in Reaktion getretenem Äther mit Bisulfit getrennt. Da der aus der Bisulfitverbindung mit Soda in gelinder Wärme frei gemachte Aldehyd sich ölig abschied, so wurde er nochmals mit Wasserdampf abgeblasen und zeigte dann den vorgeschriebenen Schmp. 53°.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ . Hydrochinondimethylätheraldehyd (0,4 g) und Benzolsulfonacetonitril (0,45 g) wurden in einer zur Lösung in der Wärme eben ausreichenden Alkoholmenge auf dem Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung stark gelb, ohne ein Reaktionsprodukt auch beim weiteren Erwärmen abzuscheiden. Es wurde nun so viel Wasser zugefügt, daß die auftretende Trübung eben wieder beim Erwärmen verschwand und im ganzen 2 Stunden erhitzt. Die nunmehr beim Erkalten sich ausscheidenden gelben Kristalle gehen beim erneuten Erhitzen nicht wieder in Lösung, auch ließ sich während der ganzen Erhitzungszeit  $\text{NH}_3$  nicht nachweisen. Aus viel Alkohol krystallisiert man das Nitril schließlich noch um und erhält es so in Form großer kanariengelber, bei 159° schmelzender Prismen. In kalter konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Eisessig beobachtet man eine allmählich auftretende schwache grüne, in Alkohol keine Fluorescenz.

I. 0,0964 g gaben 0,2189 g  $\text{CO}_2$  und 0,0389 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2104 g „ 8 ccm N bei 19° und 749 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	61,98	61,95	— %
H	4,59	4,52	— „
N	4,26	—	4,38 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 327, 116 (1903) und 357, 369 (1907).

Beim Erhitzen mit 5 Prozent. NaOH ist  $\text{NH}_3$  nicht nachzuweisen, dieses tritt langsam erst bei Einwirkung von 30 prozentiger Lauge auf.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NSO}_4$ , analog der Benzolverbindung ohne  $\text{NH}_3$ -Entwicklung erhalten. Lange, kanariengelbe, bei  $150^\circ$  schmelzende Prismen (aus viel Alkohol). In konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Eisessig tritt allmählich eine schwache grüne, in Alkohol keine Fluorescenz ein.

0,1534 g gaben 5,5 ccm N bei  $20^\circ$  und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,03	4,09 % .

Ein Verseifungsversuch, bei dem  $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril mit rauchender HCl im Rohr 2 Stunden auf  $180$ — $200^\circ$  erhitzt und aus dem alkalisch gemachten Rohrinhalt die flüchtige Base in HCl aufgenommen wurde, führte auch in dieser Versuchsreihe zu Chlorammon, dessen Platinsalz, 0,0993 g an Pt 0,0436 g, entsprechend 43,91 % Pt gaben, während Platinsalmiak 43,96 % und ein Pt-Salz vom Methylamin 41,3 % Pt fordert. Es ist dies ein weiterer Beweis, daß bei der Kondensation ein Pyronringschluß nicht eingetreten ist.

Zu weiteren Kondensationen diente der Protocatechualdehyd (1,3,4) und dessen Methylenäther, das Piperonal, mit denen die folgenden Verbindungen bereitet sind, deren Lösungen Fluorescenzerscheinungen nicht wahrnehmen ließen.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (3,4)-dioxyphenylacrylnitril,  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ . Erhitzt man äquivalente Mengen von Protocatechualdehyd und p-Toluolsulfonacetonitril in konzentrierter alkoholischer Lösung, so tritt sehr bald eine gelbrote Färbung, aber keine  $\text{NH}_3$ -Entwicklung und Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Nach 2 stündigem Erhitzen setzt man so viel Wasser zu, daß eine auftretende Trübung beim Erwärmen wieder verschwindet und setzt das Erhitzen noch  $\frac{1}{2}$  Stunde fort. Nach längerem Stehen krystallisiert dann aus der kalten Lösung ein gelbes Produkt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe, bei  $183^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen liefert, die in NaOH mit carminroter Farbe sich lösen, in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eisessig und Alkohol aber keine Fluorescenz zeigen.

- I. 0,2034 g gaben 8 ccm N bei 20° und 758 mm.  
 II. 0,2431 g „ 0,1811 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,44	4,57	— %
S	10,17	—	10,24 „

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (3,4)-methylenedioxyphenylacrylnitril,  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ . Als äquivalente Mengen von Piperonal und p-Toluolsulfonacetonitril in konzentrierter alkoholischer Lösung erhitzt wurden, trat sehr bald eine hellgelbe Färbung der Lösung ein; nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde in der bekannten Weise Wasser zugegeben und so nach weiterem halbstündigen Erhitzen eine geringe Menge Bodenkörper erhalten, die sich beim Erkalten stark vermehrte und beim erneuten Erhitzen nur zum kleinen Teile sich wieder löste. Schwach gelbe, angenehm riechende, bei 168° schmelzende Blättchen aus viel Alkohol. In wäßriger Natronlauge ist die Verbindung kaum löslich, zeigt in stark verdünnter Lösung schwache violette Fluorescenz; Erhitzen mit 5 Prozent. NaOH entwickelt NH<sub>3</sub>. In kalter konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Alkohol zeigt die Lösung des Nitrils keine, in Eisessig schwache, gelbliche Fluorescenz.

- I. 0,1812 g gaben 6,8 ccm N bei 22° und 763 mm.  
 II. 0,1370 g „ 0,0970 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,28	4,36	— %
S	9,80	—	9,72 „

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Kondensationsprodukten des Gentisin- und Protocatechualdehyds zeigen diejenigen des Resorcyaldehyds (1, 2, 4) in den verschiedenen Lösungsmitteln eine auffallend intensiv gefärbte Fluorescenz. Bei Darstellung des zu den folgenden Versuchsreihen nötigen Resorcyaldehyds, der nach der Gattermannschen Blausäuremethode erfolgte, sind wir insofern von der Vorschrift abgewichen, als das bei dieser Methode entstehende Aldimidchlorhydrat nicht nur mit kochendem Wasser übergossen, sondern mit Wasser gekocht wurde, bis Lösung eintrat. Der beim Erkalten dieser Lösung nahezu quantitativ abgeschiedene



Aldehyd wurde dann nochmals aus Wasser krystallisiert, zwischen Fließpapier abgepreßt und im Vakuum getrocknet. So gewonnen, zeigte er den vorgeschriebenen Schmp. 134°.

$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitril,  
 $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ . Resorcyaldehyd und Benzolsulfonacetonitril lassen sich in einer reichlichen Alkoholmenge selbst nach Zusatz von NaOH nicht kondensieren. Wendet man hingegen nur so viel Alkohol an, als zum Lösen der Komponenten in der Wärme eben nötig ist, so gelingt die Kondensation ohne Zusatz von NaOH sehr glatt. Nach 10 Minuten ist bereits  $\text{NH}_3$  nachzuweisen, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde setzt sich ein gelbes Produkt ab, dessen Menge sich bald reichlich vermehrt. Nachdem man nunmehr das Erhitzen unterbrochen, sammelt man nach dem Erkalten das Produkt und zieht es mit heißem Alkohol aus. Es bildet kanariengelbe Prismen vom Schmp. 237° u. Zers. In NaOH ist es leicht löslich, zeigt in dieser Lösung selbst nach starkem Verdünnen keine Fluorescenz, während das mit der berechneten Menge Natriumäthylat hergestellte und mit Äther ausgefällte Na-Salz in Wasser bei starker Verdünnung eine intensiv coeruleumblaue Fluorescenz zeigt. Von kalter konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Nitril mit lilafarbener, von Eisessig mit smaragdgrüner, nach 1—2 tägigem Stehen in Blau umschlagender Fluorescenz gelöst, während mit Alkohol eine beständige smaragdgrüne Fluorescenz entsteht.

I.	0,1739 g	gaben	0,3817 g	$\text{CO}_2$	und	0,0643 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
II.	0,1209 g	„	0,2655 g	$\text{CO}_2$	„	0,0412 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
III.	0,1960 g	„	8 ccm	N	bei 24°	und	765 mm.
IV.	0,2354 g	„	0,1820 g	$\text{BaSO}_4$ .			

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	59,78	59,88	59,91	—	— %
H	3,68	4,13	3,81	—	— „
N	4,65	—	—	4,70	— „
S	10,64	—	—	—	10,62 „ .

Das erwähnte Auftreten von  $\text{NH}_3$  deutet die partielle Verseifung der CN-Gruppe an, die sich durch 10 tägiges Erhitzen zu Ende führen läßt, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Kondensationsprodukten des Naphtolaldehyds. Ist die erwähnte

NH<sub>3</sub>-Entwicklung beendet, so scheidet die erkaltende, zuvor filtrierte Lösung das bereits schon von J. Tröger und Fr. Bolte<sup>1)</sup> beschriebene 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin (Schmp. 268° u. Zers.) ab. Dasselbe gibt in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eisessig eine violette, in Alkohol eine intensiv coeruleumblaue Fluorescenz. In wäßriger Natronlauge erhält man keine Fluorescenz, Zusatz von Schwefelsäure erzeugt dann eine blaue Fluorescenz. Die Lösung in Natriumäthylat fluoresciert prächtig blau, weniger intensiv blau ist die Fluorescenz in wäßrigem Ammoniak. Diese Angaben decken sich mit denjenigen, die von genannten Autoren bereits beobachtet sind. Daß es sich um die Pyronverbindung handelt, lehrt auch ihre Überführung in das bei 237° schmelzende 3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin, das in Alkohol keine, in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in Eisessig eine coeruleumblaue Fluorescenz zeigt. Zu derselben Acetylverbindung gelangt man beim Erhitzen des  $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitrils mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Als das Nitril aus Eisessig umkrystallisiert werden sollte, schied sich aus der Lösung des gelb gefärbten Nitrils ein weißes Produkt ab, das man besser noch durch Erhitzen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid, Beseitigung des Anhydridüberschusses mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig als das in weißen Nadeln krystallisierende, bei 237° schmelzende Acetylderivat identifizieren konnte. Daß es sich um das N-freie Cumarinderivat handelt, bestätigt außer dem Schmelzpunkt auch eine negativ verlaufene volumetrische N-Bestimmung. Aus diesen Tatsachen ergibt sich zweifelsfrei, daß bei der Verseifung des Nitrils in reinem Alkohol vermutlich über die als Zwischenprodukt entstehende Säure (OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH:C(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung das Cumarinderivat entsteht. Analog wirken Eisessig und Essigsäureanhydrid, die außerdem noch die Acetylierung der im Benzolkern übrigbleibenden OH-Gruppe bedingen.

$\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitril, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>4</sub>, entsteht durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Erhitzen der konzentrierten alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Resorcyraldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril. Das feste, mit heißem

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 103, 177 (1921).

Alkohol ausgezogene Reaktionsprodukt bildet gelbe, bei 247° u. Zers. schmelzende Prismen. In konzentrierter  $H_2SO_4$  liefert das Nitril eine lilafarbene, in Alkohol eine beständige smaragdgrüne, in Eisessig eine smaragdgrüne, beim Stehen in Blau übergehende Fluorescenz.

- I. 0,1701 g gaben 0,3815 g  $CO_2$  und 0,0588 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1541 g „ 0,3455 g  $CO_2$  „ 0,0553 g  $H_2O$ .  
 III. 0,2837 g „ 11,3 ccm N bei 20,5° und 766 mm.  
 IV. 0,2007 g „ 0,1483 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	60,93	61,18	61,17	—	— %
H	4,16	3,87	4,01	—	— „
N	4,44	—	—	4,64	— „
S	10,17	—	—	—	10,15 „

Durch Erhitzen dieses Nitrils mit Essigsäureanhydrid entstand das von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) schon beschriebene 3(p)-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin,  $C_{19}H_{14}SO_6$ , weiße, wollige, bei 244° u. Zers. schmelzende Nadeln, die in konzentrierter  $H_2SO_4$  und Eisessig blaue, in Alkohol keine Fluorescenz zeigen. Daß es sich tatsächlich um das genannte acetylierte Cumarinderivat handelt, bestätigen nachstehende Analyse und Acetylbestimmung.

- I. 0,0859 g gaben 0,1890 g  $CO_2$  und 0,0305 g  $H_2O$ .  
 II. 0,0807 g „ 0,1788 g  $CO_2$  „ 0,0286 g  $H_2O$ .  
 III. 0,1921 g „ 0,1205 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	60,32	60,02	60,44	— %
H	3,94	3,97	3,97	— „
S	8,95	—	—	8,62 „

Um aus der Acetylverbindung den Essigsäurerest abzuspalten, wurde erstere mit 50 prozent.  $H_2SO_4$  20 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, bis das anfangs obenauf schwimmende Ausgangsmaterial zu einem gleichmäßig flockigen Produkte sich abgesetzt hat. Die gebildete Essigsäure wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen und titriert.

0,2113 g gaben 0,03534 g Essigsäure (Theorie 0,03541 g). In dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Anteil liegt das bereits bekannte 3(p)-Toluolsulfon-7-oxycumarin,

$C_{16}H_{12}SO_5$ , vor, das aus viel heißem Wasser (5000 Teile) in weißen, bei  $236^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die hierbei erhaltene wäßrige Lösung zeigte eine intensive blaue Fluorescenz. In konzentrierter  $H_2SO_4$  und in Eisessig zeigt die Verbindung violette, in Alkohol coeruleumblaue, in wäßriger Natronlauge keine, in Natriumäthylatlösung blaue Fluorescenz.

$\alpha(p)$ -Chlorbenzolsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril,  $(OH)_2C_6H_3CH:C(CN)(SO_2C_6H_4Cl)$ , analog den obigen Verbindungen aus  $p$ -Chlorbenzolsulfonacetonitril gewonnen. Das durch Ausziehen mit heißem Alkohol gereinigte Reaktionsprodukt bildet schwefelgelbe, bei  $232^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen, die in konzentrierter  $H_2SO_4$  eine lilafarbene, in Alkohol eine beständige smaragdgrüne, in Eisessig eine anfangs smaragdgrüne, beim längeren Stehen nach Blau umschlagende Fluorescenz zeigen.

I.	0,1360 g	gaben	0,2669 g	$CO_2$	und	0,0401 g	$H_2O$ .
II.	0,1066 g	„	0,2094 g	$CO_2$	„	0,0304 g	$H_2O$ .
III.	0,2554 g	„	0,1082 g	$AgCl$ .			
IV.	0,2276 g	„	8,4 ccm	N bei $20^\circ$	und	750 mm.	
V.	0,3635 g	„	0,2516 g	$BaSO_4$ .			

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	53,64	53,54	53,59	—	—	— %
H	3,00	3,30	3,19	—	—	— „
Cl	10,56	—	—	10,48	—	— „
N	4,17	—	—	—	4,23	— „
S	9,55	—	—	—	—	9,50 „.

10 tägiges Erhitzen des Nitrils in seiner alkoholischen Mutterlauge auf dem Wasserbade gab das bereits bekannte 3(p)-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin. Man erhält nach dieser Erhitzungszeit aus der heiß filtrierten Lösung das Produkt noch unrein, kann es aber leicht durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen. Wir erhielten so weiße Prismen, die bei  $232^\circ$  u. Zers. schmolzen, während J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) den etwas niedrigeren Schmp.  $226^\circ$  fanden. In konzentrierter  $H_2SO_4$  und in Eisessig gibt die Verbindung violette, in Alkohol coeruleumblaue, in Natriumäthylatlösung prächtig blaue Fluorescenz.

$\alpha(o)$ -Anisolsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril,  
 $(OH)_2C_6H_3CH:C(SO_2C_6H_4OCH_3)(CN)$ , wird aus Resorcyaldehyd  
 und  $o$ -Anisolsulfonacetonitril in dottergelben Prismen (aus Al-  
 kohol) vom Schmp.  $198^\circ$  erhalten. Zeigt in konzentrierter  $H_2SO_4$   
 erst nach eintägigem Stehen eine lilafarbene, in Eisessig  
 eine grüne, in Alkohol eine coeruleumblaue Fluorescenz.

I. 0,2563 g gaben 9,75 ccm N bei  $18^\circ$  und 753 mm.  
 II. 0,1840 g „ 0,1305 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,23	4,42	— %
S	9,68	—	9,74 „

$\alpha(\beta)$ -Naphthalinsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril,  
 $(OH)_2C_6H_3CH:C(SO_2C_{10}H_7)CN$ , aus Resorcyaldehyd und  $\beta$ -Naph-  
 talinsulfonacetonitril gewonnen. Das durch Ausziehen mit heißem  
 Alkohol gereinigte Kondensationsprodukt bildet schwefelgelbe,  
 bei  $253^\circ$  u. Zers. schmelzende Prismen.

I. 0,2751 g gaben 9,8 ccm N bei  $21^\circ$  und 759 mm.  
 II. 0,2025 g „ 0,1333 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,99	4,13	— %
S	9,13	—	9,04 „

In konzentrierter  $H_2SO_4$  trat keine, in Eisessig eine  
 grüne, etwas bläuliche, in Alkohol eine schwach grüne  
 Fluorescenz auf. Bei den zuletzt angeführten Nitrilen mit  
 Anisol- und Naphthalinsulfonresten ist die Fluorescenz weniger  
 ausgeprägt, zum Teil sogar von anderer Farbe als bei Nitrilen  
 mit Benzol- oder  $p$ -Toluolsulfonrest, ein Zeichen, daß auch  
 das Radikal des Restes  $RSO_2$  nicht ohne Einfluß auf die  
 Fluorescenz sein kann.

Zum Schluß wurde noch ein Kondensationsprodukt mittels  
 des Aldehyds des Resorcyldimethyläthers dargestellt. Dieser  
 Äther wird wie folgt erhalten. Man methyliert Resorcin durch  
 10 stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und  $KHSO_4$ .<sup>1)</sup> Hierbei  
 entsteht neben dem Dimethyläther auch Monoäthyläther und  
 viel harziges Nebenprodukt, so daß die Operation mehrmals

<sup>1)</sup> Ber. 16, 151 (1883).

wiederholt werden mußte. Den Dimethyläther trennt man dann mittels Wasserdampf vom nicht flüchtigen Monomethyläther und führt den ersteren nach der Gattermannschen Blausäuremethode in den entsprechenden Aldehyd über. Dieser bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin derbe farblose Nadeln vom Schmp. 71°. Infolge der schlechten Ausbeute haben wir diese Versuchsreihe auf ein Kondensationsprodukt beschränken müssen.

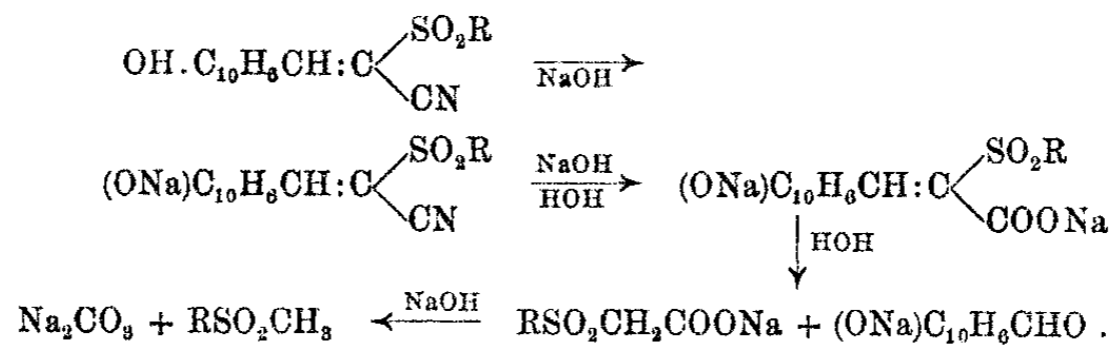
$\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CN})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ , wurde aus äquivalenten Mengen Resorcindimethylätheraldehyd und Benzolsulfonacetonitril erhalten. Erst wurde eine Stunde in konzentrierter alkoholischer Lösung, dann noch  $\frac{1}{4}$  Stunde nach Wasserzusatz erhitzt.  $\text{NH}_3$  war nicht nachweisbar. Das aus verdünntem Alkohol gereinigte Produkt bildet gelbe, zu Büscheln angeordnete Nadeln vom Schmp. 154°, zeigt in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in Alkohol keine, in Eisessig schwach gelbgrüne Fluorescenz.

0,1595 g gaben 6 ccin N bei 19° und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,26	4,31 %.

Versuche, welche die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit der dargestellten Nitrile bezweckten. Von den verschiedenen in dieser Arbeit beschriebenen Kondensationsprodukten mit nicht veränderter CN-Gruppe sind diejenigen, die aus  $\beta$ -Naphtol-, 2,7-Dioxynaphtalin-, Resorcylaldehyd und Piperonal dargestellt sind, dadurch ausgezeichnet, daß bei ihrer Darstellung die Abscheidung aus der alkoholischen Lösung mit einem gleichzeitigen Auftreten von  $\text{NH}_3$  verbunden ist. Es ist daher versucht worden, die erwähnten Nitrile durch Erhitzen mit n/10-NaOH zu verseifen und in bestimmten Zeitabständen den Grad der Verseifung titrimetrisch zu ermitteln. Leider hat sich auf diese Weise die Verseifungsgeschwindigkeit nicht berechnen lassen, da die Zahlenwerte mit denen, die sich aus der in Freiheit gesetzten  $\text{NH}_3$ -Menge ergaben, nicht in Einklang zu bringen sind. So ergab z. B. eine Versuchsreihe am  $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphtylacrylnitril, daß, wenn man die Verseifungsgeschwindigkeit aus der verbrauchten NaOH berechnen will, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde 90,86, 1 Stunde 97,92,  $1\frac{1}{2}$  Stunde 99,83 und nach 2 Stunden 99,83% des Nitrils verseift wären,

während in den gleichen Zeitabschnitten aus der freigemachten und absorbierten  $\text{NH}_3$ -Menge sich nur ein Verseifungsgrad von 21,10, 31,18, 33,50 und 33,55% berechnen läßt. Entweder ist die Nichtübereinstimmung dieser Resultate dadurch zu erklären, daß das bei der Verseifung der CN-Gruppe freiwerdende  $\text{NH}_3$  nicht quantitativ zur Absorption gelangte, oder was wohl wahrscheinlicher sein dürfte, daß der hohe Verbrauch der  $\text{NaOH}$  durch Nebenreaktionen bedingt wird, wie aus nachstehendem Schema ersichtlich wird:



Die  $\text{NaOH}$  kann also zur Phenolatbildung, weiterhin zur Verseifung des  $\text{CN}$  und drittens zur Spaltung der so erhaltenen Säure verbraucht werden. Die Spaltung würde dann an dem Orte der doppelten Bindung eintreten, an derselben Stelle, wo ursprünglich die Kondensation eingesetzt hat. Arylsulfonessigsäure unterliegt nun einer erneuten Spaltung und zur Bindung der abgespaltenen  $\text{CO}_2$  könnte dann schließlich ein drittes Molekül  $\text{NaOH}$  verbraucht werden. Daß ein Teil der  $\text{NaOH}$  zur Phenolatbildung entzogen wird, ist im vorliegenden Falle nicht anzunehmen, da die aus  $\beta$ -Naphthalaldehyd, 2,7-Dioxy-naphthalinaldehyd und Piperonal erhaltenen Nitrile in wäßriger  $\text{NaOH}$  unlöslich sind. Das mittels Resorcyaldehyd bereitete Nitril ist allerdings im Gegensatz zu den genannten Nitrilen in wäßriger Natronlauge löslich, dürfte aber, wenn es sich dem Resorcyaldehyd<sup>1)</sup> analog verhält, in wäßriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten sein. Die größte Schwierigkeit bei Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit ist in der Carbonatbildung zu suchen. Solange man die einzelnen Phasen

<sup>1)</sup> Resorcyaldehyd, in 5 Prozent.  $\text{NaOH}$  gelöst, verbrauchte nach dem starken Verdünnen der Lösung mit Wasser unter Benutzung von Methylorange dieselben ccm  $\text{HCl}$ , als wenn man die benützte  $\text{NaOH}$  ohne Aldehydzusatz titriert hätte.

obigen Schemas nicht quantitativ verfolgen kann, d. h. die Mengen des gebildeten Oxyaldehyds, der Arylsulfonessigsäure, des Sulfons und des kohlensauren Natriums ermittelt, dürften alle Versuche, aus dem Verbrauch der NaOH eine Gesetzmäßigkeit über die Verseifungsgeschwindigkeit ableiten zu wollen, zwecklos erscheinen. Um aber trotzdem vergleichbare Größen für die Verseifungsgeschwindigkeit zu bekommen, haben wir die verbrauchten mg NaOH und in der Gramm-einheit auf 1 Mol. Nitril berechnet. Man kann so wenigstens erkennen, in welchen Mengenverhältnissen die NaOH in den verschiedenen Zeitabschnitten einwirkt und dies in gewissem Sinne als Gradmesser für die Verseifung ansehen. Bei den Derivaten des Resorcyaldehyds läßt sich so der Einfluß verschiedener Substituenten ersehen: Bei den nachstehenden Versuchsreihen wurden vier oder mehr Proben der Nitrile mit einer bestimmten Menge n/10-NaOH  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$ , 2 Stunden, eventuell länger auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit n/10-HCl und Phenolphthalein zurücktitriert.

In nachstehender Tabelle sind die bei der Verseifung verbrauchten g NaOH pro Mol. Nitril zusammengestellt.

Derivat vom	Substituent	nach					
		$\frac{1}{2}$ Stde.	1 Stde.	$1\frac{1}{2}$ Stde.	2 Stdn.	3 Stdn.	6 Stdn.
$\beta$ -Naphthaldehyd .	Benzol . . .	72,6	78,4	80,4	80,6	—	—
2,7-Dioxynaphtalin- aldehyd . . . . .	p-Toluol . . .	74,0	88,6	102,7	108,0	118,8	—
Piperonal . . . . .	p-Toluol . . .	20,8	29,5	36,1	39,6	40,0	—
Resorcyaldehyd .	Benzol . . . .	72,0	82,6	96,2	101,8	115,5	—
„	p-Toluol . . .	60,5	71,3	87,6	88,5	96,4	—
„	p-Chlorbenzol	59,5	70,0	—	79,9	93,8	114,5
„	o-Anisol . . .	66,7	72,6	75,6	87,7	100,0	118,0
„	$\beta$ -Naphtalin .	70,1	82,0	94,8	100,0	115,0	—

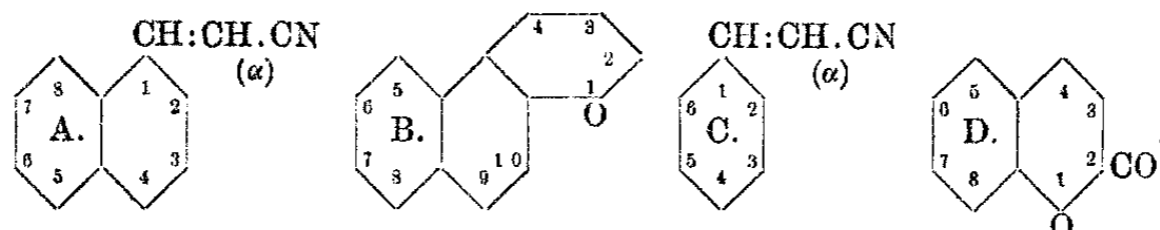
Fluorescenz und spektroskopisches Verhalten der Lösungen der  $\alpha$ -Arylsulfon- $\beta$ -arylacrylnitrile sowie der  $\alpha$ -Arylsulfonbenzo- und -naphto- $\alpha$ -pyranderivate in konzentrierter  $H_2SO_4$ , Eisessig und Alkohol. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, zeigen alle Nitrile, die in 2-Stellung (vgl. Schema) OH enthalten, mit Ausnahme von Nr. 3, 4 und 8 in den genannten Lösungsmitteln, Fluores-



Nr.	Derivat von	Konstitution des Derivats	Farbe	Fluoreszenz in		
				konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Eisessig	Alkohol
1	β-Naphtholaldehyd	a Nitril SO <sub>2</sub> R in α Formel A OH in 2	gelb	smaragd beständig	smaragd ultr.blau	—
		b Pyron SO <sub>2</sub> R in 3 Formel B	gelb	smaragd	ultr.blau	ultr.blau
2	β-Naphtholmethyl- ätheraldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α Formel A OCH <sub>3</sub> in 2	gelb	smaragd allmählich	—	—
		Nitril SO <sub>2</sub> R in α Formel A OH in 2 u. 7	grün gelb	—	—	—
3	2,7-Dioxynaphthalin- aldehyd	Pyron SO <sub>2</sub> R in 3 Formel B OH in 6	gelb	—	—	—
		Acetverb. des Pyrons SO <sub>2</sub> R in 3 Formel B CH <sub>3</sub> CO.O in 6	gelb	—	blau	blau
4	Salicylaldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α Formel C OH in 2	weiß	—	—	—
5	m-Oxybenzaldehyd	Nitril. Acetverb. SO <sub>2</sub> R in α Formel C CH <sub>3</sub> CO.O in 3	grauweiß	—	—	—

6	p-Oxybenzaldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OH in 4	gelb	—	—	—	
7	Anisaldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OCH <sub>3</sub> in 4	gelb	—	schw.gelb	—	
8	Gentisinaldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OH in 2 u. 5	gelb	—	schw.grün allmählich	—	
9	Hydrochinondimethyl- ätheraldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OCH <sub>3</sub> in 2 u. 5	kanarien- gelb	schw.grün allmählich	schw.grün	—	
10	Protocatechualdehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OH in 3 u. 4	gelb	—	—	—	
11	Piperonal	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> in 3 u. 4	blaugelb	—	schw.gelb	—	
12	Resorcyaldehyd	a	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OH in 2 u. 4	kanarien- gelb	lila	smaragd, später ultr.blau	smaragd
					Auslöschung	ab 21,5	—	19
					weiß	violett	violett	coeruleum- blau
13	Resorcindimethyl- ätheraldehyd	c	Pyron. Acetverb. SO <sub>2</sub> R in 3	Formel D OH in 7	Auslöschung	ab 21,0	—	18,0
					weiß	coeruleum- blau	coeruleum- blau	—
13	Resorcindimethyl- ätheraldehyd	Nitril SO <sub>2</sub> R in α	Formel C OCH <sub>3</sub> in 2 u. 4	gelb	—	schw.gelb- grün	—	

cenzen. Die aus  $\beta$ -Naphthaldehyd erhaltenen Nitrile zeigen in konzentrierter  $H_2SO_4$  smaragdgrüne Fluoreszenz, die auch beim längeren Stehen erhalten bleibt. Gleichfalls smaragdgrün, aber beim Stehen nach Blau umschlagend, ist die Fluoreszenz in Eisessig, während in Alkohol dieselben Derivate nicht fluorescieren. Bei den Resorcyaldehydderivaten ist die Fluoreszenz in konzentrierter  $H_2SO_4$  lila, in Eisessig und Alkohol smaragdgrün, schlägt aber beim Stehen der Eisessiglösungen nach Blau um. Bei den aus  $\beta$ -Naphthaldehyd dargestellten Pyronderivaten zeigen die Lösungen in Eisessig und in Alkohol blaue, in konzentrierter  $H_2SO_4$  smaragdgrüne Fluoreszenz. Bei den Derivaten des 2,7-Dioxynaphthalinaldehyds geben die Lösungen der Acetylverbindungen in Eisessig und in Alkohol blaue, in  $H_2SO_4$  keine Fluoreszenz. Die Pyrone aus dem Resorcyaldehyd bzw. deren Acetylverbindungen geben in konzentrierter  $H_2SO_4$  und in Eisessig violette bzw. coeruleumblaue Fluoreszenz. Letztere Färbung zeigen auch die freien Pyrone in alkoholischer Lösung, während deren Acetylverbindungen in alkoholischer Lösung nicht fluorescieren. Für die Nomenklatur sind für Nitrile und Pyrone folgende Formeln zugrunde gelegt:



Die Skalenteilung des angewandten Spektrometers betrug 1—25, der grüne Teil des Spektrums lag innerhalb der Skalenteile 13—15, der blaue von 15—17, der indigofarbene 17—18, der violette 18—22,5. Beim Teile 16 erlosch das Spektrum bei Lösungen von Nitrilen und Pyronen vom  $\beta$ -Naphthaldehyd in konzentrierter  $H_2SO_4$ . Bei den Eisessiglösungen der genannten Nitrile verschwindet bei Beginn der Prüfung das Spektrum beim Teilstrich 18, verschiebt sich aber von links nach rechts, so daß nach  $\frac{1}{2}$  Stunde bis 19, nach 6 Stunden bis 22 sich der sichtbare Teil des Spektrums ausdehnt. Bei den mittels Resorcyaldehyd dargestellten Nitrilen und Pyronen wurde sowohl in konzentrierter  $H_2SO_4$  als auch in Alkohol für beide Körperklassen dieselbe Auslöschung beobachtet.

Über die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten.

Von

Julius Tröger und Hermann Meinecke.

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

(Eingegangen am 15. Juni 1923.)

Nach O. Fischer<sup>1)</sup> ist im  $\alpha$ -Chlorpyridin das Chlor schwer, im  $\alpha$ -Chlorchinolin hingegen leicht reaktionsfähig und wird im letzteren Falle durch negative Substituenten im Benzolkern die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms noch erhöht; so daß  $\alpha$ -Chlor-*o*-methoxychinolin<sup>2)</sup> mit Ammoniak und Aminen sich leicht umsetzt, während beim  $\alpha$ -Chlorchinolin diese Umsetzung nur schwer gelingt. In neuerer Zeit haben E. Besthorn und B. Geisselbrecht<sup>3)</sup> gezeigt, daß im  $\alpha$ -Chlorchinolin Chlor sich auch gegen SH und SO<sub>3</sub>H austauschen läßt. Nachdem J. Tröger und W. Menzel<sup>4)</sup> die außerordentlich feste Bindung einer  $\beta$ -ständigen SO<sub>2</sub>R-Gruppe im Chinolin erkannt haben, sollte die Festigkeit einer solchen Gruppe in  $\alpha$ -Stellung geprüft werden. Bei den Versuchen,  $\alpha$ -Arylsulfonchinoline durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf  $\alpha$ -Chlorchinolin zu erhalten, boten sich Anfangs sehr große Schwierigkeiten dar, die nur durch sehr langes Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Suspension unter Druck beseitigt werden konnten. Als nun die gleiche Umsetzung auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinoline übertragen werden sollte, konnte nur durch Temperatursteigerung eine Umsetzung erzielt werden, während unter den Bedingungen, unter denen  $\alpha$ -Chlorchinolin zu reagieren vermag, eine Reaktion

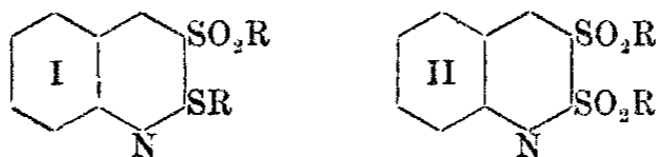
<sup>1)</sup> Ber. 32, 1298 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. 35, 3674 (1902).

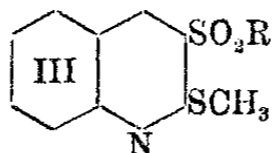
<sup>3)</sup> Ber. 53, 1017 (1920).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

nicht eintrat. Leichter als sulfinsaures Salz reagieren KSH,  $C_2H_5ONa$  und  $RSNa$  mit den  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinolinen. Die  $\beta$ -ständige  $RSO_2$ -Gruppe erschwert die Einführung einer zweiten  $RSO_2$ -Gruppe für ein  $\alpha$ -ständiges Chlor ganz bedeutend auf direktem Wege. Da nun  $\alpha$ -Chlor durch SR leichter ersetzbar ist, so bestand die Möglichkeit, die Thioäther von der Formel I durch Oxydation in Verbindungen von der Formel II



überzuführen. Dieses Verfahren bietet aber zuweilen insofern Schwierigkeiten, als bei der Oxydation leicht der ganze Rest SR wegoxydiert und durch OH ersetzt wird, so daß man zu einem  $\beta$ -Arylsulfoncarbostyryl gelangt. Bei dem  $\alpha$ -Chlorchinolin hat ein Ersatz des Chlor gegen SR zwar zu einer Umsetzung, aber nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten bzw. den gewünschten Thioäthern geführt. Thiocarbostyrylderivate sind in Alkali leicht löslich, lassen sich mit Methylsulfat in Methyläther (III) verwandeln, die, wenn die Oxydation keine Schwierig-



keiten macht, in gemischte  $\alpha, \beta$ -Arylalkylsulfonderivate übergehen müßten. Zum Teil sind die in dieser Arbeit benutzten  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinoline nach den Angaben von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop<sup>1)</sup> oder analog diesen Angaben bereitet und die bisher noch nicht bekannten  $\beta$ -Arylsulfon- $\alpha$ -amidochinoline sowie  $\beta$ -Arylsulfoncarbostyryle, die zur Bereitung der genannten Chlorderivate nötig sind, im experimentellen Teile besprochen.

#### Experimenteller Teil.

Das zur Darstellung der  $\alpha$ -Arylsulfonchinoline nötige  $\alpha$ -Chlorchinolin erhält man durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Carbostyryl und letzteres nach der Vorschrift von E. Erlen-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

meyer und J. Rosenloh<sup>1)</sup> durch Oxydation von Chinolin mit Chlorkalklösung. Genannte Autoren geben keine näheren Angaben über die Konzentration der Chlorkalklösung an. Am geeignetsten hat sich bei unseren Versuchen eine 10prozent. Lösung eines Chlorkalkes, der 25prozent. wirksames Chlor enthielt, erwiesen. Ein Versuch, das Carbostyryl durch Erhitzen von *o*-Amidobenzaldehyd mit Essigester im Rohr auf 120—180° zu bereiten, führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Nach Abdunsten des Esters hinterblieb ein Öl, das mit starker HCl schöne rote Krystallnadeln lieferte, deren Analyse für das Chlorhydrat eines Amidozimtsäureäthylesters  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  spricht (gef. 15,89 und 15,94% Chlor, ber. 15,58% Chlor). Ein solches Chlorhydrat ist aber von P. Friedländer und A. Weinberg<sup>2)</sup> als ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Produkt beschrieben. Möglicherweise ist die rote Farbe, die dem Salze hartnäckig anhaftet, die Farbe eines Nebenproduktes, das aus dem *o*-Amidobenzaldehyd zuweilen entsteht und ein stark rot gefärbtes Salz bildet. Da der Versuch nicht zu dem Carbostyryl direkt geführt hatte, so ist die Darstellung nach der alten Methode eingeschlagen und das aus dem Carbostyryl in Gegenwart von etwas  $\text{POCl}_3$  mittels  $\text{PCl}_5$  gewonnene  $\alpha$ -Chlorchinolin durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden. Es zeigt den vorgeschriebenen Schmp. 37—38°.

$\alpha$ -Benzolsulfonchinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NSO}_2$ , enthält  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  in  $\alpha$ -Stellung. Entsteht, wenn man  $\alpha$ -Chlorchinolin (0,8 g) und benzolsulfinsaures Natrium (1 g) mit etwa 5 ccm Alkohol etwa 8 Tage im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt relativ langsam und läßt sich bei heißem Rohrinhalt an der abgeschiedenen NaCl-Menge verfolgen. Nach vollendeter Reaktion wird der feste Anteil des erkalteten Rohrinhalts gesammelt, getrocknet, mit wenig kaltem Wasser zwecks Beseitigung von Sulfinat und NaCl maceriert und schließlich aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Nicht in Reaktion getretenes  $\alpha$ -Chlorchinolin bleibt in Alkohol gelöst, wenn der Rohrinhalt nach dem Erkalten das Chinolinderivat

<sup>1)</sup> Ber. 21, 619 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. 15, 1422 (1882).

und nicht in Reaktion getretenes Sulfinat abscheidet. Das  $\alpha$ -Benzolsulfonchinolin bildet dünne, stark lichtbrechende farblose Nadeln vom Schmp.  $160^{\circ}$ . Auch aus heißem Wasser läßt sich die Verbindung umkrystallisieren.

- I. 0,3209 g gaben 0,7840 g  $\text{CO}_2$  und 0,1190 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,0918 g „ 4,25 ccm N bei  $12^{\circ}$  und 752 mm.  
 III. 0,097 g „ 0,0828 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,88	66,65	—	— %
H	4,12	4,15	—	„
N	5,20	—	5,05	„
S	11,90	—	—	11,72 „

Die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im  $\alpha$ -Chlorchinolin ist sulfinsaurem Salz gegenüber nicht sehr stark entwickelt und wird bei Anwendung von zu wenig Alkohol vermindert. Ist für dieses Chlor der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ -Rest eingetreten, so verträgt diese Verbindung sogar kurzes Schmelzen mit Alkali, während nach den Versuchen von J. Besthorn und B. Geisselbrecht (a. a. O.) schon Kochen mit Wasser hinreicht, um eine  $\alpha$ -ständige  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe abzuspalten. Längeres Schmelzen des  $\alpha$ -Benzolsulfonchinolins mit  $\text{KOH}$  bewirkt zwar Spaltung, doch ist diese von einer tiefergreifenden Zersetzung begleitet. Erhitzen des  $\alpha$ -Benzolsulfonchinolins mit verdünnter  $\text{HCl}$  im Rohr auf  $235^{\circ}$  (8 Stunden) gab neben Carbostyryl Benzolsulfinsäure und als weiteres Spaltungsprodukt der letzteren Benzoldisulfoxyd ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO})_2$ . Die genannte Sulfinsäure wurde als Na-Salz isoliert und analysiert (gef. 14,42 % Na, ber. 14,05 %). Im Gegensatz zu dem  $\beta$ -Benzolsulfonchinolin vermag das  $\alpha$ -Derivat weder Salze noch Doppelsalze zu bilden, der basische Charakter ist wahrscheinlich infolge zu großer Nähe von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  am Chinolinstickstoff ganz vernichtet. Selbst mit reiner Überchlorsäure versagte die Salzbildung. Versuche, das  $\alpha$ -Benzolsulfonchinolin durch Oxydation des Phenyläthers vom Thiocarbostyryl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\alpha)$  darzustellen, scheiterten daran, daß die Darstellung dieses Äthers durch Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorchinolin und Thiophenolsalzen bisher nicht gelang, was um so auffallender war, da derselbe Weg bei  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinolinen sich als brauchbar erwies. Beim  $\beta$ -Benzolsulfon- $\alpha$ -chlorchinolin

gelingt die Umsetzung mit sulfinsaurem Salz nur, wenn man die Temperatur über  $100^\circ$  steigert; während p-Thiokresolnatrium mit der Chlorverbindung leichter reagiert.

$\beta$ -Benzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  
 $C_9H_5N(SO_2C_6H_5)(\beta)(SC_7H_7)(p)$   $\alpha$  erhält man, wenn äquivalente Mengen  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -benzolsulfonchinolin und p-Thiokresolnatrium in alkoholischer Lösung im Rohr 2 Tage im siedenden Wasserbade erhitzt werden. Abdampfen des Alkohols, Macerieren des Trockenrückstandes mit kaltem Wasser; Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol liefert den Thioäther in langen, dünnen, farblosen, stark glänzenden Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei  $131^\circ$  schmelzen.

0,1305 g gaben 0,1553 g  $BaSO_4$ , entspr. 16,35% S (ber. 16,38%).

Die analoge Darstellung des Phenyläthers aus obiger Chlorverbindung und Thiophenolnatrium, führte nicht zu einem analysenreinen Produkte. Dasselbe zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp.  $156^\circ$ , aber einen zu niederen Schwefelgehalt; gef. 15,3% S, ber. auf die Formel  $C_{21}H_{15}NS_2O_2$  16,99% S.

$\alpha, \beta$ -Dibenzolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_6H_5)_2(\alpha, \beta)$ .  
 Bereits J. Tröger und R. Köppen-Kastrop (a. a. O.) haben diese Verbindung beschrieben, sind aber bei wiederholter Darstellung auf Schwierigkeiten gestoßen. Unsere Versuche, die anfangs auch Schwierigkeiten boten, lehrten, daß man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -benzolsulfonchinolin in die gewünschte Verbindung überführen kann, wenn man die Chlorverbindung mit benzolsulfinsaurem Natrium in absolut alkoholischer Lösung im Rohr etwa 4 Tage im Ölbad auf  $130^\circ$  erhitzt. Der Schmp. wurde etwas niedriger bei  $202^\circ$  gefunden (früher  $204^\circ$ ).

0,1271 g gaben 0,1407 g  $BaSO_4$ , entspr. 15,31% S (ber. 15,63%).

Nachstehend sind weitere  $\alpha$ -Arylsulfonchinoline beschrieben, die alle aus  $\alpha$ -Chlorchinolin bereitet sind. Um in  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinolinen die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms gegen  $C_2H_5ONa$ ,  $C_6H_5SNa$ ,  $C_7H_7SNa$ , KSH und sulfinsaurem Salz zu prüfen, waren einige bisher noch nicht bekannte  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -arylsulfonchinoline nötig. Zu ihrer Gewinnung wurde o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfonacetonitrilen



zu  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -arylsulfonchinolinen kondensiert, in diesen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe gegen  $\text{OH}$  und schließlich gegen  $\text{Cl}$  ersetzt.

$\alpha(o)$ -Toluolsulfonchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7(o))\alpha$ , man erhitzt  $\alpha$ -Chlorchinolin (1,4 g) und *o*-toluolsulfonsaures Natrium (1,75 g) in 15 ccm Alkohol 8 Tage im Rohr im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten des Rohres scheidet sich das gebildete Chinolinderivat fast quantitativ aus der Lösung aus und wird analog der Benzolverbindung gereinigt. Farblose, rechteckige, bei  $127^\circ$  schmelzende Prismen aus Alkohol.

- I. 0,2193 g gaben 9,5 ccm N bei  $20^\circ$  und 749 mm.  
 II. 0,0972 g „ 0,0820 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,95	4,97	— %
S	11,32	—	11,58 „

$\alpha$ -Amino- $\beta(o)$ -toluolsulfonchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{NH}_2)\alpha(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7(o))\beta$ , entsteht, wenn man äquivalente Mengen von *o*-Toluolsulfonacetonitril und *o*-Amidobenzaldehyd in Alkohol nach Zusatz von einigen Tropfen  $\text{NaOH}$  einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Schon während des Erhitzens scheidet die Flüssigkeit das Reaktionsprodukt in Form langer, gelber Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren weiße, bei  $179,5^\circ$  schmelzende Prismen liefern, deren alkoholische Lösung schwach fluoresciert.

- I. 0,1315 g gaben 10,5 ccm N bei  $21^\circ$  und 760 mm.  
 II. 0,1375 g „ 0,1052 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	9,40	9,27	— %
S	10,74	—	10,51 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , aus vorgenannter Aminoverbindung und wäßrig alkoholischer Salzsäure erhalten. Weiße, derbe Krystalle, die ihr Wasser bei  $105^\circ$  abgeben.

0,1885 g verloren bei  $105^\circ$  0,0092 g, entspr. 4,9%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 5,11%).

Digestion des Salzes mit wäßrigem Ammoniak gab die freie Base, in der entstandenen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde dann  $\text{Cl}$  bestimmt.

0,1793 g gaben 0,075 g  $\text{AgCl}$ , entspr. 10,34%  $\text{Cl}$  (ber. 10,6%).

$\beta$ (o)-Toluolsulfoncarbostyryl,  $C_9H_5N(OH)\alpha(SO_2C_7H_7(o))\beta$ , erhält man, wenn obige Aminoverbindung in Eisessig mit einer wäßrigen Natriumnitritlösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das bereits beim Erhitzen sich ausscheidende Carbostyryl krystallisiert man aus Eisessig, es bildet kleine gelbliche, bei  $270^\circ$  schmelzende Prismen.

- I. 0,1498 g gaben 5,75 ccm N bei  $24^\circ$  und 755 mm  
 II. 0,1042 g „ 0,0828 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,68	4,4	— %
S	10,73	—	10,94 „ .

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-toluolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(Cl)\alpha(SO_2C_7H_7(o))\beta$ , aus dem entsprechenden Carbostyryl 0,6 g) beim Erhitzen mit  $PCl_5$  (0,52) in Gegenwart von 2 Tropfen  $POCl_3$  im Kölbchen mit Steigrohr bei  $130$ — $140^\circ$  gebildet. Man erhitzt so lange, bis die Masse zusammengeschmolzen ist und beseitigt dann das  $POCl_3$ , indem man nach Entfernung des Steigrohres weiter erhitzt. Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Verbindung lange, farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp.  $161^\circ$ .

- 0,1350 g gaben 0,0611 g  $AgCl$ , entspr. 11,16% Cl (ber. 11,19%).

$\beta$ (o)-Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  $C_9H_5N(SC_7H_7(p))\alpha(SO_2C_7H_7(o))\beta$ , entsteht, wenn man äquivalente Mengen von p-Thiokresolnatrium und  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -toluolsulfonchinolin 2 Tage im Rohr im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten den festen Anteil des Rohrinhaltes sammelt, beigemengtes  $NaCl$  durch wenig kaltes Wasser beseitigt und dann aus Alkohol krystallisiert. Der Äther bildet weiße, derbe, balkenförmige, bei  $191^\circ$  schmelzende Krystalle.

- I. 0,0952 g gaben 2,75 ccm N bei  $24^\circ$  und 752 mm.  
 II. 0,1072 g „ 0,1215 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	3,46	3,28	— %
S	15,82	—	15,57 „ .

$\beta$ (o)-Toluolsulfon- $\alpha$ -benzolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_6H_5)\alpha(SO_2C_7H_7(o))\beta$ . Wenn man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-toluolsulfonchinolin und benzolsulfinsaures Salz in absolutem Alkohol

im Rohr im siedenden Wasserbade selbst 8 Tage lang erhitzt, ist nur eine geringe NaCl-Abscheidung bemerkbar und relativ wenig eines Reaktionsproduktes zu isolieren. Etwas besser verläuft die Umsetzung, wenn man die genannten Komponenten in äquivalenten Mengen 3 Tage lang im Ölbad auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird der feste Anteil des Rohrinhaltens gesammelt, mit wenig Wasser maceriert und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so das Disulfon in farblosen, balkenförmigen Krystallen. Da aber auch durch höheres Erhitzen die Ausbeute immer noch zu wünschen übrig ließ, so wurde ein anderer Weg zur Darstellung dieser Verbindung versucht. Es wurde der nachstehend beschriebene Phenyläther des  $\beta(o)$ -Toluolsulfonthiocarbostyrils bereitet und in Eisessiglösung mit Perhydrol 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der in der Wärme entstandenen Lösung schied sich dann beim Abkühlen das Disulfon in farblosen, bei  $260^{\circ}$  schmelzenden Prismen ab.

0,0986 g gaben 0,1059 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 14,75% S (ber. 15,14%).

Der zur genannten Verbindung nötige

$\beta(o)$ -Toluolsulfonthiocarbostyrilphenyläther,  
 $C_9H_5N(SC_6H_5)\alpha(SO_2C_7H_7(o))\beta$ , entsteht aus  $\beta(o)$ -Toluolsulfon- $\alpha$ -chlorchinolin, wenn man dieses mit Thiophenolnatrium in absolut alkoholischer Lösung 2 Tage lang im Rohr im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet zunächst eine schmierige Masse, die nach dem Macerieren mit Wasser und Krystallisieren aus Alkohol den Thioäther in Form farbloser derber Krystalle vom Schmp.  $154^{\circ}$  lieferte.

0,0870 g gaben 0,1059 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 16,60% S (ber. 16,38%).

Als dieser Thioäther anstatt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit KMnO<sub>4</sub> in Eisessig oxydiert, das gebildete MnO<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub> beseitigt und das Oxydationsprodukt aus Alkohol krystallisiert wurde, war das  $\beta(o)$ -Toluolsulfoncarbostyril (Schmp.  $270^{\circ}$ ) entstanden, was durch eine S-Bestimmung (gef. 10,2%, ber. 10,7% S) und durch eine Na-Bestimmung des Na-Salzes (gef. 7,34% Na, ber. 7,16%) außer durch den Schmelzpunkt bestätigt werden konnte.

$\alpha(p)$ -Toluolsulfonchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>2</sub>. Dieses Chinolin-derivat wurde als erstes Beispiel eines  $\alpha$ -Arylsulfonchinolins synthetisiert und konnte erst nach vielen vergeblichen Ver-

suchen erhalten werden. Scheinbar ist die Reaktionsfähigkeit zwischen  $\alpha$ -Chlorchinolin und p-toluolsulfinsaurem Natrium geringer als mit den übrigen Sulfinaten. In manchen Fällen solcher Versuchsreihen war, wie quantitative NaCl-Bestimmungen ergaben, die Umsetzung der Komponenten eine ungenügende, in anderen Fällen wieder war das  $\alpha$ -Chlorchinolin in Carbo-styryl umgewandelt. Wert wurde deshalb bei weiteren Versuchsreihen auf völlige Neutralität des sulfinsauren Salzes gelegt, das zu diesem Zwecke wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Um eine Spaltung von gebildetem Toluolsulfonchinolin kann es sich bei den fehlgeschlagenen Versuchsreihen nicht handeln, da die anderen dargestellten  $\alpha$ -Arylsulfonchinoline sich alle als sehr beständig erwiesen und in einer Versuchsreihe sogar das nicht in Reaktion getretene  $\alpha$ -Chlorchinolin durch Abblasen mit Wasserdampf bestimmt wurde. Die besten Ergebnisse wurden bei Darstellung des gewünschten Chinolinderivates erzielt, als  $\alpha$ -Chlorchinolin (1,1 g) und p-toluolsulfinsaures Natrium (1,4 g) mit 10 ccm Alkohol eine Woche lang im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene feste Teil des Rohrinhaltes analog der entsprechenden Benzolverbindung aufgearbeitet wurde. Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Verbindung weiße, bei 141° schmelzende Krystalle.

0,1026 g gaben 4,5 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	4,95	4,99 %.

Ein Versuch, dieses  $\alpha$ (p)-Toluolsulfonchinolin aus dem entsprechenden Thiokresoläther  $C_9H_6NSC_7H_7$  durch Oxydation zu gewinnen, führte nicht zum Ziele, da es bisher nicht gelungen ist, das  $\alpha$ -Chlorchinolin mit p-Thiokresolsalzen zu dem gewünschten Thioäther umzusetzen. p-Thiokresol, mit der berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates und einer äquivalenten Menge von  $\alpha$ -Chlorchinolin mehrere Tage im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt, ließ zwar eine deutliche NaCl-Abscheidung erkennen, doch konnte aus dem öligen Reaktionsprodukt nicht der gewünschte Thioäther isoliert werden. Schwefelbestimmungen des mit Wasser behandelten und dann getrockneten öligen Reaktionsproduktes gaben 2,8 und 2,56 % S, nach Abblasen geringer Mengen von nicht in

Reaktion getretenem  $\alpha$ -Chlorchinolin 4,11% S, während ein Thioäther von der Formel  $C_9H_6NSC_7H_7$  einen S-Gehalt von 12,76% fordert. Es ist also auch hier genau wie bei dem entsprechenden Versuche in der Benzolreihe nicht gelungen, im Chinolin in  $\alpha$ -Stellung den Rest (SR) einzuführen, während dies, wie der nachstehende Versuch beweist, gelingt, wenn die  $\beta$ -Stellung durch  $RSO_2$  bereits besetzt ist.

$\beta$ (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  $C_9H_5N(SC_7H_7(p))\alpha(SO_2C_7H_7(p))\beta$ . Zur Darstellung dieses Äthers wurden 0,62 g des von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop (a. a. O.) beschriebenen, bei 178—179° schmelzenden  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-toluolsulfonchinolins mit 0,4 g p-Thiokresol und 0,2 g  $C_2H_5ONa$  in 7,5 ccm absolutem Alkohol 4 Tage im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt; der Abdampfückstand mit kaltem Wasser maceriert und der im Wasser unlösliche Teil aus Alkohol krystallisiert. Farblose, rechteckige, bei 195° schmelzende Krystalle.

0,1060 g gaben 0,1214 g  $BaSO_4$ , entspr. 15,73% S (ber. 15,82%).

$\beta$ (p)-Toluolsulfon- $\alpha$ (p)-toluolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_7H_7)_2$ , ist sowohl durch Oxydation des entsprechenden Thioäthers mit  $KMnO_4$  in Eisessiglösung als auch durch Umsetzung des entsprechenden Chlorchinolinderivates mit Sulfinat gewonnen. Im ersteren Falle wurde der bei der Oxydation gebildete Braunstein mit  $SO_2$  in Lösung gebracht und das abgeschiedene Oxydationsprodukt aus Alkohol krystallisiert. Das so gewonnene Disulfon bildete farblose, bei 180° schmelzende Nadelchen. Etwas reiner entstand dieselbe Verbindung als  $\beta$ (p)-Toluolsulfon- $\alpha$ -chlorchinolin (0,32 g) mit p-toluolsulfinsaurem Natrium (0,2 g) und 7 ccm Alkohol im Rohr 2 Tage im Luftbade auf 130° erhitzt und der Rohrinhalt in der üblichen Weise verarbeitet wurde. Nach dem Reinigen resultierten farblose, bei 184—185° schmelzende Nadelchen. Die erste Analyse ist mit einem nach der ersten Methode, die zweite mit einem Produkte der zweiten Methode ausgeführt.

I. 0,1220 g gaben 0,1244 g  $BaSO_4$ .

II. 0,0578 g „ 0,0608 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
S	14,66	14,0	14,45 %.

$\beta$ (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl,  $C_9H_5N(SH)\alpha(SO_2C_7H_7(p))\beta$ . Diese von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop (a. a. O.) noch nicht beschriebene Verbindung erhält man aus dem von genannten Autoren schon dargestellten  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-toluolsulfonchinolin, wenn man dieses mit einer äquivalenten Menge einer alkoholischen Lösung von KSH im Rohr 2 Tage im siedenden Wasserbade erhitzt, den Rohrinhalt nach dem Abdampfen des Alkohols mit kaltem Wasser behandelt und den unlöslichen Anteil aus mit wenig Wasser verdünntem Eisessig krystallisiert. Citronengelbes, sprödes Pulver vom Schmp.  $226^\circ$ , das in Alkohol fast unlöslich, in verdünntem wäßrigen Alkali leicht löslich und aus alkalischer Lösung durch Säure wieder fällbar ist.

0,1352 g gaben 0,1998 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	20,34	20,30 %.

$\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_6H_4Cl(p))\alpha$ , analog der Benzolverbindung aus  $\alpha$ -Chlorchinolin und p-chlorbenzolsulfinsäurem Natrium gewonnen, bildet es nach dem Krystallisieren aus Alkohol weiße kurze, bei  $190^\circ$  schmelzende Nadeln.

- I. 0,2183 g gaben 0,4713 g  $CO_2$  und 0,0621 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1760 g „ 0,0834 g  $AgCl$ .  
 III. 0,1075 g „ 4,2 ccm N bei  $11^\circ$  und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	59,30	58,9	—	— %
H	3,29	3,18	—	— „
Cl	11,68	—	11,72	— „
N	4,61	—	—	4,65 „ .

$\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrylphenyläther,  $C_9H_5N(SC_6H_5)\alpha(SO_2C_6H_4Cl(p))\beta$ , wird aus dem von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop (a. a. O.) schon beschriebenen  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-chlorbenzolsulfonchinolin und Natriumthiophenolat beim dreitägigen Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr im Wasserbade erhalten und gereinigt. Gelbliche lange, glänzende, bei  $149^\circ$  schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

0,1566 g gaben 0,0520 g  $AgCl$ , entspr. 8,21% Cl (ber. 8,61%).

Als Nebenprodukt entsteht eine in Alkohol schwer lösliche, bei 287° schmelzende Verbindung, das bereits von oben genannten Autoren beschriebene  $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfoncarbostyryl. Es muß sich hierbei um eine hydrolytische Spaltung handeln, denn näher liegt es, wenn ein Teil des Thiophenol-salzes nicht in Reaktion tritt, die Bildung eines durch  $C_2H_5ONa$  entstehenden Carbostyryläthyläthers zu erwarten. Dem ist aber nicht so, da  $p$ -Chlorbenzolsulfoncarbostyryläther eine bei 173° schmelzende Verbindung darstellt.

$\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfon- $\alpha$ -benzolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_6H_5)\alpha(SO_2C_6H_4Cl(p))\beta$ , entsteht aus vorgenanntem Thioäther, wenn man diesen in Eisessig mit  $KMnO_4$  oxydiert. Weißes Krystallmehl, mikroskopisch kleine Nadelchen, aus Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei 264°, beginnt aber bereits schon bei 250° zu sintern.

0,1780 g gaben 0,1824 g  $BaSO_4$ , entspr. 14,04% S (ber. 14,45%).

$\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl- $p$ -tolyläther,  $C_{22}H_{16}NS_2O_2Cl$ , aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta(p)$ -chlorbenzolsulfonchinolin und  $p$ -Thiokresolnatrium analog dem Phenyläther gewonnen. Farblose, stark glänzende, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 147°.

I. 0,2150 g gaben 0,0721 g  $AgCl$ .

II. 0,1672 g „ 4,5 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	8,33	8,29	— %
N	3,29	—	3,19 „

Diesen Thioäther durch Oxydation in das entsprechende Disulfon überzuführen, gelang nicht. Auch 8 tägiges Erhitzen des  $\alpha$ -Chlor- $\beta(p)$ -chlorbenzolsulfonchinolins mit  $p$ -toluolsulfinsaurem Salze bei Wasserbadtemperatur hat die gewünschte Verbindung nicht ergeben. Ob durch Steigerung der Temperatur eine Umsetzung möglich ist, wurde in dieser Versuchsreihe nicht ermittelt.

$\alpha(p)$ -Brombenzolsulfonchinolin,  $C_9H_6N(SO_2C_6H_4Br(p))\alpha$ , entsteht beim 8 tägigen Erhitzen von  $p$ -brombenzolsulfinsaurem Natrium und  $\alpha$ -Chlorchinolin. In Alkohol ist die Verbindung schwer löslich und kristallisiert in kleinen weißen, bei 145° schmelzenden Nadeln.

I.	0,1331 g	gaben	0,2495 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0335 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,2285 g	„	0,4381 g	CO <sub>2</sub>	„	0,0561 g	H <sub>2</sub> O.
III.	0,1339 g	„	4,75 ccm	N bei 21°	und	746 mm.	
IV.	0,3380 g	„	0,2316 g	BaSO <sub>4</sub> .			
V.	0,3380 g	„	0,1794 g	AgBr.			

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	51,72	51,14	52,32	—	—	— %
H	2,89	2,82	2,75	—	—	„
N	4,02	—	—	4,04	—	„
S	9,21	—	—	—	9,41	„
Br	22,96	—	—	—	—	22,59 „

$\alpha$ -Amino- $\beta$ (p)-brombenzolsulfonchinolin,  
 $C_9H_8N(NH_2)\alpha(SO_2C_6H_4Br(p))\beta$ , aus p-Brombenzolsulfonacetonitril und o-Amidobenzaldehyd in alkoholischer, wenig Alkali enthaltender Lösung beim Erhitzen sich rasch bildend. Nach 3 stündigem Erhitzen sammelt man das Reaktionsprodukt und krystallisiert es aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig. Citronengelbe, bei 223° schmelzende Nadeln.

I.	0,1913 g	gaben	0,3458 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0476 g	H <sub>2</sub> O.
II.	0,2752 g	„	18,5 ccm	N bei 20°	und	758 mm.	
III.	0,1085 g	„	0,0688 g	BaSO <sub>4</sub> .			
IV.	0,1085 g	„	0,0565 g	AgBr.			

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	49,58	49,32	—	—	— %
H	3,05	2,79	—	—	„
N	7,71	—	7,81	—	„
S	8,83	—	—	8,79	„
Br	22,01	—	—	—	22,16 „

Chlorhydrat,  $C_{15}H_{11}N_2SO_2Br.HCl$ , bildet sich aus der Base beim Lösen in heißer 12 prozent. HCl; haardünne Nadeln, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Die angelagerte HCl wurde in der Ammoniakdigestion bestimmt.

0,1446 g gaben 0,0519 g AgCl, entspr. 8,8% Cl (ber. 8,87%).

Bei 105° zersetzt sich das Salz unter HCl-Abgabe.

Nitrat,  $C_{15}H_{11}N_2SO_2Br.HNO_3$ , aus der heißen Lösung in 25 prozent. Salpetersäure als gelblichweißes Krystallpulver abgeschieden, das mikroskopische Tafeln bildet. Bei 105° tritt Gewichtsverlust, bei 212° Bräunung, bei 224° Schmelzen des Salzes ein (Schmelzpunkt der Base 223°).



0,1316 g gaben 11,0 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,86	9,74 %

Platinsalz,  $(C_{15}H_{11}N_2SO_2Br)_2H_2PtCl_6$ . Die Lösung der Base in konzentrierter HCl gibt mit  $H_2PtCl_6$  eine amorphe Fällung, die beim Erwärmen auf Zusatz von etwas Alkohol gelöst wird. Gelbrote runde Krystallgebilde, die bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigen.

0,3789 g gaben 0,0658 g Pt, entspr. 17,36% (ber. 17,18%).

$\beta(p)$ -Brombenzolsulfoncarbostyryl,  $C_{15}H_{10}NSO_3Br$ , aus der entsprechenden Amidoverbindung beim Erwärmen mit wäßriger Nitritlösung in Eisessiglösung als Abscheidung sich bildend. Gelblichweiße kurze, bei 269° schmelzende Nadeln.

I. 0,1800 g gaben 6,25 ccm N bei 22° und 756 mm.

II. 0,1221 g „ 0,0768 g BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	3,85	4,02	— %
S	8,8	—	8,59 „

$\alpha$ -Chlor- $\beta(p)$ -brombenzolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(Cl)\alpha(SO_2C_6H_4Br(p))\beta$ , aus dem vorstehenden Carbostyryl-derivat und  $PCl_5$  in Gegenwart einiger Tropfen  $POCl_3$  erhalten. Man erhitzt im Kölbchen mit Steigrohr auf 160°, bis alles zusammengesmolzen ist, wozu einige Stunden erforderlich. Nach Entfernen des Steigrohres verflüchtigt man das gebildete Oxychlorid, verreibt den Rückstand im Mörser mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol. Lange, stark lichtbrechende farblose, bei 181,5° schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung schwach bläulich fluorescierte.

0,2162 g gaben 0,1872 g AgBr + AgCl, nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0,1612 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Br	20,89	21,62	— %
Cl	9,27	—	8,86 „

$\beta(p)$ -Brombenzolsulfoncarbostyryläthyläther,  $C_9H_5N(OC_2H_5)\alpha(SO_2C_6H_4Br(p))\beta$ , aus dem  $\alpha$ -Chlorderivat beim 4 tägigen Erhitzen mit der äquivalenten Menge von alkoholischer

Natriumäthylatlösung. Lange dünne, farblose, bei  $156^{\circ}$  schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

0,1450 g gaben 0,2759 g  $\text{CO}_2$  und 0,047 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,04	51,91 %
H	3,60	3,63 „

$\beta$ (p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyryl,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{O}_2\text{Br}$ , entsteht, wenn man das  $\alpha$ -Chlorderivat mit der berechneten Menge KSH in alkoholischer Lösung im Rohr 2 Tage im Wasserbade erhitzt. Ledergelbe, morgensternförmige Krystalldrusen (aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig). Schmp.  $254^{\circ}$ , in Alkohol schwer löslich.

0,0764 g gaben 0,0924 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 16,61% S (ber. 16,86%).

$\beta$ (p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{O}_2\text{Br}$ , aus dem  $\alpha$ -Chlorderivat und p-Thiokresolnatrium in alkoholischer Lösung beim 4 tägigen Erhitzen im Rohr bei Wasserbadtemperatur entstehend. Stark silberglänzende weiße, bei  $159^{\circ}$  schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

0,0617 g gaben 0,0611 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 13,60% S (ber. 13,63%).

$\alpha$ ( $\beta$ )-Naphthalinsulfonchinolin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$ . Erhitzt man  $\alpha$ -Chlorchinolin (0,8 g) und  $\beta$ -naphthalinsulfonsaures Natrium (1,2 g) mit 10 ccm absolutem Alkohol 8 Tage im Rohr im siedenden Wasserbade, so erfolgt die Umsetzung sehr langsam, so daß man erst am 4. Tage etwa am auftretenden NaCl den Beginn einer Reaktion feststellen kann. Die Aufarbeitung des festen Rohranteils erfolgt analog den früheren Verbindungen. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol erhält man schließlich farblose, morgensternförmige, bei  $137^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

I. 0,0849 g gaben 0,0619 g  $\text{BaSO}_4$ .

II. 0,0796 g „ 3,0 ccm N bei  $18,5^{\circ}$  und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
S	10,04	10,01	— %
N	4,38	—	4,41 „

$\alpha$ -Amino- $\beta$ ( $\beta$ )-naphthalinsulfonchinolin,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{NH}_2)\alpha(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\beta$ .  $\beta$ -Naphthalinsulfonacetonitril (2,3 g) und o-Amidobenzaldehyd (1,2 g) in 60 ccm Alkohol nach

Zusatz von einigen Tropfen wäßriger NaOH auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt, geben diese Aminoverbindung, deren Abscheidung in Form eines eigelben Krystallbreis bereits nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen beginnt. Umkrystallisieren aus Alkohol gibt die Verbindung als eigelbe, lange dünne Nadeln vom Schmp.  $180^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach.

I. 0,1372 g gaben 0,0919 g  $\text{BaSO}_4$ .

II. 0,0914 g „ 6,5 ccm N bei  $19,5^{\circ}$  und 753 ccm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
S	9,59	9,2	— %
N	8,38	—	8,22 „

Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2\cdot\text{HCl}$ . Aus der heißen Lösung der Base in 25 prozent. HCl beim Erkalten in gelblichweißen kurzen Nadeln abgeschieden. Bei  $105^{\circ}$  ist das Salz beständig, bei  $200^{\circ}$  beginnt es sich zu zersetzen, um bei  $250^{\circ}$  zu schmelzen. Die gebundene HCl wurde in einer ammoniakalischen Digestion bestimmt.

0,1659 g gaben 0,0644 g AgCl, entspr. 9,6% Cl (ber. 9,56%).

Nitrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2\cdot\text{HNO}_3$ , aus der heißen Lösung der Base in 12 prozent.  $\text{HNO}_3$ ; kleine weiße Nadeln, die bei  $105^{\circ}$  keinen Gewichtsverlust zeigen und bei  $203$ — $209^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0,1468 g gaben 13 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 762 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
N	10,58		10,35 %

Ein Platinsalz konnte nicht in wohlcharakterisiertem Zustande erhalten werden.

$\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfoncarbostyryl,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OH})\alpha(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))$ , bei Einwirkung von Natriumnitrit auf die Base in Eisessiglösung bei Wasserbadwärme entstehend, beim Erkalten der Lösung sich abscheidend und aus Eisessig krystallisiert, bildet es gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp.  $294^{\circ}$ .

0,1427 g gaben 5 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
N	4,17		4,14 %

$\alpha$ -Chlor- $\beta(\beta)$ -naphthalinsulfonchinolin,  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\alpha(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\beta$ , aus dem Carbostyrylderivat (1,2 g)

mit  $\text{PCl}_5$  (0,9 g) und 4 Tropfen  $\text{POCl}_3$  beim Erhitzen im Kölbchen mit Steigrohr auf  $180\text{--}200^\circ$  entstehend. Ist die ganze Masse zusammengesmolzen, so entfernt man das  $\text{POCl}_3$  aus der dunkelgelben, glasigen Schmelze, laugt den Rückstand mit Alkohol aus und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Kleine gelbe, bei  $159^\circ$  schmelzende Krystallfragmente. Die Umsetzung des Carbostyrils mit  $\text{PCl}_5$  bedarf, im Gegensatz zu den anderen bisher beschriebenen  $\alpha$ -Chlorderivaten, einer höheren Temperatur.

0,1482 g gaben 0,0592 g  $\text{AgCl}$ , entspr. 9,88% Cl (ber. 10,02%).

$\beta$  ( $\beta$ )-Naphthalinsulfoncarbostyryläthyläther,  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\alpha(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\beta$ , aus dem Chlorderivat beim dreitägigen Erhitzen mit der äquivalenten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates im Rohr bei Wasserbadtemperatur entstehend. Gelblichweiße, stumpfe, zu Gruppen vereinigte Nadeln aus Alkohol, Schmp.  $121^\circ$ .

0,1046 g gaben 0,2654 g  $\text{CO}_2$  und 0,042 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,39	69,22 %
H	4,71	4,49 „

$\beta$  ( $\beta$ )-Naphthalinsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{SC}_7\text{H}_7(\text{p}))\alpha(\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\beta$ , aus der Chlorverbindung mit p-Thiokresolnatrium in absolut alkoholischer Lösung beim 5-tägigen Erhitzen im Rohr im Wasserbade entstehend. Silberglänzende rechteckige Krystalle aus Alkohol, Schmp.  $176^\circ$ .

0,1963 g gaben 0,2052 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:
S	14,52	14,36 %

Oxydationsversuche dieses Thioäthers in Eisessiglösung mit  $\text{KMnO}_4$  gaben zwar krystallinische Produkte, aber nicht einem Disulfon entsprechende S-Werte. Die Oxydation scheint den  $\alpha$ -ständigen S-haltigen Rest wegoxydiert zu haben, da der S-Gehalt für ein Disulfon viel zu niedrig gefunden wurde. Annähernd läßt sich der bei einem krystallinischen Oxydationsprodukte vom Schmp.  $268\text{--}269^\circ$  gefundene S-Gehalt (8,84%) mit dem  $\beta$ -Naphthalinsulfoncarbostyryl (S = 9,55%) in Einklang bringen, doch verlangt diese Verbindung den bei weitem höheren Schmp.  $294^\circ$ .

$\alpha(o)$ -Anisolsulfonchinolin,  $C_9H_8N(SO_2C_6H_4OCH_3(o))\alpha$ , beim 8 tägigen Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorchinolin (1,2 g) mit *o*-anisolsulfinsaurem Natrium (1,5 g) in absolutem Alkohol (15 ccm) im Rohr bei Wasserbadtemperatur entstehend. Schön ausgebildete farblose, große rhombische Krystalle vom Schmp. 134°.

I. 0,1600 g gaben 6,25 ccm N bei 15° und 745 mm.  
 II. 0,1379 g „ 0,1108 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,68	4,54	— %
S	10,71	—	11,03 „

$\alpha$ -Amino- $\beta(o)$ -anisolsulfonchinolin,  $C_{16}H_{14}N_2SO_3$ , bildet sich, wenn eine etwas Alkali enthaltende alkoholische Lösung von *o*-Anisolsulfonacetonitril und *o*-Amidobenzaldehyd einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wird. Das nach dem Erkalten und längerem Stehen abgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Alkohol in farblosen, quadratischen Krystallen vom Schmp. 239° erhalten. Die alkoholische Lösung zeigt schwach bläuliche Fluorescenz.

0,1632 g gaben 11,5 ccm N bei 13° und 769 mm.

Berechnet:		Gefunden:
N	8,91	8,51 %

$\beta(o)$ -Anisolsulfoncarbostyryl,  $C_{16}H_{13}NSO_4$ , bei Einwirkung einer wäßrigen Nitritlösung auf die Eisessiglösung der Base in der Wärme entstehend. Gelblichweiße, balkenförmige, bei 250° schmelzende Krystalle aus Eisessig.

0,2034 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 768 mm.

Berechnet:		Gefunden:
N	4,44	4,37 %

$\alpha$ -Chlor- $\beta(o)$ -anisolsulfonchinolin,  $C_{16}H_{12}NSO_3Cl$ , man erhitzt vorgenanntes Carbostyryl (3 g) mit PCl<sub>5</sub> (1,8 g) und 10 Tropfen POCl<sub>3</sub> 1 Stunde im Ölbad im Kölbchen mit Steigrohr auf 140° und beseitigt dann durch Entfernung des Steigrohres das entstandene und bereits vorhandene POCl<sub>3</sub>. Den spröden Rückstand verarbeitet man dann im Mörser mit kaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand schließlich aus Alkohol. Reguläre Quadern vom Schmp. 171°.

- I. 0,184 g gaben 0,0785 g AgCl.  
 II. 0,184 g „ 0,1265 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	10,62	10,55	— %
S	9,6	—	9,44 „

$\beta$ (o)-Anisolsulfonthiocarbostyrylphenyläther, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-anisolsulfonchinolin und Thiophenolnatrium in absolut alkoholischer Lösung im Rohr beim dreitägigen Erhitzen im Wasserbade entstehend. Große, derbe, farblose Rhomboeder aus Alkohol, Schmp. 160°.

0,1058 g gaben 0,1232 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
S	15,74	15,99 %	

$\beta$ (o)-Anisolsulfonthiocarbostyryl, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bildet sich beim 2-tägigen Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-anisolsulfonchinolin (1,5 g) mit KSH (0,216 g) in absolutem Alkohol (4 ccm) im Rohr bei Wasserbadtemperatur. Der Rohrinhalt zeigte einen zwiebelartigen Geruch und lieferte bei der üblichen Verarbeitung des Abdampfrückstandes und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Eisessig, dem ein wenig Wasser zugesetzt war, das Thiocarbostyryl in Form spröder, ledergelber derber Krystalle vom Schmp. 233°.

0,1483 g gaben 0,2092 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
S	19,35	19,38 %	

Infolge seiner sauren Eigenschaften ist das Thiocarbostyryl im Gegensatz zu dem entsprechenden Carbostyrylderivat in wäßriger NaOH löslich und liefert beim Schütteln mit Methylsulfat in stark alkalisch gehaltener Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur den

$\beta$ (o)-Anisolsulfonthiocarbostyrylmethyläther, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N(SCH<sub>3</sub>) $\alpha$ (SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>(o)) $\beta$ , der aus Alkohol in farblosen, balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 150° erhalten wird. Wir haben diesen Methylthioäther in essigsaurer Lösung mit 30 prozent. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt und sind hierbei zu einem krystallinischen, bei 190° schmelzenden Oxydationsprodukte gelangt, in dem möglicherweise, wenn bei der Oxydation keine Komplikationen eingetreten sind, ein gemischtes Disulfon vom Chinolin

von der Zusammensetzung  $C_9H_5N(SO_2CH_3)(SO_2C_6H_4OCH_3)$  vorliegen könnte. Leider war die Menge des erhaltenen Oxydationsproduktes nicht hinreichend, um diese Frage entscheiden zu können.

$\alpha(p)$ -Phenetolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(SO_2C_6H_4OC_2H_5(p))\alpha$ . Wird beim 8 tägigen Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorchinolin (1,7 g) und  $p$ -phenetolsulfinsaurem Natrium (2,5 g) in Alkohol (10 ccm) im Rohr im siedenden Wasserbade erhalten und analog den früheren Verbindungen gereinigt. Weiße Blättchen aus Alkohol, ebenso aus heißem Wasser. In beiden Fällen zeigen sie den Schmp.  $133,5^\circ$ .

- I. 0,2738 g gaben 0,6513 g  $CO_2$  und 0,1196 g  $H_2O$ .  
 II. 0,2485 g „ 9,25 ccm N bei  $18,5^\circ$  und 742 mm.  
 III. 0,1750 g „ 0,1326 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	65,15	64,90	—	— %
H	4,38	4,89	—	— „
N	4,47	—	4,25	— „
S	10,23	—	—	10,41 „

$\alpha$ -Amino- $\beta(p)$ -phenetolsulfonchinolin,  $C_9H_5N(NH_2)\alpha(SO_2C_6H_4OC_2H_5(p))\beta$ , aus  $p$ -Phenetolsulfonacetonitril (Schmp.  $141^\circ$ ) und  $o$ -Amidobenzaldehyd bereitet. Federleichte, gelblichweiße voluminöse Blättchen aus Alkohol vom Schmelzpunkt  $178^\circ$ .

- I. 0,1365 g gaben 0,3100 g  $CO_2$  und 0,0581 g  $H_2O$ .  
 II. 0,1484 g „ 10,75 ccm N bei  $21^\circ$  und 757 mm.  
 III. 0,1332 g „ 0,0962 g  $BaSO_4$ .

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,17	61,96	—	— %
H	4,91	4,76	—	— „
N	8,53	—	8,53	— „
S	9,76	—	—	9,92 „

Chlorhydrat,  $C_{17}H_{16}N_2SO_3 \cdot HCl$ , scheidet sich aus der heißen Lösung der Base in 25 prozent. Salzsäure beim Erkalten als ein Gewirr von haardünnen, langen Nadeln ab. Bei  $100^\circ$  zeigt das Salz keinen Gewichtsverlust, verliert also nicht wie analoge Chlorhydrate seine  $HCl$ . Bei  $233^\circ$  schmilzt es unter Zersetzung, also weit höher als die freie Base schmilzt. Dieses

zuweilen beobachtete Festergebundensein der Säure in solchen Chinolinsalzen muß eine besondere Bewandnis haben. Von etwa 10 bisher dargestellten Chinolinbasen mit  $\beta$ -ständigem  $\text{RSO}_2$  hat etwa die Hälfte eine sehr lockere Bindung der Säure erkennen lassen. Diese Bindung wird auch nicht durch eine  $\alpha$ -ständige Amidogruppe verstärkt. Letztere Gruppe scheint die an sich im Chinolinderivat schon zutage tretende Basizität nicht zu verstärken. Es ist bei keinem der vielen bisher geprüften  $\alpha$ -Amidochinolinderivate gelungen, mehr als ein Molekül einer einbasischen Säure anzulagern und dieses angelagerte Säuremolekül kann hierbei mehr oder weniger festgebunden sein. Auch bei diesem vorliegenden Chlorhydrate wurde die ammoniakalische Digestion zur Chlorbestimmung benutzt.

0,1860 g gaben 0,0748 g AgCl, entspr. 9,94% Cl (ber. 9,72%).

$\beta$  (p)-Phenetolsulfoncarbostyryl,  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OH})\alpha(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5(\text{p}))\beta$ , aus dem vorstehenden Aminokörper in Eisessiglösung mit NOONa erhalten, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelblichweiße, bei 241° schmelzende Nadeln.

I. 0,1142 g gaben 4 ccm N bei 22° und 756 mm.

II. 0,1144 g „ 0,0792 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
N	4,25	4,03	— %
S	9,47	—	9,51 „

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-phenetolsulfonchinolin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NSO}_3\text{Cl}$ , erhält man aus dem Carbostyrylderivat (1,2 g), wenn man dieses mit  $\text{PCl}_5$  (0,86 g) und 4 Tropfen  $\text{POCl}_3$  im Gefäß mit Steigrohr 2 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt, dann das  $\text{POCl}_3$  vertreibt, den Rückstand mit Wasser verreibt und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Gelblichweiße, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 162°.

0,107 g gaben 0,0447 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
Cl	10,19	10,33 %	

$\beta$  (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther,  
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{SC}_7\text{H}_7(\text{p}))(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5(\text{p}))\beta$ . Man erhitzt  $\beta$ (p)-Phene-



tolsulfon- $\alpha$ -chlorchinolin (1,74 g) mit p-Thiokresol (0,62 g) und  $C_2H_5ONa$  (0,34 g) in 7—8 ccm absolutem Alkohol 6 Tage lang im Rohr im siedenden Wasserbade. Farblose, balkenförmige, bei 141° schmelzende Krystalle aus Alkohol.

I. 0,1468 g gaben 0,1528 g  $BaSO_4$ .  
 II. 0,1052 g „ 0,115 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
S	14,73	14,3	15,0 %.

$\beta$ (p)-Phenetolsulfon- $\alpha$ (p)-toluolsulfonchinolin,  
 $C_9H_5N(SO_2C_7H_7(p))\alpha(SO_2C_6H_4OC_2H_5(p))\beta$ . Dieses Disulfon entsteht in guter Ausbeute, wenn man vorgenannten Thioäther (0,94 g) in Eisessig (5 ccm) mit 0,4 g fein gepulvertem  $KMnO_4$  oxydiert, nach vollendeter Oxydation mit  $SO_2$  die Braunsteinfällung beseitigt und das beim Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser sich abscheidende Produkt aus Alkohol krystallisiert. Man erhält so feine spitze Nadeln, die bei 239° sintern und bei 249° schmelzen.

0,1616 g gaben 0,3636 g  $CO_2$  und 0,0694 g  $H_2O$ .

Berechnet:		Gefunden:
C	61,64	61,38 %
H	4,53	4,80 „

$\beta$ (p)-Phenetolsulfonthiocarbo-styryl,  
 $C_9H_5N(SH)\alpha(SO_2C_6H_4OC_2H_5(p))\beta$ , entsteht, wenn man auf  $\beta$ -Phenetolsulfon- $\alpha$ -chlorchinolin (1 g) in absolutem Alkohol (3 ccm) Kaliumsulfhydrat (0,21 g) im Rohr 2 Tage im siedenden Wasserbade einwirken läßt und in üblicher Weise den Rohrinhalt verarbeitet. Aus Alkohol krystallisiert das Thiocarbo-styryl in winzigen dunkelgelben, ligroinähnlich riechenden Nadelchen vom Schmp. 142°.

0,1173 g gaben 0,1574 g  $BaSO_4$ .

Berechnet:		Gefunden:
S	18,56	18,43 %.

Von den in dieser Arbeit beschriebenen ersten Vertretern der  $\alpha$ -arylsulfonierten Chinoline ist folgendes bemerkenswert. Sie entstehen mehr oder weniger leicht bei Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorchinolin mit sulfinsaurem Salz, enthalten ihr  $SO_2R$  sehr festgebunden und haben im Chinolin infolge der dem N zu

nahe stehenden  $\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppe die basischen Eigenschaften des Chinolins ganz aufgehoben. Die niedrigsten Schmelzpunkte haben diejenigen Glieder der Reihe, bei denen  $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7(\beta)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(o)$  und  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_2\text{H}_5(p)$ ; den höchsten Schmelzpunkt hat das *p*-Chlorbenzolsulfonderivat, während beim *p*-Brombenzolsulfonderivat wieder ein niedriger Schmelzpunkt beobachtet wurde. Im  $\alpha$ -Chlorchinolin Chlor durch (SR) zu ersetzen, gelang bisher nicht. Ist aber im Chinolin die  $\beta$ -Stellung bereits durch  $\text{RSO}_2$  ersetzt, so gelingt der Ersatz eines  $\alpha$ -Chloratoms durch (SR), besser, wenn  $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_7(p)$  als wenn  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ . Solche Äther lassen sich, wenn auch zuweilen schwierig, zu Disulfonen oxydieren, die man ebenfalls schwierig durch Ersatz eines  $\alpha$ -Chloratoms durch  $\text{SO}_2\text{R}$  bei Einwirkung von Sulfinat erhalten kann. Weder bei den Thiocarbostyrylthern noch bei den Disulfonen ist hinsichtlich der Schmelzpunkte eine Gesetzmäßigkeit zu erkennen, höchstens, daß Disulfone meist hochschmelzende Verbindungen sind. Hochschmelzend sind auch die  $\beta$ -Arylsulfoncarbostyryle, bei deren Äthern sinkt der Schmelzpunkt.  $\beta$ -Arylsulfonthiocarbostyryle haben niedere Schmelzpunkte als die entsprechenden Carbostyryle, aber ausgesprochenen sauren Charakter, so daß sie sich in wäßrigem Alkali lösen, während Salzbildung bei den Carbostyrylen nur bei Ausschluß von Wasser möglich ist. Arylther von Thiocarbostyrylen haben niedrigere Schmelzpunkte als die freien Thiocarbostyryle.  $\beta$ -Arylsulfonierte Chinoline mit  $\text{NH}_2$  in  $\alpha$ -Stellung haben nur den Charakter von einsäurigen Basen,  $\text{NH}_2$  ist nicht diazotierbar, sondern wird sehr leicht durch  $\text{NOOH}$  gegen  $\text{OH}$  ausgetauscht. Bei den  $\alpha$ -Aminoderivaten liegen die Schmelzpunkte höher als bei  $\alpha$ -Chlorderivaten, aber bedeutend niedriger als bei den  $\alpha$ -Oxyderivaten und auch niedriger als bei den  $\alpha$ -Sulhydratderivaten, den Thiocarbostyrylen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Marburg.

Über die Valenzbeanspruchung von Alkylen.

Von

K. v. Auwers und G. Wegener.

(Eingegangen am 25. Juni 1923.)

Versuche über die Alkylierung des Indazols<sup>1)</sup> hatten ergeben, daß für das Mengenverhältnis, in dem 1- und 2-Äthyl-derivate nebeneinander entstehen, außer anderen Einflüssen die Natur der einzelnen Alkyle bestimmend ist, denn Radikale mit größerer Valenzbeanspruchung, wie Methyl und Propyl, bevorzugen die 2-Stellung, während Radikale mit geringeren Affinitätsansprüchen, wie Allyl und Benzyl, mit Vorliebe an das 1-Stickstoffatom treten. Bei der Fortführung dieser Untersuchungen wurden weitere interessante Beobachtungen gemacht, über die später berichtet werden soll, jedoch ließ sich aus ihnen vorläufig kein Maß für die Affinitätsbeanspruchung von Alkylen ableiten, da die Strukturformel des Indazols und damit auch der wirkliche Verlauf der einzelnen Alkylierungsprozesse noch nicht mit voller Sicherheit erkannt sind.

Wir haben daher die Äthylierung einiger andersartiger Verbindungen untersucht, um zu prüfen, ob hierbei ähnliche Verschiedenheiten in der Wirkungsweise der einzelnen Halogenalkyle auftreten.

Zuerst beschäftigten wir uns mit der Umsetzung zwischen

Benzamid-silber und Halogenalkylen.

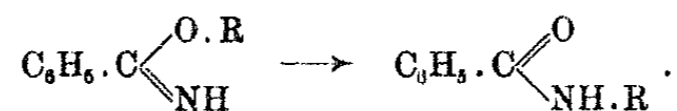
Tafel und Enoch<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei dieser Reaktion zunächst *O*-Äther entstehen; jedoch fand später Wheeler<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Auwers u. Schaich, Ber. 54, 1738 (1921).

<sup>2)</sup> Ber. 23, 103 (1890).

<sup>3)</sup> Am. 17, 397 (1895); 23, 135 (1900).

daß sich diese Körper unter dem Einfluß überschüssigen Halogenalkyls schon bei gewöhnlicher Temperatur in die isomeren *N*-Derivate umwandeln:



Es erschien daher möglich, daß sich bei diesen Reaktionen Gleichgewichte der Isomeren einstellen würden, deren Lage von der Natur des angewandten Alkylhaloids abhinge. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, denn unter den von uns eingehaltenen Arbeitsbedingungen: Einwirkung von überschüssigem Halogenalkyl in absolut ätherischer Lösung auf das Silbersalz des Benzamids bei gewöhnlicher Temperatur, konnten in allen Fällen nur die *O*-Äther nachgewiesen werden. Außerdem störten Nebenreaktionen die genaue Durchführung der Versuche.

Über einzelne Beobachtungen sei folgendes mitgeteilt:

Nach 11 tägigem Schütteln eines Gemisches von Silberbenzamid, Jodmethyl und Äther hatten sich nur 52% des Salzes umgesetzt, während der Umsatz mit Jodäthyl nach 5½ Tagen etwa 91% betrug, und die Reaktion mit Jodallyl schon nach 1 Tag so gut wie vollendet war. Dies spricht dafür, daß das Halogen in der Allylverbindung besonders locker gebunden ist, was bereits früher von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist. Auffallend ist dagegen, daß in diesem Falle das Methylderivat langsamer reagiert als die Äthylverbindung, denn in der Regel beobachtet man das Umgekehrte; beispielsweise wirkt Jodmethyl auf Indazol-silber erheblich leichter ein als Jodäthyl. Vielleicht deuten diese Verschiedenheiten darauf hin, daß in manchen Fällen der Umsatz zwischen Silbersalz und Jodalkyl in Form eines direkten Austausches von Metall gegen Alkyl erfolgt, während in anderen zunächst eine Anlagerung des Jodalkyls stattfindet; jedoch ist darüber noch nichts Sicheres festgestellt worden.

Zur Trennung der *O*-Äther des Benzamids von den etwa daneben gebildeten *N*-Derivaten benutzte man Pikrinsäure, die nur mit den *O*-Verbindungen Salze bildet. Bei dem Methylierungsversuch fiel auf Zusatz von Pikrinsäure zum Reaktionsgemisch zunächst das bereits von Wheeler<sup>1)</sup> be-

<sup>1)</sup> Am. 20, 69 (1898).

schriebene, bei  $163^{\circ}$  schmelzende Pikrat des Benzimido-methyläthers aus; darauf aber folgte eine Abscheidung einer Substanz vom Schmp.  $282^{\circ}$ , die sich als pikrinsaures Ammonium erwies. Auch bei der Äthylierung des Benzamids erhielt man Ammoniumpikrat, selbst wenn in absolut trockenem Äther gearbeitet wurde; daneben entstand einmal ein Produkt, das bei  $146\text{--}147^{\circ}$  schmolz und vielleicht ein Salz des *O*-Äthyläthers mit 2 Mol. Pikrinsäure darstellte, doch blieb die Einheitlichkeit der Substanz zweifelhaft. Salzsaurer Salze von Imidoäthern mit 2 Mol. Säure sind von Pinner und Klein<sup>1)</sup> beschrieben worden. Aus den letzten Mutterlaugen der Reaktionsprodukte wurde ein Öl isoliert, das der Hauptsache nach aus Benzoesäure-äthylester zu bestehen schien, denn es lieferte nach dem Kochen mit verdünnter Natronlauge beim Ansäuern reichliche Mengen Benzoesäure.

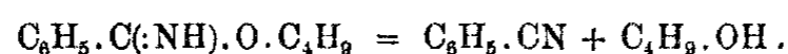
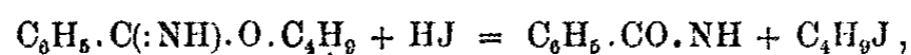
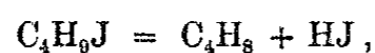
Wieder anders verliefen die Versuche mit Allyljodid. Da beim erstenmal an Stelle des erwarteten pikrinsauren Benzimido-allyläthers nur Ammoniumpikrat erhalten wurde, versuchte man bei der Wiederholung zunächst den freien Allyläther ohne Anwendung von Pikrinsäure zu isolieren. Man gewann ein farbloses, in Säuren lösliches Öl, das nach 3 maliger fraktionierter Destillation unter 12 mm Druck bei  $113\text{--}116^{\circ}$  siedete, sich aber bei der näheren Untersuchung und der Analyse nicht als der gewünschte Allyläther, sondern als der Benzimido-propyläther herausstellte, der nach Wheeler<sup>2)</sup> den Siedep.<sub>12</sub> =  $115,5^{\circ}$  besitzt. Allerdings vermochten wir im Gegensatz zu Wheeler kein Pikrat des Äthers zu gewinnen, sondern erhielten sowohl in alkoholischer wie in absolut-ätherischer Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure lediglich pikrinsaures Ammonium. Möglicherweise war jedoch auch Wheelers bei  $261^{\circ}$  schmelzende Substanz nicht das Salz des Äthers, sondern gleichfalls Ammoniumpikrat, denn es erscheint auffällig, daß das Pikrat des Äthyläthers rund  $100^{\circ}$  höher schmelzen soll als das des Benzimido-methyläthers; auch gibt Wheeler für die Substanz keine Analyse an, während er dies für den Methyläther tut.

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1890 (1877).

<sup>2)</sup> Am. 20, 74 (1898).

Die höher siedenden Fraktionen bestanden größtenteils aus Benzamid; seine Menge entsprach ungefähr einem Drittel des angewandten Silbersalzes.

Das gleiche Nebenprodukt und dazu noch Benzonitril erhielt auch Wheeler, als er die *O*-Äther des Benzamids in die *N*-Verbindungen umlagerte. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen, sollen für das Beispiel des Butylderivates nach seiner Auffassung durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Bildung des Propyläthers an Stelle des Allylderivates bei unseren Versuchen kann als ein Beweis dafür angesehen werden, daß tatsächlich bei diesen Umsetzungen Jodwasserstoff entsteht, denn auf andere Weise läßt sich die Reduktion des Allyls kaum erklären.

Schwerer ist das regelmäßige Auftreten von Ammoniumpikrat bei den Alkylierungsversuchen zu verstehen. Allerdings zerfallen nach den Beobachtungen von Pinner und Klein die salzsauren Salze der Imidoäther mit Wasser rasch in Benzoesäureester und Chlorammonium, und die analoge Spaltung erleiden, wie wir feststellten, die Pikrate jener Äther, wenn man sie mit Wasser oder Alkohol kurz aufkocht. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, daß schon die geringe Menge Wasser, die von den ätherischen Lösungen bei unseren Versuchen während ihrer Verarbeitung angezogen werden konnte, genügte, um diese Spaltung zu bewirken, oder daß ein Teil der *O*-Äther in Benzonitril und die entsprechenden Alkohole zerfiel, und diese dann die Zersetzung bewirkten.

Da die Fortsetzung dieser Versuche für unsere Zwecke nichts versprach, wandten wir uns der Einwirkung von

#### Halogenalkylen auf sym. Formyl-phenylhydrazin

zu, da diese Substanz, wie das Indazol, 2 Stickstoffatome in ungleicher Stellung enthält und nach den Literaturangaben ihre Alkylierung in verschiedener Weise verlaufen kann. Freer

und Sherman<sup>1)</sup> haben nämlich festgestellt, daß das trockene Natriumsalz des Formyl-phenylhydrazins in Gegenwart von absolutem Äther mit Alkyljodiden ausschließlich  $\beta$ -Derivate (I) liefert, während in alkoholischer Lösung der Hauptsache nach die isomeren  $\alpha$ -Verbindungen (II) entstehen.



Erhitzt man jedoch im zweiten Fall das Reaktionsgemisch längere Zeit unter Druck auf 100°, so lassen sich neben den  $\alpha$ -Derivaten auch die  $\beta$ -Isomeren nachweisen.

Um zu prüfen, ob etwa bei Anwendung von Radikalen mit besonders geringer Valenzbeanspruchung eine Änderung in diesen Verhältnissen eintritt, haben wir die Einwirkung von Allylbromid und Benzylchlorid auf alkoholische Lösungen des Natrium-formyl-phenylhydrazins untersucht. Beide Umsetzungen verliefen rasch und glatt; die einzigen nachweisbaren Reaktionsprodukte waren das  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -allyl- bzw.  $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -phenyl-hydrazin vom Schmp. 57—58° bzw. 108° bis 109°; jene Halogenverbindungen hatte also ebenso gewirkt wie das von Freer und Sherman benutzte Jodäthyl.

Einige Methylierungsversuche führten zu keinem sicheren Ergebnis, denn man erhielt nicht, wie in den anderen Fällen, krystallisierte Produkte, sondern ein Öl, das nicht auf einen konstanten Siedepunkt gebracht werden konnte. Da sich auch nicht feststellen ließ, ob es etwa ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substitutionsprodukt war, wurden diese Versuche als zwecklos abgebrochen.

Etwas mehr Erfolg hatten wir darauf bei einer Untersuchung über die

Alkylierung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -cumarilsäureestern<sup>2)</sup>,

denn das Mengenverhältnis der hierbei entstehenden *C*- und *O*-Derivate hängt in hohem Maß von der Art des angewandten Halogenalkyls ab. Da diese Versuche aber noch der Ergänzung bedürfen, soll über sie erst bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

<sup>1)</sup> Am. 18, 562 (1896).

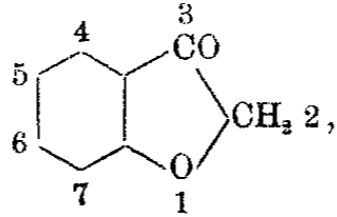
<sup>2)</sup> Vgl. Auwers, Ann. Chem. 393, 338 (1912).

Zum Schluß haben wir die bereits früher begonnenen Versuche über die

Ringsprengung bei Cumaranon-Derivaten

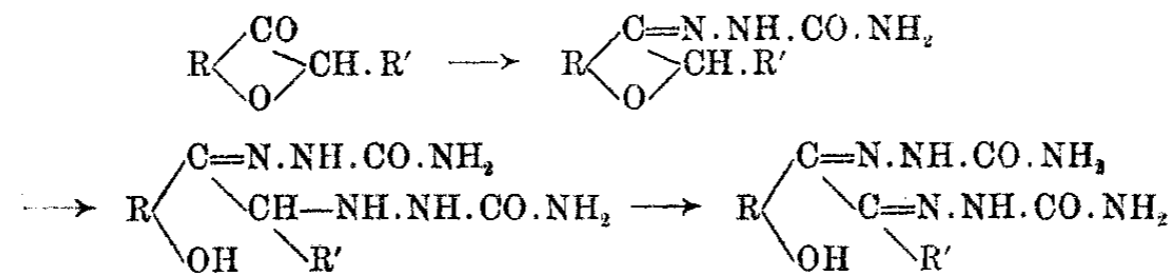
fortgesetzt und sind hier zu brauchbaren Ergebnissen gelangt.

Durch die früheren Arbeiten<sup>1)</sup> ist im wesentlichen festgestellt worden, daß Stellung und Zahl von Substituenten im Cumaranon,



einen bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit seines sauerstoffhaltigen Ringes ausüben. Insbesondere hatte sich herausgestellt, daß der Eintritt eines Substituenten in die 2-Stellung im allgemeinen das Ringgefüge lockert. Auch hatten sich bereits Anzeichen dafür ergeben, daß der Grad der Lockerung von der Natur des eingetretenen Radikals abhängt, doch war dieser Punkt noch genauer zu untersuchen.

Von den verschiedenen Methoden zur Aufspaltung des Furanringes in den Cumaranonem haben wir die Spaltung durch Semicarbazid gewählt, die nach dem Schema



verläuft. Als Substituenten R' dienten bei unseren Versuchen Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl und Benzyl. Nachdem Vorversuche mit einigen 2-Alkyl-cumaranonem und deren homologen 5-Methyl-derivaten gezeigt hatten, daß genügend große Unterschiede in der Geschwindigkeit der Ringöffnung bei den einzelnen Verbindungen bestehen, wurden die Hauptversuche mit den Abkömmlingen des 5-Methyl-cumaranonem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 405, 243 (1914); Ber. 47, 3292 (1914); 49, 809, 820 (1916); 50, 1149 (1917); 52, 77, 92 (1919); 53, 2271 (1920).



ausgeführt. Man erwärmte gleich konzentrierte wäßrig-alkoholische Lösungen, die auf 1 Molg. des betreffenden Cumaranons  $2\frac{1}{2}$  Molg. Semicarbazid-chlorhydrat und die nötige Menge Natriumacetat enthielten, auf eine Temperatur, die zwischen  $45^{\circ}$  und  $50^{\circ}$  konstant gehalten wurde, und brach den Versuch ab, sobald die Ausscheidung von schwer löslichem Disemicarbazon begann. Übersättigungserscheinungen wurden durch Impfen oder mechanische Mittel verhindert.

Die Zeiten, die bis zu diesem Punkt bei Anwesenheit der verschiedenen Radikale verstrichen, sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

Methyl . . .	4 Stunden	<i>n</i> -Butyl . . .	$6\frac{1}{2}$ Stunden
Äthyl . . .	14 „	<i>n</i> -Pentyl . . .	$7\frac{1}{2}$ „
<i>n</i> -Propyl . . .	4 „	Benzyl . . .	$14\frac{1}{2}$ „

Wie weit lassen sich nun aus diesen Zahlen Schlüsse auf die Valenzbeanspruchung der einzelnen Radikale ziehen?

Auf die grundsätzliche Vorfrage, ob sich Affinitätsgrößen überhaupt durch Reaktionsgeschwindigkeiten messen lassen, gehen wir hier nicht näher ein, schließen uns vielmehr den Forschern an, die der Ansicht sind, daß dies zum mindesten bei einfachen chemischen Umsetzungen in homologen Reihen möglich sei.<sup>1)</sup> Allerdings müssen dabei andere Faktoren, z. B. sterische, nach Möglichkeit ausgeschaltet sein.

Ungünstig ist, daß bei unseren Versuchen in Wirklichkeit die Summe der Geschwindigkeiten zweier aufeinander folgenden Reaktionen gemessen wird, denn zuerst wird, wie früher festgestellt wurde, regelmäßig das normale Monosemicarbazon gebildet, und erst dann findet unter Anlagerung eines zweiten Moleküls Semicarbazid die Ringsprengung statt. Da aber fast sämtliche bisher untersuchten Cumaranone fähig sind, ein Monosemicarbazon zu bilden, während der Ring nur in besonderen Fällen aufgespaltet wird, darf man annehmen, daß der Einfluß des Substituenten auf den ersten Vorgang in der Regel von untergeordneter Bedeutung ist. Es scheint uns

<sup>1)</sup> Vgl. zu dieser Frage Dimroth, Ann. Chem. 377, 127 (1910); Davis, Ph. Ch. 78, 353 (1912); Staudinger, Die Ketene, S. 97—98 (1912); Reddelien, dies. Journ. [2] 91, 225 (1915); Skraup, Ann. Chem. 419, 38 (1919); H. P. Kaufmann, Ber. 55, 249 (1922) u. a.

daher erlaubt, diese Fehlerquelle einstweilen zu vernachlässigen, doch sollen Kontrollversuche angestellt werden, bei denen die fertigen Monosemicarbazone als Ausgangsmaterialien dienen werden.

Eine weitere Unsicherheit ist dadurch bedingt, daß die verschiedenen Disemicarbazone zwar alle in verdünntem Alkohol sehr schwer löslich sind, aber doch vermutlich gewisse Unterschiede in ihrer Löslichkeit aufweisen werden, wodurch sich den Zeitpunkt der ersten Ausscheidung etwas verschieben kann. Auch diese Fehlerquelle soll bei den Kontrollversuchen nach Möglichkeit ausgeschaltet werden.

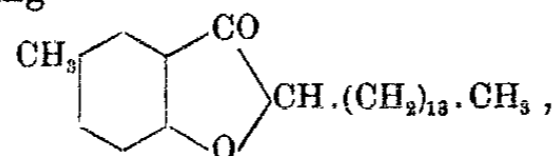
Wenn auch somit die von uns gefundenen Zeitwerte keinen Anspruch auf mathematische Genauigkeit erheben können, so lassen sie doch fraglos erkennen, daß zwischen der Geschwindigkeit der Ringsprengung und der Valenzbeanspruchung der Radikale ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht.

Nach den bekannten Untersuchungen von Meerwein<sup>1)</sup> an Pinakonen nimmt die Valenzbeanspruchung der normalen aliphatischen Alkyle mit zunehmender Länge der Kette ab, jedoch periodisch wechselnd derart, daß die Radikale mit ungrader Kohlenstoffzahl jeweils mehr Affinität beanspruchen, als die vorangehenden mit grader Zahl; indessen verringern sich diese Unterschiede mit wachsender Kohlenstoffzahl. Dieser Regel entspricht im wesentlichen das Ergebnis unserer Versuche, denn Methyl und Propyl erweisen sich als Radikale von ungefähr gleicher Wirkung, während das dazwischen stehende Äthyl sich ganz anders verhält, und die höheren Radikale Butyl und Pentyl ihrer Wirkung nach zwischen diesen beiden Extremen liegen. Daß der Stundenwert für Propyl mit dem für Methyl zusammenfällt, statt etwas größer zu sein, mag mit den Ungenauigkeiten unserer Methode zusammenhängen; ebenso scheinen die Unterschiede bei den Radikalen vom Butyl an aufwärts bereits so gering zu sein, daß sie innerhalb der Fehlerquellen des Verfahrens liegen. Wir hätten diese Vermutung gern durch die Messung der Auf-

---

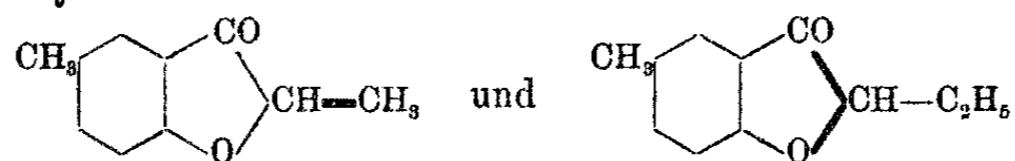
<sup>1)</sup> Vgl. besonders Ann. Chem. 419, 121, 131 (1919).

spaltungsgeschwindigkeit eines Cumaranon mit langer Seitenkette, der Verbindung



geprüft; der Versuch scheiterte jedoch daran, daß dieser Körper in Alkohol ziemlich schwer löslich, das aus ihm entstehende Disemicarbazon auffallenderweise aber viel leichter löslich ist als die analogen Verbindungen, so daß unsere Arbeitsweise in diesem Falle nicht brauchbar war.

Wenn am 2-Kohlenstoffatom eines Cumaronons ein Substituent mit starker Valenzbeanspruchung haftet, so wird dieses entsprechend weniger Affinität für die Bindung mit seinen Nachbaratomen im Ring aufweisen können, und umgekehrt. Die Symbole



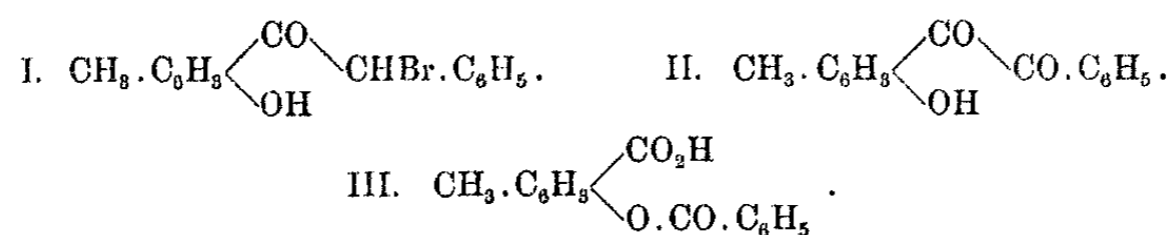
lassen ohne weiteres erkennen, daß der Zusammenhalt des Heteroringes im 2-Methyl-derivat schwächer sein wird, als in der 2-Äthyl-Verbindung, und daher unter gleichen Bedingungen die Aufspaltung des Ringes leichter erfolgen wird.

Zu dieser Auffassung paßt vortrefflich das Verhalten des benzylierten 5-Methyl-cumaronons, denn trotz seiner Schwere schließt sich das Benzyl nicht dem Butyl und Pentyl an, sondern wirkt als Radikal von bekannter geringer Valenzbeanspruchung<sup>1)</sup> ungefähr so wie Äthyl.

Auch vom Allyl, das sich ebenfalls durch geringe Affinitätsbeanspruchung auszeichnet, wird man das gleiche erwarten dürfen. Ein Vorversuch am 2-Allyl-5-methyl-cumaranon bestätigte diese Voraussicht; leider war es aus unbekanntem Gründen bisher nicht möglich, das Disemicarbazon, das beim ersten Versuch ohne Schwierigkeit entstanden war, bei späteren Ansätzen wiederzugewinnen, so daß ein genauer Vergleich noch aussteht.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Skraup, Ann. Chem. 419, 84 (1919); Auwers u. Schaich, a. a. O., S. 1751.

Die Chemie des Triphenylmethyls und verwandter Verbindungen hat gelehrt, daß Phenyl und ähnliche Radikale in der Regel weit mehr Affinität beanspruchen als Alkyle, und die Untersuchungen von Meerwein und von Skraup<sup>1)</sup> haben diese Erkenntnis auf ganz anderen Gebieten bestätigt. Auch die Ringsprengung bei den Cumaranonderivaten wird durch Phenyl in besonderem Maße erleichtert, denn es war bisher nicht möglich, aus dem Keton I das 2-Phenyl-cumaronon in reinem Zustand zu gewinnen, weil einerseits die Phenylgruppe schon der Bildung des Ringes Widerstand leistet und die Entstehung des monocyclischen Diketons II begünstigt; andererseits das in geringerer Menge vorübergehend entstandene 2-Phenyl-cumaronon sich sofort zur *O*-Benzoyl-*p*-kresotinsäure III zu oxydieren beginnt.<sup>2)</sup>



Gleichzeitig beweist der leichte Übergang des Phenyl-cumaronons in den Benzoesäure-ester der Kresotinsäure, daß der Eintritt eines Substituenten in 2-Stellung nicht nur die Bindung zwischen dem 2-Kohlenstoff und dem Sauerstoff schwächt, sondern auch der Zusammenhalt zwischen den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen, wie es das oben gegebene Schema erwarten läßt. Eine systematische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Autoxydation von 2-Alkyl-cumarononen würde also vermutlich zu einem ähnlichen Ergebnis führen, wie es sich aus der Umsetzung dieser Körper mit Semicarbazid herausgestellt hat. Einige dahingehörende Beobachtungen wurden bereits früher gemacht; so wurde z. B. festgestellt, daß die Autoxydation des 2-Äthyl-5-methyl-cumaronons erheblich langsamer verläuft als die des 2,5-Dimethyl-derivates.<sup>3)</sup>

Nach alledem unterliegt es u. E. keinem Zweifel, daß die Festigkeit des Heteroringes in Cumaranonnen, die in

<sup>1)</sup> A. a. O. und Ber. 55, 1085 (1922).

<sup>2)</sup> Auwers, Ber. 53, 2271 (1920).

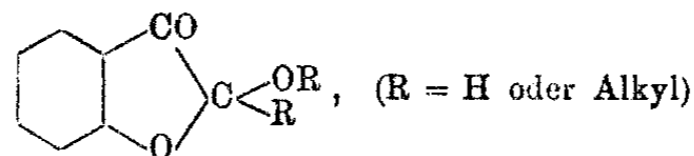
<sup>3)</sup> Auwers und W. Müller, Ber. 50, 1155 (1917).

2-Stellung substituiert sind, *ceteris paribus* von der Affinitätsbeanspruchung des eingetretenen Radikals abhängt. Dann folgt aber aus der Tatsache, daß bisher kein Cumaranon ohne 2-Substituenten durch Semicarbazid aufgesprengt werden konnte, daß ein Wasserstoffatom weniger Valenz beansprucht als ein Alkyl. Dies hat bereits Meerwein angenommen, und Skraup ist zu dem gleichen Schluß gelangt.<sup>1)</sup>

Während alle bisher besprochenen Tatsachen in bestem Einklang miteinander stehen, scheint das Verhalten der 2,2-Dialkyl-cumaranone den hier vorgetragenen Anschauungen völlig zu widersprechen. Denn statt daß in diesen Substanzen der sauerstoffhaltige Ring durch den Eintritt eines zweiten Alkyls eine weitere Schwächung erfährt, übertreffen diese Verbindungen sogar die Stammsubstanzen an Beständigkeit.

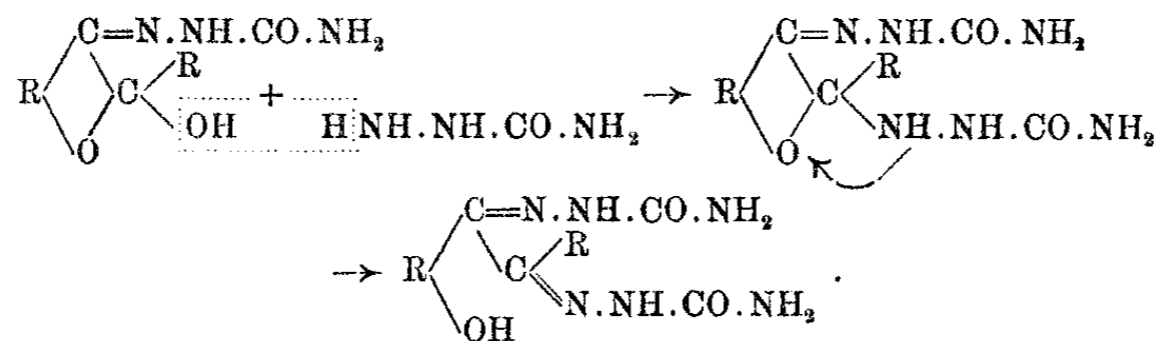
Man wird nicht fehlgehen, wenn man dies auf die Raumerfüllung der zu einer *gem.*-Gruppe verbundenen Radikale zurückführt. Der Begriff der „sterischen Hinderung“ ist im Laufe der Zeit — ob mit Recht oder Unrecht möge dahingestellt bleiben — etwas in Mißkredit gekommen, aber unabhängig von allen Erklärungsversuchen bleibt doch als Tatsache bestehen, daß Anhäufung von Substituenten auf engem Raume in vielen Fällen den Eintritt bestimmter Reaktionen verhindert. Schon die Bildung von Monosemicarbazonen ist bei den Dialkyl-cumaranonem erschwert; man wird daher ohne Zwang annehmen dürfen, daß die *gem.*-Gruppe der Anlagerung eines zweiten Moleküls Semicarbazid im Wege steht und damit die Sprengung des Ringes verhindert.

Verwickelter wird die Sachlage dadurch, daß im Gegensatz zu den Dialkyl-cumaranonem Körper vom Typus



<sup>1)</sup> H. O. Kaufmann, Ber. 55, 250 (1922), schreibt im Gegensatz dazu dem Wasserstoff eine größere Valenzbeanspruchung zu, bringt jedoch keinen Beweis dafür. Denn daß Isopropylbromid bei Umsetzungen in der Regel langsamer reagiert als *n*-Propylbromid, läßt sich zwanglos aus räumlichen Verhältnissen erklären und braucht nicht auf eine festere Bindung des Halogens in der Isoverbindung zurückgeführt zu werden.

sehr leicht unter Bildung von Disemicarbazonen den Ring öffnen. In diesem Fall könnte die Reaktion dadurch ermöglicht werden, daß keine Anlagerung von Semicarbazid zu erfolgen braucht, sondern die Base direkt auf die Hydroxyl- oder Alkoxygruppe einwirken kann, die Umsetzung also im Sinne der folgenden Formeln verläuft:



Wenn auch somit der Widerstand der Dialkyl-cumaranone gegen ihre Aufspaltung nicht in unvereinbarem Gegensatz zu den entwickelten Ansichten steht, so ist doch nicht zu verkennen, daß durch das Hinzutreten des sterischen Momentes, wie wir es der Kürze halber nennen wollen, eine gewisse Unsicherheit in unser Maß für die Affinitätsbeanspruchung hineingetragen wird. Denn auch ein einzelner Substituent kann durch die Art seines Baues mehr oder weniger sterisch hindernd wirken. In der Tat liegt es nahe, die schwere Sprengbarkeit des Heteroringes im 2-Isopropyl-cumaranon<sup>1)</sup> eher auf die Raumerfüllung des Isopropyls, das als stark hemmender Substituent bekannt ist, zurückzuführen als auf seine geringe Affinitätsbeanspruchung, obwohl auch diese außer Frage steht.

Man wird diese Unsicherheit mit in Kauf nehmen müssen und sich in jedem einzelnen Falle klarzumachen haben, wie weit nach Analogien mit sterischen Einflüssen zu rechnen ist, und sie gegebenenfalls nach Möglichkeit berücksichtigen. Es ist ja die Regel, daß chemische Umsetzungen nicht von einem Faktor allein, sondern von einer Mehrzahl abhängen, und es ist anzunehmen, daß dies auch auf die anderen Methoden, nach denen man die Affinitätsbeanspruchung der Radikale zu messen sucht, mehr oder weniger zutrifft. Um so wichtiger ist es, diese Größe nach möglichst vielen Verfahren zu be-

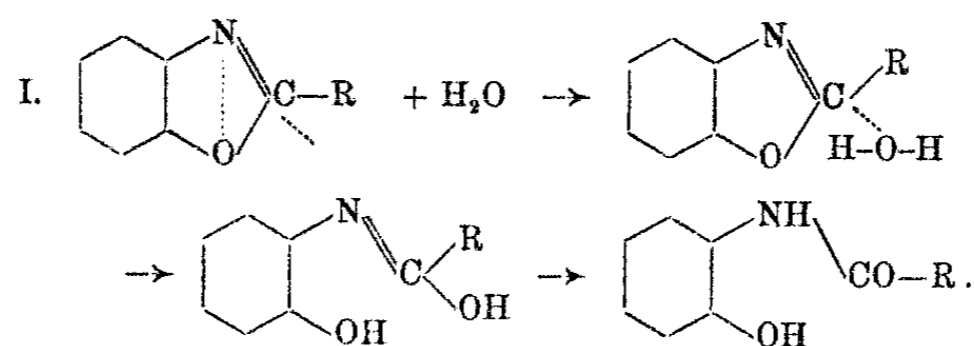
<sup>1)</sup> Ber. 50, 1151, 1155 (1917).

stimmen, um auf diese Weise schließlich von fremden Einflüssen freie Werte zu gewinnen.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich unserer Beobachtungen mit dem, was Skraup (a. a. O.) über die Geschwindigkeit der Ringsprengung bei Benzoxazolen mit einem Substituenten in 2-Stellung ermittelt hat. Auch hier hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in bemerkenswerter Weise von der Natur der eingetretenen Gruppe ab, und die Radikale ordnen sich im großen und ganzen in derselben Weise wie nach den Versuchen von Meerwein und von uns. Besonders tritt wiederum der Gegensatz zwischen aliphatischen und aromatischen Radikalen scharf hervor. Im einzelnen ergeben sich allerdings kleine Abweichungen; beispielsweise steht nach den Versuchen von Skraup das Äthyl dem Methyl in seiner Wirkung sehr nahe und unterscheidet sich, wenigstens bei nicht allzu langer Versuchsdauer, stark vom Benzyl, während wir das Umgekehrte beobachtet haben.

Der — zunächst überraschende — Hauptunterschied besteht aber darin, daß die Aufspaltung des Heteroringes in den Benzoxazolen mit zunehmender Valenzbeanspruchung der Radikale mehr und mehr erschwert wird, während für die Ringsprengung bei den Cumaranonon genau das Gegenteil gilt.

Skraup stellt sich die Affinitätsverteilung in der durch Formel I veranschaulichten Weise vor und gibt den von ihm vermuteten Verlauf der Spaltung durch folgendes Schema wieder:



Nach Skraup bleibt je nach der Valenzbeanspruchung des Substituenten R am 2-Kohlenstoffatom mehr oder weniger Affinität unverbraucht übrig, und hiervon soll die Geschwindigkeit der Reaktion abhängen, indem ein großer Betrag freier Affinität die Anlagerung von Wasser begünstigt und damit

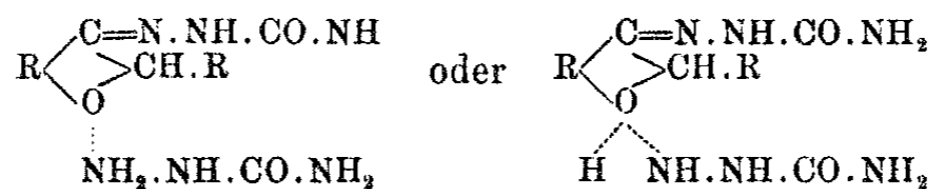
die Aufspaltung des Ringes beschleunigt. Skraup nimmt also stillschweigend an, daß nur der zeitliche Verlauf der primären Reaktion, der Wasseranlagerung, in den einzelnen Fällen verschieden ist, die Ringspaltung selber aber im wesentlichen gleich schnell verläuft. Die Zeitmessungen von Skraup stellen daher, ebenso wie die unserigen, die Summe der Geschwindigkeiten zweier Reaktionen dar, von denen die eine als annähernd konstant betrachtet wird. Eine Änderung der Affinitätsverteilung und damit der Festigkeitsverhältnisse im Ring zieht Skraup nicht in Betracht, da für ihn die Geschwindigkeit der Wasseranlagerung das allein Entscheidende ist.

Der Gegensatz in der Wirkung gleicher Substituenten bei der Ringsprengung in Benzoxazolen und Cumaranonon wird verständlich, wenn man die eben skizzierte Anschauung sinngemäß auf die von uns studierte Reaktion überträgt. Je mehr Affinität der am 2-Kohlenstoff haftende Substituent beansprucht, um so weniger wird dieses imstande sein, das mit ihm verbundene Sauerstoffatom abzusättigen, und es wird infolgedessen an diesem ein größerer oder kleinerer Affinitätsbetrag frei bleiben.<sup>1)</sup> Macht man nun die wahrscheinliche Annahme, daß die erste Phase der Ringsprengung in der Bildung eines lockeren Anlagerungsproduktes zwischen dem Monosemicarb-

<sup>1)</sup> Im Gegensatz zu Schlenk [Ber. 55, 2291 (1922)] sind wir, wie Scholl, Ber. 56, 920 Anm. (1923), der Ansicht, daß die Affinitätsbeträge, die 2 Atome zu ihrer gegenseitigen Bindung aufwenden, zwar von Fall zu Fall wechseln können, aber unter sich stets gleich sind. Wir betrachten die Gesamtaffinität, beispielsweise eines Kohlenstoffatoms, als eine konstante Größe, die jedoch in verschiedener Weise zur Absättigung der mit dem Atom in unmittelbarer oder mittelbarer Beziehung stehenden anderen Atome verbraucht werden kann. In der Regel werden sich die Affinitäten der zu einem Molekül verbundenen Atome nicht restlos gegenseitig absättigen können, sondern es werden, ähnlich wie man es seit Thiele für ungesättigte Verbindungen annimmt, auch in sogen. „gesättigten“ Verbindungen Partialvalenzen an einzelnen Atomen übrig bleiben. Auf diesen Affinitätsresten beruht in erster Linie die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Substanzen, da durch ihre Betätigung die lockeren Additionsprodukte zustande kommen, die man als Vorstufe der chemischen Umsetzung zu betrachten hat. So wird man beispielsweise die chemische Indifferenz der Paraffine darauf zurückführen dürfen, daß die Natur der in diesen Stoffen verbundenen Elemente und die Art ihrer Bindung eine ungewöhnlich weitgehende Absättigung gestattet.



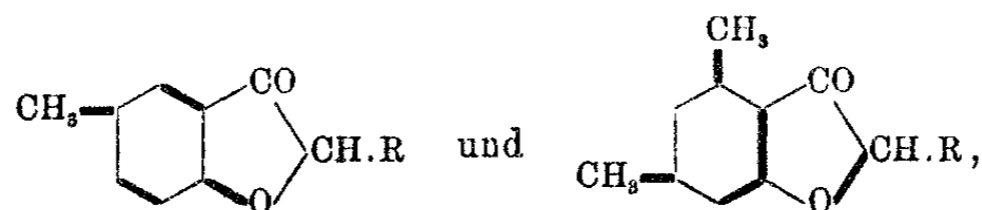
azon des Cumaranon und einem zweiten Molekül Semicarbazid besteht, so wird dieses um so leichter entstehen können, je mehr freie Affinität am Furansauerstoff vorhanden ist, denn zu diesem negativsten Bestandteil des Moleküls wird das basische Semicarbazid hingezogen werden. Der endgültige Ausgleich der Affinitäten in den zunächst entstandenen Zwischenprodukten, denen man etwa die Form



geben kann, führt dann zur Sprengung des Ringes und zur Entstehung der beständigen Endprodukte, der Disemicarbazone.

Da nach dieser Auffassung die Geschwindigkeit der Ringsprengung bei den Benzoxazolen von dem Betrag freier Affinität am 2-Kohlenstoff abhängt, bei den Cumaranon aber vom Valenzüberschuß am Sauerstoff, ist es klar, daß die Valenzbeanspruchung der Substituenten in 2-Stellung die beiden Reaktionen in entgegengesetztem Sinne beeinflussen muß.

Indessen ergeben sich bei dieser Betrachtungsweise gewisse Schwierigkeiten. Beispielsweise lassen die beiden folgenden Schemata



die ein grobes Bild von der Affinitätsverteilung in 5-Methyl- und 4,6-Dimethyl-cumaranon geben sollen, gut verstehen, warum ein zum Furan-Sauerstoff *para*-ständiges Methyl die Aufsprengung des Ringes erleichtert, *meta*-ständige Methylgruppen sie dagegen erschweren, wenn man im Sinne unserer ersten Ausführungen den Grund für das verschiedene Verhalten der einzelnen Cumarone in den wechselnden Festigkeitsverhältnissen des sauerstoffhaltigen Ringes sucht. Man wird dagegen im Zweifel sein, in welchem Fall ein größerer Betrag freier Affinität am Ringsauerstoff vorhanden sein wird.

Ferner hat kürzlich Teppema in einer interessanten

Arbeit — die wir leider bis jetzt nur aus einem Referat<sup>1)</sup> kennen — über den Einfluß von Substituenten auf die Öffnung des Lactonringes in Phtaliden durch Hydrazin u. a. nachgewiesen, daß die Einführung eines Phenyls in die  $\alpha$ -Stellung die Festigkeit des Ringes ganz besonders steigert. Nimmt man an, daß infolge der starken Beanspruchung der Valenz des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms durch das Phenyl ein entsprechender Affinitätsbetrag am Lactonsauerstoff frei bleibt, wie es das Symbol I andeutet, so wäre zu erwarten, daß die



Anlagerung des Hydrazins und damit die Sprengung des Ringes leichter erfolge, was den Tatsachen widerspricht. Stellt man sich dagegen vor, daß der Sauerstoff den ihm bleibenden Valenzüberschuß zu einer Verstärkung seiner Bindung mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom verwendet, so versteht man, daß der Eintritt des Phenyls die Öffnung des Lactonringes erschwert.

Das Beispiel der Benzoxazole und Cumaranone, sowie die eben angestellten Betrachtungen zeigen deutlich, wie sehr es von der — vorläufig in den meisten Fällen hypothetischen — Auffassung über den Verlauf einer Reaktion und über die Verteilung der Affinität im Molekül abhängt, zu welchen Schlüssen man hinsichtlich der Valenzbeanspruchung gelangt. Es ist daher kein Wunder, daß auf diesem, in der ersten Entwicklung begriffenen Gebiet noch manche Unklarheiten bestehen, worauf u. a. St. Goldschmidt und Renn<sup>2)</sup> nachdrücklich hingewiesen haben. Als verhältnismäßig sicherste Grundlage möchten wir bis auf weiteres die Erfahrungen in der Gruppe des Triphenylmethyls und die Ergebnisse der Meerweinschen Arbeiten ansehen. Doch wird es, wie schon gesagt, nötig sein, neue Wege zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung zu suchen und die vorhandenen Methoden zu verbessern. Versuche in dieser Richtung sind im hiesigen Institut im Gang.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1923, I, 762.

<sup>2)</sup> Ber. 55, 628 (1922).

## Beschreibung der Versuche.

## I. Äther des Benzamids.

*O*-Methyläther. 3 g Silberbenzamid, das nach der Vorschrift von Tafel und Enoch (a. a. O.) dargestellt worden war, 3 g Jodmethyl und 50 ccm absoluter Äther wurden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Als der Versuch nach 11 Tagen abgebrochen wurde, hatten sich 52% des Silbersalzes umgesetzt. Das Filtrat wurde auf etwa 30 ccm eingeeengt und darauf mit einer Lösung von 1,6 g Pikrinsäure in 30 ccm feuchtem Äther versetzt. Nach wenigen Minuten schied sich ein citronengelber Niederschlag ab, der an seinem Schmp. 163° bis 164° und durch eine Stickstoffbestimmung als das Pikrat des Benzimido-methyläthers erkannt wurde.

Später fiel eine gelbe Substanz vom Schmp. 282° aus. Der Vergleich mit frisch dargestelltem Ammonium-pikrat, das bei 284° schmolz, und eine Analyse ergaben, daß dieser Körper vorlag.

0,1845 g gaben 37,5 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_7N_4$ :	Gefunden:
N 22,8	22,5 % .

Sobald sich beim weiteren Einengen nur noch Pikrinsäure ausschied, entfernte man sie durch Ausschütteln mit stark verdünnter Lauge und dunstete dann den Äther vollständig ab. Es hinterblieben 0,25 g eines gelblichen Öles, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. *N*-Methyl-benzamid schmilzt bei 78°.

*O*-Äthyläther. Die Versuche verliefen in ähnlicher Weise, jedoch konnte kein reines Pikrat des Äthers gewonnen werden. Aus den letzten Mutterlaugen erhielt man 1,3 g eines Öles, das beim Kochen mit Natronlauge rasch zu Benzoesäure verseift wurde, also der Hauptsache nach wohl Benzoesäure-äthylester war. Da jedoch gleichzeitig der Geruch nach Ammoniak auftrat, war vermutlich etwas Benzotrinitril beigemischt.

*O*-Propyläther. 10,7 g Silberbenzamid und 11,8 g Jodallyl in 100 ccm absolutem Äther setzten sich im Laufe von 24 Stunden quantitativ um. Nach dem Abdampfen des Äthers

blieb ein halb festes, halb öliges Produkt zurück, aus dem nach mehrmaliger Rektifikation ein farbloses Öl gewonnen wurde, das unter 12 mm Druck zwischen 113° und 116° überging. Die höher siedenden Fraktionen lieferten 1,8 g Benzamid, entsprechend 31,5% des angewandten Silbersalzes.

Das Öl erwies sich bei der Analyse als Benzimidopropyläther.

0,1730 g gaben 0,4637 g CO<sub>2</sub> und 0,1210 g H<sub>2</sub>O.

0,1702 g „ 12,8 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON:		Gefunden:
C	73,6	73,1 %
H	8,0	7,8 „
N	8,6	8,4 „

Als man eine Lösung des Äthers in konzentrierter Salzsäure eindampfte, entstand salzsaures Benzamid, während man bei gleicher Behandlung des Äthers mit verdünnter Salzsäure Salmiak erhielt. Fügte man zu einer absolut trockenen ätherischen oder zu einer alkoholischen Lösung des Imidoäthers Pikrinsäure, so schied sich Ammoniumpikrat ab.

## II. Alkylderivate des sym. Formyl-phenylhydrazins.

*β*-Formyl-*α*-allyl-*α*-phenylhydrazin. Ein Gemisch von 1,7 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol, 10 g Formylphenylhydrazin und 12,4 g Allylbromid reagierte bereits nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen bei Zimmertemperatur neutral. Man destillierte darauf den größten Teil des Alkohols ab, goß den Rückstand in Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, verjagte nach dem Trocknen den Äther und rektifizierte. Fast die ganze Menge ging unter 13 mm Druck bei 183° als gelbes, zähflüssiges Öl über, das rasch erstarrte. Auch der geringe Vorlauf und Nachlauf wurden fest. Die Gesamtausbeute an diesem, nahezu reinen Produkt betrug 10,6 g = 82% der Theorie.

Aus Äther krystallisiert die Verbindung in kleinen, weißen Prismen, die in den meisten organischen Mitteln leicht, in Ligroin jedoch schwer löslich sind. Schmp. 57—58°.

0,1358 g gaben 0,3378 g CO<sub>2</sub> und 0,0850 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	68,1	68,1 %
H	6,9	7,0 „

Um die Konstitution des Körpers festzustellen, dampfte man eine mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein, setzte aus dem salzsauren Salz die Base in Freiheit und vermischte sie mit Benzaldehyd. Das entstandene Kondensationsprodukt erwies sich durch seinen Schmp. 51—52° als das von Michaelis und Claessen<sup>1)</sup> beschriebene Benzyliden-allylphenylhydrazin.

$\beta$ -Formyl- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -phenylhydrazin. Eine Lösung von 1,7 g Natrium, 10 g Formylphenylhydrazin und 11,6 g Benzylchlorid in 45 g absolutem Alkohol reagierte, nachdem sie einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, neutral. Außer Kochsalz hatte sich auch ein Teil des Reaktionsproduktes als fester Körper abgeschieden; die Hauptmenge fiel nach dem Abdampfen des Alkohols aus. Die Ausbeute betrug 78% der Theorie.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in derben, weißen, rhombischen Prismen, schmilzt bei 108—109° und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwer in Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform.

0,1378 g gaben 0,3774 g CO<sub>2</sub> und 0,0828 g H<sub>2</sub>O.

0,1146 g „ 12,8 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>:

C	74,3
H	6,2
N	12,4

Gefunden:

74,7 %
6,7 „
12,5 „

Der Beweis für die Struktur wurde in analoger Weise, wie oben angegeben, geführt. Das zunächst erhaltene salzsaure Salz des as. Benzylphenylhydrazins schmolz bei 176° bis 177° — Philips<sup>2)</sup> gibt 167° an —, das durch Kondensation mit Benzaldehyd gewonnene Benzylidenbenzylphenylhydrazin bei 108—109°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Vergleichspräparat, während Philips den etwas höheren Schmp. 111° fand.

### III. Cumaranon-derivate.

Über die Verbindungen, die aus Oxy-cumarilsäureestern gewonnen wurden, wird später berichtet werden. Hier sollen

<sup>1)</sup> Ber. 22, 2237 (1889).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 252, 287 (1889).

nur die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten Cumaranone sowie das 5-Methyl-2-benzyl-cumaranon nebst ihren Derivaten beschrieben werden, von denen die meisten zu den genauen Bestimmungen der Spaltungsgeschwindigkeiten gedient haben.

Man kondensierte zunächst p-Kresolmethyläther und  $\alpha$ -Bromfettsäurebromide durch Aluminiumchlorid zu halogenierten Oxy-ketonen, führte diese durch Kochen mit Natriumacetat in die Cumaranone über und ließ schließlich auf diese Semicarbazid einwirken.

Von den benutzten Bromfettsäurebromiden sind die folgenden noch nicht in der Literatur beschrieben worden:

$\alpha$ -Brom-n-valerylbromid. Das nach der Hell-Volhard'schen Methode gewonnene Produkt siedete von 187° bis 195°, davon die Hauptmenge bei 190°. Wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit.

0,4397 g gaben 35,8 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OBr <sub>2</sub> :	Gefunden:
Br 65,5	65,1 % .

$\alpha$ -Brom-n-capronylbromid. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei 201—210°, zersetzt sich aber ziemlich stark dabei; unter 12—13 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 85—90°. Wasserhell, raucht stark an der Luft.

0,3980 g gaben 30,8 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OBr <sub>2</sub> :	Gefunden:
Br 62,0	61,6 % .

$\alpha$ -Brom-önanthylbromid. Schwach gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit, die unter 9 mm Druck bei 101—102° siedet.

0,3290 g gaben 24,15 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> OBr <sub>2</sub> :	Gefunden:
Br 58,8	58,7 % .

Das  $\alpha$ -Brom-palmitylbromid haben wir nicht rein dargestellt, da es auch unter vermindertem Druck bei der Destillation stark verkohlte. Das Rohprodukt stellte eine feste, weiße, an der Luft rauchende Masse dar.

Die Kondensation der Säurebromide mit p-Kresolmethyläther wurde analog den Vorschriften, wie sie in der

Arbeit von Auwers und W. Müller<sup>1)</sup> gegeben sind, durchgeführt. Für die Weiterverarbeitung auf die Cumaranone waren die Rohprodukte in allen Fällen sauber genug; nur wo es sich um neue Verbindungen handelte, wurden die Substanzen durch Umkrystallisieren gereinigt und analysiert. Eine Verdrängung des Broms durch Chlor haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet:

Folgende Verbindungen sind noch nicht beschrieben:

o-[ $\alpha$ -Brom-n-valeryl]-p-kresol. 12,5 g p-Kresolmethyläther, 25 g  $\alpha$ -Brom-valerylbromid, 15 g Aluminiumchlorid und 110 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 9 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene braune, ölige Rohprodukt erstarrte beim Verreiben mit Alkohol und ließ sich aus diesem Mittel umkrystallisieren.

Große, hellgelbe, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 51–52°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0,1149 g gaben 4,25 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> Br:	Gefunden:
Br 29,5	29,6 % .

o-[ $\alpha$ -Brom-n-capronyl]-p-kresol. Aus 8 g Kresoläther, 17 g Säurebromid, 10 g Aluminiumchlorid und 80 ccm Schwefelkohlenstoff erhielt man nach 6 stündigem Kochen 16 g Rohprodukt.

Lange, gelbe, verfilzte Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp.: 30,5–31,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1540 g gaben 5,35 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Br:	Gefunden:
Br 28,0	27,8 % .

o-[ $\alpha$ -Brom-önanthyl]-p-kresol. 15 g Kresoläther, 33,5 g Säurebromid, 20 g Aluminiumchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 6 Stunden digeriert und lieferten — nach dem Umkrystallisieren — 23 g reines Keton.

Gelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln aus Methylalkohol. Schmp.: 49–50°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1083 g gaben 3,6 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> Br:	Gefunden:
Br 26,7	26,6 % .

<sup>1)</sup> Ber. 50, 1149 (1917).

o-[ $\alpha$ -Brom-palmityl]-p-kresol. 12 g Kresoläther, 39 g Säurebromid, 20 g Aluminiumchlorid, 120 ccm Schwefelkohlenstoff. Reaktionsdauer: 5 Stunden. Das Rohprodukt war ein schwarzer Sirup, ließ sich aber gut aus Alkohol umkrystallisieren.

Feine, gelbe Krystalle von fettartigem Glanz, die bei 46° bis 47° zu einer trüben Schmelze zerfließen. In kaltem Alkohol, Eisessig und Chloroform ist dieses Keton schwerer löslich als die niedrigeren Homologen.

0,1163 g gaben 2,65 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> Br:		Gefunden:
Br	18,8	18,2 % .

Die Cumaranone wurden aus den gebromten Ketonen im allgemeinen nach der seinerzeit<sup>1)</sup> für das 2,5-Dimethylcumaranon gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Ausbeuten waren in allen Fällen recht befriedigend.

Neu sind folgende Verbindungen:

5-Methyl-2-n-propyl-cumaranon. 12 g  $\alpha$ -Brom-valeryl-p-kresol und 30 g Natriumacetat in 70 ccm Alkohol lieferten nach 1½ stündigem Kochen die Substanz in fast quantitativer Ausbeute.

Hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>11</sub> = 133—134°.

0,1763 g gaben 0,4881 g CO<sub>2</sub> und 0,1215 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	75,8	75,5 %
H	7,4	7,7 „ .

$d_4^{16,8} = 1,0675$ . —  $d_4^{16} = 1,064$ . —  $n_D = 1,53967$ ,  $n_{H_0} = 1,54589$ ,  $n_\beta = 1,56268$ ,  $n_\gamma = 1,58066$  bei 16,8°. —  $n_{H_0}^{20} = 1,5445$ .

	M <sub><math>\alpha</math></sub>	M <sub>D</sub>	M <sub><math>\beta</math></sub> -M <sub><math>\alpha</math></sub>	M <sub><math>\gamma</math></sub> -M <sub><math>\alpha</math></sub>
Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (190,11)	53,14	53,47	1,10	1,78
Gef.	55,85	56,38	1,96	3,47
EM	+2,71	+2,91	+0,86	+1,69
E $\Sigma$	+1,43	+1,53	+78 %	+95 %

Die spezifischen Exaltationen des Körpers stimmen mit den früher<sup>2)</sup> für Cumaranone gefundenen Mittelwerten gut überein.

<sup>1)</sup> Ber. 47, 3307 (1914).

<sup>2)</sup> Auwers, Ber. 52, 116 (1919).



5-Methyl-2-[n-butyl]-cumaranon. Aus 16 g  $\alpha$ -Bromcapronyl-p-kresol und 30 g Natriumacetat in 80 ccm Alkohol erhielt man nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen 12 g Rohprodukt und daraus durch 2 malige Rektifikation im Vakuum 9 g eines gelblichen Öls, das unter 17 mm Druck bei  $166\text{--}168^\circ$  siedete. Der Körper erwies sich bei der Analyse als nicht ganz rein; ein Versuch, ihn über das Monosemicarbazon zu reinigen, scheiterte, da bereits in der Kälte ein Disemicarbazon entstand, der Heteroring also bereits aufgesprengt war.

0,1450 g gaben 0,3974 g  $\text{CO}_2$  und 0,1239 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	76,4	74,7 %
H	7,9	9,6 „

5-Methyl-2-[n-pentyl]-cumaranon. 15 g  $\alpha$ -Bromönanthyl-p-kresol und 30 g Natriumacetat in 80 ccm Alkohol wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Das Cumaranon, von dem 10 g entstanden waren, ging als gelbes Öl unter 18 mm Druck konstant bei  $175^\circ$  über.

Auch dieses Präparat war der Analyse zufolge nicht ganz rein.

0,1325 g gaben 0,3704 g  $\text{CO}_2$  und 0,1077 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	77,0	76,3 %
H	8,3	9,1 „

5-Methyl-2-tetrakaidecyl-cumaranon. Eine Lösung von 7,5 g  $\alpha$ -Brompalmityl-p-kresol und 15 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunde gekocht.

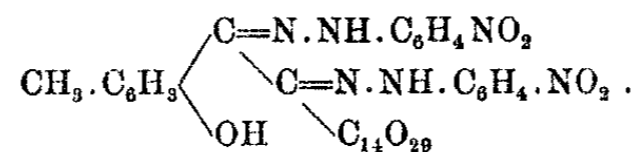
Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weichen, weißen, fettglänzenden Krystallen und schmilzt bei  $68\text{--}69^\circ$ . In kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Ligroin ist sie schwer löslich; mäßig in Aceton und Schwefelkohlenstoff; leicht in Äther, Benzol und Chloroform.

0,1156 g gaben 0,3386 g  $\text{CO}_2$  und 0,1119 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	80,2	79,9 %
H	10,5	10,8 „

Als das Cumaranon in alkoholischer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat gekocht wurde, bildete sich rasch

das p,p-Dinitroosazon des p-Kresyl-tetrakaidecyl-diketons,



Kleine, leuchtend rote Krystalle aus Alkohol, die sich nach vorhergehendem Erweichen bei 164—165° zersetzen. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge scheint die Substanz 1 oder 2 Moleküle Wasser zu enthalten, was bei derartigen Osazonen häufig vorkommt.<sup>1)</sup>

0,0900 g gaben 10,1 ccm N bei 15° und 728 mm.

$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{N}_6$ : Ber. N 13,3%.  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{N}_6$  (Monohydrat): Ber. N 13,0%.

$\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{N}_6$  (Dihydrat): Ber. N 12,6%. Gef. N 12,5%.

5-Methyl-2-benzyl-cumaranon. 8 g 5-Methyl-3-oxycumarilsäureester<sup>2)</sup>, 4,58 g Benzylchlorid und 0,84 g Natrium in 80 g absolutem Alkohol ließ man zusammen 4 Stunden kochen, fügte darauf eine Lösung von 3 g Ätzkali in 10 ccm Wasser hinzu und kochte abermals 2 Stunden. Der alkalisch reagierenden Flüssigkeit entzog man das Cumaranon durch Äther und destillierte es, wobei es unter 13—14 mm Druck zwischen 200° und 210° als gelbes Öl überging, das bald erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin wurde der Körper rein erhalten. Die Ausbeute betrug 5,6 g = 65% der Theorie.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in feinen, büschelförmig verwachsenen, weißen Nadeln, aus Ligroin in derben Prismen. Schmp.: 50—51°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1576 g gaben 0,4656 g  $\text{CO}_2$  und 0,0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	80,6	80,6%
H	5,9	6,1 „

Das bei der Aufspaltung des Körpers durch salzsaures p-Nitrophenylhydrazin entstehende p,p-Dinitroosazon des

<sup>1)</sup> Auwers, Ber. 50, 1585 (1917).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 393, 365 (1912).

p-Kresyl-benzyl-diketons zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 223°.

Benzyläther der 5-Methyl-3-oxy-cumarilsäure. Diese Substanz fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung (vgl. oben) als halbfeste Masse aus, wurde in Äther aufgenommen und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 2,85 g = 28% der Theorie erhalten.

Derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 146—147°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Benzol; schwer in Ligroin.

0,1648 g gaben 0,4392 g CO<sub>2</sub> und 0,0744 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	72,3	72,7 %
H	5,0	5,1 „

5-Methyl-2,2-dibenzyl-cumaranon. Ein Gemisch von 8 g 5-Methyl-oxy-cumarilsäureester, 10 g Benzylchlorid und 0,85 g Natrium in 80 g absolutem Alkohol kochte man bis zur neutralen Reaktion und arbeitete dann wie beim ersten Versuch auf.

Von dem alkaliunlöslichen Cumaranon wurden 6,5 g gewonnen.

Aus Alkohol und verdünnter Essigsäure scheidet sich die Verbindung in weißen Spießen mit rauher Oberfläche aus, während sie aus Ligroin in wasserhellen, stark glänzenden kleinen Rhomboedern krystallisiert. Beide Arten von Krystallen schmelzen bei 122—123°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem Monobenzylderivat.

0,2072 g gaben 0,6391 g CO<sub>2</sub> und 0,1149 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	84,1	84,2 %
H	6,1	6,2 „

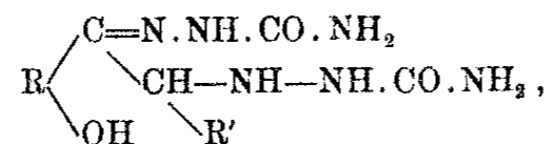
Neben diesem Reaktionsprodukt wurden 3,5 g = 34% der Theorie des Benzyläthers der Methyl-oxy-cumarilsäure gewonnen.

Bei den Versuchen zur Messung der Aufspaltungsgeschwindigkeit der Cumaranone wurden folgende Mengenverhältnisse eingehalten: Auf 1 Molg. 5-Methyl-2-alkylcumaranon 2½ Molg. Semicarbazid-chlorhydrat, 2½ Molg. kryst. Natriumacetat, 1600 ccm Alkohol und 800 ccm Wasser. Angewandt

wurden für jeden Versuch 1—1,5 g Cumaranon. Die Lösungen befanden sich in kleinen Erlenmeyer-Kolben, die man nebeneinander im Thermostaten auf 45—50° erwärmte. Man impfte mit vorrätigen Proben der Disemicarbazone und kratzte die Gefäßwandungen öfters mit einem Glasstab. Bei Tag und Nacht beobachtete man so häufig, daß die Zeit der ersten Abscheidung von Disemicarbazon bei Versuchen von kürzerer Dauer genau, bei solchen von längerer Dauer bis auf etwa 1 Stunde festgestellt werden konnte. In Zweifelsfällen wurden Kontrollversuche angestellt.

Sämtliche erhaltenen Disemicarbazone — bis auf die bereits erwähnte Ausnahme — waren in den meisten organischen Mitteln schwer löslich; nur von heißem Eisessig wurden sie leicht aufgenommen. Zur Analyse wurden die weißen oder schwach gelblichen, krystallinen Rohprodukte verwendet, nachdem man sie mit Wasser und Alkohol ausgekocht hatte.

Wie früher<sup>1)</sup> dargelegt wurde, entstehen bei der Aufspaltung des Furanringes durch Semicarbazid zunächst Semicarbazido-derivate der Monosemicarbazone von der Form



die dann ganz oder zum Teil in die echten Disemicarbazone oder Hydrate von diesem übergehen. Vielfach stellen daher die Produkte Gemische dieser verschiedenen Substanzen dar. Dies scheint auch für die bei unseren Versuchen entstandenen Aufspaltungsprodukte zuzutreffen, doch deuten die Stickstoffbestimmungen fast ausnahmslos darauf hin, daß in der Hauptsache Monohydrate vorlagen. In der folgenden kurzen Zusammenstellung sind daher die theoretischen Werte unter dieser Annahme berechnet, doch soll damit nicht behauptet werden, daß die einzelnen Substanzen tatsächlich sämtlich diese Zusammensetzung besaßen. Eine genauere Untersuchung erschien überflüssig, da es nur darauf ankam, festzustellen, daß Disemicarbazone oder ähnliche Substanzen entstanden waren.

Neu unter den erhaltenen Disemicarbazonen sind folgende Verbindungen:

<sup>1)</sup> Ber. 50, 1595 (1917).

Disemicarbazon des p-Kresyl-n-propyl-diketons.  
Zersetzungspunkt: 212—213°, bei schnellem Erhitzen.

0,0947 g gaben 20,7 ccm N bei 17° und 750 mm.

Ber. für $C_{14}H_{22}O_4N_6$ (Monohydrat):	Gefunden:
N 24,8	24,9 % .

Disemicarbazon des p-Kresyl-n-butyl-diketons.  
Der Schmelz- oder Zersetzungspunkt ist sehr von der Art des Erhitzens abhängig; bei mäßig raschem Erhitzen liegt er etwa bei 213—214°.

0,1528 g gaben 31,1 ccm N bei 13° und 749 mm.

Ber. für $C_{15}H_{24}O_4N_6$ (Monohydrat):	Gefunden:
N 23,9	23,6 % .

Disemicarbazon des p-Kresyl-n-pentyl-diketons.  
Für den Schmelzpunkt gilt das gleiche; 208—209° und 215° bis 216° sind etwa die Grenzen.

0,1339 g gaben 26,5 ccm N bei 14° und 749 mm.

Ber. für $C_{16}H_{26}O_4N_6$ (Monohydrat):	Gefunden:
N 23,0	22,8 % .

Disemicarbazon des p-Kresyl-benzyl-diketons.  
Schmilzt, mäßig rasch erhitzt, bei 222°.

0,1408 g gaben 27,1 ccm N bei 15,5° und 751 mm.

Ber. für $C_{18}H_{22}O_4N_6$ (Monohydrat):	Gefunden:
N 21,8	21,9 % .

Über die  $\beta$ -Lactone der  $\beta$ -Oxybuttersäure  
und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit  
der  $\beta$ -Lactonspaltung von der Konstitution.<sup>1)</sup>

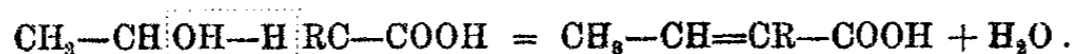
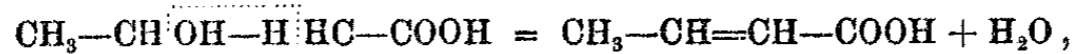
Von

H. Salkowski jun.

(Eingegangen am 10. September 1923.)

A. Theoretischer Teil.

Es ist bekannt, daß die von J. Wislicenus<sup>2)</sup> und seinen Schülern H. Rohrbeck<sup>3)</sup> und C. Waldschmidt<sup>4)</sup> durch Reduktion des Acetessigesters und der  $\alpha$ -monoalkylierten Acetessigesters mit Natriumamalgam dargestellten Säuren  $\beta$ -Oxybuttersäure und  $\alpha$ -monoalkylierten Oxybuttersäuren bei der trockenen Destillation in Wasser und ungesättigte  $\alpha, \beta$ -Säuren zerfallen<sup>5)</sup>:



Die  $\alpha$ -dialkylierten  $\beta$ -Oxybuttersäuren können in dieser Art nicht zerfallen, weil sie am  $\alpha$ -C-Atom keinen Wasserstoff tragen. R. Schnapp<sup>6)</sup> und C. I. Jones<sup>7)</sup> erhielten bei der Destillation solcher Säuren keine Crotonsäuren, sondern unter Zerreißung der Kohlenstoffkette Aldehyd und Dialkylessigsäuren:



<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation des Verf. Münster 1919.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 149, 205 (1869); 186, 190 (1877).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 188, 229 (1877).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 188, 240 (1877).

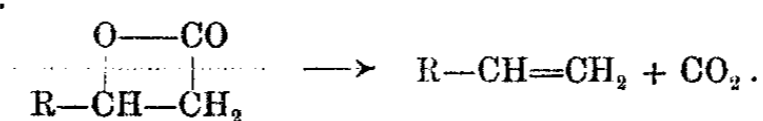
<sup>5)</sup> Fittig hat später nachgewiesen, daß sich hierbei als Nebenprodukte auch  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren bilden. Ann. Chem. 283, 60 (1895).

<sup>6)</sup> Ann. Chem. 201, 68 (1880).

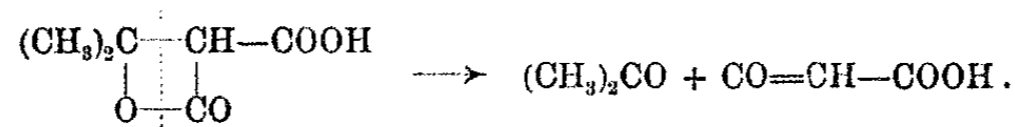
<sup>7)</sup> Ann. Chem. 226, 288 (1884).

und zwar bei Temperaturen, bei denen im allgemeinen ein Zerreißen der Kohlenstoffkette noch nicht eintreten pflegt.

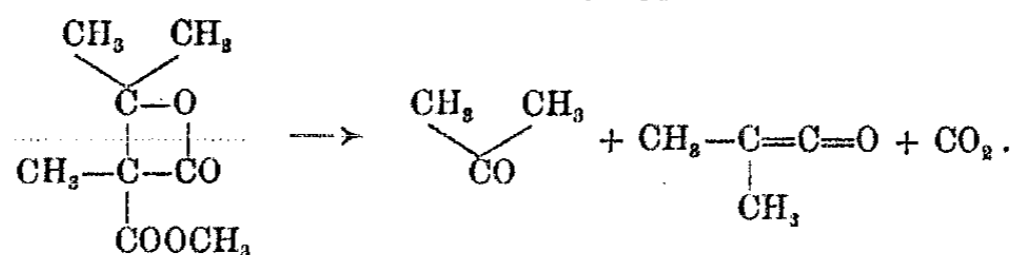
Ein ebensolches Zerreißen der C-Kette bei gleich niederen Temperaturen wurde nun zuerst von E. Ott<sup>1)</sup> bei einer bestimmten Klasse von  $\beta$ -Lactonen nachgewiesen, während  $\beta$ -Lactone im allgemeinen beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und einen ungesättigten Rest zerfallen, wie zuerst A. Einhorn<sup>2)</sup> beobachtet hat:



Die gleiche Spaltung wies auch H. Staudinger<sup>3)</sup> an mehreren Beispielen nach. In der vorerwähnten Arbeit beschreibt Ott eine Klasse von Lactonen, die sich von dem Lacton der  $\beta$ -Oxyisopropylmalonsäure herleiten, welches beim Erhitzen ausschließlich Ketonspaltung zeigt:



Der ungesättigte Rest  $\text{CO} \text{=} \text{CH} \text{---} \text{COOH}$  zerfällt in  $\text{H}_2\text{O}$  und Kohlensuboxyd  $\text{CO} \text{=} \text{C} \text{=} \text{CO}$ . Genau so verhalten sich die  $\alpha$ -bromierten und -methylierten Derivate dieser Lactonsäure und ihre Methylester. Der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester z. B. zerfällt in Aceton, Dimethylketen und Kohlensäure, die jedoch, wie sicher nachgewiesen wurde, nicht dem Lactonring, sondern der Estergruppe entstammt:



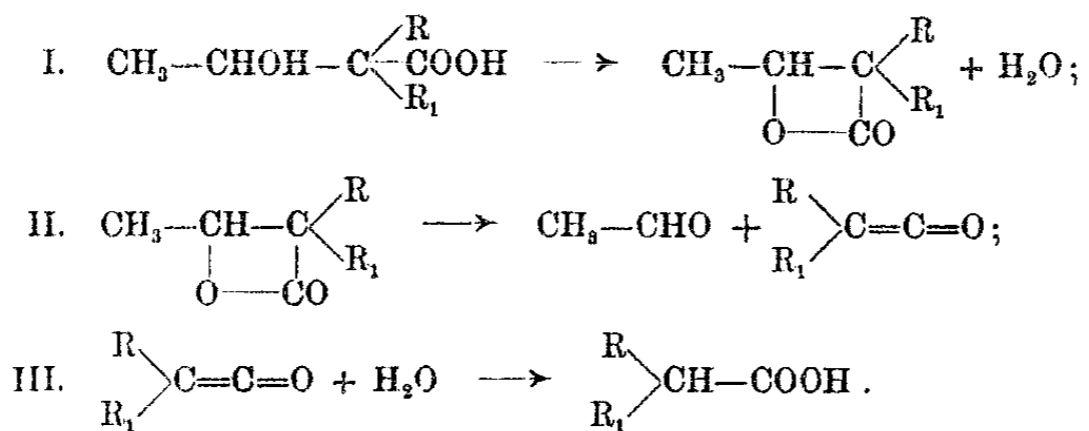
Es sollte nun untersucht werden, ob die oben beschriebene Spaltung der  $\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -oxybuttersäuren auf intermediäre Bildung eines  $\beta$ -Lactons zurückzuführen ist, das analog den  $\beta$ -Lactonen der  $\beta$ -Oxyisopropylmalonsäuren in Acetaldehyd und Dialkylketen zerfällt. Durch Addition des bei der Lacton-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 401, 159 (1919).

<sup>2)</sup> Ber. 16, 2211 (1883).

<sup>3)</sup> Ber. 41, 1356 (1908).

bildung abgespaltenen Wassers an das Dialkylketen würde dann der Reaktionsverlauf leicht zu erklären sein:



Zur Klärung dieser Frage wurden die  $\beta$ -Lactone der  $\beta$ -Oxybuttersäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -oxybuttersäure und  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxybuttersäure dargestellt und ihre pyrogene Zersetzung untersucht.

Der Weg zu den Lactonen führt über die entsprechenden  $\beta$ -Oxybuttersäuren und die zu deren Darstellung erforderlichen alkylierten Acetessigester. Über die Gewinnung der letzteren ist viel gearbeitet worden.<sup>1)</sup> Die Schwierigkeit liegt in der Trennung des unveränderten Acetessigesters und seiner beiden Substitutionsstufen voneinander. Die besten Ausbeuten haben Conrad<sup>1)</sup> und Limpach erhalten. Sie tragen den Acetessigester in Natriumäthylat ein, fügen eine entsprechende Menge Jodalkyl hinzu und erhitzen bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade. Soll ein dialkylierter Ester dargestellt werden, so behandeln sie das monoalkylierte Produkt nochmals in gleicher Weise. Sie erzielten so Ausbeuten von 80—81% der Theorie. Bei dem Versuch, die dialkylierten Ester in einer Reaktion unter Anwendung der doppelten Menge Natriumäthylat und Jodalkyl darzustellen, bekamen sie dagegen nur Ausbeuten von 44—45%.

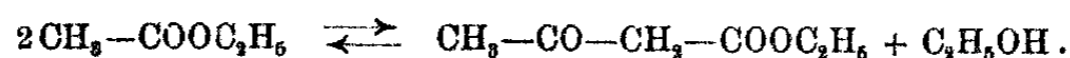
Ich habe zunächst versucht, wie die Alkylierung bei Anwendung eines anderen Halogenalkyls, und zwar Bromalkyls, verläuft, worüber außer einer kurzen Bemerkung Michaels (a. a. O.) keine Angaben vorliegen. Es zeigte sich, daß mit

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, a. a. O.; M. Conrad und L. Limpach, Ann. Chem. 192, 153 (1878); A. Michael, Ber. 38, 2087, 2091 (1905); Locquin, Bull. [3] 31, 757 (1904).



Bromalkyl — unter Zusatz einiger Tropfen Jodalkyl zur Einleitung der Reaktion — wohl  $\alpha$ -monoalkylierte Acetessigester dargestellt werden können, nicht aber diäthylerte.<sup>1)</sup> Man vermeidet also mit Bromalkyl — abgesehen von der Kostenersparnis — die Bildung von Dialkylestern, die von den Monoalkylestern kaum zu trennen sind. Unveränderter Acetessigester läßt sich durch Ausschütteln mit Natriumbisulfidlösung, mit der ein alkylierter Ester sehr viel langsamer reagiert, leicht beseitigen. Nach diesem Verfahren wurde  $\alpha$ -Äthylacetessigester in einer Ausbeute von 79% der Theorie erhalten.

Gelegentlich einer Darstellung von  $\alpha$ -Dimethylacetessigester wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute dadurch erheblich gesteigert werden kann, daß man — in Umkehrung des Verfahrens von Conrad und Limpach — zum Acetessigester zuerst das Halogenalkyl hinzufügt und dann erst nach und nach das Natriumäthylat, wobei die auftretende Reaktionswärme durch Kühlen in Eiswasser beseitigt wird. Ist nach Eintragen alles Natriumäthylats noch nicht Neutralität eingetreten, so läßt man das Gemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann erst auf dem Wasserbade bis zur Neutralität. Auf diese Weise konnte bei der Darstellung von Dimethylacetessigester in einer Operation eine Ausbeute von 66,7% an reinem Ester erzielt werden. Bei dem früheren Verfahren besteht dagegen die Gefahr, daß durch Erwärmen mit dem anfangs überschüssigen Natriumäthylat der Acetessigester und noch mehr seine Alkylderivate in 2 Mol. Essigester bzw. in 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Alkylessigester gespalten werden. Diese unerwünschte Nebenreaktion, die — besonders bei dialkylierten Estern — leicht zur Hauptreaktion werden kann und die Ausbeute natürlich sehr vermindert, stellt eine Umkehrung der Acetessigestersynthese aus Essigester und Na-Äthylat dar:

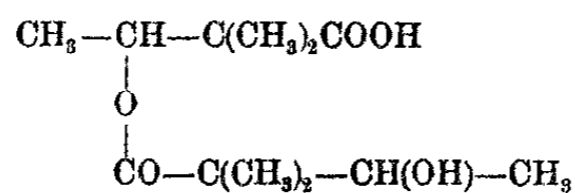


Es ist daher nicht zu verstehen, daß Locquin (a. a. O.) empfiehlt,

<sup>1)</sup> Wie Herr Prof. Ott mir mitteilt, entsteht jedoch nach neueren Versuchen von Herrn cand. chem. Finken auch mit Bromäthyl Diäthylacetessigester.

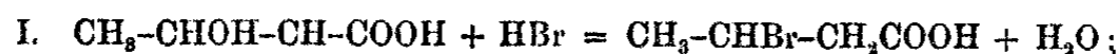
das Gemenge von Na-Äthylat und Acetessigester vor Eintragung des Jodalkyls einige Stunden stehen zu lassen.<sup>1)</sup>

Noch vorhandener Monoalkylester kann durch Schütteln mit 20 Prozent Kalilauge aus dem Dialkylester beseitigt werden. Die Reduktion des Acetessigesters zu  $\beta$ -Oxybuttersäure verlief ohne Schwierigkeit und lieferte im Höchstfall 96%, die Reduktion des  $\alpha$ -Äthylacetessigesters mit einem nur geringen Überschuss von Na-Amalgam lieferte dagegen nur 40%  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -oxybuttersäure; das Reaktionsprodukt enthielt noch unveränderten Acetessigester, die Ausbeute dürfte sich daher durch Anwendung der zwei- bis dreifachen Menge Amalgam sicherlich noch erheblich steigern lassen. Die Reduktion des  $\alpha$ -Diäthylacetessigesters zu Diäthyl- $\beta$ -oxybuttersäure nach Schnapp (a. a. O.) gelang dagegen nicht; in einem Falle wurde — infolge der vorerwähnten spaltenden Wirkung des Alkalis — hauptsächlich Diäthylessigsäure und Essigsäure erhalten. Vielleicht wirken auch die beiden Äthylgruppen sterisch hemmend auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.  $\alpha$ -Dimethylacetessigester ließ sich leicht reduzieren, gab aber auch mit dem Doppelten bis Dreifachen der berechneten Menge Natriumamalgam nur etwa 30% der berechneten Menge  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxybuttersäure, und zwar infolge des Zerfalls eines großen Teils der Säure in Wasser und das Esteranhydrid



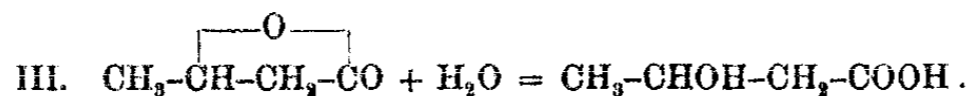
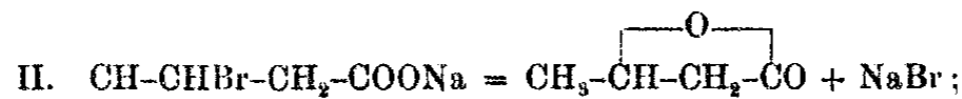
(Näheres im experimentellen Teil.)

Für die Darstellung der Lactone wurde der von H. Johansson<sup>2)</sup> zur Darstellung des  $\beta$ -Butyrolactons angegebene Weg gewählt. Johansson nimmt an, daß das  $\beta$ -Lacton als Zwischenstadium beim Übergang der  $\beta$ -Brombuttersäure in die Oxysäure auftritt:



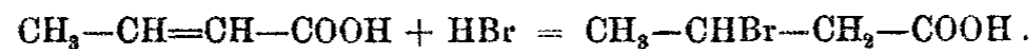
<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Ann. Chem. 186, 193 ff. (1877); A. Isbert, Ann. Chem. 234, 164 (1886); W. Dieckmann, Ber. 33, 2672 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 48, 1262 (1915).



Die Versuche,  $\beta$ -Brombuttersäure aus  $\beta$ -Oxybuttersäure durch Digerieren mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure, oder auch durch längeres Erhitzen dieser Mischung im Einschmelzrohr auf  $100^\circ$  zu gewinnen, verliefen fast resultatlos; im letzteren Falle wurde hauptsächlich Buttersäure erhalten. Auch Behandlung des Natronsalzes mit Phosphortribromid oder -pentabromid und nachfolgende Verseifung des Säurebromids führten nur zu tränenreizenden, zähflüssigen Schmierem neben geringfügigen Mengen Brombuttersäure.

L. M. Loven und H. Johansson<sup>1)</sup> stellten  $\beta$ -Brombuttersäure durch Behandeln von Crotonsäure mit gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure dar:

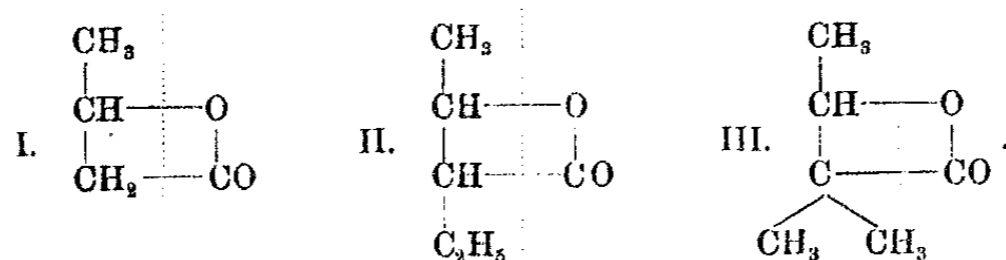


Dieser Weg erwies sich als gangbar, gab aber nicht die von den Verff. angegebenen Ausbeuten. Dagegen wurde ein glatter Umsatz erzielt durch Einschmelzen von Crotonsäure (aus  $\beta$ -Oxybuttersäure durch Destillieren erhalten) mit flüssigem Bromwasserstoff und längeres Stehenlassen. Dasselbe Verfahren erwies sich auch als vorzüglich geeignet zur Darstellung der  $\beta$ -bromierten Mono- und Dialkylbuttersäure, bei letzterer unmittelbar aus der dialkylierten Oxysäure.

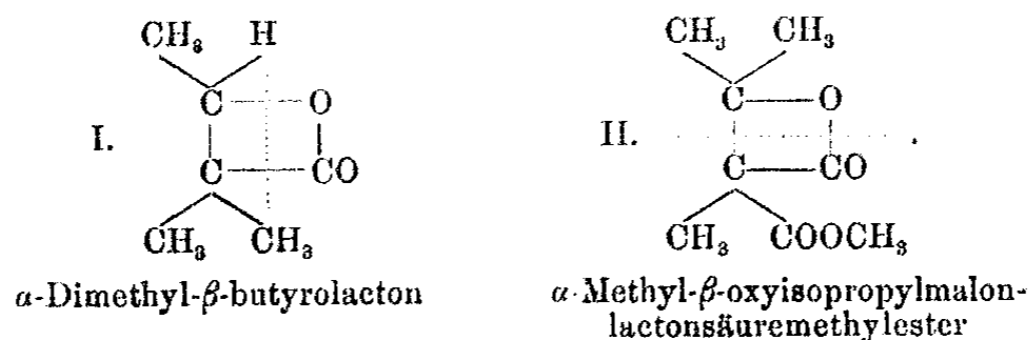
Die Überführung der bromierten Säuren in Lactone geschah nach dem von Johansson zur Gewinnung von  $\beta$ -Butyrolacton angewendeten Verfahren, d. h. Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Ausäthern (Näheres im experimentellen Teil). Er erhielt so nur geringe Mengen des Lactons; auch ich konnte höchstens 40% erhalten. Versuche, bessere Ausbeuten durch Behandlung der  $\beta$ -Brombuttersäure mit feuchtem Silberoxyd oder durch trockene Destillation ihres Silbersalzes zu erhalten, schlugen fehl. Die pyrogene Zersetzung der Lactone ergab in allen Fällen ausschließlich die Kohlensäurespaltung. Neben  $\text{CO}_2$  entstand also aus  $\beta$ -Butyrolacton Propylen, aus

<sup>1)</sup> Ber. 48, 1256 (1915).

$\alpha$ -Äthylbutyrolacton Amylen, aus  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -butyrolacton Trimethylen:



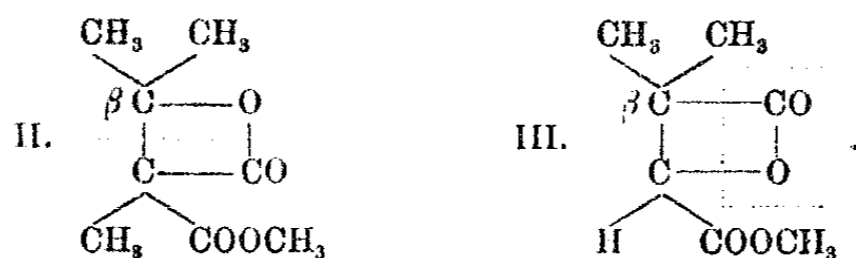
Damit war erwiesen, daß das eigenartige Zerreißen der Kohlenstoffkette bei der trockenen Destillation der  $\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -oxybuttersäuren nicht auf die intermediäre Bildung eines  $\beta$ -Lactons zurückzuführen ist. War bei I. und II. die Spaltung die erwartete, so ist die Spaltung bei III. zunächst überraschend, da hier eine sehr weitgehende Analogie im Bau des Moleküls mit der die Ketonspaltung erleidenden Reihe der  $\beta$ -Oxyisopropylmalonsäurederivate vorliegt:



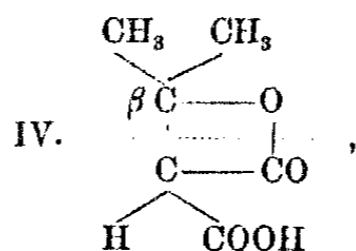
Der Unterschied beider Körper besteht, von der Estergruppe bei II. abgesehen, darin, daß bei I. noch ein Wasserstoffatom an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom gebunden ist, bei II. aber nicht. Daß wahrscheinlich dieses Wasserstoffatom und nicht die bei II. noch vorhandene Estergruppe für die Spaltungsrichtung ausschlaggebend ist, geht auch aus folgendem hervor.

E. Ott<sup>1)</sup> ist durch Vergleichung des die Ketonspaltung erleidenden  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxyisopropylmalonlactonsäuremethylesters (II) mit dem ganz ähnlich gebauten  $\beta$ -Lacton des Dimethyläpfelsäuremethylesters (III) zu dem Ergebnis gelangt, daß die Stellung der Carbonylgruppe bei diesen sehr ähnlichen Lactonen die Spaltungsrichtung bestimmen muß:

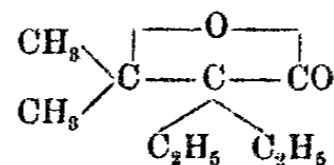
<sup>1)</sup> Ber. 48, 1350 (1915).



Dieser Schluß deckt sich vollkommen mit der allgemeinen Folgerung, daß die Spaltungsrichtung davon abhängt, ob das  $\beta$ -Kohlenstoffatom noch ein H-Atom trägt oder nicht; denn vertauscht man in III. die Carbonylgruppe mit der Oxygruppe, so erhält man einen Lactonsäureester, der an dem Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr aufweist. Dieser Ester konnte zwar bisher nicht dargestellt werden<sup>1)</sup>, die ihm zugrunde liegende  $\beta$ -Oxyisopropylmalonlactonsäure,



erleidet aber, wie schon erwähnt, ausschließlich Ketonspaltung. Die Wahrscheinlichkeit, daß nur die primäre bzw. sekundäre Natur des  $\beta$ -C-Atoms oder seine tertiäre Bindung die Richtung der  $\beta$ -Lactonspaltung bestimmt, mußte zur Gewißheit werden, wenn man durch Ersetzung des H-Atoms in der Verbindung I durch ein Alkyl die Spaltungsrichtung verändern und zur Ketonspaltung gelangen konnte. Es wurde versucht, aus Diäthylacetessigester durch Behandlung mit Magnesiummethylbromid einen solchen Ester zu gewinnen, aus dem durch Verseifung, Ersetzung der Oxygruppe durch Brom und Abspaltung von HBr das gewünschte Lacton

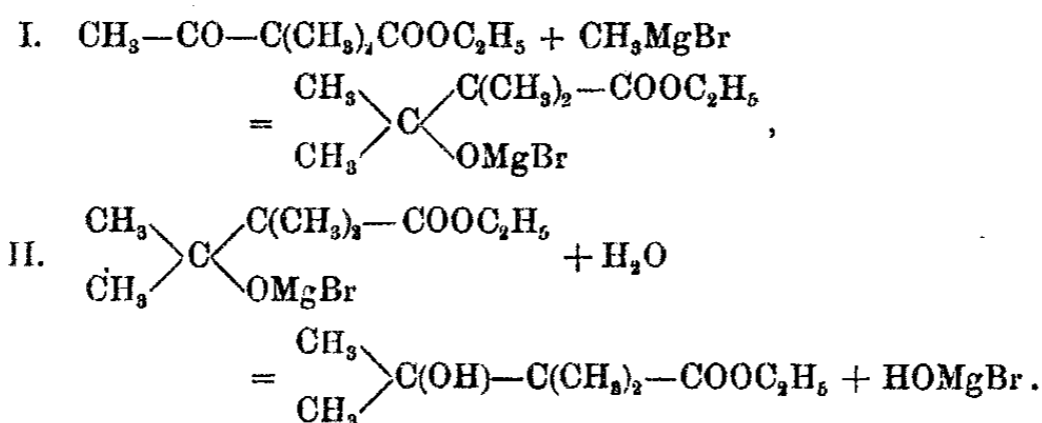


erhalten werden konnte. A. Slawjanow<sup>2)</sup> hat aus Dimethyl-

<sup>1)</sup> E. Ott, Ann. Chem. 401, 167 (1913).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1907, II, 134.

acetessigester den entsprechenden Oxyester dargestellt. Der Reaktionsverlauf ist nach ihm der folgende:



Es traten aber bei der Behandlung des Diäthylacetessigesters mit dem Grignard-Reagens erhebliche Schwierigkeiten ein. Äußerlich verlief die Reaktion glatt, aber es bildeten sich viele Nebenprodukte; der aus ihnen herausfraktionierte Ester enthielt noch etwa 50% unveränderten Diäthylacetessigester. Erst durch nochmalige Behandlung des so verunreinigten Esters gelang es, eine kleine, zu weiteren Versuchen nicht mehr ausreichende Menge des reinen Esters (Siedep.<sub>10 mm</sub> 115 bis 117°) zu gewinnen. Immerhin zeigten die Versuche, daß eine Anlagerung des Grignard-Reagens an die Ketongruppe möglich ist und daß letztere anscheinend vor der Estergruppe reagiert. Grignard<sup>1)</sup> selbst konnte aus Diäthylacetessigester und Magnesiummethyljodid das erwartete Produkt nicht erhalten, sondern statt dessen Diäthylessigester und ein wenig eines aus dem Alkohol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—CH—C(OH)(CH}_3)_2$  durch Wasserabspaltung entstandenen Olefins. Er arbeitete unter etwas anderen Bedingungen, wodurch der Reaktionsverlauf stark beeinflußt wird.

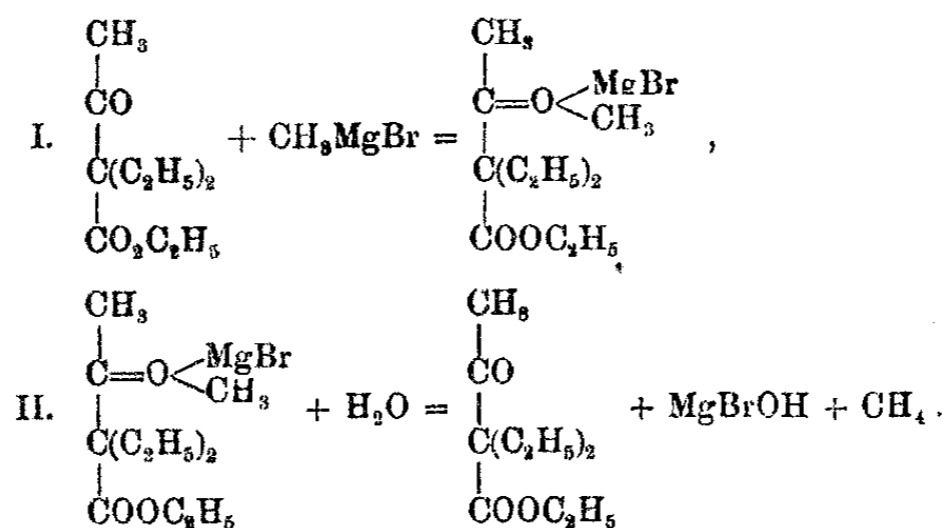
Noch deutlicher ergab sich eine derartig beschränkte Umsetzung eines Ketons mit einem Magnesiumhalogenid bei den Untersuchungen von J. v. Braun, K. Heider und E. Müller<sup>2)</sup>, sowie von J. v. Braun und G. Kirschbaum.<sup>3)</sup> Sie konnten nachweisen, daß in ihrem Fall die Hemmung in dem Bau des stickstoffhaltigen Halogenalkyls begründet war. Diese Er-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 134, 850 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, I, 1198.

<sup>2)</sup> Ber. 50, 1637 (1917).

<sup>3)</sup> Ber. 52, 1725 (1919).

klärung trifft für den oben behandelten Fall nicht zu, der Grund liegt sicherlich in der geringen Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe; vielleicht addiert sich das Magnesiummethylbromid zum Teil nur an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung einer Oxoniumverbindung (I.), aus der beim Zersetzen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird (II):



Es wird zurzeit versucht, ein in der gewünschten Weise substituiertes Lacton auf anderem Wege darzustellen.

### B. Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>

I. Darstellung der alkylierten Acetessigester. Es wurden folgende Siedepunkte beobachtet:  $\alpha$ -Äthylacetessigester 85—87° (13 mm),  $\alpha$ -Dimethylacetessigester 70° (10 mm). — Ein sehr gleichmäßiger Gasstrom von  $\text{CH}_3\text{Br}$  wird erhalten, indem man 400 g  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 500 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 600 g  $\text{NaBr}$  unter guter Kühlung mischt und dann ganz langsam erwärmt.

II. Bei der Darstellung der  $\beta$ -Oxybuttersäure, ebenso der homologen Säuren ist die alkalische Reaktion während des allmählichen Eintragens des Na-Amalgams öfters durch Säure abzustumpfen. Die entstandenen, bei 110° getrockneten Na-Salze wurden zunächst mit absolutem Alkohol extrahiert (Rückstand  $\text{NaCl}$ ), die Lösung abdestilliert, der Rückstand unter 20 mm Druck bei 100° getrocknet (Ausbeute an Na-Oxybutyrat 96% der Theorie) und, mit der berechneten Menge

<sup>1)</sup> Stark gekürzt.

50prozent.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, in dem Extraktionsapparat für Flüssigkeiten von Fr. Kutscher und H. Steudel<sup>1)</sup> ausgeäthert. Produkt eine dickliche Flüssigkeit. Die  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -oxybuttersäure ging größtenteils bei  $123^\circ$  (0,8 mm) über, der geringe Rückstand war vermutlich ein Anhydrid. Sie ist zähflüssig und erstarrt in fester Kohlensäure. Die  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxybuttersäure destillierte im Hochvakuum (0,02 mm) bei  $108$ – $110^\circ$  und ergab bei der Titration das Mol.-Gew. 137 (ber. 132). Sie ist farblos, sehr zähflüssig und erstarrt bei längerem Stehen zu drusig vereinigten Krystallnadeln vom Schmp.  $34^\circ$ . Der Destillationsrückstand (das Esteranhydrid) ging unter 15 mm Druck größtenteils bei  $180$ – $215^\circ$ , bei nochmaliger Destillation bei  $200$ – $203^\circ$  über. Das ganz leicht gelbliche Destillat ist so zähflüssig, daß es ohne Erwärmen nicht umgegossen werden kann. Die Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrieren seiner Benzollösung gab viel zu hohe Werte (bis 1086, ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$  246), so daß wohl nur eine colloidale Lösung vorlag<sup>2)</sup>, die Siedepunktserhöhung in Aceton aber die richtige Zahl (gef. 245). Das Anhydrid ist daher aus 2 Mol. der Säure durch Austritt von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entstanden. Es erstarrt in Eis-Kochsalzmischung nicht, löst sich nicht in heißem Wasser, wird aber durch Alkali leicht in die Oxysäure übergeführt.

III. Über die Darstellung der bromierten Buttersäuren ist das Wesentlichste schon im ersten Teile gesagt worden. Hier sei noch bemerkt, daß das Bromwasserstoffgas durch direkte Vereinigung der Elemente mit Hilfe einer schwach erhitzten Platinspirale als Katalysator dargestellt wurde. Die  $\beta$ -Brombuttersäure (Ausbeute 97 %) zeigte den Siedepunkt<sub>9–10</sub>  $110$ – $111^\circ$ , die  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -brombuttersäure war eine gelbe dickliche, in Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit vom Siedep.<sub>15–16</sub>  $140$ – $143^\circ$ . Ausbeute 83 %. Die  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -brombuttersäure ging größtenteils bei  $115^\circ$  (0,2 mm) über und erstarrte sogleich zu bräunlichen Nadeln vom Schmp.  $42^\circ$ . Bei der Titration wurde das Doppelte der

<sup>1)</sup> Z. f. physiolog. Chem. 39, 473; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1450.

<sup>2)</sup> Ähnliche Fälle sind von E. Ott, Dissertation, Straßburg (1909) und von H. Staudinger und E. Ott, Ber. 41, 2210, 3829, an den Anhydriden der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure beobachtet.



berechneten Menge Alkali verbraucht infolge einer Spaltung des zuerst gebildeten Na-Salzes in NaCl und Lacton und Überführung des letzteren durch das zweite Mol. Alkali in Dimethyl- $\beta$ -oxybuttersäure.

IV. Für die Darstellung der Lactone aus den  $\beta$ -Brombuttersäuren wurden diese mit doppelnormaler Sodalösung bis zur ebenalkalischen Reaktion versetzt, das Gemisch sofort mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, dann zu wiederholten Malen je  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 40–50° erwärmt, abgekühlt und erneut ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden — einzeln — sofort über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet, dann vereinigt, der Äther abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Das  $\beta$ -Butyrolacton (Ausbeute 40%) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die in Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrt. Siedep.<sub>9 mm</sub> 56–58°. Das  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -butyrolacton<sup>1)</sup> ging größtenteils bei 75° (13 mm) über. Ausbeute gering, höchstens 14%. Das  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -butyrolacton ging bei 63–65° (14 mm) über (0,6 g aus 6,5 g Dimethyl- $\beta$ -brombuttersäure = 16%). Die Gefrierpunktserniedrigung seiner Lösung in Benzol ergab das Mol.-Gew. 107 (ber. 114).

V. Die pyrogene Zersetzung der Lactone wurde in einem eingehend beschriebenen evakuierten Glasapparat ausgeführt, der mit Absorptionsapparaten und einer Töpler-Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand. Nachdem eine gewogene Menge Lacton eingeführt war, wurde eine langgezogene Platinspirale luftdicht eingesetzt, die bis 5 cm vom Boden hineinreichte und später durch einen Strom zur hellen Rotglut gebracht wurde. Nach vollständiger Evakuierung wurde das anfangs stark abgekühlte Lacton sehr langsam angewärmt. Die Dämpfe des Lactons strichen über die Platinspirale und zerfielen in lauter gasförmige Produkte, die gasanalytisch untersucht wurden. Die Analysenergebnisse lassen sich auszüglich nicht wiedergeben.

1. Die pyrogene Zersetzung des  $\beta$ -Butyrolactons lieferte ein Gemenge von Propylen und Kohlensäure zu gleichen Raum-

<sup>1)</sup> Dasselbe ist inzwischen von H. J. Johansson und S. M. Hagman beschrieben worden in Ber. 55, 647 (1922).

teilen neben kleineren Anteilen von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, die aus Wasserstoff und einem Paraffin zu bestehen schienen.

2. Bei der Zersetzung des Äthylbutyrolactons strichen die Gase zunächst durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, in welchem sich Kohlensäure und Amylen verflüssigten. Später wurde die flüssige Luft durch ein Gemisch von flüssiger Luft und Alkohol ersetzt und die Kohlensäure bei  $-100^{\circ}$  bis  $-85^{\circ}$  abdestilliert und über Quecksilber aufgefangen. Die in stärkerem Maße als bei 1. auftretenden Nebenprodukte ließen wieder Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe erkennen. Die abdestillierte Kohlensäure betrug 73 ccm (ber. 80), das Amylen wurde durch seinen Geruch und den Siedep.  $178^{\circ}$  des daraus dargestellten Bromids  $\text{CH}_3\text{—CHBr—CHBr—C}_2\text{H}_5$  identifiziert.

3. Die pyrogenen Zersetzungsprodukte des Dimethyl- $\beta$ -butyrolactons passierten zunächst eine mit Anilin und Xylol beschickte Spiralwaschflasche, um etwa entstandenes Dimethylketen zurückzuhalten, das hierdurch in Anilid verwandelt worden wäre; dann eine Flasche mit starkem Barytwasser zur Absorption der Kohlensäure und wurden dann über Quecksilber aufgefangen. Sie waren brennbar und rochen stark nach Olefinen. Anilid war nicht entstanden. Bei einem zweiten Versuch passierten die gasförmigen Produkte zunächst ein durch flüssige Luft gekühltes U-Rohr; der Rest wurde über Quecksilber aufgefangen, er bestand aus 7,3 ccm Kohlenoxyd und 65 ccm Kohlenwasserstoffen + Wasserstoff. In dem U-Rohr blieb nach dem Abdestillieren der Kohlensäure ein flüssiges Olefin zurück, das nach seinem Siedep.  $36\text{—}37^{\circ}$  und dem seines Bromadditionsproduktes (etwa  $180^{\circ}$ ) als Trimethyläthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{=C=CH—CH}_3$  erkannt wurde.

VI. Über die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von Lactonen, die am  $\beta$ -Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr tragen, ist bereits im ersten Teil berichtet worden.

34  
969**Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des  
chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.****Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion.**

Von

**Berthold Rassow und Martin Wadewitz.**

(Eingegangen am 10. August 1923.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden zur Klärung einer Reihe von Fragen nach der Entstehung und dem Verhalten der Viscose<sup>1)</sup> unternommen, die wenigstens in den Veröffentlichungen der verschiedenen, auf diesem Gebiet tätigen Forscher noch keine endgültige Antwort gefunden haben. Den Fabriken, die diese zurzeit wichtigste Kunstseideart herstellen, dürfte vieles davon geläufig sein.

Die ganze Folge der Vorgänge bei der Darstellung der Viscosekunstseide läßt sich in sechs Hauptreaktionen einteilen:

**1. Darstellung der Alkalicellulose.**

Das Cellulosematerial wird mit starker Natronlauge, die etwa 18—20% Natriumhydroxyd enthält, getränkt und die überschüssige Flüssigkeit nach einiger Zeit abgepreßt.

**2. Altern der Alkalicellulose.**

Die abgepreßte Fasermasse bleibt in geschlossenen Gefäßen einige Tage sich selbst überlassen; dabei tritt eine Veränderung der inneren Beschaffenheit der Alkalicellulose ein.

**3. Sulfidieren.**

Auf die gealterte Alkalicellulose läßt man Schwefelkohlenstoff einwirken. Nach einigen Stunden entsteht der Dithio-kohlensäureester der Cellulose als gelbe gequollene Masse.

**4. Lösen.**

Das gelbe Produkt wird mit verdünnter Alkalilauge gelöst.

<sup>1)</sup> Vgl. Cross, Bevan u. Beadle, brit. Pat. 8700/1892; Ber. 26, 1090 (1893); Cross u. Bevan, „Cellulose“ S. 31; Ber. 34, 1513 (1901).

## 5. Reifen.

Die entstandene Lösung bleibt bei niedriger Temperatur einige Tage stehen; sie erleidet dabei wieder eine innere Umwandlung, die mit einer Veränderung der Viscosität verbunden ist.

## 6. Ausfällen.

Die Lösung koaguliert nach einiger Zeit freiwillig und scheidet Hydratcellulose aus. Durch Zusatz von Salzen kann dieser Vorgang beschleunigt werden. Läßt man die Lösung in verdünnte Mineralsäuren einfließen, so erfolgt augenblicklich die Ausscheidung der Hydratcellulose.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden wir von Untersuchungen berichten, die wir über die Einwirkung von Alkali auf Cellulose angestellt haben.

Im zweiten Teil wird der Einfluß des Ausgangsmaterials und der Art der Herstellung auf die Viscosität der Viscoselösungen untersucht werden. Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen wurde Baumwolle als der zurzeit typischste Vertreter der Cellulose gewählt.

## Erster Teil.

## Über Alkalicellulose.

## Allgemeines.

## I. Bildung der Alkalicellulose.

Die Bildung der Alkalicellulose erfolgt bei der Einwirkung von starker Alkalilauge auf Cellulose in der Kälte. Die Fasern werden bei diesem Vorgange glasig durchscheinend, sie quellen und nehmen Natriumhydroxyd aus der Lauge auf. Zuerst wurde diese Erscheinung von Mercer beobachtet. Die Mercerisation hat nicht nur Wichtigkeit für die Darstellung der Viscose, sondern auch für sich allein zur Erzielung der Glanz- und Crèpeeffekte auf Baumwollgarnen und -geweben.

Über den Verlauf der Reaktion sind die Meinungen der Forscher geteilt. Die einen wollen nur eine physikalische Adsorption, wie man sie häufig bei Kolloiden beobachtet, gelten lassen, die anderen treten für eine chemische Ver-

bindung nach stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Cellulose und Alkali ein.<sup>1)</sup> Wenn man eine Verbindung annimmt, sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Es kann eine Molekülverbindung, etwa von der Formel  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  oder eine Substitution von Wasserstoffatomen durch ein Natriumatom in Betracht kommen; die Formel  $C_6H_9O_4 \cdot ONa$  würde dafür ein Bild geben.

Die Darstellung der Alkalicellulose in chemisch reinem Zustande ist zurzeit nicht möglich, da die üblichen Methoden der Reindarstellung hier versagen; darauf hat auch Karrer hingewiesen.<sup>2)</sup> Man kann also nur auf Umwegen dem Ziele näher kommen. Hierbei lassen sich drei Wege einschlagen, die wir als präparativen, als analytischen und als direkten Weg bezeichnen möchten.

#### A. Präparative Methode.

Die präparative Methode ist zuerst von dem Amerikaner Gladestone benutzt worden. Er behandelte Baumwolle mit der üblichen Mercerisierlauge von 18 und mehr Prozent Natriumhydroxyd, preßte scharf ab und wusch dann die gequollene Fasermasse mit Alkohol aus. Aus den Angaben Gladestones kann man allerdings nicht ersehen, ob er mit wirklich absolutem Alkohol gearbeitet hat.<sup>3)</sup> Da seine Resultate bei Anwendung von etwa 30% Natriumhydroxyd enthaltenden Laugen mit Werten übereinstimmten, die sich für eine Formel  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  errechnen, nahm er ohne weiteres das Bestehen einer Verbindung an, und seine Formel ist kritiklos in fast alle ältere Werke übernommen worden. Hübner und Teltscher<sup>4)</sup> konnten jedoch beim Nacharbeiten der Versuche von Gladestone dessen Ergebnisse nicht bestätigen. Durch Auswaschen der Alkalicellulose mit großen Mengen absoluten Alkohols erreichten sie bei genügend langer Zeitdauer eine Abnahme des Alkaligehaltes, die weit unter dem stöchiometrischen Verhältnis, das Gladestone gefunden hatte, liegt.

<sup>1)</sup> Literatur bei Karrer, Cellulosechemie 2, 126 (1921).

<sup>2)</sup> Cellulosechemie 2, 126 (1921).

<sup>3)</sup> Jahresber. der Chem. 5, 823 (1852).

<sup>4)</sup> Hübner u. Teltscher, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 641 (1909).

In neuester Zeit hat Karrer die Versuche von Gladestone wiederholt; er findet die Angaben Gladestones bestätigt, daß eine Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  besteht.<sup>1)</sup>

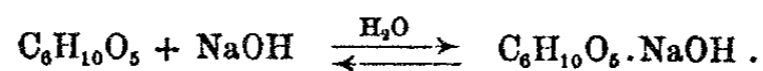
Es steht fest, daß man mit Alkohol einen Teil des Alkalis aus dem mit Lauge getränkten Faserstoff leicht entfernen kann, während ein anderer fester gebunden bleibt. Bei unseren Versuchen fanden wir, daß die Menge Alkali, die man durch die einzelnen Portionen Waschkohol auswaschen kann, mit dem Fortschreiten des Auswaschens immer geringer wurde und schließlich ein fast konstantes Minimum erreichte, wenn man Temperatur und Zeitdauer der einzelnen Waschungen nicht variiert. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt reichlichere Lösung des Alkalis, und daher ist es auch erklärlich, daß man durch Extrahieren im Soxhletapparat, in dem die Temperatur des Waschgutes beim Extrahieren mit Alkohol etwa  $50-55^\circ$  beträgt, fast alles Alkali wieder auswaschen kann. Ebenso übt die Zeit, während welcher der Alkohol mit der Fasermasse in Berührung bleibt, einen Einfluß auf die Menge des ausgewaschenen Alkalis aus. Der Alkohol, der sich über der Alkalicellulose befindet, ist bei einer Einwirkungszeit von 5 Minuten praktisch alkalifrei, während er nach 10 Stunden durch Phenolphthalein stark gerötet wird.

Alkohol ist also der Verbindung Alkalicellulose gegenüber nicht vollkommen indifferent. Er reagiert damit und spaltet sie, analog wie das durch Wasser geschieht. Während durch Wasser aber der Zerfall der Verbindung fast augenblicklich erfolgt, tritt er beim Äthylalkohol sehr langsam ein, und die Reaktion verläuft nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Der Methylalkohol nimmt auch hier eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Stoffen ein. Man kann die Spaltungsreaktion durch Alkohol als „Alkohollyse“ bezeichnen. Diese Beobachtungen erklären auch die Ergebnisse von Hübner und Teltscher. Sie haben die Alkalicellulose wochen- und monatelang mit ziemlich großen Quantitäten Alkohol ausgewaschen. Hierbei schreitet die Alkohollyse immer weitert fort. Die genannten Forscher bekamen daher bei diesen Versuchen schließlich so geringe Mengen Alkali an die Cellulose gebunden, daß

<sup>1)</sup> Cellulosechemie 2, 126 (1921) und Helv. 4, 811 (1921).

sie keine molaren Verhältnisse fanden und deshalb die Existenz einer Verbindung bestritten. Trotzdem kann diese bestehen; sie wird nur durch das zu weitgehende Auswaschen wieder zerstört.

Um die Alkalimenge zu bestimmen, die tatsächlich fester mit der Cellulose gebunden ist, wählten wir die Bedingungen für das Auswaschen so, daß störende Einflüsse möglichst hintangehalten wurden; aber vollkommen beseitigen lassen sie sich nicht. Man bekommt immer nur Näherungswerte, die der Wirklichkeit um so mehr entsprechen, je besser man beim Unterbrechen des Auswaschens den Punkt trifft, in dem gerade der Zerfall der Verbindung beginnt. Wenn wir die Resultate der Versuche ansehen, die unter Anwendung von gewissen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, so finden wir, daß mit steigender Konzentration der angewandten Lauge auch die Menge des gebundenen Alkalis steigt. Es bildet sich in dem System Cellulose + Natriumhydroxyd + Wasser + Alkalicellulose ein Gleichgewicht aus, daß durch Verringerung des Wassergehaltes zugunsten der Alkaliverbindung verschoben wird.



Eine solche Verschiebung tritt besonders dann ein, wenn man der feuchten Alkalicellulose durch Trocknung das ihr anhaftende Wasser entzieht. Beim Auswaschen von getrockneten Produkten findet man größere Mengen gebundenen Alkalis als bei den Proben, die gleich in feuchtem Zustande mit Alkohol behandelt werden. Bei allen Versuchen konnten wir aber nie Werte finden, die mit den Resultaten von Gladestone und von Karrer übereinstimmen. Beide behaupten die Existenz einer Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$ . Die Ergebnisse unserer Versuche machen dagegen alle das Bestehen einer Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$  wahrscheinlich.

Statt Natriumhydroxyd in Wasser versuchten wir auch Natriumalkoholat in Alkohol zur Bildung der Alkalicellulose zu verwenden; hierbei fand aber keine Aufnahme von Alkali durch Cellulose statt. Fügt man jedoch dem System Wasser hinzu, so bildet sich Natronlauge und durch die Anwesenheit des Alkohols wird das Gleichgewicht des Systems zugunsten der Verbindung verschoben. Auf die Tatsache, daß die Cellulose

aus alkoholischer Natronlauge mehr Alkali aufnimmt als aus wäßriger, hat zuerst Briggs hingewiesen.<sup>1)</sup>

#### B. Analytische Methode.

Die analytische Methode beruht auf der Bestimmung der Konzentrationsänderung, die zwischen der angewandten und der abgepreßten Mercerisationslauge entsteht. Sie soll zuerst von Mercer zur Untersuchung der nach ihm benannten Produkte benutzt worden sein.<sup>2)</sup> In neuerer Zeit haben Vieweg<sup>3)</sup>, Miller<sup>4)</sup> und Haupt<sup>5)</sup> nach dieser Methode gearbeitet. Briggs benutzt sie ebenfalls, um Schlüsse auf den Hydratationsgrad der Cellulosesorten zu ziehen; er modifiziert sie nur, wie schon erwähnt wurde, durch Verwendung alkoholischer Natronlauge.

Läßt man Natronlauge über Cellulose fließen oder taucht man Cellulose in Natronlauge ein, so ändert sich der Titer der Lauge. Vieweg hat solche Versuche systematisch für Laugen von verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und dabei Resultate bekommen, aus denen er auf die Existenz einer Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$  schließt. Unsere Beobachtungen bestätigen diesen Befund Viewegs nicht. Die Aufnahme des Natriumhydroxyds durch die Cellulose ist abhängig von der Konzentration der Laugen und bei gleicher Konzentration wieder von der Temperatur. Die Zeit hat keinen oder doch nur einen unbedeutenden Einfluß. Außerdem kommt noch der Zustand des angewandten Materials in Betracht; an und für sich gleiches Rohmaterial nimmt je nach dem Ursprung und der Vorbehandlung verschiedene Mengen Alkali auf. Auf dieses Verhalten gründen Vieweg und Briggs ihre Methoden zur Bestimmung des Hydratationsgrades der Cellulose.

Wenn man die Resultate aus den einzelnen Versuchen als Schaubild aufzeichnet, bekommt man je nach Temperatur und Material verschiedene Kurven, die nicht mit Viewegs Ergebnissen übereinstimmen. Sie nähern sich vielmehr sämtlich einem Maximalwert, der der Formel  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  entspricht.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 34, 455 (1910).

<sup>2)</sup> Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 41.

<sup>3)</sup> Ber. 40, 3876 (1907).

<sup>4)</sup> Ber. 40, 4903 (1907).

<sup>5)</sup> Färb.-Ztg. 25, 173.



**C. Direkte Methode.**

Bekanntlich reagieren Alkohole mit metallischem Natrium unter Bildung von Natriumalkoholat und Entwicklung von Wasserstoff. Der Gedanke, die Alkoholnatur der Cellulose durch diese Reaktion zu beweisen, wurde von Heuser in seinem „Lehrbuch der Cellulosechemie“ S. 13 ausgesprochen. Heuser schreibt: „Hier sei gleich erwähnt, daß die typische Alkoholatreaktion, also die Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose experimentell noch nicht versucht worden ist. Immerhin wäre die Ausführung denkbar. Hierbei müßte Wasserstoff entwickelt werden. Erst wenn dieser nachgewiesen worden ist, wäre die Reaktion als typische Alkoholatbildung aufzufassen.“

Die Alkoholate der flüssigen Alkohole lassen sich leicht mit Hilfe von metallischem Natrium darstellen. Bei festen Alkoholen, z. B. Zuckern, sind in der Literatur keine Angaben von ihrem Verhalten metallischem Natrium gegenüber zu finden. Wir konnten einige Male bei der Reaktion von Natrium mit geschmolzenen Zuckern beginnende Gasentwicklung nachweisen. Cellulose hingegen reagiert nicht mit Natrium, auch wenn man sie erhitzt. Hier scheint sich der alte Satz „corpora non agunt, nisi fluida“ zu bewahrheiten. Die direkte Methode führt also zu keinem Erfolg.

Ein wesentlicher Einfluß bei der Aufnahme von Alkali durch Cellulose kommt dem angewandten Fasermaterial zu. Die Cellulose ist wohl chemisch eine Einheit, die nach Karrers Untersuchungen aus dem Anhydrozucker Cellosan aufgebaut ist.<sup>1)</sup> Aber man weiß weder Genaueres über die Molekülgröße, noch über die Zusammensetzung der Moleküle zu größeren Bauelementen (Micellen), noch über die Einwirkung, die Chemikalien bei der Isolierung hervorrufen. Die Cellulose ist ein kolloides Gebilde, und deswegen sind bei ihren Untersuchungen auch die Eigenschaften der Kolloide zu berücksichtigen. Sie quillt, zeigt Oberflächenerscheinungen, gibt kolloide Lösungen usw.

Es ist wohl anzunehmen, daß neben der chemischen

<sup>1)</sup> Helv. 5, 187 (1922).

Reaktion, die durch genügend Beispiele gesichert ist, auch Adsorptionerscheinungen beim Einwirken von Alkali auf Cellulose eintreten, und daß sich dann beide Erscheinungen überlagern und gegenseitig verschleiern. Die Ansicht, daß der ganze Vorgang nur als Adsorptionerscheinung aufzufassen sei, wird eigentlich schon durch den Alkoholcharakter der Cellulose widerlegt. Typische Beweise für das Bestehen einer Verbindung zwischen Alkali und Cellulose sind die Bildung des Dithiokohlensäureesters und des celluloseessigsäuren Natriums.<sup>1)</sup>

Aus diesem chemischen Verhalten geht hervor, daß Alkali auf Cellulose unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen einwirkt. Die entstandene Verbindung befindet sich mit den Ausgangskomponenten in einem Gleichgewicht, das abhängig ist von der Konzentration der Laugen, der Temperatur und dem Ausgangsmaterial. Der Vorgang der Bildung einer Verbindung wird durch Begleiterscheinungen, die in das Gebiet der Kolloidwissenschaften gehören, kompliziert.

Bei der Regeneration aus der Verbindung resultiert aber die Cellulose nicht in ihrem ursprünglichen Zustande. Behandelt man sie mit schwachen Laugen, so tritt kaum eine Änderung ein; werden doch mit Hilfe von verdünnter Natronlauge verschiedene Zellstoffsorten isoliert und gereinigt. Stärkere Laugen rufen den Mercerisationseffekt hervor, der die Cellulose zwar fester und glänzender, aber auch reaktionsfähiger und hygroskopischer macht.

## II. Altern der Alkalicellulose.

Wenn man feuchte Alkalicellulose, die von der überschüssigen Lauge befreit ist, längere Zeit in geschlossenen Gefäßen stehen läßt, tritt eine Veränderung ihrer Beschaffenheit ein, die sich durch verschiedene Merkmale äußert. Für diese Änderung möchten wir den Namen „Altern“ vorschlagen, der für ähnliche Erscheinungen schon gebräuchlich ist. Von Waentig<sup>2)</sup> wird der Vorgang mit „Reifen“ bezeichnet; da man aber unter „Reifen“ die Veränderung versteht, die die Viscoselösungen beim Stehen erleiden, kann die Anwendung dieses

<sup>1)</sup> D.R.P. 332203 Kl. 12o der Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg.

<sup>2)</sup> Textilforschung 3, 154 (1921).

Ausdruckes für den hier in Betracht kommenden Vorgang leicht Mißverständnisse herbeiführen.

In der Technik wird das Altern der Alkalicellulose in größtem Maßstabe benutzt, um eine leichter lösliche und dünner flüssige Viscose zu erhalten. Becker<sup>1)</sup> schreibt: „Die Alkalicellulose wird auf das Dreifache des Gewichtes des angewandten Zellstoffes abgepreßt und dann in geschlossenen Gefäßen stehen gelassen.“

Margosches<sup>2)</sup> gibt die erste Zusammenstellung über den Alterungsvorgang: „Vorsichtsmaßregeln zur Aufbewahrung der Alkalicellulose. Man muß den Luftzutritt zur Alkalicellulose vermeiden. Das Alkali wirkt auf die Cellulose allmählich ein, indem es dieselbe in Substanzen von geringerem Molekulargewicht spaltet. Dieser Prozeß geht nun um so rascher vor sich, je höher die Temperatur ist, und trägt selbst exothermischen Charakter. Bei Temperaturen unter 15° gehen die Veränderungen sehr langsam vor sich, so daß 10 Tage nach ihrer Herstellung noch keine erhebliche Veränderung der Eigenschaften des Produktes stattgefunden hat; dagegen ist bei 20 bis 30° die Grenze der Haltbarkeit schon in 3 Tagen erreicht.“ Wir haben jedoch gefunden, daß auch bei Temperaturen unter 15° sehr merkliche Änderungen der Eigenschaften des Produktes eintreten.

Ost stellte die Unterschiede zwischen „junger“ und „alter“ Alkalicellulose viscosimetrisch fest.<sup>3)</sup>

In neuester Zeit hat Waentig<sup>4)</sup> in einer Arbeit über den Einfluß der mechanischen Zerkleinerung von Zellstoffen auf den Alterungsprozeß hingewiesen und viscosimetrisch gemessen und verglichen.

Das schnelle typische Altern tritt nur bei Alkalicellulose ein, die von der überschüssigen Lauge abgepreßt ist, während Cellulose, die in viel Lauge aufbewahrt wird, kaum eine Änderung ihrer Eigenschaften erfährt. Das Altern hängt also mit einem bestimmten Verhältnis zusammen, in dem sich Cellulose, Alkali und Wasser befinden. Wenn man Alkali-

<sup>1)</sup> Die Kunstseide, Halle 1912, S. 270.

<sup>2)</sup> Die Viscose, Leipzig 1906, S. 41.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 382, 352 (1911).

<sup>4)</sup> Textilforschung 3, 154 (1921).

cellulose, die mit 10 Prozent Lauge hergestellt wird, auf das dreifache Gewicht der angewandten Cellulose abpreßt, besteht etwa das Verhältnis von 100 Cellulose zu 50 Natriumhydroxyd, zu 150 Wasser.

Äußerlich ist eine gealterte Alkalicellulose von einer frischen nicht zu unterscheiden. Bei mikroskopischer Betrachtung fanden wir, daß sich das fortgeschrittene Stadium der Alterung an dem Bruchbild der Faser erkennen läßt. Mercerisierte Baumwollfasern zeigen eine glatte Bruchfläche, die Fasern der gealterten Alkalicellulose weisen dagegen einen gezackten Bruch auf. Die physikalischen Eigenschaften erfahren ebenfalls durch das Altern starke Änderungen. Elastizität und Bruchfestigkeit nehmen beträchtlich ab.

Eine gute Unterscheidungsmethode von frischer und gealterter Alkalicellulose konnten wir in der Trocknung des Produktes unter siedendem Toluol feststellen. Die frisch abgepreßten Alkalicellulosen zeigen dabei eine hellgelbe Farbe, ohne daß die Zeitdauer der Einwirkung der Lauge einen Unterschied herbeiführt. Die gealterten Alkalicellulosen werden mit Zunahme der Alterungszeit bei diesem Trocknungsvorgang schmutziggelb, gelbbraun bis braun. Diese Farbunterschiede deuten auf eine allmähliche Zersetzung der Alkalicellulose durch das Altern hin.

Ferner fanden wir, daß man beim Befreien der gealterten Alkalicellulose vom Alkali geringere Ausbeuten an regenerierter Cellulose bekommt, als wenn man denselben Prozeß mit frischer durchführt. Durch das Altern bilden sich also mehr alkalilösliche Bestandteile, die beim Auswaschen mit in Lösung gehen. Auch dieser Vorgang läßt auf einen Abbau der Cellulose schließen. Wir vermuteten nun, daß dieser Abbau oxydativer Art sei, da ja bei höheren Temperaturen Alkalien oftmals oxydierend wirken. Zum Nachweis der dabei entstehenden Oxycellulose benutzt man bekanntlich die Bestimmung der Kupferzahl nach Schwalbe. Eine Änderung der Kupferzahlen der bloß mercerisierten und der gealterten Baumwolle gegenüber der unbehandelten war jedoch nicht festzustellen. Auch die Laugen und Waschwässer, die von der Cellulose bei der Regeneration abgepreßt wurden, zeigten keine Unterschiede in der Kupferzahl. Ein oxydativer oder auch

nur hydrolytischer Abbau der Cellulose kommt somit beim Altern nicht in Frage.

Das Altern erhöht die Reaktionsfähigkeit der sonst so trägen Cellulose. Diese Eigenschaft zeigt sich vor allem bei der Bildung von Viscose, von Celluloseestern, -äthern und sonstigen Verbindungen, die über Alkalicellulose als Zwischenprodukt dargestellt werden. Regeneriert man aus der gealterten Alkalicellulose die Cellulose, so zeigen die aus solchem Material gebildeten Ester größere Löslichkeit, als die Ester, die aus mercerisierter Cellulose hergestellt werden. Wir führten gewöhnliche, mercerisierte und gealterte Baumwolle in Schießbaumwolle über und untersuchten die Löslichkeit der den gleichen Stickstoffgehalt aufweisenden Produkte in Äther-Alkohol. Nicht vorbehandelte Schießbaumwolle löst sich nicht darin, mercerisierte löste sich zum Teil, und das Produkt aus gealterter Cellulose ging restlos in Lösung.

Der deutlichste Unterschied zwischen junger und gealterter Alkalicellulose zeigt sich in der Viscosität der daraus hergestellten Lösungen. Ost sowie Waentig haben schon auf diese Verhältnisse hingewiesen.

Auf die Viscosität der Viscoselösungen und ihre Abhängigkeit von dem Altern wird im zweiten Teile dieser Arbeit näher eingegangen werden. Hier soll nur ein Versuch, der mit den schon beschriebenen Nitrocellulosen ausgeführt wurde, Erwähnung finden. Es ist bekannt, daß Nitrocellulosen aus mercerisierter Baumwolle bedeutend geringere Viscosität besitzen, als solche aus gewöhnlicher Baumwolle. Wir konnten nun feststellen, daß Lösungen von Nitrocellulose, die aus gealterter Alkalicellulose bereitet war, noch bedeutend geringere Viscosität besaßen, als diejenigen aus mercerisierter Baumwolle derselben Herkunft. Auch diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß in der Cellulose beim Altern eine Veränderung vorgeht, die als Spaltung der ursprünglich vorhandenen Molekülaggregate aufzufassen ist.

<sup>1)</sup> Piest, Z. f. angew. Chem. 22, 1223 (1909).

**Versuchsbeschreibung.****I. Bildung der Alkalicellulose.****Ausgangsmaterialien.****1. Baumwolle.**

Als Untersuchungsmaterial wurde Baumwolle verwendet, die wir der Liebenswürdigkeit der Leipziger Baumwollspinnerei in Leipzig-Lindenau verdanken. Sie wurde nach dem von Tamin<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren gereinigt. Die rohe Baumwolle kam in Form von Kardenband zur Verwendung und wurde zuerst im Soxhletapparat mit einem Gemisch von 50% Benzol und 50% Alkohol von Fett, Wachs und Harz befreit. Diese Operation dauerte je nach der angewandten Menge 6—12 Stunden. Die Verdampfung des Extraktionsmittels geschieht vorteilhaft im Vakuum in einem auf 50° erwärmten Exsiccator. Man kocht dann die Baumwolle 4 Stunden lang in einer Harzseifenlösung, die 10 g Natriumhydroxyd und 5 g Harz im Liter enthält, spült mit heißem Wasser, dann mit einer heißen 0,1 prozent. Natronlauge und wieder mit Wasser. Das Bleichen erfolgt in einer Natriumhypochloritlösung von 0,2% Gehalt an wirksamen Chlor 1½ Stunde lang. Nach dem Spülen mit reichlich destilliertem Wasser und Trocknen bei niedriger Temperatur bekommt man eine Baumwolle, deren Eigenschaften denen der reinen, idealen Cellulose ziemlich nahe kommen.

Analysenergebnisse für so gereinigte Baumwolle:

1. Wassergehalt: 6,47 % auf das Ausgangsmaterial bezogen.

Die übrigen Werte sind auf absolut trockenes Material berechnet.

2. Fett und Harz: 0,00 %.
3. Asche: 0,08 %.
4. Cellulose: 98,71 %.
5. Pentosengehalt: 0,76 %.
6. Kupferzahl: 0,06.

**2. Natronlauge.**

Die verwendete Natronlauge wurde aus Natriumhydroxyd, „Merck, gereinigt, in Stangen, 93—95%“, hergestellt.

<sup>1)</sup> Schwalbe, Chemie der Cellulose 3, 602.

## 3. Alkohol.

Zum Auswaschen des überschüssigen Alkalis kam Alkohol, der aus käuflichem, absolutem Alkohol durch Destillation über gebranntem Kalk nach den Angaben von Kailan<sup>1)</sup> oder durch Destillation über Calciumspänen nach W. Winkler<sup>2)</sup> bereitet war, zur Verwendung. Er hatte ein spezifisches Gewicht  $d_{15} = 0,7940$  und war also absolut.

## Apparaturen.

Als Extraktionsgefäß konnte ein gewöhnlicher Soxhletapparat nicht benutzt werden, da die Temperatur im Überlaufzylinder beim Verwenden von Alkohol ungefähr  $50-55^{\circ}$  beträgt. Deshalb mußte ein Waschapparat für Dauerbetrieb bei Zimmertemperatur konstruiert werden (Fig. 1).

In dem Kolben *A* befindet sich absoluter Alkohol über frisch gebranntem Kalk. Durch ein mit Wärmeschutz versehenes Rohr *B* steigen die Dämpfe zum Rückflußkühler *C*, der oben mit einem Chlorcalciumröhrchen *D* verschlossen ist. Der kondensierte Alkohol fließt durch einen Vorstoß in einen aufsteigenden Kühler *E* und tropft dann kontinuierlich in den Zylinder *F*, in dem sich das Waschgut befindet. Der Zylinder ist durch ein Chlorcalciumrohr *G* mit der Außenluft in Verbindung, um das Abhebern durch das Fallrohr *H* zu ermöglichen. An *H* befindet sich noch ein Hahn zur Entnahme von Proben des ablaufenden Alkohols.

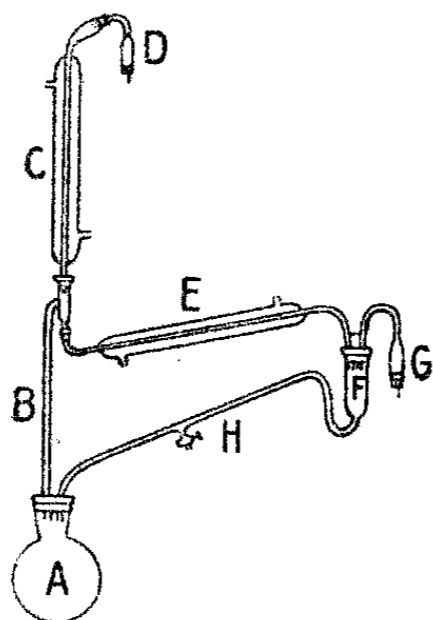


Fig. 1.

Man läßt den Alkohol so sieden, daß das Waschgefäß etwa in 10 Minuten gefüllt wird und abhebert. Wenn man schneller arbeitet, läuft man Gefahr, daß der Alkohol im Überlaufkühler nicht genügend gekühlt wird. Im Waschgefäß betrug die Temperatur  $20^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Wien. Monatsh. 28, 927 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 38, 3619 (1905).

## A. Präparative Methode.

## Verlauf des Auswaschens.

Um die Frage zu klären, wie das Auswaschen der Alkali-cellulose verläuft, wurden 2 g lufttrockene Baumwolle in 20 ccm 18 prozent. Natronlauge eingetragen und nach einer halben Stunde bis auf 6 g abgepreßt. Die feuchte Fasermasse kam nun in einen kleinen zylindrischen Scheidetrichter von etwa 50 ccm Inhalt, und wurde mit je 25 ccm absolutem Alkohol unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Der verjüngte Rohransatz des Trichters war mit etwas Glaswolle versehen, um ein Durchlaufen der Baumwolle zu verhindern. Nach je 2 Stunden wurde der Alkohol in einen Kolben abgelassen, und sein Gehalt an Natriumhydroxyd durch Titration<sup>1)</sup> mit 0,5 norm.-Schwefelsäure bestimmt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der abfließende Alkohol fast alkalifrei war. So bekommt man ein Bild von dem Fortschreiten des Auswaschens. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle zusammengestellt:

Aus- waschung	Verbrauch an 0,483 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	Heraus- gewaschenes NaOH g
1	8,89	0,1640
2	6,77	0,1322
3	4,94	0,0965
4	3,42	0,0663
5	2,06	0,0401
6	1,08	0,0210
7	0,78	0,0153
8	0,56	0,0110
9	0,37	0,0072
10	0,25	0,0049
11	0,20	0,0040
12	0,16	0,0032
13	0,11	0,0021
14	0,10	0,0021
15	0,11	0,0021

<sup>1)</sup> Beim Titrieren von Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure fällt das gebildete Natriumsulfat in einer voluminösen, flockigen Form aus, die anfangs zu dem Bedenken Anlaß gab, es könnte sich hier um gelöste Cellulose handeln, die durch die Schwefelsäure wieder ausgefällt würde. Eine Analyse der Substanz, die beim Trocknen krystallin wird, ergab jedoch Zahlen für reines Natriumsulfat.



Aus der Tabelle und dem daraus konstruierten Schaubild (Fig. 2) sieht man, daß sich die herausgewaschene Menge Alkali einem Minimum nähert. Bei zweistündiger Erneuerung des Alkohols ist dieses nach ungefähr 12—15 Waschungen erreicht. Läßt man den Alkohol nur ganz kurze Zeit auf der soweit ausgewaschenen Alkalicellulose stehen, so bleibt er praktisch alkalifrei, d. h. er zeigt keine oder nur ganz geringe Phenol-

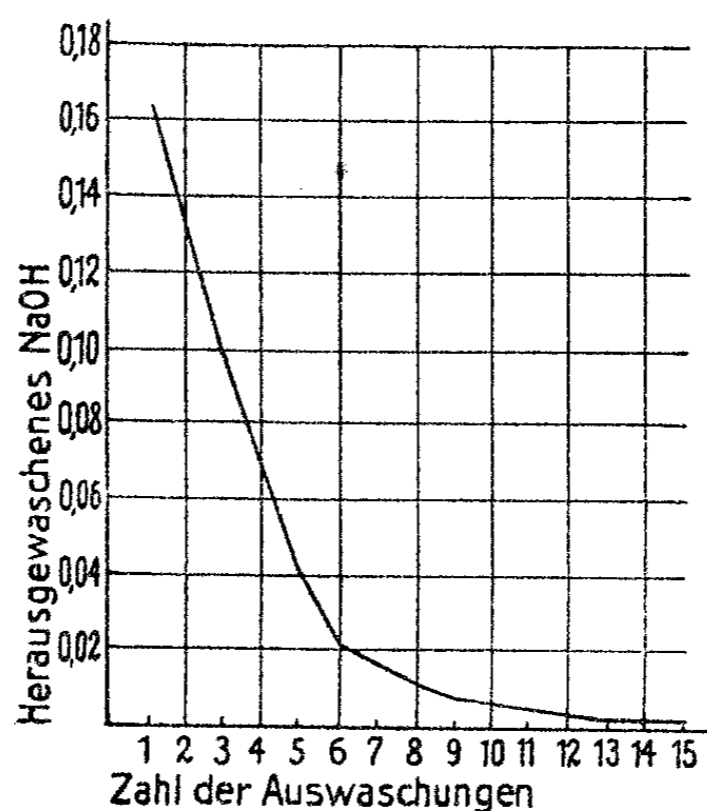


Fig. 2.

phtaleinreaktion. Bleibt er dagegen längere Zeit damit in Berührung, so steigt die extrahierte Alkalimenge noch etwas an. Eine Probe wurde bis zur Erreichung des Minimums ausgewaschen, und der Alkohol blieb dann einmal nur wenige Minuten, später bis zu 24 Stunden auf der Fasermasse stehen. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Zeitdauer der Auswaschung	Verbrauch an 0,433 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	Ausgewaschenes NaOH g	Bemerkung
2 Minuten	0,00	0,00	keine Rötung mit Phenolphthalein
15 „	0,03	0,0007	geringe Rötung
24 Stunden	0,15	0,0031	starke Rötung

Wenn absoluter Alkohol genügend lange mit der Alkalicellulose in Berührung bleibt, gehen also stets noch meßbare Beträge von Alkali in Lösung. Durch diese Erscheinung erklären sich die Resultate der Versuche von Hübner und Teltscher, die mit großen Mengen Alkohol sehr lange Zeit arbeiteten und schließlich nur noch geringe Quantitäten Alkali an die Cellulose gebunden fanden.

Man sieht, daß die Verwendung von Äthylalkohol die Alkoholyse sehr langsam eintritt. Wasser dagegen spaltet die Verbindung fast augenblicklich und sehr weitgehend. Verwendet man nun Methylalkohol, so kann man damit bedeutend leichter als mit Äthylalkohol fast sämtliches Alkali auswaschen.

1 g Baumwolle wurde mit 18 Prozent Lauge mercerisiert, abgepreßt und darauf mit absolutem Methylalkohol am kontinuierlichen Wäscher in der Kälte ausgewaschen. Nach 4 stündigem Waschen, das heißt nachdem der Alkohol ungefähr 24 mal erneuert war, zeigte der abfließende Alkohol noch schwach alkalische Reaktion. Der Versuch wurde abgebrochen, und die Menge Alkali, die noch mit der Cellulose verbunden war, bestimmt. Sie betrug 0,011 g oder auf 100 g absolut trockene Baumwolle berechnet 1,19 g. Als entsprechende Zahl beim Auswaschen mit Äthylalkohol wurde 16,71 g gefunden. Es ergibt sich also daraus, daß Methylalkohol zum Isolieren der Alkalicellulose unbrauchbar ist.

#### Einfluß der Temperatur.

Wie Hübner und Teltscher schon nachgewiesen haben, kann man mit heißem Alkohol in einem Soxhletapparat die ganze Alkalimenge aus der Alkalicellulose extrahieren. Bei erhöhter Temperatur wird die Alkoholyse der Verbindung beschleunigt.

3 Proben Baumwolle zu je 1 g wurden mit 18 Prozent Natronlauge getränkt und abgepreßt. Eine Probe wurde bei Zimmertemperatur von 20° im kontinuierlichen Wäscher, eine zweite im gewöhnlichen Soxhletapparat, in dem die Temperatur 50—60° beträgt, und die dritte in einem Bessonkölbchen mit Hebereinsatz, der vom Alkoholdampf umspült wird, extrahiert. Nach 4 stündigem Waschen zeigte der von 1. abfließende Alkohol keine alkalische Reaktion mehr, während diese bei 2.

und 3. noch eintrat. Die Versuche wurden abgebrochen und die an der Cellulose noch haftende Alkalimenge bestimmt:

Versuch	Temperatur Grad	Auf 100 g Cellulose gebundene g NaOH
1	20	16,71
2	50	11,03
3	78	8,99

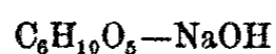
Setzt man die Versuche in der Hitze genügend lange fort, so kann man fast die gesamte Alkalimenge entfernen.

#### Isolierung und Bestimmung der Alkalicellulose.

Aus der feuchten Fasermasse, die sich beim Abpressen der überschüssigen Natronlauge von der Baumwolle ergibt, kann man, wie aus vorhergehenden Abschnitten erhellt, einen Teil des Alkalis leicht auswaschen, während der andere, wenigstens in der Kälte, nur sehr allmählich durch Äthylalkohol abgespalten wird. Unterbricht man den Vorgang des Auswaschens dann, wenn sich dauernd die gleiche Menge Alkali zu lösen beginnt, so kann man bestimmen, wieviel Alkali von der Faser in fester Form gebunden wird, sei es durch Adsorption oder durch Bildung einer Verbindung. Im Dauerwäscher ist dieser Punkt erreicht, wenn der abfließende Alkohol keine oder nur ganz schwache Phenolphthaleinreaktion zeigt, also nach etwa 4 Stunden und 24 maligem Abhebern.

Zur Feststellung der gebundenen Alkalimenge wurde die ausgewaschene Fasermasse mit etwa 200 ccm Wasser erwärmt und das frei gemachte Natron durch Titration mit halbnormaler Schwefelsäure bestimmt.

Wenn sich Cellulose und NaOH zu einer Additionsverbindung von der Formel



vereinigen würden, kämen auf 100 g Cellulose 24,7 g NaOH. Dividiert man die Zahlen, die sich aus den einzelnen Versuchen für das von 100 g Cellulose aufgenommene Natriumhydroxyd berechnen lassen, durch 24,7, so bekommt man eine Zahl, die ausdrückt, in welchem Verhältnis die gebundene

Menge zu der Menge steht, die sich errechnen läßt, wenn ein Mol Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  mit einem Mol NaOH verbunden wäre. Wir wollen diesen Quotienten Molverhältnis nennen.

Aufnahme von Alkali bei verschiedener Laugenkonzentration.

Von der oben erwähnten Baumwolle wurden Portionen zu je 1 g lufttrocken eingewogen, und von einer dieser Proben der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Dieser betrug 6,50 % des Ausgangsmaterials, so daß eine Portion 0,935 g absolut trockene Baumwolle enthält.

Die einzelnen Proben wurden nun in Wägegläsern mit je 10 ccm Lauge von a) 10 %, b) 15 %, c) 18 %, d) 21 %, e) 25 %, f) 30 %, g) 35 %, h) 40 % Natriumhydroxydgehalt eine halbe Stunde lang unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die überschüssige Lauge so weit abgepreßt, daß das feuchte Produkt noch 3 g wog. Bei Verwendung einer 12 prozent. Lauge enthält diese Faser- masse auf 100 g Cellulose berechnet 48—50 g Natriumhydroxyd oder etwa doppelt soviel, wie dem Molverhältnis 1 entspricht.

Die mechanisch etwas aufgelockerte, feuchte, alkalisierte Baumwolle kam nun in den Auswaschzylinder und wurde etwa 4 Stunden lang ausgewaschen, bis der abfließende Alkohol keine Phenolphthaleinreaktion mehr zeigte. Die festgehaltenen Mengen Natron sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet:

Versuch	Laugen- konzentration %	Verbrauch 0,438 n- $H_2SO_4$ ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Mol- verhältnis
a	10	1,95	0,0381	4,08	0,17
b	15	6,10	0,1190	12,72	0,52
c	20	8,00	0,1562	16,71	0,68
d	21	9,70	0,1839	20,25	0,82
e	25	10,50	0,2050	21,95	0,89
f	30	11,00	0,2150	22,90	0,93
g	35	11,75	0,2293	24,52	0,99
h	40	12,35	0,2411	25,80	1,05

Man sieht, daß die Menge des aufgenommenen Alkalis von der Konzentration abhängig ist. Je stärker die Lauge

ist, desto mehr Natriumhydroxyd wird von der Cellulose gebunden, und mit wachsender Konzentration nähert sich die Aufnahme einem Maximum, das dem Molverhältnis 1 entspricht. Bei den schwachen Laugen entsteht die Verbindung nur zum Teil gemäß den sich bildenden Gleichgewichten.

Die Zeitdauer des Mercerisierens hat keinen oder nur einen so geringen Einfluß, daß er bei dieser Methode nicht zutage tritt. Je eine Probe Baumwolle wurde mit 18 Prozent. Lauge einmal 5 Minuten und dann 24 Stunden stehen gelassen. Die Resultate waren in beiden Fällen die gleichen:

Zeit	Verbrauch 0,488 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Mol- verhältnis
5 Min.	8,2	0,1602	17,15	0,69
24 Stdn.	8,1	0,1582	16,91	0,69

Großen Einfluß auf die Alkaliaufnahme hat das verwendete Material. Zwei Proben gebleichter Strangbaumwolle mit 7,02 % Wassergehalt wurden mit 18 Prozent. Lauge behandelt. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Konzentration %	Verbrauch 0,488 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Mol- verhältnis
18	9,35	0,1825	19,62	0,79
18	9,40	0,1832	19,68	0,80

Während bei der oben verwendeten losen Baumwolle sich das Molverhältnis 0,69 errechnet, stellt es sich bei Strangbaumwolle unter den gleichen Bedingungen auf 0,80 ein.

#### Ausschluß des Wassers.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde das Wasser, das in der Alkalicellulose nach dem Abpressen noch enthalten ist, nicht verdrängt, sondern die Fasermasse gleich feucht ausgewaschen. Um zu sehen, ob es einen Unterschied macht, wenn man vollkommen getrocknete Alkalicellulose verwendet, wurde das Wasser vor dem Auswaschen entfernt.

Da das Trocknen im Vakuum mehrere Tage in Anspruch nimmt, mußte hierzu eine andere Methode gewählt werden.

Zur Entfernung von Wasser aus sehr hygroskopischen Substanzen kann man die Destillation in einem höhersiedenden indifferenten Medium benutzen.<sup>1)</sup>

Die feuchte Alkalicellulose wurde in einem Verseifungskölbchen, das durch einen Destillationsaufsatz verschlossen war, mit Toluol überschichtet und erhitzt. Gleichzeitig mit dem Toluol geht auch das Wasser mit über. Die Fasermasse färbte sich gelb. Eigentümlich ist dabei, das die Konzentration der Lauge, mit der die Cellulose behandelt wurde, einen Einfluß auf die Farbtiefe hat. Die schwächeren Laugen bis ungefähr 12 % Natriumhydroxydgehalt rufen dunkelgelbe Farbe hervor, die stärkeren hellgelbe. Läßt man die Alkalicellulose altern, worüber später noch berichtet werden wird, so entstehen je nach der Zeitdauer des Alterns hellbraune bis dunkelbraune Farbtöne. Es scheint sich hier um beginnende Zersetzung der Alkalicellulose zu handeln. Die gleichmäßig gelbe Farbe der entwässerten Masse ist ein Kriterium für ihre Trockenheit. Sobald man nämlich das Produkt mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wird die benetzte Stelle sofort farblos. Ein weiterer Beweis für die Abwesenheit von Wasser ist ein klares Destillat, denn solange dieses milchig trübe fließt, geht noch Wasser mit über.

Ob die Baumwolle bei dieser Behandlung verändert wird, soll in einem späteren Kapitel erörtert werden.

Proben von je 1 g Baumwolle wurden mercerisiert, abgepreßt, das noch anhaftende Wasser durch Destillation mit Toluol vertrieben, und das gelbe Produkt mit absolutem Alkohol ausgewaschen:

Konzentration %	Verbrauch 0,525 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cem	g NaOH	g NaOH auf 100 g Cellulose	Mol- verhältnis
18	11,88	0,2491	27,10	1,10
12	11,58	0,2430	26,44	1,07
6	7,40	0,1554	16,09	0,68
desgleichen für Kalilauge:				
25	11,35	0,3351	36,30	1,05

<sup>1)</sup> Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 612 und Heuser, Lehrb. der Cellulosechemie S. 74.

Aus der Tabelle sieht man, daß schon eine 12-prozent. Lauge dazu hinreicht, das Molverhältnis von rund 1 hervorzubringen, während beim Auswaschen der feuchten Alkali-cellulose etwa 30-prozent. Lauge dazu nötig war. Dieser Unterschied läßt sich durch die bei der Verdrängung des Wassers eintretende Konzentrationserhöhung der Lauge erklären. Nach dem Auspressen ist noch genügend Alkali vorhanden, das Wasser wird entfernt, und es entsteht dann eine Lauge von höherem Alkaligehalt.

Ein Versuch mit 25-prozent. Kalilauge, die einer 18-prozent. Natronlauge äquivalent ist, läßt ganz analoge Resultate erkennen. Auch in diesem Falle sieht die trockene Kalicellulose gelb aus.

#### B. Analytische Methode.

##### Einwirkung von wäßrigen Laugen auf Cellulose.

Um die Änderungen der Konzentrationen der beim Mercerisieren angewandten und abgepreßten Laugen festzustellen, wurden Portionen von je 2 g gereinigter Baumwolle (mit 7,01% Wassergehalt) abgewogen und in 100 ccm großen Pulverflaschen mit je 50 ccm verschiedener Natronlauge, deren Konzentration durch Titrieren genau festgestellt war, überschüttet. Die Pulvergläser wurden in einem Wasserthermostaten aufbewahrt und von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach 4-stündiger Einwirkung wurde aus den einzelnen Flaschen mit einer Pipette je eine Probe entnommen, von der, nachdem sie sich auf Zimmertemperatur eingestellt hatte, je 5 ccm mit  $\frac{1}{2}$  n-Schwefelsäure titriert wurden.

Bei einigen Versuchen wurden die über der Baumwolle stehenden Laugen nach 48 Stunden nochmals auf ihren Titer geprüft. Dieser hatte sich inzwischen nicht weiter verändert.

Der Temperatureinfluß wurde durch Versuchsreihen bei  $+2^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und  $40^{\circ}$  festgestellt. Ein Vorversuch mit anderem Baumwollmaterial (gebleichtes Garn mit einem Wassergehalt von 7,00%) wurde bei 18 vorgenommen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Darin bedeutet:

1. Norm. = Normalität der angewandten Laugen; die Konzentration wird in Normalitäten ausgedrückt, da wir diese direkt bei jedem Versuch analytisch bestimmten.

2.  $c$  = Anzahl der ccm etwa halbnormaler Schwefelsäure, die durch 5 ccm der angewandten Lauge verbraucht wurden.

3.  $c - x$  = Anzahl der ccm derselben halbnormalen Schwefelsäure, die durch 5 ccm der nach 4 Stunden entnommenen Laugenproben verbraucht wurden.

4.  $x$  = Differenz aus 2. und 3., die Anzahl ccm, die der aufgenommenen Alkalimenge entsprechen.

5. g NaOH = die aus der Differenz 4. berechnete Menge Natriumhydroxyd, die durch die angewandte Baumwollprobe gebunden worden ist.

6. 100 = die Anzahl g NaOH, die 100 g Baumwolle entsprechen.

7. Molverh. = Molverhältnis, d. h. der Quotient aus 6. und 24,7 (der Menge NaOH, die von 100 g Cellulose gebunden wird, wenn  $C_6H_{10}O_5$  mit einem Molgewicht NaOH sich verbinden würde).

Tabelle 1.

Vorversuch, ausgeführt bei  $+18^\circ$ . $c$ ,  $c - x$  und  $x$  wurden mit 0,525 n- $H_2SO_4$  gemessen.

Norm.	$c$	$c - x$	$x$	g NaOH	100	Molverh.
0,292	2,89	2,78	0,11	0,0230	1,25	0,05
0,594	5,79	5,65	0,14	0,0294	1,60	0,06
0,900	8,74	8,67	0,17	0,0356	1,94	0,08
1,092	10,40	10,15	0,25	0,0525	2,86	0,12
1,520	14,49	14,18	0,31	0,0652	3,54	0,14
1,840	17,50	17,16	0,34	0,0715	3,88	0,16
2,455	23,37	22,69	0,68	0,1430	7,76	0,31
3,080	29,30	28,50	0,80	0,1680	9,12	0,37
3,680	35,05	33,86	1,19	0,2500	13,58	0,55
4,290	40,84	39,39	1,45	0,3045	16,55	0,67
5,475	14,04 +	12,48 +	1,56	0,3286	17,80	0,72
6,460	23,42 +	21,81 +	1,61	0,3382	18,40	0,75
7,200	30,50 +	22,30 +	1,70	0,3580	19,45	0,79
10,540	24,15 + +	22,14 + +	2,01	0,4220	22,95	0,93

+ plus 10 ccm 2,000 n- $H_2SO_4$ .



Tabelle 2.

Ausgeführt bei +2°.

 $c$ ,  $c - x$  und  $x$  wurden mit 0,486 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen.

Norm.	$c$	$c - x$	$x$	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,51	4,35	0,16	0,031	1,69	0,07
0,901	9,26	8,88	0,38	0,074	4,02	0,17
1,431	14,71	14,14	0,57	0,111	6,04	0,24
1,933	19,886	18,99	0,87	0,169	9,20	0,37
2,561	25,30	24,27	1,03	0,200	10,88	0,44
3,005	30,92	29,83	1,09	0,212	11,52	0,47
3,560	36,58	35,20	1,38	0,268	14,58	0,59
4,187	1,92+	0,40+	1,52	0,296	16,10	0,65
4,665	6,75+	5,15+	1,60	0,311	16,90	0,68
5,192	12,27+	10,67+	1,60	0,311	16,90	0,68
5,855	19,08+	17,51+	1,67	0,325	17,67	0,71
6,608	23,65+	21,90+	1,75	0,340	18,50	0,75
6,910	29,90+	28,03+	1,87	0,364	19,78	0,80
7,570	36,70+	34,46+	2,24	0,435	23,62	0,96
7,840	39,50+	37,22+	2,28	0,443	24,10	0,98

+ plus 10 ccm 2,000 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabelle 3.

Ausgeführt bei +10°.

 $c$ ,  $c - x$  und  $x$  wurden mit 0,4807 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen.

Norm.	$c$	$c - x$	$x$	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,57	4,37	0,20	0,038	2,06	0,08
0,901	9,36	9,08	0,28	0,054	2,93	0,12
1,431	14,89	14,54	0,35	0,067	3,63	0,15
1,933	20,08	19,61	0,47	0,091	4,94	0,20
2,561	25,62	25,00	0,62	0,119	6,46	0,26
3,005	31,30	30,38	0,92	0,177	9,61	0,39
3,560	37,03	35,85	1,18	0,227	12,31	0,50
4,187	1,38+	0,62+	1,26	0,242	13,13	0,53
4,666	6,68+	5,30+	1,38	0,266	14,42	0,58
5,192	12,36+	10,90+	1,46	0,281	15,24	0,62
5,855	19,24+	17,65+	1,59	0,306	16,50	0,67
6,303	23,97+	22,32+	1,65	0,318	17,26	0,70
6,910	30,20+	28,47+	1,73	0,333	18,08	0,73
7,570	37,15+	35,20+	1,95	0,375	20,35	0,83
7,840	40,00+	38,05+	1,95	0,375	20,35	0,83

+ plus 10 ccm 2,000 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabelle 4.

Ausgeführt bei + 20°.

 $c$ ,  $c - x$  und  $x$  wurden mit 0,4807 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen.

Norm.	$c$	$c - x$	$x$	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,57	4,42	0,15	0,029	1,58	0,06
0,901	8,36	9,12	0,24	0,046	2,50	0,10
1,431	14,89	14,58	0,31	0,060	3,26	0,13
1,933	20,08	19,67	0,41	0,079	4,29	0,17
2,561	25,82	25,14	0,48	0,098	5,05	0,20
3,005	31,30	30,55	0,75	0,144	7,83	0,32
3,560	37,03	36,00	1,03	0,199	10,81	0,44
4,187	1,88 +	0,61 +	1,27	0,245	13,31	0,54
4,666	6,63 +	5,29 +	1,39	0,268	14,38	0,59
5,192	12,36 +	10,90 +	1,46	0,281	15,25	0,62
5,855	19,24 +	17,70 +	1,54	0,293	18,08	0,65
6,303	23,97 +	22,30 +	1,67	0,322	17,50	0,71
6,910	30,20 +	28,43 +	1,77	0,341	18,55	0,75
7,570	37,15 +	35,20 +	1,95	0,375	20,44	0,83
7,840	40,00 +	38,02 +	1,98	0,381	20,70	0,84

+ plus 10 ccm 2,000 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabelle 5.

Ausgeführt bei + 40°.

 $c$ ,  $c - x$  und  $x$  wurden mit 0,486 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen.

Norm.	$c$	$c - x$	$x$	g NaOH	100	Molverh.
0,439	4,51	4,40	0,10	0,019	1,06	0,04
0,901	9,26	9,08	0,18	0,035	1,90	0,08
1,431	14,71	14,38	0,33	0,064	3,49	0,14
1,933	19,86	19,46	0,40	0,078	4,23	0,17
2,561	25,30	24,72	0,58	0,113	6,14	0,25
3,005	30,92	30,25	0,67	0,130	7,08	0,29
3,560	36,58	35,73	0,85	0,165	9,00	0,36
4,187	1,82 +	0,92 +	1,00	0,194	10,58	0,43
4,668	6,75 +	5,49 +	1,26	0,245	13,32	0,54
5,192	12,27 +	10,93 +	1,34	0,262	14,17	0,57
5,855	19,08 +	17,61 +	1,47	0,285	15,52	0,63
6,306	23,65 +	22,05 +	1,60	0,311	16,09	0,69
6,910	29,90 +	28,25 +	1,65	0,321	17,45	0,71
7,570	36,70 +	35,00 +	1,70	0,330	17,98	0,73
7,840	39,50 +	37,75 +	1,75	0,340	18,50	0,75

+ plus 10 ccm 2,000 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zusammenstellung der gefundenen Werte:

Lauge Norm.	aufgenommene g NaOH auf 100 g Cellulose bei			
	+ 2°	+ 10°	+ 20°	+ 40°
0,489	1,69	2,06	1,58	1,06
0,901	4,02	2,93	2,50	1,90
1,431	6,04	3,63	3,26	3,49
1,933	9,20	4,94	4,29	4,23
2,561	10,88	6,46	5,05	6,14
3,005	11,52	9,61	7,83	7,08
3,560	14,58	12,31	10,81	9,00
4,187	16,10	13,13	13,31	10,58
4,666	16,90	14,42	14,53	13,32
5,192	16,90	15,24	15,25	14,17
5,855	17,67	16,60	16,08	15,52
6,303	18,50	17,26	17,50	16,90
6,910	19,78	18,08	18,55	17,45
7,570	23,52	20,35	20,44	17,98
7,840	24,10	20,85	20,70	18,50

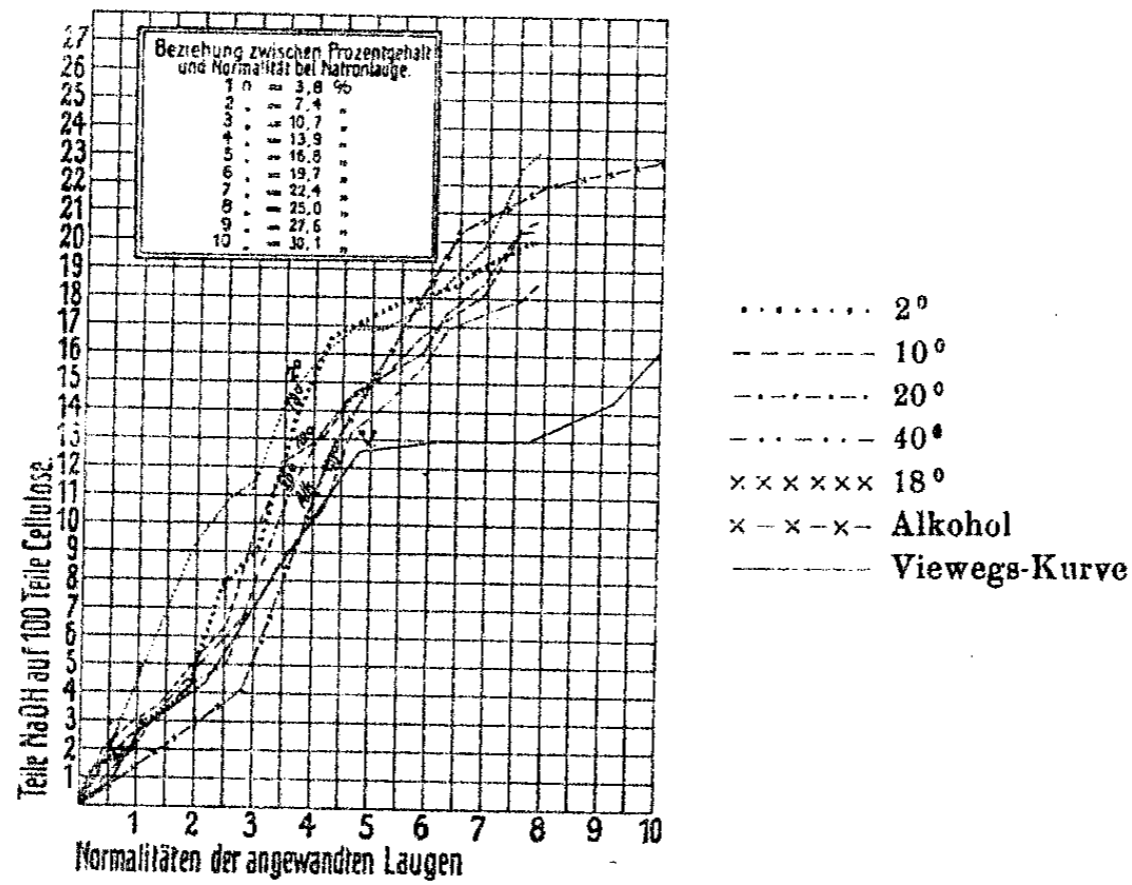


Fig. 3.

Aus den gefundenen Werten wurde ein Schaubild (Fig. 3) konstruiert, das deutlich die vorliegenden Verhältnisse dar-

legt. Je tiefer die Temperatur ist, desto mehr Alkali wird bei gleicher Konzentration aufgenommen. Die Kurve für die Reaktion bei  $+2^{\circ}$  liegt im größten Teile ihres Verlaufes höher als die anderen. Dann folgen gesetzmäßig die für  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und am tiefsten liegt diejenige für  $40^{\circ}$ . Aus dem Vorversuche mit anderen Baumwollproben resultiert eine Kurve, die im wesentlichen Teile ihres Verlaufes über der von  $10^{\circ}$  liegt, obwohl sie eigentlich zwischen den Kurven von  $10^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  liegen sollte. Hier sieht man, daß das Material einen Einfluß auf die Ergebnisse ausübt. Die Werte, die auf analytischem Wege erhalten werden, fallen im ganzen mit den durch Isolierung mit Alkohol für die Alkaliaufnahme gefundenen zusammen. Der typische Knickpunkt, den Vieweg bei seinen Versuchen feststellte, konnte nicht beobachtet werden. Wohl aber nähern sich die Werte einem Maximum, das der Formel  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$  entspricht, die schon durch Auswaschen mit Alkohol wahrscheinlich gemacht wurde.

Aus dem komplizierteren S-förmigen Verlauf der Kurven ergibt sich, daß die Gleichgewichte, die sich für jede Konzentration einstellen, keinem einfachen Gesetze folgen, sondern daß sich hier verschiedene Reaktionen übereinander lagern. Mit der bei etwa 10 Prozent Natronlauge einsetzenden Quellung steigert sich auch die relative Alkaliaufnahme, um dann von etwa 21% an allmählich wieder abzunehmen.

#### Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cellulose.

Mit Hilfe der analytischen Methode wurde fernerhin die Frage geklärt, ob Cellulose auch aus Lösungen von Natriumalkoholaten in Alkohol Natrium bindet. Natriummethylat wurde in Methylalkohol und Natriumäthylat in Äthylalkohol gelöst. Das Natriumäthylat ist für diese Versuche weniger geeignet, da man davon nur eine etwa 2,5 normale Lösung herstellen kann. Lösungen mit größerem Gehalt lassen sich infolge des Auskrystallisierens der Verbindung  $C_2H_5ONa \cdot 2C_2H_5OH$  nicht erreichen; außerdem sind sie wenig beständig, da sie leicht verharzen. Mit Methylalkohol kann man Alkoholatlösungen herstellen, die 5,5 normal sind und den gewöhnlichen wäßrigen Mercerisationslaugen mit ihrem Natriumgehalt entsprechen. Die Alkaliaufnahme wurde bei diesen Versuchen

wieder durch die Differenz der Titer vor und nach dem Eintauchen der Baumwolle festgestellt. Die Ergebnisse folgen:

Baumwoll- menge g	Alkoholatlösung		5 ccm Lösg. verbrauchten an 0,525 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Art	Menge ccm	vorher ccm	nachher ccm
2	Äthyl-	30	23,8	23,7
5	„	30	23,8	23,75
2	Methyl-	50	50,35	50,25
2	„	50	50,35	50,4

Die Baumwolle wurde vor dem Versuch erst in einem Heizexsiccator, wie er zu Trockenbestimmungen dient, entwässert und dann sofort mit 50 ccm der Alkoholatlösung übergossen. Nach 4 Stunden wurde eine Probe genommen und in dieser der Titer bestimmt. Bei einem Versuch wurde das Verhältnis von angewandter Fasermasse zur Lauge, das gewöhnlich 2 zu 50 betrug, auf 5 zu 50 erhöht, um eventuell größere Unterschiede zu bekommen.

Eine Differenz der Titer zwischen angewandter und abgepreßter Alkoholatlösung tritt bei diesen Versuchen nicht ein, und somit auch keine Aufnahme von Natrium durch die Cellulose. Gibt man aber Wasser zu dem Alkoholat, so findet eine Bindung von Alkali statt.

#### C. Direkte Methode.

##### Einwirkung von Natriummetall auf Cellulose.

Sämtliche bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Alkohole reagieren mehr oder weniger leicht mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung. Ebenso können krystalline Alkohole mit niederem Schmelzpunkte oder Löslichkeit in einem indifferenten, hydroxylfreien Lösungsmittel mit Natrium zur Reaktion gebracht werden. Schwieriger gestaltet sich das Unternehmen bei den Kohlehydraten. Die Natriumverbindungen der Zucker sind nur mit Hilfe von Natriumäthylat und alkoholischen Zuckerlösungen und nicht direkt hergestellt worden. Um zu prüfen, ob Zucker auch direkt mit Natriummetall reagieren, wurde fein gepulverter, vollkommen trockener

Rohrzucker in einem Reagenzglas zusammen mit Natriummetall unter entwässertem, klarem Paraffinöl in einem Paraffinölbade erhitzt. Sobald der Zucker zu schmelzen begann, setzte eine Gasentwicklung ein, aber nach einigen Sekunden wurde die Reaktion so stürmisch, daß die ganze Masse zum Glühen kam. Ein in derselben Weise mit Fructose ausgeführter Versuch führte zum gleichen Ergebnis. Ob das Gas, das sich anfangs bildete, Wasserstoff war, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Durch Verwendung von Natriumamalgam, statt reinem Natrium, wurde die Reaktion gemäßigt. Auch hier trat beim Schmelzen des Rohrzuckers bei 160° Gasentwicklung ein, aber wiederum zersetzte sich der Zucker sehr rasch.

Versuche, die in gleicher Weise mit Cellulose und geschmolzenem Natrium und Kalium ausgeführt wurden, zeigten bis zu Temperaturen von 160° keine Reaktion. Darüber hinaus erhitzt, traten Zersetzungsprodukte der Cellulose auf, unter denen sich auch Wasserdampf befindet, so daß dann eine Gasentwicklung eintreten muß.

Die ausgeführten Versuche zeitigten keinen praktischen Erfolg.

## II. Altern der Alkalicellulose.

### A. Erkennung des Alterns durch Trocknung mit Toluol.

5 Proben gereinigte Baumwolle zu je 1 g wurden mit 10 ccm 18 prozent. Lauge in Wäggläschen überschüttet. Zwei von diesen wurden nach dem Abpressen sofort unter siedendem Toluol entwässert. Die übrigen drei ließen wir verschieden lange Zeiten altern und befreite sie dann auf dieselbe Weise vom Wasser. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Versuch	Merceri- sationszeit Stunden	Alterungs- zeit Stunden	Farbe
1	2	—	hellgelb
2	24	—	„
3	„	24	schmutzig dunkelgelb
4	„	72	gelbbraun
5	„	96	braun

**B. Bestimmung der entstehenden alkalilöslichen Bestandteile.**

4 Proben gereinigte Baumwolle zu je etwa 2 g wurden genau eingewogen; eine derselben diente zur Bestimmung des Wassergehaltes. Dieser betrug 6,38%. 30 Stunden nach der Zugabe von je 20 ccm 18 prozent. Natronlauge zu den drei übrigen Proben wurden zwei von diesen auf das dreifache Gewicht des Ausgangsmaterials abgepreßt, mechanisch aufgelockert und in Wäggläschen getan. Nachdem eine von beiden mit Äther überschichtet worden war, um einen vollkommenen Luftabschluß zu erzielen, erfolgte ihre Aufbewahrung in einem Thermostaten bei 20°. Nach 102 Stunden wurde die Natronlauge von der dritten Probe abgepreßt, und alle drei mit Wasser bis zur Alkalifreiheit ausgewaschen. Das Waschwasser wurde aufbewahrt und eingeengt. Die Trocknung der ausgewaschenen Proben geschah in einem elektrischen Heiz-exsiccator im Vakuum bei 75—85° bis zur Gewichtskonstanz.

Versuch 1. Nach 102 Stunden abgepreßt und ausgewaschen.

Versuch 2. Nach 30 Stunden abgepreßt, 72 Stunden gealtert und dann ausgewaschen.

Versuch 3. Nach 30 Stunden abgepreßt, 72 Stunden unter Ätherabschluß gealtert und dann ausgewaschen.

Versuch	Einwage g	Absolut trocken g	End- produkt g	Abnahme g	Abnahme in %
1	2,3040	2,1570	2,1479	0,0091	0,42
2	1,8203	1,7042	1,6852	0,0190	1,12
3	2,0513	1,9203	1,9006	0,0197	1,02

Aus dieser Tabelle sieht man, daß das Altern die Cellulose in höherem Maße zu löslichen Produkten abbaut, als eine bloße Einwirkung von Natronlauge derselben Konzentration während der gleichen Zeit und bei gleicher Temperatur. Der Luftsauerstoff kann dabei keinen Einfluß ausüben, da die mit Äther überschichtete Probe keine merkliche Änderung gegenüber der anderen zeigt.

Von den drei regenerierten Proben und den abgepreßten Laugen und den damit vereinigten Waschwässern wurden dann

die Kupferzahlen nach der Methode von Hägglund bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Versuch	Kupferzahl der Fasern	Kupferzahl der Laugen
1	0,07	0,18
2	0,06	0,18
3	0,07	0,22

Die Kupferzahlen zeigen keinen Unterschied gegeneinander und gegen das Ausgangsmaterial, das eine solche von 0,06 besitzt. Ebenso sind die Kupferzahlen der Laugen, bei deren Berechnung die angewandte Baumwollmenge zugrunde gelegt wurde, kaum verschieden. Hieraus ergibt sich, daß durch das Altern keine reduzierenden Gruppen in Freiheit gesetzt werden, daß also weder Oxydation noch Hydrolyse eintritt.

#### C. Einfluß des Alterns auf Löslichkeit und Viscosität von Nitrocellulosen.

Zur Untersuchung wurde je 1 g gereinigte Baumwolle verwendet, die einen Wassergehalt von 6,70% besaß. Eine Probe wurde unvorbehandelt nitriert. Die zweite wurde mit 100 ccm 18prozent. Natronlauge 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur mercerisiert und danach zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser und zuletzt unter Zugabe von zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure alkalifrei gewaschen. Die dritte Probe wurde ebenso 2 Stunden mit Mercerisierlauge stehen gelassen, dann abgepreßt, aufgelockert und 72 Stunden in einer geschlossenen Pulverflasche altern gelassen. Sodann wurde sie wie Probe 2 behandelt.

Die drei Proben wurden nun in einem Heizexsiccator getrocknet mit je 20 ccm Nitriersäure von der Zusammensetzung 23,8%  $\text{HNO}_3$ , 66,8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2,4%  $\text{H}_2\text{O}$  überschichtet und 16 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Säure abgepreßt, die nitrierten Proben mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekocht und stabil gemacht. Sie wurden bei etwa 40° getrocknet.

Der Stickstoffgehalt der drei Proben, der im Nitrometer nach Lunge gemessen wurde, betrug:



Versuch	Einwage g	Gefundenes NO (normal) ccm	g N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> in %
1 unbehandelt	0,2138	42,9	0,0269	12,55
2 mercerisiert	0,2081	42,1	0,0264	12,69
3 gealtert	0,2140	43,1	0,0270	12,62

Der Stickstoffgehalt der drei Proben war fast gleich, und trotzdem war ihre Löslichkeit in einem Gemisch gleicher Volumina Äther und Alkohol sehr verschieden. Die nicht behandelte Probe quoll ein wenig auf, löste sich aber nicht, die mercerisierte löste sich zum Teil, aber nicht vollständig und die gealterte löste sich restlos auf.

Zur viscosimetrischen Messung wurden von den drei Proben je 1 g abgewogen und in einem Pulverglas mit 50 ccm Essigsäureäthylester gelöst. Die Flaschen wurden in einem Wasserthermostaten bei 20° aufbewahrt. Die Nitrocellulosen quollen und lösten sich allmählich.

Die Messung der Zähflüssigkeit erfolgte in einem Ostwaldschen Viscosimeter von 5 ccm Inhalt. Der Apparat hatte einen Wasserwert von 20 Sekunden Ausflußzeit bei 20°. Die spezifischen Gewichte wurden nicht in Betracht gezogen, da nur die relativen Werte gesucht wurden und außerdem die spezifischen Gewichte der einzelnen Lösungen untereinander gleich waren. Das Viscosimeter wurde mit 10 ccm Flüssigkeit beschickt. Die Ausflußzeiten betragen für die einzelnen Proben in Sekunden:

1. unbehandelt, läuft bei gewöhnlichem Druck nicht durch.
2. mercerisiert, 324 Sekunden.
3. gealtert, 157 Sekunden.

Man sieht aus diesen Zahlen, daß eine Vorbehandlung mit starker Natronlauge einen großen Einfluß auf die innere Reibung der Nitrocelluloselösungen ausübt. Durch das Altern wird die Viscosität noch weiter verringert.

## Zweiter Teil.

**Einfluß des Materials und der Herstellung auf die Viscosität von Viscoselösungen.**

## Allgemeines.

Aus der Verschiedenheit der Viscositäten von Lösungen, die ein und denselben Stoff in gleicher Konzentration enthalten, kann man Schlüsse auf die Zerteilung des gelösten Stoffes ziehen, obwohl man noch keine genauen quantitativen Beziehungen zwischen diesen Eigenschaften kennt. Es ist aber bekannt, daß vor allem die Zellstofflösungen je nach Herstellung, Behandlung und Ausgangsmaterial sehr verschiedene Viscositäten besitzen können. Einige Autoren erklären die Viscosität als eine von der Molekülgröße der Cellulose abhängige Größe, aber neuere Veröffentlichungen<sup>1)</sup> brechen mit der Annahme von verschieden großen Cellulosemolekülen. Sie nehmen dafür gleichgebaute Elementarteilchen (Moleküle) an, die aus polymeren Anhydrozuckern bestehen. Diese Bausteine vereinigen sich zu Aggregaten (Micellen)<sup>2)</sup>, die zwar noch submikroskopisch sind, die aber gerichtete Struktur aufweisen, wie die Röntgenaufnahmen von Herzog<sup>3)</sup> gezeigt haben. Die Gesamtheit der Micellen ergibt die Cellulosefaser. Beim Quellen und Lösen werden die Kräfte, die die Micellen zusammenhalten (von manchen Autoren als Krystallvalenzen bezeichnet), gelockert und aufgehoben. Mechanische, chemische und physikalische Einflüsse zertrümmern die Molekülaggregate und spalten sie zu kleineren Baugruppen auf. Durch diesen Vorgang wird die Viscosität der hergestellten Lösungen verändert.

Über die Viscosität von Celluloselösungen besteht eine verstreute Literatur. Systematisch ist diese Frage in der Wissenschaft nur in wenigen Fällen<sup>4)</sup> behandelt worden. Es soll deshalb hier der Versuch gemacht werden, an Hand von Xanthogenatlösungen den Einfluß von Material und Behandlung auf die Viscosität zu prüfen.

<sup>1)</sup> Karrer, Helv. 5, 187 (1922).

<sup>2)</sup> Zsigmondy, Z. f. physik. Chem. 98, 14 (1921).

<sup>3)</sup> Herzog und Jancke, Berl. Ber. 53, 2162 (1920).

<sup>4)</sup> Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte 10, 145.

Es ist natürlich, daß die Viscosität vor allem bei den Produkten untersucht worden ist, die eine technische Bedeutung haben, denn man kann aus der häufig einfach auszuführenden Viscositätsbestimmung Rückschlüsse auf die Verwendbarkeit von Materialien für bestimmte Zwecke ziehen. So fand man, daß die Viscosität der Lösungen von Nitrocellulosen abhängig ist vom Ausgangsmaterial, von der Nitriersäure, der Nitrier-temperatur und Nitrierzeit, von Zusätzen zur Lösung usw., so daß also eine Anzahl von Komponenten, chemischer und physikalischer Art, gleichzeitig auf die Viscosität einwirkt.<sup>1)</sup>

Auf die viscosimetrischen Untersuchungsmöglichkeiten von Lösungen der Cellulose in Kupferoxydammoniak haben besonders Ost<sup>2)</sup> und Klein<sup>3)</sup> hingewiesen.

#### Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

Über die Beeinflussung der Viscosität durch mechanische Behandlung des Ausgangsmaterials, z. B. durch Mahlen, liegen in der Literatur Angaben vor. Waentig<sup>4)</sup> hat Baumwolle trocken möglichst fein gemahlen und dann das Xanthogenat daraus hergestellt; er findet, daß diese Lösungen nur ein Drittel der Viscosität aufweisen, die den aus ursprünglichem Material hergestellten eigen ist. Dieselben Verhältnisse bekommt er bei der Verarbeitung von Celluloseschleim. Eine weitgehende mechanische Zertrümmerung der Cellulosefaser verursacht also eine starke Abnahme der Viscosität. Der Grund hierfür wird in der Vergrößerung der Oberfläche liegen, die den chemischen Reagenzien mehr Angriffspunkte bietet, als die unversehrte Faser.

Bei der thermischen Behandlung tritt ebenfalls eine Auflockerung der Molekülaggregate ein. Glum<sup>5)</sup> nutzt diese Erkenntnis aus, um ein Material zu erzeugen, dessen Viscose-

<sup>1)</sup> Lunge, Z. f. angew. Chem. 19, 2051 (1906); Schwalbe, Chemie d. Cellulose, S. 302; Piest, Z. f. angew. Chem. 24, 968 (1911); Robertson, Kolloidztschr. 28, 219; Will, Z. f. angew. Chem. 32, 133 (1919); Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte 10, 145.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 24, 1892 (1911).

<sup>3)</sup> Diss. Hannover 1912.

<sup>4)</sup> Textilforschung 3, 154 (1921).

<sup>5)</sup> D.R.P. 217316.

lösungen vor dem Verspinnen keine oder nur ganz kurze Reifung nötig haben. Er unterwirft die Cellulose in einem geschlossenen Gefäß einer Vorbehandlung durch Erhitzen auf über 140° während 4 Stunden. Die Lösungen sind dünnflüssig. Ähnliche Ergebnisse, die auch auf thermischer Behandlung beruhen, ließen sich Chardonnet<sup>1)</sup> und Berl<sup>2)</sup> durch Patente schützen.

Unsere Versuche ergaben, daß schon ein längeres Erhitzen auf etwa 100°, wie es beim gewöhnlichen Trocknen geschieht, sich in einer Abnahme der Viscosität der daraus hergestellten Lösungen äußert. Durch die üblichen chemischen Untersuchungsmethoden sind hierbei keine Unterschiede festzustellen. Die Viscosimetrie ist dagegen eine so empfindliche Methode, daß sie nach einem Ausspruch von Schwarz<sup>3)</sup> wie ein Vergrößerungsglas wirkt.

Wir fanden ferner, daß auch ein bei gleicher Temperatur verminderter Druck ein Geringerwerden der Zähflüssigkeit verursacht, und daß die Zeit, während der die Faser der Wärmewirkung ausgesetzt wird, ein weiterer Faktor ist, der diesen Vorgang beeinflußt. Kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur zerstört den inneren Aufbau noch nicht; erst nach längerer thermischer Behandlung tritt eine Lockerung des Gefüges ein.

Die festgestellten Tatsachen machen es erklärlich, daß Cellulosearten, die gleichen Ursprungs sind und gleiche chemische Konstanten besitzen, die aber verschieden vorbehandelt worden sind, ein ganz abweichendes Verhalten, z. B. in ihrer Reaktionsfähigkeit und in den Lösungen, die aus ihnen hergestellt werden, zeigen können. Durch diese Befunde lassen sich auch die Unterschiede in den Viscositäten von Zellstofflösungen untereinander und vor allem gegenüber denen von Baumwolle erklären. Die Holz- und Strohzellstoffe werden bekanntlich bei allen technischen Verfahren zu ihrer Isolierung Temperaturen von 140—160° ausgesetzt. Dabei erleiden sie eine weitgehende innere Aufspaltung, die sich dann durch die Abnahme der Viscosität ihrer Lösungen und allgemein in einer

---

<sup>1)</sup> D.R.P. 64031.

<sup>2)</sup> D.R.P. 199885.

<sup>3)</sup> Kolloidztchr. 12, 32 (1913).

Faserschwächung äußert. Neuerdings sucht man diesem Übelstande durch veränderte Kochung der Zellstoffe<sup>1)</sup> bei niedriger Temperatur und hohem Druck, den man durch eingepreßte Gase erzeugt, zu steuern. Die Temperaturen, die zur Isolierung von Zellstoffen angewandt werden, sollten 140° nicht übersteigen, wenn man ein Material bereiten will, das noch die typischen Celluloseeigenschaften besitzt. Klein<sup>2)</sup> weist auch auf diese Verhältnisse hin. Er sagt: „Die auffallendste und wertvollste Eigenschaft der Cellulose ist ihre Festigkeit und Elastizität. Hohe Temperaturen, Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel berauben die normale Cellulose rasch und dauernd dieser Eigenschaften.“

Also nicht nur mechanische und calorische Einflüsse verursachen eine Änderung, sondern auch chemische Reagenzien. Quantitativ können diese Veränderungen durch Messung der Viscosität verfolgt werden. Die von uns an Xanthogenatlösungen ausgeführten Versuche bestätigen die Befunde Kleins. Bemerkenswert ist vor allem, daß die Viscoselösung von schon einmal gelöst gewesener Cellulose sich unter den angewandten Versuchsbedingungen in ihrer Viscosität der des Wassers nähert. Die Beobachtung, daß Viscoselösungen durch Verwendung von Hydrocellulose dünnflüssiger werden, haben sich Cross und Bevan durch ein Patent schützen lassen.<sup>3)</sup>

Aus unseren Versuchen über die Vorbehandlung des Materials erkennt man, daß diese einen großen Einfluß auf die Qualität der Lösung ausübt. Hierdurch wird es erklärlich, daß bei vielen Untersuchungen von Cellulosereaktionen die einzelnen Experimentatoren verschiedene Resultate erzielt haben; sie haben eben mit verschieden vorbehandeltem Material gearbeitet. Es ist deshalb wesentlich, daß bei Untersuchungen mit Cellulose immer rohes Ausgangsmaterial benutzt wird, und daß der Autor genau seine Reinigungsmethode angibt, damit andere ihre Ergebnisse damit vergleichen können. Bei Baumwolle ist diese Forderung verhältnismäßig leicht durchzuführen, aber bei Untersuchungen an technischen Zellstoffen gestaltet

---

<sup>1)</sup> Clemm und Willstätter, D.R.P. 304214, Kl. 55 a.

<sup>2)</sup> Diss. Hannover, 1912.

<sup>3)</sup> D.R.P. 92520, Kl. 12.

sich ein genaues vergleichendes Arbeiten viel schwieriger. Jede Fabrik arbeitet nach ihren eigenen Methoden, so daß aus dem gleichen Rohmaterial Zellstoffe erhalten werden, die in ihren Eigenschaften sehr verschieden voneinander sind.

#### Herstellung von Alkalicellulose.

Nach Untersuchungen von Piest<sup>1)</sup> besitzen die Nitrocelluloselösungen, die aus mercerisierter Baumwolle hergestellt werden, viel geringere Viscosität, als die aus ursprünglicher, nicht behandelter Baumwolle derselben Herkunft. Bei der Xanthogenatdarstellung ist nun das Mercerisieren oder besser gesagt die Herstellung von Alkalicellulose eine Teilreaktion des Verfahrens. Sie gehört also notwendig zur Bereitung des Dithiokohlensäureesters, und es kommt deshalb hier darauf an, zu untersuchen, welche Einflüsse Zeit, Temperatur und Konzentration auf den Herstellungsgang und die Viscosität ausüben.

Während bei Verwendung von 18 Prozent. Natronlauge die Alkaliaufnahme unabhängig von der Einwirkungsdauer ist, wie wir im ersten Teil der Arbeit nachweisen konnten, fanden wir, daß die Lauge doch mit der Länge der Zeit eine Abnahme der Viscosität herbeiführt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Angaben Schwalbes<sup>2)</sup>, wonach die Cellulose in Natronlauge lange Zeit unverändert haltbar sein soll. Weiterhin ergaben unsere Versuche, daß die Bildung der Alkalicellulose in kürzester Zeit stattfindet; denn nur 5 Minuten mit Natronlauge behandelte Baumwolle gab schon klar lösliche Viscose.

Die Konzentration der Lauge beeinflußt die Viscosität ebenfalls. Bekanntlich werden zur Darstellung der Alkalicellulose bei dem Xanthogenatverfahren Laugen von 18—21% Natriumhydroxydgehalt verwendet, während man zum Mercerisieren vorteilhaft Laugen von höherer Konzentration benutzt. Diese sind zur Bereitung von Viscose ungeeignet, da die aus ihnen hergestellte Alkalicellulose sehr träge mit Schwefelkohlenstoff reagiert. Stellt man aber dann das normale Ver-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 24, 968 (1911).

<sup>2)</sup> Chemie der Cellulose S. 168 und 176.

hältnis zwischen Cellulose, Natriumhydroxyd und Wasser durch Verdünnen mit Wasser und Abpressen her, so findet man eine geringere Viscosität bei den Lösungen, deren Baumwolle eine Vorbehandlung mit starker Lauge erfahren hatte. Je konzentrierter die Natronlauge ist, desto weitergehend spaltet sie die Cellulose auf.

Die Temperatur, bei der die Bildung der Alkalicellulose stattfindet, ist ein weiterer Faktor der Viscosität. Bei unseren Versuchen fanden wir, daß die Mercerisationstemperatur einen zweifachen Einfluß auf die Viscosität der Lösungen ausübt. Je tiefer die Temperatur sinkt, und gleichfalls je höher sie steigt, desto geringer wird die Viscosität. In der Mitte, etwa bei 20°, erreicht sie ein Maximum. Die Ursachen für ein Absinken der inneren Reibung nach beiden Seiten scheinen auf zwei verschiedenen Wirkungen der Natronlauge zu beruhen. Es ist bekannt, daß bei höheren Temperaturen kein Mercerisationseffekt, d. h. kein Quellen und darauf folgendes Schrumpfen der Faser eintritt. Die Baumwolle verändert kaum ihr Aussehen, sie wird nicht schleimig und durchscheinend. Aber trotzdem wird die Cellulose angegriffen, wie wir durch viscosimetrische Messungen feststellen konnten. In diesem Falle wirkt also die Temperaturerhöhung im Verein mit der Natronlauge abbauend auf die Cellulose ein.

Bei tiefer Temperatur liegen die Verhältnisse anders. Hier kann man ja denselben Mercerisationseffekt mit Laugen von viel geringerem Natriumhydroxydgehalt erzielen, als wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet.<sup>1)</sup> Die Cellulose bindet, wie aus dem ersten Teil unserer Arbeit hervorgeht, mit fallender Temperatur immer mehr Alkali, und dieses wirkt nun ebenso ein, als wenn eine Lauge von höherer Konzentration angewandt würde. Aber durch diese Tatsache allein läßt sich der weitgehende Abbau nicht erklären. Beim Mercerisieren bei tiefen Temperaturen tritt bekanntlich starke Quellung und Schleimigwerden der Cellulose ein. Mit der Quellung scheint nun eine Zertrümmerung der Molekülverbände parallel zu gehen, und deshalb verringert sich in diesem Falle die Viscosität.

<sup>1)</sup> Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 44 u. 45; Kirchbacher, Z. f. angew. Chem. 23, 2269 (1910).

Ähnliche Beobachtungen über ein Sinken der Viscosität bei tiefen Temperaturen hat auch Leysieffer<sup>1)</sup> bei Nitrocelluloselösungen gemacht. Er hat aber seinen Ergebnissen wenig Wert beigelegt, denn er erwähnt sie in seiner Arbeit nur nebenbei.

Wir beobachteten ferner, daß die Viscosität außer von Zeit, Temperatur und Konzentration auch noch von dem Verhältnis der Komponenten der Mercerisation, also der Cellulose, des Natriumhydroxyds und des Wassers abhängt. In der Praxis werden diese Verhältnisse durch das Entfernen der überschüssigen Alkalilauge geregelt. Man preßt die feuchte Fasermasse so weit ab, daß bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs 50 Teile Natriumhydroxyd und 150 Teile Wasser auf 100 Teile Cellulose vorhanden sind. Wir stellten nun Systeme her, in denen Wasser und Natriumhydroxyd in Menge vorhanden waren, die das erwähnte Verhältnis nicht erreichten. Hierbei erhielten wir keine vollständige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs. Die Fasern blieben zum Teil unangegriffen und lösten sich deshalb nicht restlos. Ließ man dagegen die Sulfidierung bei einem Laugenüberschuß stattfinden, so verlief die Reaktion bis zu gewissen Grenzen vollständig, aber die Viscosität der daraus hergestellten Lösungen nahm mit dem Zuwachs der Laugenmenge ab. Falls der Überschuß zu groß wurde, trat zuerst eine Reaktion zwischen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ein, und der Schwefelkohlenstoff reichte dann nicht aus, um die Cellulose vollkommen in Xanthogenat überzuführen.

Die Verminderung der Viscosität hängt im vorliegenden Falle mit der Menge des vorhandenen Natriumhydroxyds zusammen; diese verursacht beim Sulfidieren eine stärkere Aufspaltung der Molekülaggregate, also die gleiche Erscheinung, die wir beim Reifen der Viscoselösungen kennen lernen werden.

#### Altern der Alkalicellulose.

Unsere Versuche ergaben, daß ebenso wie die Sulfidierung auch das Altern der Alkalicellulose abhängig ist von einem bestimmten Verhältnis der beteiligten Komponenten. Hierbei

<sup>1)</sup> Kolloidchem. Beihefte 10, 145.



äußert sich der Einfluß dieses Verhältnisses allerdings in umgekehrter Weise. Ein Überschuß an Lauge erzeugt beim Sulfidieren dünnflüssige Lösungen. Der Alterungsvorgang dagegen wird durch zuviel Lauge hintangehalten, und man bekommt als Endprodukt zähere Lösungen, als wenn man die Fasermasse, die die normalen Verhältnisse der Komponenten besitzt, altern läßt und sie dann auf Viscose verarbeitet. Je weniger man also die Natronlauge aus der Cellulose bei der Darstellung der Alkalicellulose abpreßt, desto langsamer verläuft das Altern.

Weitere Faktoren für diesen eigentümlichen Vorgang sind bei Verwendung des gleichen Produktes, das seine Komponenten im optimalen Verhältnis enthält, die Zeit, die Temperatur und das Licht. Da bei jeder Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Cellulose mit zunehmender Zeit ein fortschreitender Abbau stattfindet, so verursacht auch eine längere Alterungsdauer geringere Viscosität der Lösungen, als eine kürzere.

Über die Einflüsse der Temperatur finden sich die ersten Angaben bei Margosches.<sup>1)</sup> Alkalicellulose soll sehr empfindlich gegen erhöhte Temperatur sein, während sie bei niedriger Temperatur nach 10 Tagen kaum eine Änderung erfahren hätte. Die viscosimetrischen Messungen von Lösungen, die aus bei höherer Temperatur gealterter Baumwolle hergestellt waren, bestätigen den ersteren Befund von Margosches. Aber auch ein Lagern bei 10° oder 0° bewirkt eine Abnahme der Zähflüssigkeit. Das Altern, d. h. die Aufspaltung der Cellulose durch Alkali, ist direkt abhängig von der Temperatur, hier tritt kein Maximum der Viscosität auf, wie wir es bei dem Mercerisieren feststellen konnten.

Eine weitere Beeinflussung der Geschwindigkeit des Alterungsprozesses konnten wir durch die Belichtung von Proben beobachten. Lösungen aus Alkalicellulose, die dem Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, zeigten eine Abnahme der Viscosität.

Die Alterung ist also eine Reaktion, die aus einer Anzahl von Einzelwirkungen zusammengesetzt wird, welche sich gegenseitig verstärken oder abschwächen, und die sich vor allem

---

<sup>1)</sup> Die Viscose, Leipzig 1906, S. 41.

in der inneren Reibung der Lösungen, die aus gealterten Alkalicellulosen hergestellt werden, äußern. Die Viscosimetrie leistet zur Erkennung und Untersuchung dieser Vorgänge, bei denen keine oder nur geringe chemische Unterschiede eintreten, sehr gute Dienste.

#### Das Sulfidieren.

Nach der von Cross und Bevan aufgestellten Reaktionsgleichung für die Bildung der Viscose müßten 47% Schwefelkohlenstoff, berechnet auf das angewandte Material, genügen, um den Dithiokohlensäureester der Cellulose zu bilden. In der Praxis muß man einen Überschuß verwenden, da infolge seiner hohen Dampfspannung leicht ein Teil des Schwefelkohlenstoffs nicht zur Wirkung kommt. Andernfalls wird die Faser nicht vollkommen sulfidiert. Verwendet man noch größere Mengen Schwefelkohlenstoff als die, welche unbedingt nötig sind, ein Fall, der in der Praxis wohl nicht vorkommen wird, so bekommt man Lösungen, die zäher sind, als die unter normalen Bedingungen hergestellten. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß der Schwefelkohlenstoffüberschuß mit dem freien Natriumhydroxyd reagiert und salzartige Wechselwirkungsprodukte bildet. In der Lösung entsteht eine geringere Konzentration als gewöhnlich, und von dieser ist die Viscosität abhängig. Leitet man z. B. in eine normal hergestellte Viscoselösung Kohlensäure ein, so steigt die Viscosität ebenfalls, und am Ende koaguliert bekanntlich die Masse.

Die Sulfidierung ist eine Zeitreaktion, zu deren Vollendung je nach den Umständen 4—6 Stunden nötig sind. Unterbricht man die Reaktion vor dieser Zeit, so bekommt man nur teilweise lösliche Produkte. Wenn man aber die sulfidierte Masse länger als nötig stehen läßt, so findet auch hier infolge der Anwesenheit des freien Alkalis ein Abbau und eine Viscositätsverringerung der Lösungen statt.

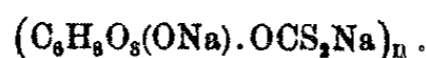
Der Einfluß der Temperatur bei der Sulfidierung verläuft gesetzmäßig. Je tiefer man abkühlt, desto langsamer und je höher man erhitzt, desto schneller findet die Reaktion statt. Die Viscositäten nehmen in gleicher Weise mit steigender Temperatur der Sulfidierung ab. Hier tritt wieder das Altern, also die Einwirkung des Alkalis, in die Erscheinung.

## Das Lösen.

In der Technik erfolgt die Lösung des sulfidierten Produktes mit starker Natronlauge. Die schleimige Masse wird dann zum Gebrauch auf die gewünschte Stärke durch Wasser verdünnt. Ursprünglich wurde zum Lösen nur Wasser benutzt.<sup>1)</sup> In einem Patent der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M.<sup>2)</sup> sind die Vorzüge der Lösung in Alkalien gepriesen: „Die Lösung erfolgt leichter als in Wasser, sie ist auch dünnflüssiger.“ „Die nachherige Haltbarkeit der Lösungen ist bedingt durch den Gehalt an Alkali.“ Daß die Viscosität der Lösung von dem Alkaligehalt abhängig ist, erwähnt auch Stearn<sup>3)</sup>: „Das Cellulosexanthat wird dann in Wasser oder Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wobei die Alkalimenge so zu bemessen ist, daß der geeignete Flüssigkeitsgrad erreicht wird.“ Unsere Untersuchungen bestätigen, daß die Viscosität von der Konzentration des in der Lösung enthaltenen freien Natriumhydroxyds abhängt.

## Reifen der Viscoselösung.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Viscoselösungen beim Stehen Veränderungen ihrer Eigenschaften erfahren. Anfangs kann man das durch schwache organische Säuren oder Alkohol ausgefällte Xanthogenat wieder in Wasser lösen, in einem späteren Stadium erfolgt die Wiederlösung nur noch durch Alkalilauge. Früher faßte man den Reifungsprozeß als eine Polymerisation auf. Ost, Westhoff und Gessner<sup>4)</sup> haben den Vorgang eingehend untersucht und neue Resultate durch Vergleiche mit Stärkeviscose erzielt. Sie nehmen an, daß sich primär ein Produkt bildet, das durch folgendes Formelbild ausgedrückt werden kann:



Beim Reifen setzt eine Hydrolyse ein, die nach zwei Richtungen

<sup>1)</sup> Cross u. Bevan, D.R.P. 70999.

<sup>2)</sup> D.R.P. 183623.

<sup>3)</sup> Brit. Pat. 2526 (1902).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 382, 340 (1911).

verläuft: einmal Abspaltung des Alkoholatnatriums und zweitens Verseifung der Sulfo-carbonatgruppe:

1.  $(C_6H_9O_8(ONa).OCS_2Na)_n + n \cdot H_2O \dots$   
 $(C_6H_9O_4.OCSNa)_n + n \cdot NaOH.$
2.  $(C_6H_9O_4.OCS_2Na)_n + \frac{1}{2}n \cdot H_2O \dots$   
 $(C_{12}H_{18}O_9.OCS_2Na)^{\frac{1}{2}n} + \frac{1}{2}n \cdot CS_2 + \frac{1}{2}n \cdot NaOH.$

Unabhängig von dieser Abspaltung, die mit der Koagulation endet, findet eine Verkleinerung der Cellulosemoleküle durch das Alkali statt; dadurch wird ein Sinken der Viscosität bewirkt.

Aus unseren Versuchen ergibt sich die folgende Formulierung für den Reifungsprozeß: Der Dithiokohlensäureester der Cellulose ist eine unbeständige Verbindung, die, abhängig von Zeit und Temperatur, hauptsächlich zwei Umsetzungen erleidet. Mit steigender Temperatur wird sie immer mehr in ihre Ausgangsstoffe zerlegt, d. h. es tritt eine Verseifung des Esters ein. Cellulose wird zurückgebildet und nebenbei entstehen Produkte der Wechselwirkung zwischen Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff. Eine reifende Lösung enthält also Celluloseester, teilweise verseifte Ester und regenerierte Cellulose nebeneinander. Der zweite Vorgang, der gleichzeitig, aber unabhängig von der Verseifung stattfindet, ist die Aufspaltung der Molekülaggregate der Cellulose durch die Einwirkung von Natronlauge. Hierdurch wird die Abnahme der Viscosität beim Reifen verursacht. Eine Zunahme der Zähflüssigkeit gleich nach dem Lösen findet nur dann statt, wenn nicht genügend freies Natriumhydroxyd vorhanden ist, um die Molekülaggregate aufzuspalten. In diesem Falle ist die verseifte Menge größer als diejenige, welche durch das Alkali zerkleinert wird. Die Zertrümmerung der Molekülverbände ist keine spezifische Eigenschaft der Reifung. Sie tritt immer ein, wenn Cellulose und Alkali in Wechselwirkung treten, so z. B. beim Mercerisieren, beim Altern, beim Lösen usw. Die bei der Verseifung abgeschiedene Hydratcellulose wird durch die anwesende Natronlauge in kolloider Lösung gehalten und bildet erst ganz allmählich das typische Viscosegel.

Bei der Viscosereaktion greifen also viele Einzelreaktionen ineinander und überlagern sich. Der Hauptfaktor für die

Viscosität der Xanthogenatlösungen ist das Natriumhydroxyd. Dieses wirkt in jedem Falle abbauend auf die Cellulose ein und verringert die innere Reibung der Lösungen.

Nur durch die Kenntnis der Einflüsse von Temperatur, Zeit, Konzentration, Belichtung usw. kann man die Gesamtreaktion so gestalten, wie man sie haben will. Das Ausgangsmaterial und seine Vorbehandlung sind wichtige Punkte für die Güte der Viscoselösung. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen kommt man zu annähernd konstanten Werten für die Viscositäten der Lösungen. Aber umgekehrt kann man aus den Viscositäten, die man bei Versuchen bekommt, bei denen man genau nach den erprobten Bedingungen gearbeitet hat, Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial und die Vorbehandlung desselben ziehen. Man kann also durch Viscositätsmessung ein Material prüfen, ob es für die eine oder die andere Verwendungsart geeignet ist.

### Versuchsbericht.

#### Ausgangsmaterialien.

Als Untersuchungsmaterial wurde die nach der gleichen Methode wie im ersten Teil gereinigte Baumwolle benutzt. Dasselbe gilt für die verwendete Natronlauge. Der käufliche Schwefelkohlenstoff wurde nochmals destilliert und dann unter Lichtabschluß aufbewahrt. Er war wasserklar und hatte einen Siedepunkt von 46,2°.

#### Apparaturen.

Für die Bestimmung der Viscosität gibt es verschiedene Möglichkeiten, die auf der Ausflußzeit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge aus einer Capillare, auf der Fallzeit einer Kugel und der Steigzeit einer Gasblase beruhen. Aus allen drei Prinzipien haben sich Methoden entwickelt. Für die hier ausgeführten Versuche wurde die Ausflußmethode in der Modifikation benutzt, die Ostwald angegeben hat.<sup>1)</sup> Sie hat

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1920, S. 232.

den Vorteil, in einem handlichen Apparat und mit wenig Flüssigkeit ausgeführt werden zu können.

Der Apparat besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel sich aus einem Maßgefäß und einer anschließenden Capillare zusammensetzt. Der andere Schenkel ist erweitert und dient als Vorrats- und Niveaugefäß. Das von uns benutzte Viscosimeter hatte ungefähr die von A. von Fischer<sup>1)</sup> angegebenen Ausmessungen, da die untersuchten Flüssigkeiten meist sehr zäh waren. Das Meßgefäß besaß 20 ccm Inhalt, die Capillare hatte eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von 2,5 mm. Das Viscosimeter wurde zu jeder Messung mit 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt, und diese durch Saugen in das Meßgefäß gebracht. Sämtliche Messungen wurden in einem gläsernen Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur ständig auf 20° gehalten wurde. Zum Messen der Ausflußzeiten diente eine Stoppuhr mit Einteilung in  $\frac{1}{5}$  Sekunden.

Der Wasserwert des benutzten Viscosimeters betrug bei 20° 3,8 Sekunden. Dieser wurde aber bei den Resultaten nicht in Rechnung gezogen. Die Viscositätszahlen, die im folgenden gegeben sind, sind immer die tatsächlichen Ausflußzeiten des Apparates. Auf eine Umrechnung der gefundenen Werte in den Viscositätskoeffizienten wurde verzichtet, da hierdurch bei der vergleichenden Betrachtung der Resultate keine Änderung eintritt. Bei den viscosimetrischen Messungen müßte eigentlich noch der Einfluß des spezifischen Gewichtes der untersuchten Flüssigkeit in Betracht gezogen werden; aber die hier gemessenen Lösungen hatten in fast allen Fällen gleiche Dichte, so daß dieser Faktor unberücksichtigt bleiben konnte. Nur beim Lösen in Laugen von verschiedener Konzentration änderten sich die spezifischen Gewichte, aber auch hier war der Unterschied so gering, daß dadurch das Endergebnis nicht wesentlich verschoben wurde.

#### Vorversuche.

In der Praxis werden die Viscoselösungen mit einem Gehalt von 6—8 % Cellulose hergestellt, um brauchbare Spinn-

<sup>1)</sup> Kolloidztschr. 29, 260.

lösungen zu liefern. Für die Untersuchungen mit dem beschriebenen Viscosimeter waren diese Konzentrationen zu hoch, und deshalb wurde eine Cellulosekonzentration ausprobiert, die gut meßbare Werte lieferte.

4 Proben Baumwolle zu je 1 g wurden mit 10 ccm 18 Prozent. Natronlauge versetzt, nach 2 Stunden von der überschüssigen Lauge befreit, mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff sulfidiert und dann je eine Probe a) in 30 ccm 8 Prozent., b) in 50 ccm 8 Prozent., c) in 100 ccm 4 Prozent. und d) in 200 ccm 4 Prozent. Natronlauge gelöst. 18 Stunden nach dem Ansetzen der Lösung betrug die Viscosität:

Menge ccm	Konzentration der Lauge %	Cellulosegehalt %	Ausflußzeit
30	8	3	fließt nicht
50	8	2	über 60 Minuten
100	4	1	240 Sekunden
200	4	1/2	20 ..

Dieser Vorversuch ergibt, daß eine 1% Cellulose enthaltende Viscoselösung am geeignetsten für die Vergleichsversuche mit dem beschriebenen Viscosimeter ist.

#### Herstellung der Viscoselösung.

Die gereinigte Baumwolle wurde in Portionen zu je 1 g abgewogen, und von einer der Wassergehalt bestimmt. Dieser betrug 6,50%. Die Proben enthielten also 0,9350 g absolut trockene Cellulose. Von verschiedenen Methoden zur Herstellung der Viscoselösung hat sich die hier beschriebene als am brauchbarsten für die Versuche erwiesen. Die Probe von 1 g Baumwolle wurde in einem etwa 40 ccm großen Wäagegläschen mit 10 ccm 18 Prozent. Natronlauge von 20° durchtränkt und gut durchgeschüttelt. Beim Befeuchten trat augenblicklich ein Glasigwerden der Fasermasse, der bekannte Mercerisationseffekt, ein. Das Wäagegläschen wurde in einem Thermostaten bei 20° 2 Stunden aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde die Baumwolle auf einer Porzellannutsche mit sehr

engen Löchern von der überschüssigen Natronlauge befreit und mit einem Glasstopfen so weit abgepreßt, daß das feuchte Produkt 3 g wog. Bei manchen Versuchen war ein so weitgehendes Abnutschen nicht möglich; in solchen Fällen ließ man den letzten Anteil Lauge von gehärtetem Filtrierpapier aufsaugen, zwischen dem die Masse gepreßt wurde. Die Alkalicellulose wurde nun mit Pinzetten möglichst schnell, um den schädlichen Einfluß der Luftkohlensäure auszuschließen, aufgelockert und in eine 200 ccm große Pulverflasche mit Glasstopfen gegeben. In diesem Gefäß wurde sie mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und gut verschlossen in einem Thermostaten von 20° aufbewahrt. Die Schwefelkohlenstoffmenge war zwar größer als die theoretisch nötige, aber bei den verwendeten kleinen Portionen mußte ein Überschuß angewandt werden, um eine vollkommene Reaktion zu erzielen. Etwa alle Stunden wurde der Inhalt der Flaschen durchgeschüttelt. Er färbte sich nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hellgelb: ein Zeichen für den Beginn der Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalicellulose. Nach 6 Stunden war die Bildung der Viscose vollendet, und die gequollene Masse wurde in demselben Gefäß mit 100 ccm 4prozent. Natronlauge versetzt. Sie quoll anfangs stark darin auf und löste sich allmählich zu einer gelben viscosen klaren Flüssigkeit. Durch häufiges Schütteln wurde der Lösungsvorgang wesentlich beschleunigt. Manchmal bildeten sich beim Lösen schleimige Klumpen, die sich nur sehr schwer zerteilten. In solchen Fällen wurden der Masse gereinigte Kieselsteine von etwa Erbsengröße oder Glaskugeln zugefügt, und nunmehr durch Schütteln leicht vollkommene Lösung erzielt. Das Lösen geschah ebenfalls im Thermostaten bei 20°. 16 Stunden nach dem Beginn des Lösens erfolgte die Messung der Viscosität.

Die Empfindlichkeit des benutzten Viscosimeters ist groß, geringe Änderungen der Temperatur verursachen schon starke Differenzen der Ausflußzeiten. Man muß also die Messungen bei konstanter Temperatur ausführen, die in unserem Falle natürlich dieselbe war, wie die des Thermostaten. Ebenso ist es nötig, vor jeder Messung die zu untersuchende Flüssigkeit gut durchzuschütteln, um irgendwelche Inhomogenitäten aufzuheben. Berücksichtigt man diese Fehlerquellen, so bekommt



man für die wiederholten Messungen derselben Lösungen gut übereinstimmende Werte, die höchstens um 1% voneinander abweichen. Stellt man nun aus dem gleichen Ausgangsmaterial nach der angegebenen Methode unter Konstanthaltung sämtlicher Faktoren Viscoselösungen her, so waren die gefundenen Werte nicht immer einander vollkommen gleich. Es traten Schwankungen um mehrere Prozent auf. Diese ließen sich auch beim peinlichsten Arbeiten nicht vollkommen ausschalten und sind als Versuchsfehler mit in Kauf zu nehmen. Die Unterschiede sind allerdings nicht so groß, daß sie die Versuchsergebnisse bei Veränderung eines Faktors merklich beeinträchtigen oder gar verdecken.

#### A. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

##### 1. Thermische Behandlung.

Baumwollproben zu je 1 g wurden auf verschiedene Weise thermisch behandelt. Zu diesem Zwecke schlossen wir sie in Reagenzröhrchen mit einem durchbohrten Stopfen ein. Durch die Durchbohrung führte eine enge Capillare. Das Erwärmen geschah in konstant siedenden Flüssigkeiten, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befanden. Die dünne Glasröhre führte durch den Kühler hindurch und ließ den durch die Ausdehnung entstehenden Überdruck und die Wasserdämpfe entweichen. Die Proben wurden in diesen Thermostaten 3 Stunden lang erhitzt.

Eine Probe blieb als Vergleichsobjekt unbehandelt; eine zweite wurde in einem zu Trockenbestimmungen benutzten Heizexsiccator im Vakuum von etwa 20 mm bei 90° 15 Stunden aufbewahrt. Die Behandlung der übrigen Proben erfolgte während 3 Stunden in siedendem Wasser bei 100°, in siedendem Toluol bei 110°, in siedendem Xylol bei 138°, in siedender Chlorcalciumlösung bei 145° und während 6 Stunden in siedender Chlorcalciumlösung bei derselben Temperatur.

Nach der Behandlung wurden die Proben zu Viscoselösung verarbeitet, und 16 Stunden nach ihrer Lösung die Viscosität gemessen. Diese betrug:

Behandlung	Ausflußzeit
1. keine	132 Sekunden
2. 90° 20 mm 17 Stunden	106 ..
3. 100° 3 Stunden	128 ..
4. 110° 3 ..	115 ..
5. 138° 3 ..	86 ..
6. 145° 3 ..	27,4 ..
7. 145° 6 ..	9,6 ..

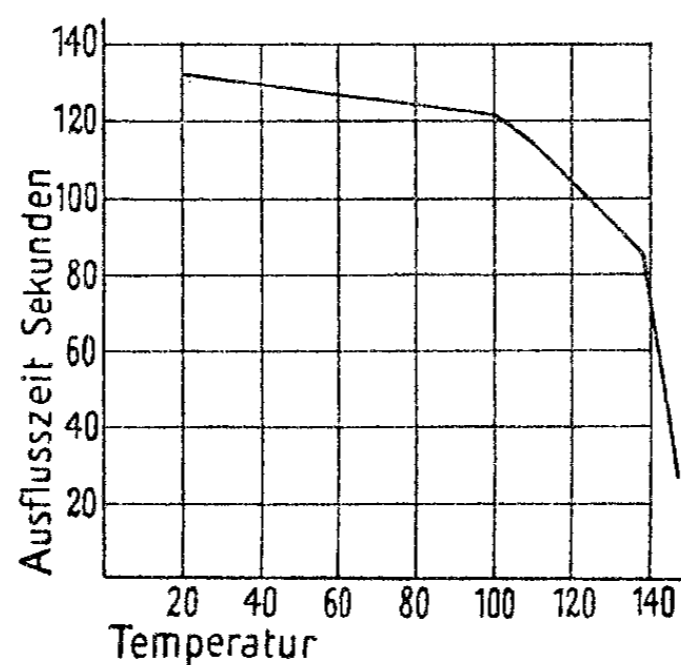


Fig. 4.

Mit zunehmender Temperatur erleidet die Cellulose eine tiefgehende Veränderung ihrer Beschaffenheit, wie man aus der Abnahme der Viscosität der Lösungen erkennen kann. Bemerkenswert ist, daß die Probe, die bei vermindertem Druck längere Zeit auf 90° erwärmt wurde, geringere Viscosität besaß, als die kürzere Zeit auf 100° erhitze. Bei gleicher Temperatur hängt die Viscosität also noch von der Zeitdauer der Einwirkung ab, was sich auch aus den Versuchen 6 und 7 ergibt. Aus der zugehörigen Kurve erkennt man, daß oberhalb 140° der Abbau in erhöhtem Maße einsetzt.

## 2. Chemische Vorbehandlung.

Proben zu 1 g von Cellulosen verschiedener chemischer Vorbehandlung wurden in Viscoselösung übergeführt. Die folgende Tabelle läßt die Einflüsse erkennen:

Material	Ausflußzeit
1. unbehandelt	125 Sekunden
2. 3 Stunden mit Hypochlorit gebleicht	87 „
3. 6 „ „ „ „	60 „
4. Hydrocellulose nach Girard	14 „
5. Paulyseide	4,6 „
6. Viscoseseide	6 „

Jede chemische Behandlung schwächt die Cellulose. Besonders deutlich tritt die Abnahme der Viscosität bei den Proben zutage, die schon einmal gelöst waren.

#### B. Bildung der Alkalicellulose.

##### 1. Einwirkungsdauer der Natronlauge.

An 4 Proben wurde untersucht, ob die zunehmende Wirkungszeit der Natronlauge die Viscosität der resultierenden Lösung beeinflußt:

Einwirkungszeit	Ausflußzeit
1. 5 Minuten	227 Sekunden
2. 2 Stunden	211 „
3. 3 „	173 „
4. 25 „	136 „

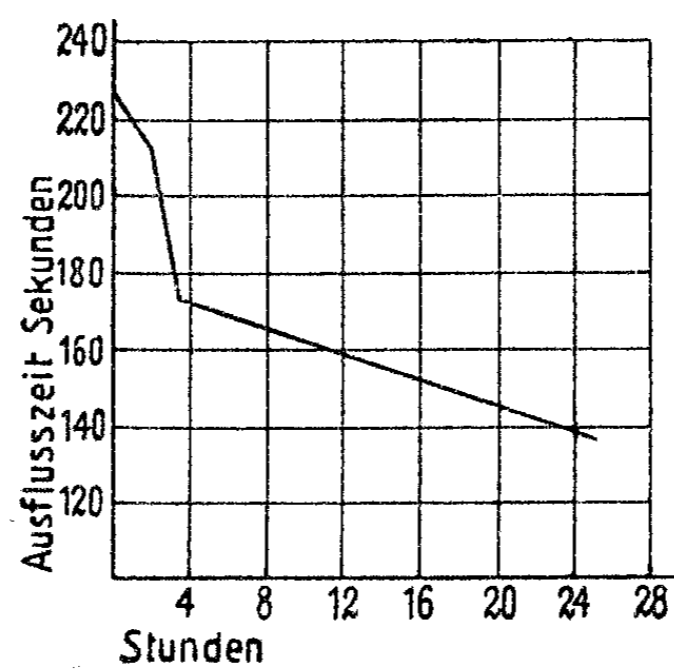


Fig. 5.

Nach 5 Minuten ist die Reaktion zwischen Natronlauge und Cellulose schon beendet, da bei dem Versuch 1 vollkommen klare Lösung erzielt wurde. Mit der Dauer der Einwirkung fällt die Viscosität der Lösung, so daß auch die Cellulose durch das bloße Verweilen in Natronlauge allmählich abgebaut wird.

## 2. Konzentration der Natronlauge.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden 7 Proben Baumwolle mit Laugen von 16, 18, 21, 25, 30, 35 und 40 % Natriumhydroxydgehalt mercerisiert. Die auf 3 g abgepreßten Proben enthielten etwas verschiedene Mengen an Natriumhydroxyd; aber dieser Unterschied verschiebt die Resultate nicht wesentlich. Aus der Tabelle sieht man das Weitere:

Konzentration	Ausflußzeit
1. 16 % NaOH	nicht vollkommen gelöst
2. 18 „ „	191 Sekunden
3. 21 „ „	188 „
4. 25 „ „	174 „
5. 30 „ „	nicht vollkommen gelöst
6. 35 „ „	„ „ „
7. 40 „ „	„ „ „

Die Alkalicellulosen, die mit den verschiedenen Laugen hergestellt wurden, unterschieden sich schon durch ihren Griff. Bei den Versuchen 1—4 traten geschmeidige, durchscheinende Produkte auf, während 5—7 spröde Alkalicellulosen mit hartem Griff lieferten. Auch auf die Geschwindigkeit der Sulfidierung hatte die Zusammensetzung der Alkalicellulose einen Einfluß. Nach 6 stündiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zeigten die Fasermassen der Proben 1—3 die gelbe Farbe, die die gewöhnlichen Sulfidierungsprodukte besitzen. Von 4—7 wurde die Farbe in steigendem Maße heller, so daß die Probe 7 nur noch ganz schwach hellgelb aussah. Diese Abnahme der Farbtiefe deutet auch auf Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit hin.

Am deutlichsten treten die Unterschiede, die bei der Einwirkung verschiedener Natronlaugen entstehen, beim Lösen der sulfidierten Produkte hervor. Die Probe 1 gab keine

homogene klare Lösung. Es blieben noch Faserpartikelchen ungelöst. In diesem Falle reicht die Konzentration der Lauge nicht zur Bildung der Alkalicellulose aus, die zur vollständigen Reaktion nötig ist. Außerdem geht der Schwefelkohlenstoff mit der nicht gebundenen Alkalimenge leicht und schnell Verbindungen ein, wie wir später sehen werden.

Die Proben 2—4 zeigten eine gute vollkommene Löslichkeit in 4prozent. Natronlauge. Die mit stärkeren Laugen hergestellten Proben 5—7 waren wieder in wachsendem Maße unlöslich, sie quollen nur stark auf, dabei schied sich bei ihnen unverbrauchter Schwefelkohlenstoff in Tröpfchenform wieder ab. Bei diesen Versuchen rührt die Unlöslichkeit von dem Mangel an Wasser her, das ein wesentlicher Faktor der Reaktion ist. Aus den Ausflußzeiten sieht man, daß mit Zunahme der Konzentration die Viscositäten geringer werden.

Um die vorliegenden Verhältnisse eingehender zu prüfen, wurden nochmals 5 Proben mit 18-, 25-, 30-, 35- und 40prozent. Lauge 2 Stunden lang mercerisiert und dann so weit mit Wasser verdünnt, daß sämtliche Laugen 18% Natriumhydroxyd enthielten. Auf diese Weise konnte zuerst die starke Lauge einwirken, während dann die normalen Bedingungen zur Sulfidierung gegeben waren. 20 Minuten nach der Verdünnung wurden die Proben auf 3 g abgepreßt und nach der festgelegten Methode weiterbehandelt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Konzentration	Ausflußzeit
1. 18 %	195 Sekunden
2. 25 „	159 „
3. 30 „	129 „
4. 35 „	111 „
5. 40 „	103 „

Hierbei zeigt sich sehr deutlich, daß stärkere Laugen auch einen stärkeren Eingriff auf die Cellulose ausüben (vgl. das Schaubild auf der folgenden Seite).

Im Anschluß an die eben beschriebenen Versuche wurden noch einige Fragen über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natronlauge und die der hygroskopischen Feuchtigkeit der Cellulose gegenüber konzentrierter Natronlauge behandelt.

Von großer Bedeutung für die Viscosereaktion ist sicherlich eine genaue Kenntnis der Reaktionen zwischen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff. Wenn man Schwefelkohlenstoff mit Lösungen von Alkalien und von Ammoniak reagieren läßt, so bildet sich allmählich eine gelbrote Flüssigkeit, die Salze der Trithiokohlensäure, der Kohlensäure und andere Verbindungen enthält. Die Bildung dieser Produkte ist von der Konzentration der Alkalilösungen abhängig, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

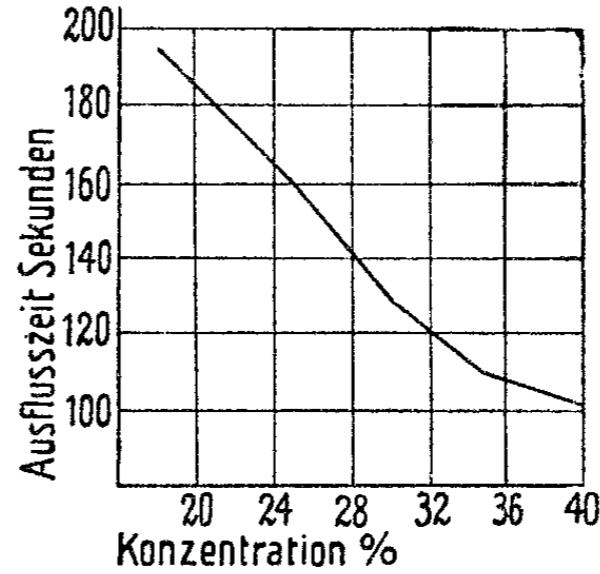


Fig. 6.

Zu je 10 ccm Natronlauge von a) 8%, b) 21% und c) 40% Natriumhydroxydgehalt wurden in einem Erlenmeyerkolben 4 Tropfen Schwefelkohlenstoff gegeben, und darauf die Kolben verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die 8 prozent. Lauge begann fast augenblicklich mit dem Schwefelkohlenstoff zu reagieren. Die Lösung wurde gelb, und die Schwefelkohlenstoffmenge nahm ab. Bei der 21 prozent. Lauge trat ganz allmählich Gelbfärbung ein. Nach 24 stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur war in a) die Schwefelkohlenstoffmenge verbraucht, in b) waren noch Tröpfchen und in c) fast die ganze Menge vorhanden. Verdünnte Lösungen von Alkalien reagieren also bedeutend schneller und vollständiger mit Schwefelkohlenstoff als konzentriertere. Das Wasser ist demnach ein zur Bildung der Verbindungen zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalien notwendiger Faktor.

Hiernach ist es erklärlich, daß Cellulose, die mit starker Natronlauge mercerisiert wird, nur sehr träge oder gar nicht mit Schwefelkohlenstoff Viscose bildet. Aber auch von einer Konzentration von etwa 16% an abwärts war unter den gegebenen Bedingungen die restlose Überführung der Cellulose in den Dithiokohlensäureester nicht möglich. In diesem Falle reagierte der Schwefelkohlenstoff leichter mit dem nur lose an

der Cellulose haftendem Alkali und bildete die verschiedensten gelben Wechselwirkungsprodukte. Einmal verursacht also ein Mangel an Natriumhydroxyd, das andere Mal ein solcher an Wasser die Unvollständigkeit der Viscosereaktion. Im Mikroskop betrachtet sahen die ungelösten Fasern in beiden Fällen wie angenagt aus.

Eine weitere Untersuchung sollte Aufschluß über die Ursache der Sprödigkeit und Härte der Alkalicellulosen liefern, die mit höher konzentrierten Laugen hergestellt wurden, da man mit gewöhnlichen Mercerisierlaugen bis zu etwa 30 % Natriumhydroxydgehalt ein geschmeidiges, gequollenes Produkt bekommt. Absolut trockene Cellulose ist ebenfalls etwas spröder als luftfeuchte und besitzt einen knisternden Griff. Hieraus folgt, daß die Elastizität zum Teil vom Feuchtigkeitsgehalt abhängt, und aus diesem Grunde versetzt man die Lösungsmittel für Cellulosederivate oft mit dem hygroskopischen Glycerin, um ein geschmeidigeres Produkt zu erhalten. Zur Klärung der vorliegenden Frage wurde das Verhältnis der Dampfspannungen von Cellulosefeuchtigkeit und Natronlauge verschiedener Konzentrationen zueinander untersucht.

Vier genau eingewogene Proben Baumwolle wurden in Exsiccatoren, die 1. mit 8-, 2. mit 18-, 3. mit 30- und 4. mit 40 prozentiger Natronlauge beschickt waren, aufbewahrt. Nach 24 Stunden wurden die Proben wieder gewogen und ihre Zu- oder Abnahme in Prozenten berechnet:

Laugengehalt %	Einwage g	Nach 24 Std. g	Differenz g	Zu-Abnahme %
1. 8	0,8658	0,9134	+0,0476	+5,50
2. 18	1,0800	1,1028	+0,0228	+2,15
3. 30	1,1604	1,1522	-0,0082	-0,71
4. 40	1,0503	1,0232	-0,0279	-2,62

Mit wachsender Konzentration nimmt die Dampfspannung des Wassers in der Natronlauge ab, und die Laugen von etwa 27 % an besitzen einen geringeren Dampfdruck als die hygroskopische Feuchtigkeit der Cellulose. Wenn also 40 prozent. Laugen mit lufttrockener Cellulose in Berührung kommen, so entziehen sie ihr hygroskopisches Wasser und machen sie

spröde. In diesen Erscheinungen liegt auch die Ursache für die schwerere Netzbarkeit der Cellulose durch starke Laugen, als durch solche mit bis zu 27% Natriumhydroxyd.

### 3. Einfluß der Mercerisationstemperatur.

Die Wirkung, die die Temperatur, bei welcher die Mercerisation ausgeführt wird, auf die Viscosität ausübt, wurde an neun Proben untersucht. Sie blieben 2 Stunden lang in Thermostaten von  $-20$  bis  $+30^{\circ}$  mit 18 Prozent Natronlauge in Berührung, wurden dann abgepreßt und zu Viscoselösung verarbeitet.

Mercurisations- temperatur	Ausflußzeit
1. $-20^{\circ}$	70 Sekunden
2. $-10^{\circ}$	93 "
3. $0^{\circ}$	129 "
4. $+10^{\circ}$	173 "
5. $+20^{\circ}$	195 "
6. $+30^{\circ}$	176 "
7. $+40^{\circ}$	147 "
8. $+60^{\circ}$	122 "
9. $+80^{\circ}$	97 "

Beim Mercerisieren zeigte sich, daß die Versuche 1 und 2 sehr stark gequollene, schleimige Alkalicellulose lieferten.

3 bis 5 waren normal, während 6 bis 9 kaum gequollen erschienen. 9 war außerdem nach 2 Stunden schwach gelb gefärbt; das Auftreten der Farbe deutet auf beginnende Zersetzung hin. Beim Sulfidieren setzte die Reaktion zuerst bei den Proben 1 und 9 ein, sie wurde schon nach kurzer Zeit gelb, dann folgten 2, 3 und 8, zuletzt die übrigen. Auch beim Lösen machte sich der Temperatureinfluß stark

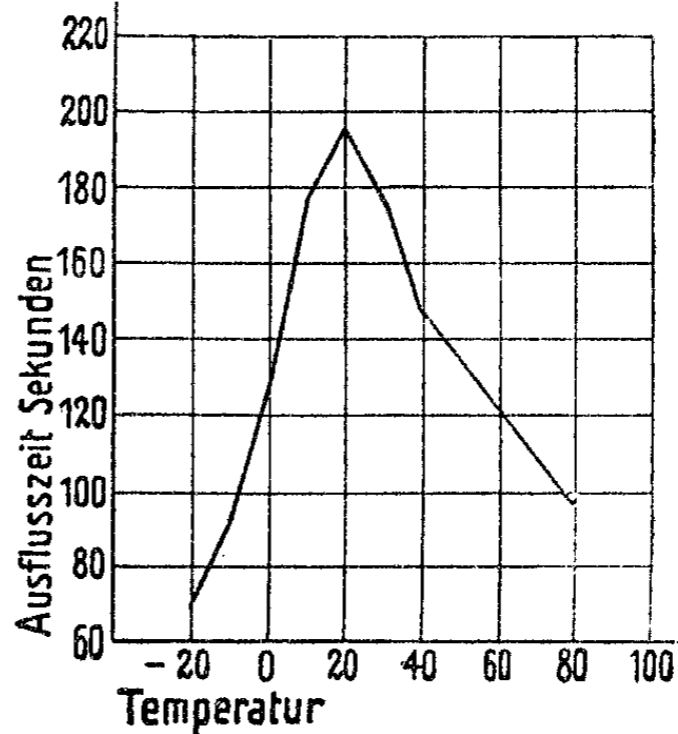


Fig. 7.



bemerkbar. Die Produkte, die die niedrigen Ausflußzeiten hatten, lösten sich bedeutend leichter, als diejenigen mit hohen.

Aus dem zugehörigen Schaubild (Fig. 7) geht hervor, daß sich zwei Kurven schneiden und ein Maximum der Viscosität liefern.

#### 4. Einfluß des Abpressens der Lauge.

Im folgenden soll festgestellt werden, wie sich die Viscosität mit der anwesenden Laugenmenge ändert. Zu diesem Zwecke wurden die Proben nach zweistündigem Verbleiben in 18 Prozent. Natronlauge verschieden stark abgepreßt.

Abgepreßt auf	Ausflußzeit
1. 3 g	180 Sekunden
2. 3,8 g	112 „
3. 4 g	78 „
4. 5 g	50 „

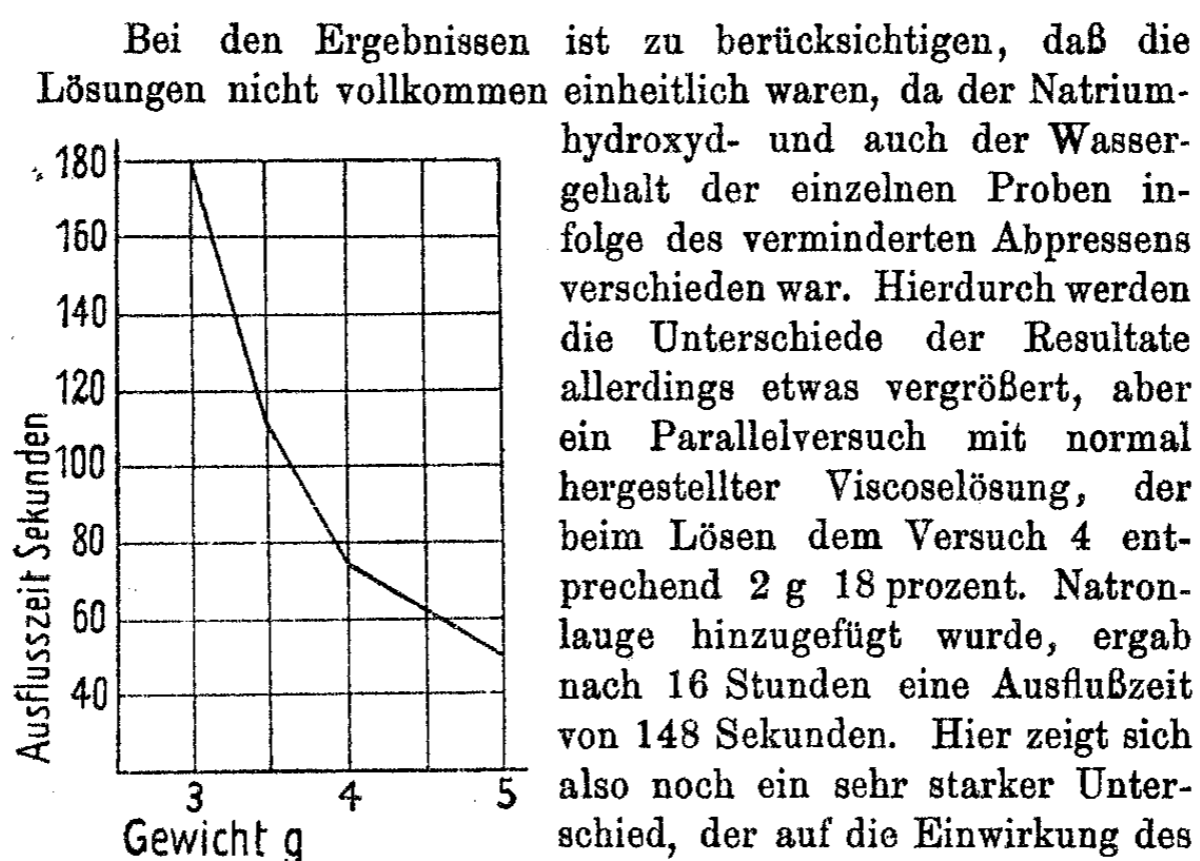


Fig. 8.

Bei den Ergebnissen ist zu berücksichtigen, daß die Lösungen nicht vollkommen einheitlich waren, da der Natriumhydroxyd- und auch der Wassergehalt der einzelnen Proben infolge des verminderten Abpressens verschieden war. Hierdurch werden die Unterschiede der Resultate allerdings etwas vergrößert, aber ein Parallelversuch mit normal hergestellter Viscoselösung, der beim Lösen dem Versuch 4 entsprechend 2 g 18 Prozent. Natronlauge hinzugefügt wurde, ergab nach 16 Stunden eine Ausflußzeit von 148 Sekunden. Hier zeigt sich also noch ein sehr starker Unterschied, der auf die Einwirkung des überschüssigen Natriumhydroxyds während des Sulfidierens zurückzuführen ist. Es tritt bei diesen Versuchen gleich von Anfang an eine Art Reifungsprozeß ein. Die Proben 3 und 4 waren

nach dem Sulfidieren schon zu einer homogenen Masse zusammengeflossen.

Wurde noch weiter als auf 3 g abgepreßt, z. B. auf 2,5 g, so erfolgte keine vollkommene Reaktion zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Alkalicellulose. Ein beträchtlicher Teil der Fasern blieb ungelöst. Bei Proben von Alkalicellulose, die im Vakuum vollständig entwässert und dann mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht wurden, trat überhaupt keine Reaktion ein. Beim Lösen des Produktes schied sich der Schwefelkohlenstoff wieder aus und reagierte nun erst mit der Natronlauge, die zum Lösen benutzt wurde. Kam andernfalls der Schwefelkohlenstoff gleich zu der noch in der Mercerisationslauge befindlichen Fasermasse, so reagierte der Schwefelkohlenstoff zuerst mit dem Natriumhydroxyd und reichte nicht mehr aus, die Cellulose vollkommen in den Dithiokohlensäureester überzuführen.

1 g Baumwolle wurde in einer Pulverflasche mit 10 ccm 18 Prozent. Natronlauge versetzt, und 2 Stunden später 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Nach 48 Stunden war eine gelbe Lösung entstanden, in der Fasern herumschwammen. Diese nicht gelösten Fasern wurden auf einem gehärteten Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Endgewicht betrug 0,7318 g; angewandt wurden 0,9350 g absolut trockene Baumwolle. Beim Sulfidieren der Alkalicellulose in überschüssiger Natronlauge hat der Schwefelkohlenstoff noch ausgereicht, um 0,2032 g Cellulose in Lösung zu bringen.

#### C. Einfluß des Alterns auf die Viscosität.

##### 1. Zeitdauer des Alterns.

Die Viscosität ist beim Altern ebenso wie bei anderen Alkalieinwirkungen auf Cellulose eine Funktion der Zeit, wie die folgende Tabelle ergibt:

Mercerisationszeit	Alterungszeit	Ausflußzeit
1. 2 Stunden	—	192 Sekunden
2. 2 „	24 Stunden	58 „
3. 2 „	48 „	31 „
4. 2 „	96 „	13 „
5. 98 „	—	56 „

Im Abschnitt B 1 sahen wir, daß die Cellulose beim längeren Liegen in Natronlauge auch stärker angegriffen wird. Beim Altern tritt dieser Abbau und somit auch das Sinken der

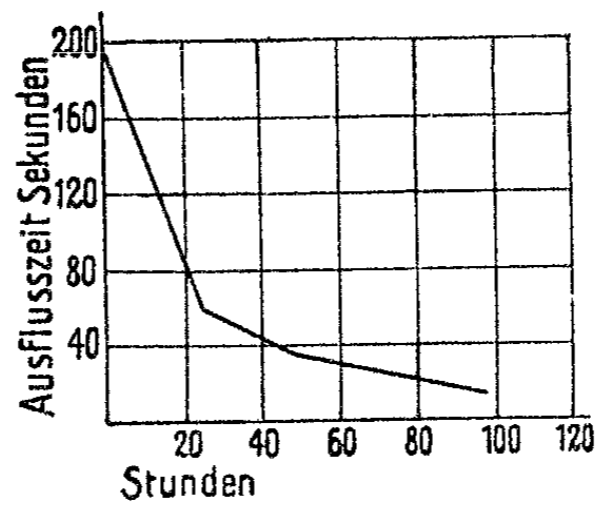


Fig. 9.

Viscosität in noch gesteigertem Maße ein, wie ein Vergleich zwischen der gealterten Probe 4 und der nicht abgepreßten 5 erkennen läßt.

## 2. Temperatureinfluß beim Altern.

5 Proben wurden nach dem Abpressen auf 3 g in Glasröhrchen eingeschmolzen, die mit einer capillaren Öffnung versehen waren, und dann in Dampfbädern 1 Stunde lang auf 1. 20, 2. 56, 3. 66, 4. 100 und 5. 139° erhitzt. Die Proben 3, 4 und 5 hatten dabei durch das Verdampfen von Wasser an Gewicht verloren und wurden deshalb wieder durch Wasserzugabe auf 3 g gebracht, denn wie wir früher gesehen haben, ist ein Mindestmaß von Wasser nötig, um Viscose zu erzeugen. 4 und 5 waren außerdem durch Zersetzungsprodukte gelb gefärbt.

	Temperatur des Alterns	Zeit	Ausflußzeit
1.	20°	1 Stunde	202 Sekunden
2.	56°	1 „	46 „
3.	66°	1 „	32 „
4.	100°	1 „	11 „
5.	139°	1 „	11 „

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Altern bei 0°, 10° und 20° während 48 Stunden vorgenommen.

	Temperatur des Alterns	Zeit	Ausflußzeit
1.	0°	48 Stunden	93 Sekunden
2.	10°	48 „	59 „
3.	20°	48 „	28 „

Temperaturerhöhung führt schnell eine Abnahme der Viscosität herbei. Zur Einschränkung des Alterns kann man die

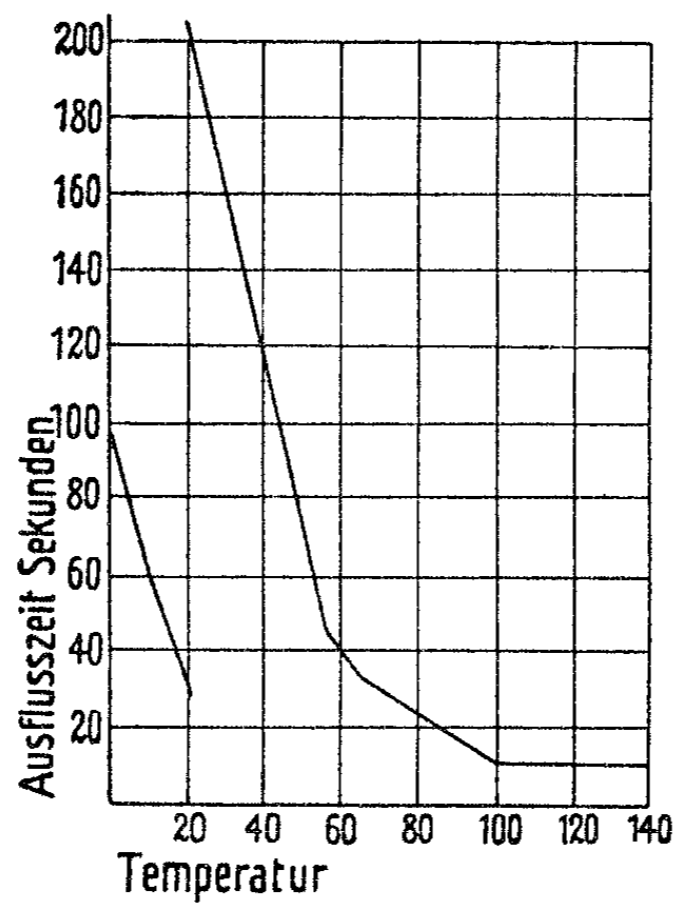


Fig. 10.

Alkalicellulose bei niederen Temperaturen aufbewahren. Tiefe Temperaturen wirken hier nicht wie beim Mercerisieren vermindern auf die Viscosität.

### 3. Grad des Abpressens.

Nach zweistündigem Verbleiben in 18prozent. Natronlauge wurden 5 Proben verschieden stark abgepreßt und darauf

24 Stunden in einem Thermostaten bei 20° aufbewahrt. Um eine gleichmäßige Lösung zu geben wurden sie dann sämtlich auf 3 g abgepreßt. Derselbe Versuch wurde nochmals für eine Alterungsdauer von 24 Stunden durchgeführt.

abgepreßt auf	Ausflußzeit	
	24 Stdn. gealtert	48 Stdn. gealtert
1. 2,6 g	nicht vollkommen gelöst	
2. 3 g	38 Sekunden	22 Sekunden
3. 4 g	57 „	22 „
4. 5,5 g	74 „	32 „
5. nicht abgepreßt	157 „	63 „

Das Maximum des Alterns ist an bestimmte Verhältnisse von Cellulose, Natriumhydroxyd und Wasser zueinander gebunden. Wenn man zuviel Natronlauge, wie im Versuch 1, entfernt, verläuft die Reaktion nicht vollständig, und man kann das Altern nicht mehr viscosimetrisch verfolgen.

#### 4. Einfluß der Belichtung.

Von 2 Proben wurde die eine 24 Stunden lang dem Tageslicht und dabei zeitweise der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Die andere war gleichzeitig durch Umhüllung mit schwarzem Papier vollkommen vor jeder Lichtwirkung geschützt. Bei einem Parallelversuch wurden die Flaschen 72 Stunden lang belichtet.

Einwirkung	Ausflußzeiten bei Belichtung	
	von 24 Stdn.	von 72 Stdn.
belichtet	96 Sekunden	63 Sekunden
abgeblendet	122 „	89 „

Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen beim Altern etwa 0° und war für beide Proben immer dieselbe.

#### D. Sulfidieren.

##### 1. Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge.

Nach dem Abpressen auf 3 g wurden 4 Proben mit 1. 0,4, 2. 0,6, 3. 1 und 4. 2 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim

Lösen der Reaktionsprodukte machten sich Unterschiede bemerkbar. Probe 2 verhielt sich normal, während 3 und 4 nur allmählich quollen und sich lösten. Die Farben der Lösungen waren auch verschieden; 1 und 2 waren gelb, 3 hatte gelbbraune und 4 braune Farbe; 1 war außerdem nicht vollkommen gelöst. Der Schwefelkohlenstoffüberschuß wurde vor dem Lösen mit Natronlauge nicht durch Absaugen im Vakuum entfernt, wie es in der Technik zu geschehen pflegt.

Schwefelkohlenstoffmenge	Ausflußzeit
1. 0,4 ccm	nicht vollkommen gelöst
2. 0,6 „	196 Sekunden
3. 1,0 „	222 „
4. 2,0 „	304 „

Mit wachsender Schwefelkohlenstoffmenge steigt die Viscosität der Lösungen.

### 2. Einwirkungsdauer des Schwefelkohlenstoffs.

Vorversuche hatten ergeben, daß nach 5 Stunden die Bildung des Dithiokohlensäureesters beendet ist. Läßt man das Reaktionsprodukt länger stehen, so findet ein starker innerer Abbau statt, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Dauer der Sulfidierung	Ausflußzeit
1. 4 Stunden	191 Sekunden
2. 6 „	182 „
3. 29 „	64 „

Die Sulfidierung ist unter den gegebenen Bedingungen nach etwa 4 Stunden beendet; in der folgenden Zeit bis zur Lösung spaltet das anwesende Natriumhydroxyd die Cellulose immer weiter auf.

### 3. Temperatur der Sulfidierung.

5 Proben wurden mit 0,6 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und dann in Thermostaten von verschiedenen Temperaturen 6 Stunden lang aufbewahrt:

Temperatur	Farbe des Produkts	Ausflußzeit
1. +30°	dunkelgelb	72 Sekunden
2. +20°	gelb	183 „
3. +10°	hellgelb	—
4. 0°	„	—
5. -10°	gelblich angefärbt	—

Die verschiedene Farbe der Reaktionsprodukte ließ schon die ungleiche Geschwindigkeit der Sulfidierung erkennen. Die Proben 3—5 lösten sich nicht vollkommen in Natronlauge; bei 4 und 5 schieden sich sogar Schwefelkohlenstofftropfen wieder aus. Beim Versuch 1 mußte der Deckel mit einer Bindung auf die Flasche gepreßt werden, um ein Entweichen der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu verhindern. Man sieht deutlich, daß die Sulfidierungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist. Je tiefer diese ist, desto langsamer verläuft die Reaktion und tritt bei -10° innerhalb 6 Stunden kaum ein.

#### E. Das Lösen.

Zur Prüfung der Frage, in welcher Weise der Alkaligehalt der Lösung die Viscosität beeinflusst, wurden 5 Proben nach dem Sulfidieren in verschieden starker Natronlauge gelöst:

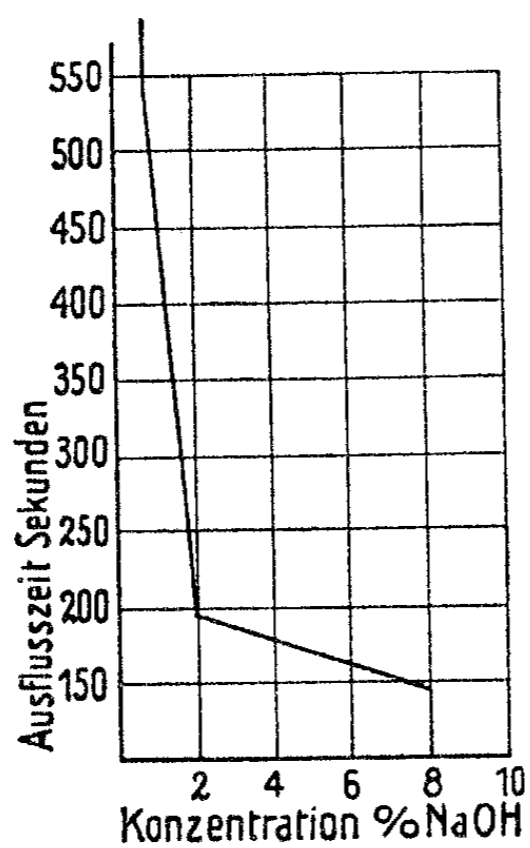


Fig. 11.

Konzentration der Lauge	Ausflußzeit
1. 8 %	148 Sekunden
2. 4 %	180 „
3. 2 %	197 „
4. 0,8 %	540 „
5. 0 %	2160 „

Die hier gefundenen Ausflußzeiten sind nicht genau miteinander zu vergleichen, da erstens die spezifischen Gewichte der Lösungen und zweitens die Viscositäten der angewandten Natronlauge verschieden sind. Aber diese Fehler verursachen keine so großen Unterschiede,

wie sie hier auftreten. Man sieht, daß mit steigender Alkalimenge die Viscosität stark abnimmt. Die in Wasser gelöste Probe 5 zeigte bald nach dem Lösen Trübungserscheinungen, die mit der beginnenden Koagulation in Zusammenhang stehen.

Die Viscosität scheint eine Funktion der in der Lösung vorhandenen OH-Ionen zu sein. Von drei Proben zu je 20 g Viscoselösung, die 6 % Cellulose enthielt, wurde die erste mit 100 ccm doppelt normaler Natronlauge, die zweite mit 100 ccm doppelt normalem Ammoniak und die letzte mit 100 ccm Wasser verdünnt. 2 Stunden nach dem Verdünnen hatten sie folgende Viscositäten:

Lösungsmittel	Ausflußzeit
1. Natronlauge	76 Sekunden
2. Ammoniak	278 "
3. Wasser	361 "

Nach 4 Tagen war die Probe 3 und nach 5 Tagen die Probe 2 koaguliert. Die Probe 1 war nach einem Monat noch flüssig und koagulierte nur sehr langsam.

#### F. Reifen der Viscoselösung.

##### 1. Einfluß der Zeit.

Wenn man eine Viscoselösung stehen läßt, so verändert sich ihre Viscosität. Ebenso wie bei dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Lösen hängt auch beim Reifen die Zu- und Abnahme der Viscosität von der freien Alkalimenge ab. Versuche, die mit Lösungen, die nach der anfangs beschriebenen Methode hergestellt waren, ausgeführt wurden, ergaben die folgenden Werte:

Reifungszeiten	Ausflußzeiten		
	Versuch a	b	c
1. 16 Stunden	192 Sekunden	197 Sekunden	180 Sekunden
2. 18 "	188 "	192 "	174 "
3. 42 "	135 "	136 "	127 "
4. 66 "	92 "	105 "	91 "
5. 90 "	65 "	76 "	70 "
6. 133 "	38 "	49 "	45 "
7. 164 "	29 "	37 "	34 "
8. 186 "	24 "	28 "	29 "
9. 212 "	19 "	23 "	24 "
10. 236 "	17 "	20 "	21 "
11. 260 "	15 "	18 "	19 "



Aus den Zahlen und der Kurve erkennt man den regelmäßig fortschreitenden Abbau des Cellulosekomplexes. Die Viscosität der Lösung hat im Augenblick des Lösens einen bestimmten Wert, den man zwar nicht experimentell bestimmen, wohl aber durch Extrapolieren feststellen kann, und der in unserem Beispiel zwischen 220 und 250 Sekunden Ausflußzeit

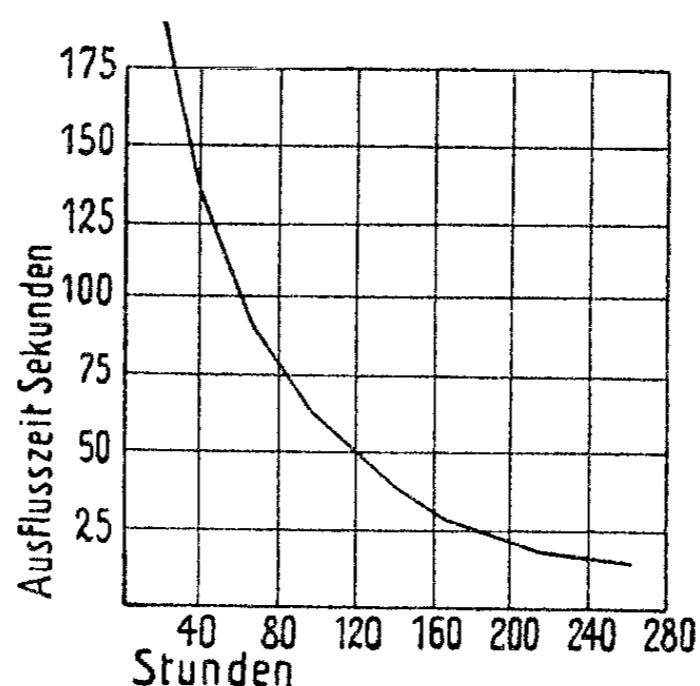


Fig. 12.

liegt. Die Ausflußzeit und somit auch die Aufspaltung erreicht schließlich ein Minimum, bei welchem die Werte sich lange Zeit kaum verändern. Erst nach einigen Wochen trat bei unserem Beispiel wieder eine Zunahme der Viscosität ein, die mit der Koagulation endete.

## 2. Einfluß der Temperatur auf das Reifen.

Die Geschwindigkeit der Abnahme der Viscosität wird durch die Temperatur, bei der die Lösung reift, bestimmt. Temperaturerhöhung beschleunigt, die Erniedrigung verlangsamt den Reifungsprozeß. Eine Lösung von Viscose, die eine Ausflußzeit von 164 Sekunden besaß, wurde in drei Teile geteilt. Die Reifung der einzelnen Teile erfolgte bei 30°, 20° und 0°. Um vergleichbare Werte zu bekommen, mußten die Messungen der Viscosität sämtlich bei 20° ausgeführt werden;

deshalb wurden zu jedem Versuch 25 ccm entnommen und diese auf 20° eingestellt.

Zeit	Ausflußzeiten		
	30°	20°	0°
1. 0 Stunden	164 Sekunden	164 Sekunden	164 Sekunden
2. 16 „	87 „	117 „	138 „
3. 24 „	60 „	95 „	124 „
4. 40 „	33 „	63 „	102 „

Die Reifung in der Kälte erfolgt sehr viel langsamer als bei erhöhter Temperatur.

Wie wir oben unter E. gesehen haben, wird die Viscosität durch den Gehalt an Natriumhydroxyd beeinflusst. In gleicher Weise ist auch der Reifungsvorgang von der Konzentration des Natriumhydroxyds abhängig. Große Mengen freien Alkalis machen die Lösung dünnflüssig und beeinträchtigen die freiwillige Koagulation. Ist dagegen nur wenig Natriumhydroxyd in der Lösung enthalten, so steigt die Viscosität an, und das Produkt koaguliert bald. Eine normal hergestellte Probe wurde in 200 ccm Wasser gelöst, und auf diese Weise eine 4 prozentige Lösung von Cellulose hergestellt, um meßbare Werte zu bekommen. 16 Stunden nach dem Lösen betrug die Ausflußzeit 152 Sekunden, nach 36 Stunden war sie auf 212 Sekunden gestiegen, und nach weiteren 24 Stunden war die Masse koaguliert und deshalb nicht mehr meßbar. In diesem Falle tritt also von Anfang an eine Zunahme der Viscosität ein.

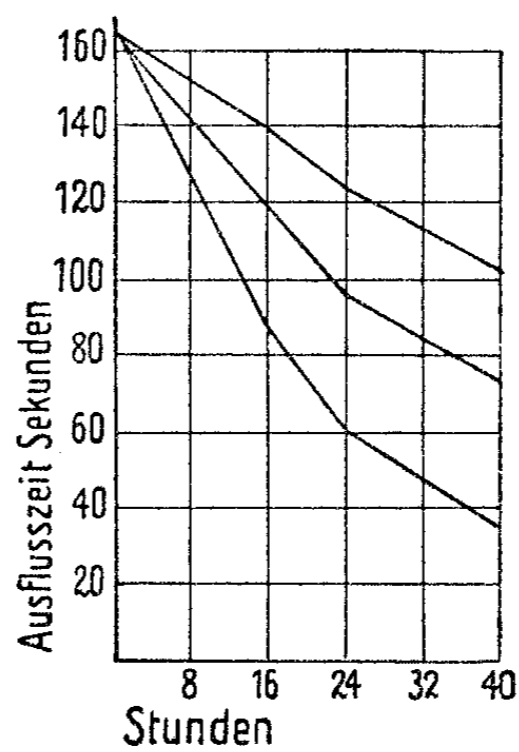


Fig. 13.

### Anwendung viscosimetrischer Messungen zur Unterscheidung von Zellstoffen.

Mit Hilfe von Viscositätsmessungen kann man Zellstoffe, die in der Industrie gebraucht werden, unterscheiden und einteilen. Diese haben je nach Herkommen und Isolierungsart verschiedene Eigenschaften, die sich in der inneren Reibung der daraus hergestellten Lösungen äußern. Zur Untersuchung benutzten wir Zellstoffe, die wir der Liebenswürdigkeit einiger Zellstoffabriken verdankten.

#### A. Sulfitzellstoffe.

a) Hergestellt nach dem Mitscherlich-Verfahren durch Kochung mit indirektem Dampf.

1. Zellstoff der A.-Fabrik, „ungebleichte Ia bleichfähige Cellulose“.

2. Zellstoff der A.-Fabrik, „gebleichte Cellulose“.

b) Hergestellt nach dem Ritter-Kellner-Verfahren durch Kochung mit direkter Dampfzufuhr.

3. B.-Fabrik, „gebleichte weiche Cellulose“ aus Fichtenholz.

4. C.-Fabrik, „Stapelfasercellulose“, gebleicht, aus Fichtenholz, hergestellt bei Höchsttemperatur von 145° und Druck von 5 Atm.

5. D.-Fabrik, „Edelcellulose in Papierform“, deren Inkrusten durch Behandeln mit Alkali bzw. Alkalicarbonat entfernt waren.

#### B. Natronzellstoffe.

a) Aus Fichtenholz.

6. E.-Fabrik, „ungebleichter Natronzellstoff“.

b) Aus Stroh.

7. F.-Fabrik, „gebleichter Strohstoff“.

Zum Vergleiche wurden noch

8. die Baumwolle, die von uns gewöhnlich benutzt wurde,

9. cottonisierter Flachs, den wir Herrn Prof. Dr. Waentig, Dresden, verdankten und

10. Paulykunstseide herangezogen.

Von den Zellstoffen wurden zuerst die üblichen analytischen Daten festgestellt:

Nr.	Wasser %	Asche %	Harz %	Rohfaser %	Cellulose %	Pentosan %	Kupfer- zahl
1	7,70	0,38	1,06	96,42	93,74	4,31	1,70
2	7,77	0,55	1,06	97,81	94,84	4,32	1,15
3	3,64	1,08	0,73	95,76	93,52	4,77	6,20
4	7,84	0,57	0,82	97,63	95,68	4,89	2,70
5	6,93	0,67	0,17	98,63	96,99	2,33	0,95
6	7,20	1,84	0,30	95,49	91,49	5,92	0,15
7	8,82	3,21	0,66	90,26	75,52	24,30	1,22

Der Wassergehalt ist auf das Ausgangsmaterial berechnet, die übrigen Angaben beziehen sich auf absolut trockenes Material.

Der Feuchtigkeitsgehalt wurde mit etwa 3—4 g Material durch Trocknung in einem elektrisch geheizten Exsiccator unter vermindertem Druck festgestellt.

Die zur Wasserbestimmung benutzte Substanz wurde verascht und bis zur Konstanz geglüht, um den Aschengehalt zu bestimmen.

Die Feststellung des Harzgehaltes erfolgte durch Extraktion mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol in einem Bessonkölbchen.<sup>1)</sup>

Rohfaser und Cellulose wurden nach der Methode von Heuser und Haug<sup>2)</sup> bestimmt.

Im Ausgangsmaterial erfolgte weiterhin noch die Bestimmung des Pentosangehaltes<sup>3)</sup> und der Kupferzahl nach der Methode von Hägglund.<sup>4)</sup>

Die verschiedenen Zellstoffe wurden nach der angegebenen Methode in Viscose übergeführt, und die Viscositäten der Lösungen gemessen. Dabei ist zu bedenken, daß beim Einwiegen von 1 g lufttrockner Substanz durch den Feuchtigkeitsgehalt eine kleine Differenz hervorgerufen wurde. Ebenso

<sup>1)</sup> Renker, Bestimmungsmethoden, Berlin 1910, S. 20.

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Chem. 31, 99 (1918).

<sup>3)</sup> Tollens, Z. f. angew. Chem. 15, 508 (1902) und Tollens, Handbuch d. Kohlehydrate 1914, S. 135.

<sup>4)</sup> Papierfabrikant 17, 301 (1919).

verursachte die Löslichkeit von Begleitsubstanzen (Oxycellulose, Pentosan usw.) in Natronlauge einen Fehler, der das genaue Vergleichen der Resultate beeinträchtigt. Ohne Berücksichtigung dieser kleinen Fehlerquellen kann man aber bei den Zellstoffen typische Unterschiede der Viscosität erkennen:

Art	Ausflußzeit	Bemerkung
1. Fabr. A ungebleicht .	24 Sekunden	klar gelöst
2. Fabr. A gebleicht .	17 „	„ „
3. Fabr. B gebleicht .	9 „	„ „
4. Fabr. C gebleicht .	11 „	„ „
5. Fabr. D gebl. . . .	26 „	„ „
6. Fabr. E ungebleicht	13 „	„ „
7. Strohstoff gebleicht .	etwa 10 „	nicht klar gelöst
8. Baumwolle . . . .	190 „	klar gelöst
9. cotton. Flachs . . .	etwa 13 „	nicht klar gelöst
10. Paulyseide . . . .	4 „	klar gelöst

Aus der Zusammenstellung sieht man, daß die Lösungen aus Zellstoff bei weitem nicht so hohe Viscositäten wie die aus Baumwolle aufweisen. Hierin liegt wohl der Hauptgrund dafür, daß man lange nicht in der Lage war, Holzzellstoff auf Viscosekunstseide zu verarbeiten. Die stark gebleichten Zellstoffe, die hohe Kupferzahlen besitzen, zeigen eine geringe Viscosität. Stroh und Flachs konnten nicht einwandfrei beurteilt werden, da sie nicht vollkommen in Lösung gingen. Bemerkenswert ist die geringe Viscosität der Viskose aus Paulyseide. Das beste Material stellen die Zellstoffe 1 und 6 dar.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der  
Universität Budapest.

Die Synthese der Depside der Isoferulasäure.

Von

**F. Mauthner.**

(Eingegangen am 7. Juli 1923.)

Vor kurzem teilte ich<sup>1)</sup> die erste für die Darstellung der Isoferulasäure geeignete Synthese mit und als Anwendung dieses Verfahrens stellte ich zunächst die bisher noch unbekanntenen Depside der Isoferulasäure dar. Das dazu nötige Chlorid der Isoferulasäure bereitete ich nach E. Fischer und K. Hoesch<sup>2)</sup>, indem ich Isoferulasäure zunächst in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester in Carbomethoxyisoferulasäure überführte. Diese Verbindung wurde mittels Phosphorpentachlorid in das krystallisierende Carbomethoxyisoferuloylchlorid verwandelt. Daraus wurde durch Kuppelung mit einer alkalischen Lösung von Paraoxybenzoesäure die Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure erhalten, die bei vorsichtiger Verseifung mit Ammoniak die Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure lieferte. In gleicher Weise wurde aus Carbomethoxyisoferuloylchlorid und Metaoxybenzoesäure die Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure erhalten, die durch Abspaltung der Carbomethoxygruppe in die Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure überging.

**Experimenteller Teil.**

Carbomethoxyisoferulasäure.

15 g Isoferulasäure wurden in 156 ccm n-Natronlauge gelöst, mit einer Kältemischung gut abgekühlt und nach und

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 132 (1922).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 391, 347 (1912).

nach 8,5 g chlorkohlensaures Methyl unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Nach dem Verschwinden des Geruchs des Chlorkohlensäuremethyls wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Carbomethoxyverbindung ausfällt; sie wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 85 %; Schmp. 223—224° unter Zersetzung.

0,1317 g gaben 0,2762 g CO<sub>2</sub> und 0,0570 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	57,14	57,19 %
H	4,76	4,80 „

#### Carbomethoxy-isoferuloylchlorid.

9,2 g scharf getrocknete Carbomethoxyisoferulasäure wurden in 12 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid gelöst, mit 9,2 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum aus einem 35° nicht übersteigenden Bade abdestilliert. Der Rückstand wurde in 500 ccm siedendem Ligroin gelöst und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid aus.

0,2101 g gaben 0,1101 g AgCl.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl:		Gefunden:
Cl	13,11	12,94 %

Farblose Nadeln, die bei 84° schmelzen.

#### Carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoesäure.

1,6 g Paraoxybenzoesäure wurden in 24 ccm n-Natronlauge gelöst und durch Eiswasser gut abgekühlt; dann wurden nach und nach eine acetonsche (75 ccm) Lösung von 3,2 g Carbomethoxy-isoferuloylchlorid unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit nimmt bald neutrale Reaktion an und beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die Carbomethoxy-isoferuloyl-p-oxybenzoesäure aus. Zur Reinigung wird sie aus Aceton umkrystallisiert.

0,1605 g gaben 0,3598 g CO<sub>2</sub> und 0,0620 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	61,27	61,13 %
H	4,33	4,29 „

Farblose Krystalle, die bei 206—207° schmelzen; leicht löslich in warmem Aceton und Alkohol.

Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure.

Zur Abspaltung der Carbomethoxygruppe wurden 2,5 g in 5 ccm Pyridin gelöst, 20 ccm n-Ammoniak hinzugefügt und 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das Depsid ausfällt, das aus heißem Aceton umkrystallisiert wurde.

0,1608 g gaben 0,3823 g CO<sub>2</sub> und 0,0680 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> :	Gefunden:
C            64,95	64,80 %
H            4,49	4,69 „ .

Farblose Krystalle, die unter vorherigem Erweichen bei 217—218° schmelzen; leicht löslich in warmem Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Carbomethoxy-isoferuloyl-m-oxybenzoesäure.

Die Säure wurde genau wie die p-Verbindung hergestellt und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 80%. Farblose Krystalle, die bei 203—204° schmelzen.

0,1620 g gaben 0,3650 g CO<sub>2</sub> und 0,0656 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> :	Gefunden:
C            61,27	61,44 %
H            4,33	4,49 „ .

Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure.

Auch die Abspaltung der Carbomethylgruppe verläuft wie bei der p-Verbindung. Farblose Krystalle aus Aceton, die bei 191—192° schmelzen.

0,1583 g gaben 0,3778 g CO<sub>2</sub> und 0,0659 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> :	Gefunden:
C            64,96	65,06 %
H            4,45	4,62 „ .



Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Aachen.

Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher)  
und von Diketofenchon (Ketofenchon) bei der Oxydation  
des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure.

Von

J. Bredt.

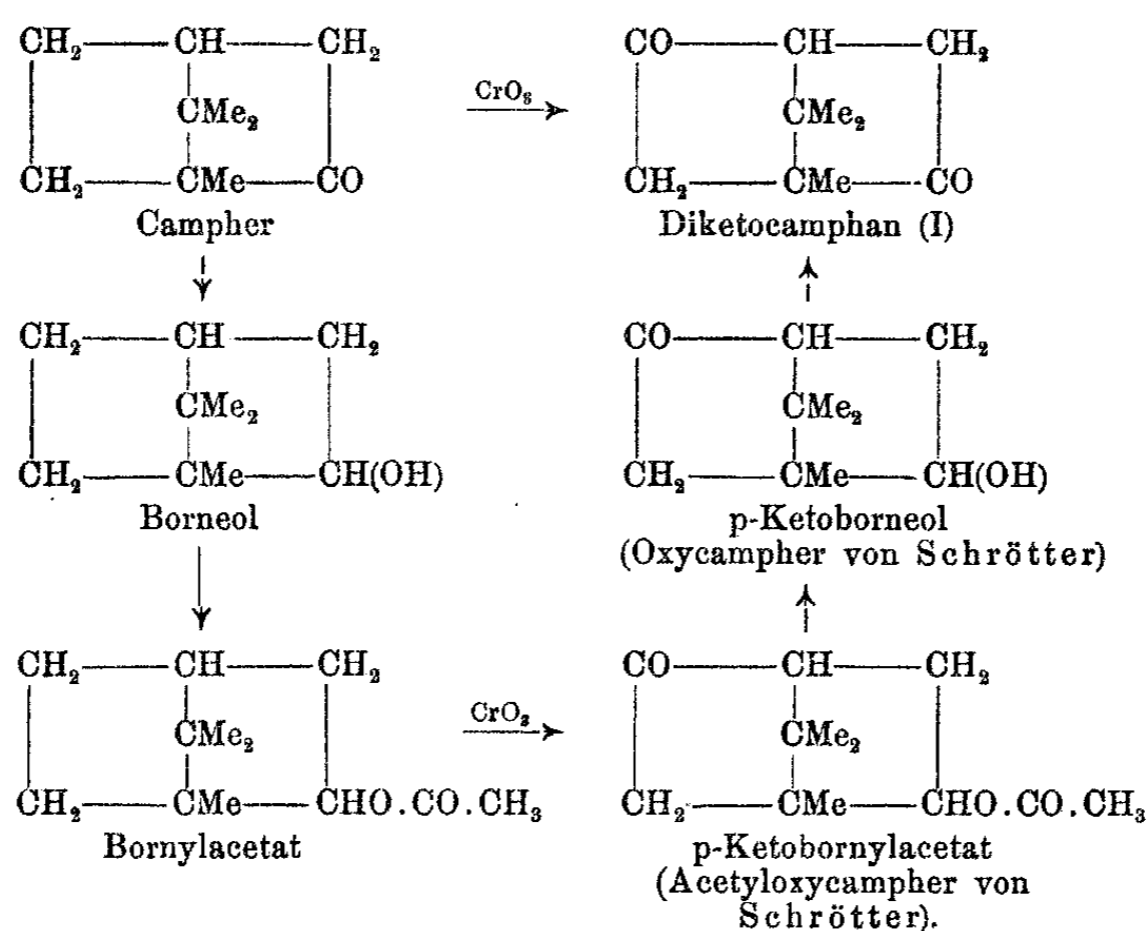
(Eingegangen am 22. August 1923.)

I. Diketocamphan (Ketocampher).

Schon vor längerer Zeit war im hiesigen organischen Laboratorium die Beobachtung gemacht worden, daß bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäure in Eisessiglösung eine Verbindung entstand, die mit dem von v. Baeyer und Villinger<sup>1)</sup> durch Oxydation des Camphers mit Kaliumpersulfat (Caros Reagens) erhaltenen Campholid einige Ähnlichkeit hatte. Die weitere Untersuchung zeigte aber, daß dieser Stoff keine Lactoneigenschaften besaß und daß er zwei Wasserstoffe weniger enthielt, als das Campholid. Um die Konstitution der neuen Verbindung festzustellen, wurde in Gemeinschaft mit A. Goeb<sup>2)</sup> die Oxydation des Schrötterschen „Oxycamphers“, welcher mit Campholid isomer ist, ausgeführt. Dabei erhielten wir das Diketocamphan, dessen Konstitution als die eines para-Diketons der Campherreihe festgestellt werden konnte. Dieses Diketocamphan erwies sich, wie erwartet, als identisch mit dem unmittelbaren Chromsäureoxydationsprodukt des Camphers. Beide Vorgänge sind in folgendem Schema zusammengefaßt:

<sup>1)</sup> Ber. 32, 3625 (1899).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 101, 273 (1921).



Tollens und Fittig<sup>1)</sup> versuchten die Oxydation des Camphers mit Chromsäure durchzuführen, ohne eine Einwirkung feststellen zu können. Im Jahre 1879 wiederholte Ballo<sup>2)</sup> diese Versuche, indem er Campher mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitze. Er erhielt eine Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, welche er als Adipinsäure ansprach. Kachler<sup>3)</sup> identifizierte dann die Ballosche Säure mit Camphoronsäure: C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

Diese Versuche zeigen, daß bei der Chromsäureoxydation des Camphers in Gegenwart einer Mineralsäure Aufspaltung des Campherringes erfolgt unter Bildung einer Säure der Fettreihe. Im Gegensatz hierzu haben wir bei der direkten Oxydation des Camphers mit Chromsäure durch besondere Modifizierung der Versuchsbedingungen ein Oxydationsprodukt erhalten, in dem das Campherskelett noch vollständig erhalten ist. Spaltungsprodukte, wie Camphersäure usw., bildeten sich dabei nur in sehr geringer Menge.

Die Oxydation des inaktiven synthetischen Camphers lieferte gleichfalls ein p-Diketocamphan mit dem Schmp. 210°.

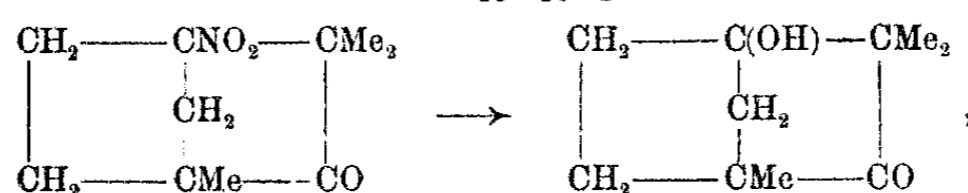
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 129, 371 (1864).

<sup>2)</sup> Ber. 12, 1598 (1879).

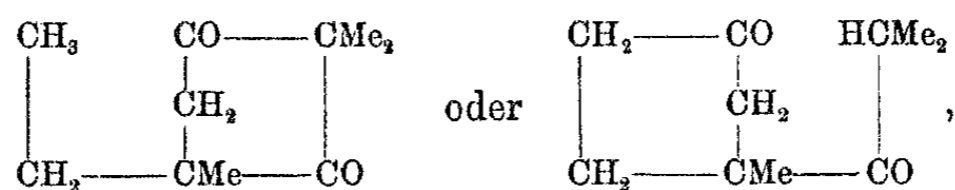
<sup>3)</sup> Ber. 13, 487 (1880).

## II. Diketofenchan (Ketofenchon).

Fenchon ist gegen Oxydationsmittel beständiger als Campher. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung des Fenchons und seiner Befreiung von dem im Rohfenchon enthaltenen Campher dienen.<sup>1)</sup> Erst bei mehrtägigem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird der Fenchonring aufgespalten unter Bildung von Dimethyltricarballylsäure, Dimethylmalonsäure und Isocamphoronsäure.<sup>2)</sup> Wie beim Campher, so war es auch beim Fenchon bisher nicht gelungen, durch direkte Oxydation Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff in den Fenchonring einzuführen. Konowalow<sup>3)</sup> will zwar durch indirekte Oxydation mittels Reduktion eines tertiären Nitrofenchons mit Zinn und Salzsäure ein „Oxyfenchon“  $C_{10}H_{16}O_2$  erhalten haben:



jedoch haben Nametkin und Chochrjakowa<sup>4)</sup> für dieses „Oxyfenchon“ die Eigenschaften eines Diketons nachgewiesen und nehmen dafür eine der beiden folgenden Formeln an:



Verbindungen, die jedenfalls nicht mehr das vollständig geschlossene Fenchonskelett enthalten.

Ein Produkt von der gleichen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_2$  beschrieben Blumann und Zeitschel<sup>5)</sup>; sie erhielten es in 1–2 Prozent Ausbeute neben Fenchon bei der Oxydation von Fenchylalkohol mittels Natriumchromat und Schwefelsäure. Sie schrieben ihm die Konstitution eines Lactons der Oxy-

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. 263, 131 (1891); 272, 102 (1892); 286, 104 (1895).

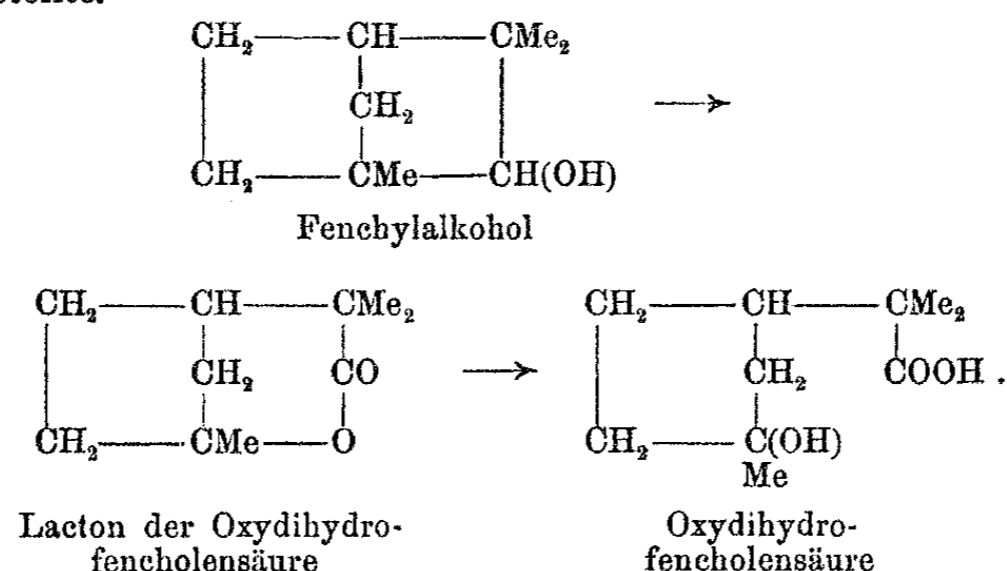
<sup>2)</sup> Gardner u. Cockburn, Journ. Chem. Soc. 73, 708 (1898) und Chem. Zentralbl. 1899, I, 285.

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1904, I, 282.

<sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. 1916, II, 255; vgl. a. a. O. 1923, II, 1012.

<sup>5)</sup> Ber. 42, 2698 (1909).

dihydrofencholensäure zu, da es sich durch Erwärmen mit 10 Prozent. Kalilauge zu der letzteren aufspalten ließ, mithin also auch kein Produkt mit unverändertem Fenchonskelett darstellte.



Endlich möge noch kurz die biologische Oxydation von Fenchon Erwähnung finden, über die Rimini<sup>1)</sup> berichtet:

Aus Harn von Hunden, welche mit Fenchon vergiftet wurden, läßt sich das Bariumsalz einer Glykuronsäure isolieren, die bei der Spaltung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Oxyfenchon  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  gibt. Welche Konstitution es hat, ist nicht bekannt. Rimini glaubt, daß es mit dem von Czerny<sup>2)</sup> aus Fencholensäure durch Lösen in Schwefelsäure und darauf folgendes Vermischen mit Eis erhaltenen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  vom Schmp.  $77^\circ$  identisch sei. Es reagiert weder sauer, noch mit Phenylisocyanat, noch mit Kaliumpermanganat.<sup>3)</sup> Czerny vermutet in dieser Verbindung ein schwer aufspaltbares Lacton.

Uns ist es nun gelungen, durch Oxydation von Fenchon mit Chromsäure in Eisessiglösung ein Produkt mit vollständig intaktem Fenchonskelett zu erhalten und rein darzustellen. Die Elementaranalyse stimmte genau auf Ketofenchon  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

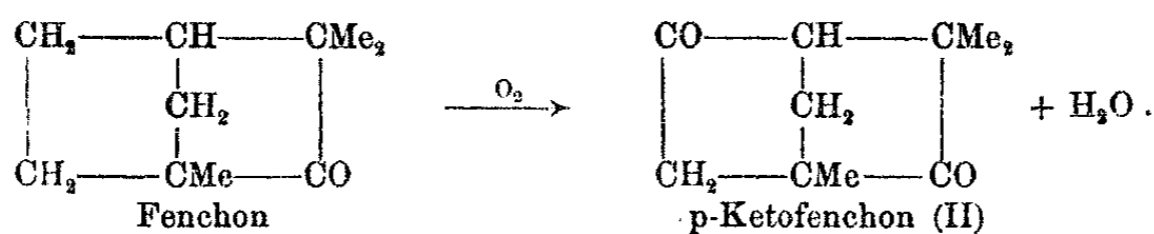
Nimmt man an, daß bei der von uns ausgeführten Oxydation des Fenchons mit Chromsäure in Eisessig ähnlich wie

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1901, I, 1227.

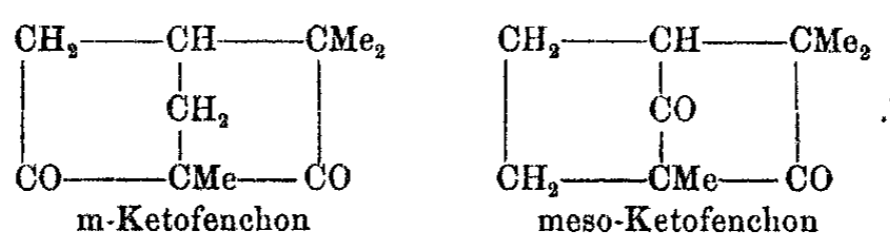
<sup>2)</sup> Ber. 33, 2293 (1900).

<sup>3)</sup> Beilstein, III. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 377 (1904).

bei Campher ein Paradiketon, das p-Ketofenchon, entsteht, so läßt sich dessen Bildungsweise folgendermaßen veranschaulichen:

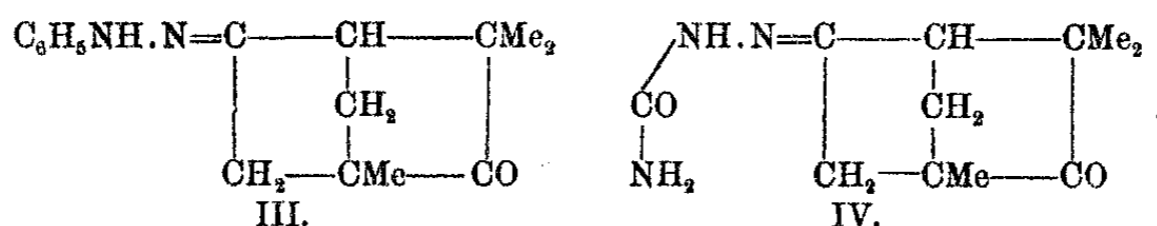


Da nun das Fenchon unter Zugrundelegung obiger von Semmler aufgestellten Formel<sup>1)</sup> drei verschiedene Methylengruppen an drei verschiedenen Stellen des Moleküls besitzt, so sind theoretisch auch drei verschiedene isomere Ketofenchone denkbar je nach dem, welche der drei Methylengruppen zu Carbonyl oxydiert wird. Man kann demnach unterscheiden zwischen obigem para-Ketofenchon, einem meta-Ketofenchon und einem meso-Ketofenchon:



Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, ist das durch Oxydation des Fenchons erhaltene Ketofenchon durchaus einheitlich, so daß nicht etwa die drei theoretisch möglichen isomeren Formen nebeneinander entstehen. Die Bromierung des Ketocamphers und des Ketofenchons, über die in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll, liefert den Beweis, daß für letzteres die Formel eines p-Ketofenchons die wahrscheinlichste ist, daß sie also der des p-Ketocamphers entspricht.

Die neu eingetretene Carbonylgruppe wird als solche durch die Gewinnung eines Monophenylhydrazons vom Schmelzpunkt 149–150° und eines Monosemicarbazons vom Schmelzpunkt 222° charakterisiert:



<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 103, 1313 (1905).

Während die ursprüngliche Carbonylgruppe des Fenchons nur sehr langsam und zwar erst nach zwei Wochen mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung reagiert, wie Wallach<sup>1)</sup> gezeigt hat, reagiert die in Epistellung neu eingetretene Carbonylgruppe ebenso wie diejenige des Epicamphers wesentlich schneller. Aus diesem Grunde kommt es bei den innegehaltenen Versuchsbedingungen nur zur Bildung eines Monosemicarbazons. Phenylhydrazin verhält sich ebenso.

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Campher und beim Fenchon entsteht auch aus Camphenilon ein Diketon als weißer, in Schüppchen krystallisierender Stoff, der in Wasser ziemlich leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Schmp. 64°. Die eingehende Beschreibung soll später folgen.

### Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von P. Engels, Th. Lieser und H. Germar.

#### I. Oxydation von Japancampher mit Chromsäure.

Ausgangsmaterial: Japancampher Schmp. 177°.  $[\alpha]_D = +42,1^\circ$ . Die Oxydation mit Eisessig-Chromsäure wurde in verschiedenen Mengenverhältnissen sowie unter Änderung der Temperatur und der Zeitdauer durchgeführt. Die Ausbeute an Diketon blieb in allen Fällen annähernd die gleiche, sie schwankte zwischen 4—5% des angewandten Camphers, während die Ausbeute an Ketobornylacetat bei der Oxydation des Bornylacetats fast die zehnfache war.

Besondere Schwierigkeit bietet die Trennung des bei der Oxydation unverändert gebliebenen Camphers vom Diketon. Beide Verbindungen sind fest, leicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig, Campher allerdings leichter als Diketocamphan. Dagegen ist letzteres im Gegensatz zum Campher in Wasser leichter löslich. Folgendes Verfahren hat sich für die Trennung am besten bewährt. Nach beendeter Oxydation wird zunächst der Eisessig im Vakuum abdestilliert, um bei einer neuen Oxydation Verwendung zu finden. Die zurückbleibende Chromlauge wird dann einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen, um den meisten Campher abzublasen.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. 353, 210 (1907).

Der Destillationsrückstand wird mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit kohlen-saurem Natron durchgeschüttelt, um etwa noch vorhandene Essigsäure, gebildete Camphersäure und andere saure Oxydationsprodukte zu entfernen. Der beim Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wird mit Wasser versetzt und am Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Dabei sublimiert der unveränderte Campher in den Kühler, während das in Wasser ziemlich leicht lösliche Diketocamphan mit dem kondensierten Wasser zurückfließt. Aus der wäßrigen Lösung wird es mit Äther ausgeschüttelt, von der mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand aus niedrig siedendem Ligroin (am besten Pentan vom Siedep. 35°) wiederholt umkrystallisiert. Beim Abkühlen mit Eis scheidet sich das Diketocamphan krystallinisch ab und zeigt den Schmp. 210°. Der von Bredt und Goeb<sup>1)</sup> früher für das Diketon aus Ketoborneol angegebene Schmp. 206,5—207° steigt nach wiederholtem Umkrystallisieren dieses Produkts aus Pentan ebenfalls auf 210°.

0,2061 g gaben 0,5445 g CO<sub>2</sub> und 0,1585 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: gef. für C (72,25) - 0,17%; für H (8,49) + 0,12%.

Von den vielen Oxydationsversuchen seien einige hier mit Zahlen angegeben:

1. 10 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 85 g Eisessig, 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, Ausbeute: 0,6 g Diketocamphan, 6 g Campher zurückgewonnen.

2. 10 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 75 g Eisessig, 8 Wochen bei Zimmertemperatur, Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 7 g Campher zurückgewonnen.

3. 20 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 20 Minuten bei 138—140°, Ausbeute: 0,8 g Diketocamphan, 11 g Campher zurückgewonnen.

4. 15 g d-Campher, 50 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 30 Minuten bei 138—140°, Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 10 g Campher zurückgewonnen.

Das Diketocamphan (Formel I) vom Schmp. 210° bildete ein Disemicarbazon, das mit dem von Bredt<sup>1)</sup> und Goeb dargestellten übereinstimmte (Schmp. höher als 262°).

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 101, 288 (1921).

0,0619 g und 0,0724 g gaben 16,7 ccm N bei 21° und 743 mm und 18,9 ccm N bei 20,7° und 744,5 mm.

$C_{12}H_{20}N_2O_2$ : gef. für N (30,0) + 0,62, - 0,29 %.

Die Löslichkeit des Diketons in Wasser beträgt 2,191 % bei 18°. Sie wurde dadurch ermittelt, daß 36,5 ccm einer gesättigten wäßrigen Lösung der Vakuumdestillation im schwach erwärmten Wasserbade unterworfen wurde. Im Destillierkolben blieben 0,49 g Diketon, während 0,31 g mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergingen und durch Aussalzen mit Pottasche und Ausäthern gewonnen wurden. Mithin waren in 36,5 ccm Wasser 0,8 g Diketocamphan gelöst.

**II. Oxydation des inaktiven (d + 1)-Camphers, Schmp. 177°, mit Chromsäure.**

1. 10 g (d + 1)-Campher<sup>1)</sup> 18 g Chromsäure, 200 g Eisessig, 4 Tage bei Zimmertemperatur am Rührwerk behandelt. Ausbeute: 0,4 g Diketocamphan, 8,5 g Campher zurückgewonnen.

2. 10 g (d + 1)-Campher, 18 g Chromsäure, 150 g Eisessig, 12 Stunden kalt gerührt, dann 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ausbeute: 0,5 g Diketocamphan, 0,7 g Campher zurückgewonnen. Schmp. des Diketocamphans 210°.

0, 1428 g gaben 0,1113 g H<sub>2</sub>O und 0,3794 g CO<sub>2</sub>.

$C_{10}H_{14}O_2$ : gef. für C (72,25) + 0,23 %; für H (8,49) + 0,23 %.

**Physiologische Wirkung des Diketocamphans im Vergleich zum Campher.**

Der Epicampher steht in seiner physiologischen Wirkung auf das Herz weit hinter dem reinen natürlichen Campher,

<sup>1)</sup> Der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen inaktive Kunsteampher, Schmp. 177°, war uns von der Rheinischen Campherfabrik in Düsseldorf-Oberkassel zur Verfügung gestellt worden, wofür wir der Direktion auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank aussprechen. Ein früheres Rohprodukt der Fabrikation Schmp. 140—143° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = + 1,82° zeigte nach zweimaliger Behandlung mit Eisessig-Chromsäure den Schmp. 177,5° und keine optische Drehung mehr. Wenn es nicht darauf ankommt, daß ein Teil des Camphers zerstört wird, ist dies eine brauchbare Reinigungsmethode. Man erhitzt zu diesem Zweck 100 g rohen (d + 1)-Campher, 30 g Chromsäure und 150 g Eisessig 30 Stunden auf dem Wasserbad und verarbeitet in der oben angegebenen Weise. Zurückgewonnen: 95 g Campher.



wie von den Velden und P. Leyden<sup>1)</sup> durch Versuche am Froschherzen festgestellt haben. In ihren Experimenten zeigen sie, daß der Epicampher auf das Herz erst in einer vierfach stärkeren Lösung als der natürliche Campher sich bemerkbar macht. Durch neuere Versuche<sup>2)</sup> machten sie die Erfahrung, daß der Epicampher selbst in dieser Konzentration in der Wirkung dem natürlichen Campher nicht gleich zu achten ist, weil seine Wirkung keine anhaltende, sondern eine rasch wieder abfallende ist.

Das p-Diketocamphan zeigt dagegen nach Versuchen, die Leo im pharmakologischen Institut der Universität Bonn<sup>3)</sup> an Warm- und Kaltblütern und zwar an vorbehandelten und nicht vorbehandelten Tieren angestellt hat, „in ausgesprochener Weise die Wirkung des Camphers, die es bezüglich der erregenden Wirkung auf die Großhirnrinde und der krampf-erregenden Wirkung noch übertrifft. Seine leichtere Löslichkeit in Wasser bietet (bei der Leoschen Camphertherapie) den Vorteil, daß man zur Erzielung des gleichen Effekts, wenigstens bei der intravenösen Injektion mit erheblich geringeren Flüssigkeitsmengen auskommt. Auch die Vertiefung der Atemzüge ist als ein Vorzug gegenüber dem Campher zu betrachten. Allerdings ist im Hinblick auf seine Giftwirkung Vorsicht bei seiner Anwendung am Menschen erforderlich.“

Man kann das Diketocamphan gemäß seiner Konstitution als ein Derivat des Camphers einerseits und des Epicampfers andererseits ansehen. Die pharmakodynamische Wirkung ist aber der des Camphers ähnlich, während die physikalischen Eigenschaften z. B. die leichte Löslichkeit in Wasser und die Geruchlosigkeit, von denen des Camphers und des Epicampfers wesentlich abweichen.

### III. Oxydation des Fenchons mit Chromsäure.

Die Ausbeute an Ketofenchon ist wesentlich besser als die an Ketocampher. Sie läßt sich bis auf 20 % steigern

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 223 (1914).

<sup>2)</sup> Archiv f. exp. Path. u. Pharmak. 80, 24 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 408.

<sup>3)</sup> Deutsche med. Wochenschrift 48, 377 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, III, 895.

unter Rückgewinnung von 50 % unverändertem Fenchon, wenn man in der Kälte arbeitet. Die Trennung des flüssigen Fenchons vom festen Ketofenchan durch Destillation im Vakuum gelingt leichter und vollständiger als die Trennung des festen Camphers vom festen Ketocampher.

Allgemein läßt sich sagen: um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist erforderlich:

1. daß die Temperatur bei der Oxydation nicht über 15° steigt,
2. daß die Chromsäure in erheblichem Überschuß zugesetzt wird,
3. daß die zugesetzte Chromsäure in Eisessig vollständig gelöst ist.

Von den vielen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Oxydationsversuchen seien die folgenden mit Zahlen angeführt:

1. 50 g Fenchon<sup>1)</sup> wurden in 75 g Eisessig gelöst und hierzu tropfenweise bei Zimmertemperatur unter lebhaftem Rühren eine Eisessiglösung von 77 g Chromsäure am besten in einer weithalsigen Pulverflasche mit losem Korkstopfen, durch den der Rührer läuft, hinzugefügt. Die Lösung wurde nun bei Zimmertemperatur 5 Wochen lang ständig gerührt, d. h. so lange, bis sich die rote Chromsäurelösung vollständig grün gefärbt hatte. Hierauf wurde der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt. Das sich hierbei ausscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Von der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein gelblich gefärbtes Öl, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, am besten unter Zuhilfenahme eines

<sup>1)</sup> Das Fenchon war nach dem Verfahren von Semmler, Ber. 40, 4591 (1907), gereinigt, es zeigte den Sdp. 192—193° und  $[\alpha]_D^{15,5} = +62,22^\circ$ . Die Reinheit des so gewonnenen destillierten Fenchons wurde durch die Semicarbazidprobe festgestellt. Nach Zusammenbringen einer wäßrigen Lösung äquimolekularer Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat mit einer alkoholischen Lösung des Fenchons war nach 2 Tagen eine kaum merkliche Trübung eingetreten.

Claisen-Kolbens. Der weitaus größte Teil bestand aus unverändertem Fenchon (24,9 g), welches unter 10,5 mm Druck bei 69° konstant übergang. Sobald die Hauptmenge des Fenchons übergegangen war, wurde der Kolbeninhalt mit Äther in einen kleinen Säbelkolben übergespült. Nach einem kleinen Vorlauf bis 100° unter 10,5 mm Druck, welcher in der Hauptsache aus Fenchon bestand, ging das Ketofenchon bei 108° als farbloses Öl konstant über, wobei es in der eisgekühlten Vorlage sofort zu weißen prächtigen, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Ausbeute 11,1 g.

2. 60 g Fenchon, 92,5 g Chromsäure 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 10 g Ketofenchon, 38,5 g Fenchon zurückgewonnen.

3. 25 g Fenchon, 33 g Chromsäure 4 Wochen bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 5,7 g Ketofenchon, 12,7 g Fenchon zurückgewonnen.

4. 36 g Fenchon, 36 g Chromsäure 14 Tage lang bei Zimmertemperatur gerührt. Ausbeute: 7 g Ketofenchon, 20,2 g Fenchon zurückgewonnen.

#### Eigenschaften des Ketofenchons (Formel II).

Das auf diese Weise erhaltene Ketofenchon läßt sich aus Petroläther oder aus Wasser umkrystallisieren und zeigt den Schmp. 42,5—43°. Läßt man die heißgesättigte wäßrige Lösung langsam erkalten, so krystallisiert es in langen dünnen Nadeln etwa zur Hälfte wieder aus, während der Rest in der kalten Mutterlauge zurückbleibt und daraus durch Aussalzen mit Pottasche oder durch Ausäthern wiedergewonnen werden kann. Es hat einen typischen lactonartigen Geruch, der jedoch bei dem chemisch reinen Produkt nicht sehr intensiv hervortritt, ist in Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure spielend leicht, in Fenchon leicht löslich und mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig. Der Siedepunkt liegt unter 10,5 mm Druck bei 108°, es hat wie Campher die Eigentümlichkeit, am Glas zu haften und bildet in Wasser leicht übersättigte Lösungen.

0,1206 g und 0,1070 g gaben 0,3198 g und 0,2833 g CO<sub>2</sub>, 0,0906 g und 0,0820 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: gef. f. C (72,25) +0,09, -0,02%; f. H (8,49) -0,08, +0,09%.

0,2908 g Ketofenchan in 10,1138 g Benzol, spez. Gew. 0,879.

$[\alpha]_D^{15,5} = +75,18^\circ$ ; 0,1375 g Ketofenchan in 6,2077 g Benzol, spez. Gew. 0,8817;  $[\alpha]_D^{24} = +75,78^\circ$ .

Monophenylhydrazon des Ketofenchons (Formel III).

2 g Ketofenchan wurden in wenig Äthylalkohol gelöst und hierzu eine möglichst konzentrierte wäßrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin hinzugefügt. Nachdem von Verunreinigungen abfiltriert worden war, wurde die Lösung sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden begann die Ausscheidung feiner, noch gelblich gefärbter Nadeln, die sich aus Äthylalkohol umkrystallisieren ließen. Nach viermaligem Umkrystallisieren waren die Nadeln weiß und zeigten den Schmp.  $149-150^\circ$ , wobei Zersetzung eintrat.

0,2075 g gaben 20,2 ccm N bei  $19,5^\circ$  und 751 mm.

$C_{16}H_{20}N_2O$ : gef. für N (10,93) +0,27 %.

Monosemicarbazon des Ketofenchons (Formel IV).

Die Darstellung eines Semicarbazons des Ketofenchons wurde unter den verschiedensten Bedingungen versucht, jedoch waren die Ausbeuten im allgemeinen sehr unbefriedigend, als störendes Nebenprodukt trat stets das Hydrazodicarbonamid<sup>1)</sup> auf.

1,1 g Ketofenchan wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1,65 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat versetzt. Da die Lösung trüb war, wurde noch so viel Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Dann wurde das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 24 Stunden hatte sich das Semicarbazon in feinen Krystallnadelchen abgeschieden. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, schmolz es bei  $222-223^\circ$ .

0,1212 g gaben 20,0 ccm N bei  $17,5^\circ$  und 745,5 mm.

$C_{11}H_{17}N_3O_2$ : gef. für N (18,83) +0,19 %.

<sup>1)</sup> Thiele, Ann. Chem. 270, 45 und 271, 127 (1892).





# Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1922/23.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 105 und 106.

## Autorenregister.

- A**nschütz, R., Isomere u. Polymerie der Salicylide 105, 158.  
**A**uerhahn, A., s. R. Stollé.  
**v.** Auwers, K., Spektrochemie der Tropanderivate 105, 102; Spektrochemie von Verbb. mit gehäuften Konjugationen 105, 361.  
**v.** Auwers, K., u. G. Wegener, Valenzbeanspruchung v. Alkylen 106, 226.
- B**amberger, E., O. Böcking u. E. Kraus,  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid, und Böhmers  $\beta$ -Dibromchinondiazide 105, 251.  
**B**amberger, E., Marie Baum u. L. Schlein,  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid 105, 266.  
**B**amberger, E., u. S. Wildi,  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid u. methylalkoholisches Kali 105, 278.  
**B**ark, E., s. E. Beckmann.  
**B**aum, Marie, s. E. Bamberger.  
**B**eckmann, E., u. E. Bark, Die Beckmannsche Umlagerung von Oximen in Amide 105, 327.  
**B**ergdoll, s. R. Stollé.
- B**iltz, H., u. H. Schauder, Oxydation der Harnsäure 106, 108.  
**B**öcking, O., s. E. Bamberger.  
**B**redt, J., Bildung aus Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchon (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure 106, 336.  
**B**redt-Savelsberg, M., Versuch zur Darst. des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des Windausschen „Glutarsäureabbaus“ 105, 149.
- C**hrist, Br., s. K. Elbs.  
**C**laissen, L. (nach Versuchen von F. Kremers, F. Roth und E. Tietze), Anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des  $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadiens 105, 65; s. a. Berichtigung 288.  
**C**urtius, Th., u. G. Ehrhart, Einw. von Benzolsulfonazid auf Malonester 106, 66.  
**C**urtius, Th., u. W. Hechtenberg, Synthese des  $\beta$ -Alanins

- aus Succinylglycinester 105, 289; Synthese der  $\gamma$ -Aminobuttersäure aus Glutarsäureglycinester 319.
- Curtius, Th., u. Fr. Schmidt, Die Zersetzung des Carbaminsäureazids  $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$  für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen 105, 177.
- Diepolder, E., Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins 106, 41.
- Ehrenstein, R., u. H. Stuewer, Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure 105, 199.
- Ehrhart, G., s. Th. Curtius.
- Elbs, K., u. Br. Christ, Zur Kenntnis der beiden Methyl-naphtaline; 1. Mitt.: Über  $\alpha$ -Methylnaphtalinsulfonsäuren 106, 17.
- Grünthal, O., s. J. Tröger.
- Hechtenberg, W., s. Th. Curtius.
- Heller, G., Isomerisation von Nitroaldehyden 106, 1.
- Henkel, H., Dijododianilinplatine 105, 32; s. a. A. Schleicher.
- Heuser, E., u. G. Jayme, Hydrolyse des Xylans mit Salpetersäure 105, 232; Oxydation des Xylans mit Salpetersäure 105, 232.
- Houben, J., Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester u. die Formhydroximsäureester. (Experimentelles gemeinsam mit E. Pfankuch u. K. Kuchling) 105, 7; Rastische Campher methode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten 105, 27.
- Jayme, G., s. E. Heuser.
- Kesting, W., Cyanurphosphinimine und pyrogene Spaltung von Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure 105, 242.
- Kraus, E., Böhmers Dibromchinondiazide 105, 264.
- Kraus, E., s. E. Bamberger, O. Böcking.
- Kremers, F., s. L. Claisen.
- Kühling, K., s. J. Houben.
- Lipp, P., Bromierung des Camphens; der Dicumphenyläther u. ein Ring-homologes Camphenilon 105, 50.
- Lipp, P., s. G. Rohde.
- Luther, M., s. R. Stollé.
- Mauthner, F., Depside der Isoferulasäure 106, 333.
- Meinecke, H., s. J. Tröger.
- Mohr, Ernst, Modelle zur Erläuterung einiger Sätze der Symmetriellehre 105, 93.
- Nametkin, S., Die Xantogenatmethode in der Fenchon- und Isofenchonreihe 106, 25.
- Nametkin, S., u. A. Ruschentzeff, Isofenchocarbonsäure (Vorl. Mitt.) 106, 39.
- Pfankuch, E., s. J. Houben.
- Rassow, B., u. M. Wadewitz, Zur Kenntnis der Viscosereaktion 106, 266.
- Rochussen, F., Neue Bestandteile des Campheröls 105, 120.
- Rohde, G., u. P. Lipp, Andreas Lipp 106, 77.
- Roth, F., s. L. Claisen.
- Ruschentzeff, A., s. S. Nametkin.
- Salkowski jun., H.,  $\beta$ -Lactone der  $\beta$ -Oxybuttersäure, sowie die Abhängigkeit der  $\beta$ -Lactonspaltung von der Konstitution 106, 253.
- Schauder, H., s. H. Biltz.
- Schleicher, A., H. Henkel u. L. Spies, Komplexe mit der Koordinanzahl 5 105, 31; Diamant- und Graphitstruktur in organischen Verbb. 105, 350; Additionsverbb. des Aluminiumchlorids mit Kohlenwasserstoffen. Ein Beitrag zur Friedel-Craftsschen Synthese 105, 355.
- Schlein, L., s. E. Bamberger.
- Schmidt, Fr., s. Th. Curtius.
- Schroeter, G., u. Chr. Seidler, Die spontane Zersetzung des Cyanessigsäurechlorids 105, 165.

- v. Seelen, K., s. J. Tröger.  
 Seidler, Chr., s. G. Schroeter.  
 Spies, L., Die Konstitution des Dichlorodiäthylendiaminplatchlorids 105, 34; s. a. A. Schleicher.  
 Stollé, R. (Nach Versuchen von R. Bergdoll, M. Luther, A. Auerhahn u. W. Wacker), N-substituierte Oxindole und Isatine 105, 137.  
 Stuewer, H., s. R. Ehrenstein.
- Tietze, E., s. L. Claisen.  
 Tröger, J., u. O. Grünthal, Beiträge zur Fluorescenz 106, 173.
- Tröger, J., u. H. Meinecke, Die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten 106, 203.  
 Tröger, J., u. K. v. Seelen, Synthese von  $\beta$ -Arylsulfonchinoly- $\alpha$ -arylsulfonmethanen u. von  $\alpha$ -Phenyl -  $\beta$ -arylsulfonchinolinen 105, 208.
- Wacker, W., s. R. Stollé.  
 Wadewitz, M., s. B. Rassow.  
 Wegener, G., s. K. v. Auwers.  
 Wildi, S., s. E. Bamberger.  
 Wolf, Kuno, Einiges über die Kohlenschwimmaufbereitung 105, 39.



## Sachregister.



- 6-Acetoxy-3(p)-toluolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 185.
- $\beta$ -Acetyl-acrylsäure-äthylester, Spektrochemie (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 382.
- Acetylformhydroximsäureäthylester, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 23.
- Acetyltropein (K. v. Auwers) 105, 104, 110/11, 112.
- Äthylendiaminchlorhydrataus Bernsteinsäureazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 315.
- Äthylendiphenylharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 318.
- Äthylharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 316.
- Äthylenisocyanat (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 316.
- Äthylguajakol (F. Rochussen) 105, 122.
- Äthylsorbinsäureäthylester, Spektrochemie (K. v. Auwers) 105, 365; (K. v. Auwers u. J. Heyne) 375.
- $\beta$ -Alanin, Synthese des  $\sim$  aus Succinylglycinester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 289; Verh. von  $\sim$  gegen alkoholische HCl 306.
- Alkalicellulose, Über  $\sim$  (B. Rasso u. M. Wadewitz) 106, 267; Bildung der  $\sim$  267; präparative Methode 268; analytische Methode 271; Altern der  $\sim$  273; Isolierung und Best. der  $\sim$  282; Aufnahme von Alkali bei verschiedener Laugenkonzentration 283; Einw. von wäßrigen Laugen auf Cellulose 286; Einw. von Natriumalkoholaten auf Cellulose 291; Erkennung des Alterns der  $\sim$  durch Trocknung mit Toluol 293; Einfluß des Alterns auf Löslichkeit und Viscosität von Nitrocellulosen 295; Einfluß des Mate-
- rials u. der Herstellung auf die Viscosität von Viscoselösungen 297; durch Sulfidieren 305; Reifen d. Viscoselösung 306; Anwendung viscosimetrischer Messungen zur Unterscheidung von Zellstoffen 330.
- Alkyle, Über die Valenzbeanspruchung von  $\sim$  (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 226.
- Allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109, 110, 116, 117, 130, 167.
- Allantoxansäure = Oxonsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109.
- Alloxan (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 108, 111, 115, 116, 117, 123, 124, 131, 141;  $\sim$  aus 5-Chlorpseudoharnsäure u. 5-Oxypseudoharnsäure 163.
- Alloxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 111.
- Allylpropenylcarbinol, Spektrochemie (K. v. Auwers und H. Westermann) 105, 373.
- Aluminiumchlorid, Über Additionsverb. des  $\sim$  mit Kohlenwasserstoffen (A. Schleicher) 105, 355; Darst. (A. Schleicher und E. Büttgenbach) 356; Triäthylbenzol- $\sim$  (nach Gustavson) 357; Triäthyl- u. Hexaäthylbenzol 358.
- Amide, Beiträge zur Beckmannschen Anlagerung von Oximen in  $\sim$  (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 327.
- Amidoglutarsäureglycinamid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 322.
- Amidourazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 185, 198.
- $\alpha$ -Amino- $\beta$ (o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.
- 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-säure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 75.



- $\alpha$ -Amino- $\beta$ (p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 215.
- $\gamma$ -Aminobuttersäure, Synthese der ~ aus Glutarsäureglycinester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 319.
- Amino-2-chinolin und Amino-4-chinolin, Über Derivate des Amino-2-pyridins und der ~ (L. Diepolder) 106, 41, 54.
- $\alpha$ -Amino- $\beta$ ( $\beta$ )-naphthalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 217.
- 1-Amino-2-naphtol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 271.
- 2-Amino-1-naphtol (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 259, 262; 2,1-Aminonaphtol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid 260.
- $\alpha$ -Amino- $\beta$ (p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 222.
- o-Aminophenol, Über die Einw. von Chlor-2-pyridin auf ~ (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 46.
- Amino-2-pyridin, Über Derivate des ~, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins (E. Diepolder) 106, 41.
- $\alpha$ -Amino- $\beta$ (o)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 208.
- $\beta$ (o)-Anisolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.
- $\alpha$ (o)-Anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.
- $\alpha$ (o)-Anisolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger und O. Grünthal) 106, 196.
- 3(o)-Anisolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 180/81.
- $\alpha$ -o-Anisolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 180.
- $\beta$ (o)-Anisolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 221.
- Arachinsäure, Über die ~, die Isobehensäure und die normale Eikonsäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) 105, 199, 200, 203.
- $\beta$ -Arylsulfonchinolyl- $\alpha$ -acrylsulfonmethane, Synthese von ~ und von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acrylsulfonchinolinen (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 208.
- Azidobornsteinsäureglycinazid, s. Azidosuccinylglycinazid.
- Azidoglutarsäureglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 324.
- Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 291, 305; Urethan aus ~ 305; cyclisches Isocyanol aus ~ 310.
- Azoxybenzoesäure, Reduktion der Nitrosobenzoesäure zu ~ (G. Heller) 106, 7.
- Beckmannsche Umlagerung** von Oximen in Amide, Beiträge zur ~ (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 327.
- Benzalazin (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 191.
- Benzimidopropyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 243.
- Benzoesäure-1,4-methylnaphtolester (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 24.
- 4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 74.
- Benzolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 72.
- Benzolsulfaminodiazomalonsäure-äthylester (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 73.
- Benzolsulfo- $\beta$ -alanin (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 312.
- Benzolsulfonazid, Über die Einw. von ~ auf Malonester (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 66.
- 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 73.
- 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäureäthylester) (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 73.
- 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 72.
- 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäure) (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 72.
- $\alpha$ -Benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 204.

- $\beta$ -Benzolsulfonchinolyl- $\alpha$ -benzolsulfonmethan (J. Tröger und K. v. Seelen) 105, 210.
- Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonacetone (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 219; Semicarbazone 220.
- 3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 186.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 197.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 189.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,7)-dioxynaphthylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 185.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxypheylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 192.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaphthylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 182.
- 3-Benzolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 178.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphthylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 177.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (o)-oxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 186.
- $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (p)-oxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 187.
- $\beta$ -Benzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 207.
- Benzophenondioxim, Einw. von Chloriden, Oxyden und Sulfaten auf ~ (E. Beckmann u. L. Bark) 105, 342.
- Berichtigung (L. Claisen) 105, 288.
- Bernsteinsäuredianilid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 318.
- Bis-Naphtalenoxyd (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 277.
- Böhmers  $\beta$ -Dibromchinondiazide, Über ~ (E. Kraus) 105, 264.
- Bornylacetat (K. v. Auwers) 105, 108, 110/11, 114.
- Bornylisovalerianat (K. v. Auwers) 105, 108, 110/11, 115.
- $\beta$ (p)-Brombenzolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 216.
- $\beta$ (p)-Brombenzolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 217.
- $\omega$ -Bromcamphen (P. Lipp) 105, 58.
- $\alpha$ -Brom-n-capronylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.
- o-[ $\alpha$ -Brom-n-capronyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.
- 5-Brom-2-nitrosobenzoessäure (G. Heller) 106, 11.
- $\alpha$ -Bromönanthylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.
- o-[ $\alpha$ -Bromönanthyl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.
- o-[ $\alpha$ -Brom-palmityl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 247.
- $\alpha$ -Brom-n-valeryl-bromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.
- o-[ $\alpha$ -Brom-n-valeryl]-p-Kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.
- Camphen, Bromierung (P. Lipp) 105, 50.
- Camphenilon, Ring-homologes (P. Lipp) 105, 50.
- Camphenylanaldehyd (P. Lipp) 105, 62.
- Campher, Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) u. von Diketofenchan (Ketofenchan) bei der Oxydation des ~ bzw. des Fenchanons mit Chromsäure (J. Bredt) 106, 336.
- Campheröl, Über einige neue Bestandteile des ~ (F. Rochussen) 105, 120.
- cis-Camphersäure (M. Bredt-Savelberg) 105, 154.
- n-Capronsäure im Campheröl (F. Rochussen) 105, 135, 136.
- Carbaminsäureazid, die Zersetzung des ~  $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$  für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Th. Curtius und Fr. Schmidt) 105, 177.
- Carbanilacetal, Phenyliminokohlensäurediäthylester (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 19.
- Carbomethoxyisofervalasäure (F. Mauthner) 106, 333.

- Carbomethoxyisoferuloyl - m - oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.
- Carbomethoxyisoferuloyl - p - oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 334.
- Carbonyldiharnstoff (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109, 115, 139.
- Chinolin, Über die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms im  $\sim$  und in  $\sim$ -Derivaten (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 203.
- $\beta$ -Chloräthylidendiurethan (J. Houben) 105, 10, 15.
- $\beta$ -Chloräthylidendiurethylan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 16.
- Chloralursäure (H. Biltz und H. Schauder) 106, 109, 112, 128; Prüfung des „ $\sim$ “ von Schiel 164.
- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.
- Chloratom, Über die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha$ -ständigen  $\sim$  im Chinolin u. in Chinolinderivaten (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 203.
- p-Chlorbenzolsulfonacetone (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 213, Phenylhydrazon 214.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\alpha$ -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 214.
- $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 213.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ -benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 220.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-chlorbenzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 215.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ ( $\beta$ )-naphthalinsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 222.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 217.
- $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxypentylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 195.
- $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 184.
- p-Chlorbenzolsulfonmonobromacetone (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 214.
- 3-p-Chlorbenzolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 180.
- $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 179.
- $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrylacryläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 213 ff.
- p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonacetone (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 216; Oxim 216.
- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 216.
- Chloriminokohlensäureester, Verbesserte Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 14.
- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ ( $\beta$ )-naphthalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 218.
- 2-Chlor-5-nitromandelsäurenitril (G. Heller) 106, 15.
- 5-Chlor-2-nitrosobenzoesäure (G. Heller) 106, 10.
- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 223.
- 5-Chlorpseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 124.
- Chlor-2-pyridin, Über die Einw. des  $\sim$  auf o-Aminophenol (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 46.
- $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (o)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.
- Chlorylallophansäureester (J. Houben) 105, 11.
- Chloryl- $\beta$ -chloracetylidendiurethan (J. Houben) 105, 11.
- Chloryliminokohlensäureester, Sandmeyersche Synthese des  $\sim$  u. d. Formhydroximsäureester (J. Houben) 105, 7.
- Chromon s. Dimethylchromon.
- Cinnamylidenessigsäureäthylester, raumisomere, Spektrochemie (K. v. Auwers 105, 370; K. v. Auwers u. W. Müller) 377.
- allo-Cinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 378.

- Cinnamylidenessigsäureester (K. v. Auwers) 105, 367.
- Citronellsäure im Campheröl (F. Rochussen) 105, 134.
- d- $\psi$ -Cocain (K. v. Auwers) 105, 106, 110/11, 113.
- ( $\alpha$ +1)- $\psi$ -Cocain (K. v. Auwers) 105, 106, 110/11, 113.
- Copellidin (K. v. Auwers) 105, 107, 110/11, 114.
- Crotonylidenmalonsäurediäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) 105, 376.
- Cyanacetylchlorid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 171.
- Cyanätholine (J. Houben) 105, 7.
- Cyanessigsäure (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 171.
- Cyanessigsäurechlorid, Über die spontane Zersetzung des ~ (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 165.
- Cyanursäure, Über Cyanurphosphinimine u. über pyrogene Spaltungsversuche am Äthyl- u. Methyl-ester der norm. ~ (W. Kesting) 105, 242; pyrogene Spaltungsvers. an Äthyl- u. Methyl-ester der norm. ~ 247.
- Cyanursäure (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179 ff.; Nachweis der ~ 190; (H. Biltz und H. Schauder) 106, 109 ff.
- Cyanur-triphenyl-phosphinimin (W. Kesting) 105, 246.
- Cyclofenchen (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) 106, 29.
- D**epside, die Synthese der ~ der Isoferulasäure (F. Mauthner) 106, 333.
- Diamant, ~ u. Graphitstruktur in org. Verb. (A. Schleicher) 105, 350.
- Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius und W. Hechtenberg) 105, 290, 304.
- $\alpha$ -Diazonaphthalinsäure (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 270.
- Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 303.
- $\alpha,\beta$ -Dibenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 207.
- $\omega$ -2-Dibromcamphan (P. Lipp) 105, 56.
- $\beta$ -Dibromchinondiazide, über Böhmers ~ (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 251, 264.
- Dicamphenyläther (P. Lipp) 105, 50, 59.
- Dichinolyamine, Über Dipyridyl-dichinoly- und Pyridylchinolyamine (E. Diepolder und E. Deuerlein) 106, 53.
- Di-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 215.
- Dichlorylurethan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 16.
- Dichlorylurethylan (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 11, 18.
- Dihydrocampholytolacton, Versuch zur Darst. des ~ mit Hilfe des Windauschen „Glutarsäureabbau“ (M. Bredt-Savelsberg) 105, 149.
- Diisohexenylanilin (L. Claisen) 105, 91.
- Dijododianilinplatine, isomere (H. Henkel) 105, 32.
- Diketocamphan, Über die Bildung von ~ (Ketocampher) u. von Diketofenchan (Ketofenchan bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons (J. Bredt) 106, 336.
- Diketofenchan s. Diketocamphan.
- 1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter und Chr. Seidler) 105, 175.
- Dimethylallantoin (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 122, 160.
- $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbenzol (L. Claisen) 105, 81.
- $\beta,\gamma$ -Dimethylbutadien, Über anormale Umsetzungen bei Derivaten d. Isoprens u. d. ~ (L. Claisen) 105, 65; Berichtigung 288.
- Dimethylbutadien-bis-hydrobromid (L. Claisen) 105, 88.
- Dimethylbutadienhydrobromid (primäres Isohexenylbromid (L. Claisen) 105, 86.
- Dimethylchromon (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 327, 329.
- (Dimethyl-4,4'-dichinoly-2,2)-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 59.

- 1,1'-Dimethyldinaphtyl-4,4'-disulfid (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 23.  
 Dimethylharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 120, 122, 127, 155, 158.  
 7,9-Dimethylharnsäureglykol (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 123.  
 Dimethyloxamid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 121, 156.  
 Dimethylparabansäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 116, 121, 143.  
 $\gamma, \gamma$ -Dimethylpropenylbenzol (L. Claisen) 105, 83.  
 $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 366; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 376.  
 2,3-Dimethylthiochromon (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 333.  
 2,3-Dimethyl-1-thiochromonoxim (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 333.  
 $\beta, \beta$ -Dinaphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) 105, 278.  
 Dinaphtyldihydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus) 105, 263.  
 1,3,5-Dioxychlornicotinsäureamid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 167.  
 1,3,5-Dioxychlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 166.  
 1,4-Dioxynaphtalin (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 263.  
 Diphenylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179.  
 Dipyridylamine (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 53.  
 Disalicylide (R. Anschütz) 105, 158, 161.  
 Ditolyharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179.  
 Dixylharnstoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179, 192.  
 Eikosansäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) 105, 199, 204.  
 l-Ekgoninmethylester (K. v. Auwers) 105, 105, 110/11, 113.  
 cis-Fenchocampfersäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) 106, 38.  
 Fenchon, Oxydation mit Chromsäure (J. Bredt) 106, 344.  
 Fenchonreihe, die Xanthogenatmethode in der ~ (S. Nametkin) 106, 25.  
 Fenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) 106, 28.  
 Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) 106, 34.  
 Fluorescenz und spektroskopisches Verh. der Lösungen der  $\alpha$ -Arylsulfon- $\beta$ -arylacrylnitrile, sowie d.  $\alpha$ -Arylsulfonbenzo- und -naphto- $\alpha$ -pyranderivate, Tabelle (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 200.  
 Formhydroximsäureester, Über die Sandmeyersche Synthese d. ~ (J. Houben) 105, 7.  
 Formiminoester, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 21.  
 $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 243.  
 $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 244.  
 Formylformamidoxim, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 26.  
 Glutarsäureglycinester, Synthese der  $\gamma$ -Aminobuttersäure aus ~ (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 319.  
 Graphit, Diamant- und ~-struktur in org. Verb. (A. Schleicher) 105, 350.  
 Harnsäure, Über die Oxydation der ~ (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 108.  
 Harnsäureglykol (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 116, 117, 131.  
 Heptatrien (K. v. Auwers u. H. Westermann) 105, 373.  
 Hexäthylbenzol, Darst. (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) 105, 358; Einw. von Aluminiumchlorid auf ~ 359.  
 R-Homocamphenilon (P. Lipp) 105, 68.  
 Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 322.  
 Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 290, 303.

- Hydrazodicarbonamid (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179, 181, 195, 197.
- Hydroekgonidinäthylester (K. v. Auwers) 105, 105, 110/11, 113.
- Hydroxylamin, freies, Darst. (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 20.
- I**satine, Über N-substituierte Oxindole und ~ (R. Stollé) 105, 137; ~ (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 335.
- Isatinoxim (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 336.
- N-Isoamylbenzanilid (L. Claisen) 105, 85.
- Isoamylbenzol (L. Claisen) 105, 83.
- Isobehensäure (R. Ehrenstein u. H. Stuewer) 105, 199, 203.
- Isobornylacetat (K. v. Auwers) 105, 108, 110/11, 115.
- Isofenchocarbonsäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) Vorl. Mitt. 106, 39.
- Isofenchonreihe, Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und ~ (S. Nametkin) 106, 25.
- Isofenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) 106, 38.
- Isofenchylxanthogensäurederivate (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) 106, 33.
- Isoferulasäure, Die Synthese der Depside der ~ (F. Mauthner) 106, 333; Carbomethoxy-~ 333.
- Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.
- Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.
- N-prim. Isohexenylanilin (L. Claisen) 105, 91.
- Isohexenylbenzol, prim. ( $\beta, \gamma, \gamma$ -Trimethylallylbenzol) (L. Claisen) 105, 90.
- Isohexenylbromid (L. Claisen) 105, 86.
- N-prim. Isohexenylformanilid (L. Claisen) 105, 91.
- Isomerisation von Nitroaldehyden (G. Heller) 106, 1.
- Isopentenyläthyläther, prim. (L. Claisen) 105, 80.
- N-prim.-Isopentylanilin (L. Claisen) 105, 85.
- N-prim.-Isopentylbenzanilid (L. Claisen) 105, 85.
- Isopentenylbenzol, prim. (L. Claisen) 105, 81.
- N-prim.-Isopentylformanilid (L. Claisen) 105, 84.
- Isopren, Über anormale Umsetzungen bei Derivaten der ~ (L. Claisen) 105, 65; Berichtigung 288.
- Isoprendicarbonsäurediäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 383.
- Isoprendicarbonsäuredimethylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 383.
- Isoprenhydrobromid (L. Claisen) 105, 76.
- J**apancampher, Oxydation mit Chromsäure (J. Bredt) 106, 341.
- K**airolin (K. v. Auwers) 105, 108, 110/11, 114.
- Ketocampher, s. Diketocamphan.
- Ketofenchon, Eigenschaften des ~ (J. Bredt) 106, 346.
- Kohlenschwimmaufbereitung (K. Wolf) 105, 39.
- p-Kresylbenzylidketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.
- p-Kresyl-n-butyldiketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.
- p-Kresyl-n-pentyl-diketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.
- p-Kresyl-n-propyl-diketon, Disemicarbazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.
- p-Kresyltetraakadezyldiketon, Dinitrosazon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 249.
- L**actone, Über die  $\beta$ -~ der  $\beta$ -Oxybuttersäure (H. Salkowski jun.) 106, 253.
- Lipp, Andreas (G. Rohde u. P. Lipp) 106, 77.
- M**alonester, Über die Einw. von Benzolsulfonazid auf ~ (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 66.
- Methyl-4-amino-2-chinolin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 58.

- Methylbarbitursäure-5-iminocarbon-  
säure (H. Biltz u. H. Schauder)  
106, 122.
- 5-Methyl-2-benzyl-cumaranon (K. v.  
Auwers u. G. Wegener) 106, 249.
- 5-Methyl-2-[n-butyl]-cumaranon  
(K. v. Auwers u. G. Wegener)  
106, 248.
- N-Methylcamphidin (K. v. Auwers)  
105, 108, 110/11, 115.
- Methyl-4-chlor-2-chinolin (E. Die-  
polder u. E. Deuerlein) 106, 58.
- $\alpha$ -Methylcinnamylidenessigsäure-  
äthylester (K. v. Auwers und  
W. Müller) 105, 379;  $\beta$ -~ 379;  
 $\gamma$ -~ 380.
- N-Methyl-sym-copellidin (K. v. Au-  
wers) 105, 107, 110/11, 114.
- 5-Methyl-2,2-dibenzylcumaranon  
(K. v. Auwers u. G. Wegener)  
106, 250.
- Methyl-4-(dichinoly-2,2')-amin  
(E. Diepolder u. E. Deuerlein)  
106, 64.
- Methylendichloryldiurethan (J. Hou-  
ben) 105, 11.
- Methylharnsäure (H. Biltz u. H.  
Schauder) 106, 125, 126.
- 9-Methylharnsäureglykol (H. Biltz  
u. H. Schauder) 106, 123;  
Spaltung 162.
- Methylnaphtaline, Zur Kenntnis der  
beiden ~, 1. Mitt.: Über  $\alpha$ -Me-  
thylnaphtalinsulfonsäuren (K.  
Elbs u. Br. Christ) 106, 17.
- 1,4-Methylnaphtalinsulphhydrat (K.  
Elbs u. Br. Christ) 106, 22.
- 1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure (K.  
Elbs u. Br. Christ) 106, 22.
- 1,4-Methylnaphtalinsulfonamid (K.  
Elbs u. Br. Christ) 106, 20.
- 1,4-Methylnaphtalinsulfonhydrazid  
(K. Elbs u. Br. Christ) 106, 20.
- Methylnaphtalinsulfonsäuren,  $\alpha$ -~,  
1. Mitt.: Über ~ (K. Elbs u.  
Br. Christ) 106, 17ff.
- 1,4-Methylnaphtol (K. Elbs u.  
Br. Christ) 106, 23.
- Methyloxalursäure (H. Biltz u.  
H. Schauder) 106, 116, 143.
- Methyl-4-oxy-2-chinolin (E. Die-  
polder u. E. Deuerlein) 106, 58.
- 5-Methyl-3-oxy-cumarilsäure, Ben-  
zyläther (K. v. Auwers u. G.  
Wegener) 106, 250.
- 5-Methyl-2-[n-pentyl]-cumaranon  
(K. v. Auwers u. G. Wegener)  
106, 248.
- 5-Methyl-2-n-propyl-cumaranon  
(K. v. Auwers u. G. Wegener)  
106, 247.
- N-Methylpyrrolidin-2,5-diessig-  
säurediäthylester (K. v. Auwers)  
105, 107, 110/11, 114.
- $\gamma$ -Methylsorbinsäureäthylester (K.  
v. Auwers u. J. Heyna) 105, 376.
- N-Methyl-tetrahydrochinolin (Kai-  
rolin) (K. v. Auwers) 105, 108,  
110/11, 114.
- 5-Methyl-2-tetrakaidecyl-cumara-  
non (K. v. Auwers u. G. We-  
gener) 106, 248.
- N-Methyl-2,4,6-trimethylpiperidin  
(N-Methyl-sym-copellidin) (K. v.  
Auwers) 105, 107, 110/11, 114.
- Mucondicarbonsäureester (K. v. Au-  
wers) 105, 372.
- Muconsäurediäthylester (K. v. Au-  
wers u. W. Müller) 105, 382.
- 1,2-Naphtalendiazosulfid (E. Bam-  
berger, M. Baum u. L. Schlein)  
105, 275.
- $\beta(\beta)$ -Naphtalinsulfoncarbostyryl (J.  
Tröger u. H. Meinecke) 106, 218.
- $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfonchinolin (J.  
Tröger u. H. Meinecke) 106, 217.
- $\beta$ -Naphtalinsulfon-p-chlorbenzol-  
sulfonaceton (J. Tröger u. K.  
v. Seelen) 105, 221.
- $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxy-  
phenylacrylnitril (J. Tröger u.  
O. Grünthal) 106, 196.
- 3( $\beta$ )-Naphtalinsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron  
(J. Tröger u. O. Grünthal)  
106, 181.
- $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaph-  
tylacrylnitril (J. Tröger u. O.  
Grünthal) 106, 181.
- $\beta(\beta)$ -Naphtalinsulfonthiocarbostyryl-  
p-tolyläther (J. Tröger u. H.  
Meinecke) 106, 219.
- $\beta$ -Naphtochinondiazide, Entstick-  
stoffung der ~ (E. Bamberger,  
M. Baum u. L. Schlein) 105, 277.
- $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid, Über ~  
(E. Bamberger, M. Baum u.  
L. Schlein) 105, 266.
- $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid (E. Bam-  
berger, O. Böcking u. E.  
Kraus) 105, 251, 257.

- 1,2-Naphthydrochinon (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 273.
- 1,4-Naphthydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 262.
- Naphthydrochinonmonomethyläther (E. Bamberger u. S. Wildi) 105, 279.
- $\beta$ -Naphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) 105, 279.
- Naphtylendiazosulfid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 261.
- Nitroaldehyde, Isomerisation von ~ auf chemischem Wege (G. Heller) 106, 1.
- o-Nitrobenzaldehyd, Umlagerung des ~ (G. Heller) 106, 7.
- o-Nitrocinnamylglykolsäurenitril (G. Heller) 106, 15.
- 2-Nitro-4-nitrosobenzoesäure (G. Heller) 106, 11.
- o-Nitrophenylmilchsäure (G. Heller) 106, 14.
- o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (G. Heller) 106, 15.
- o-Nitrophenylmilchsäureamid (G. Heller) 106, 14.
- o-Nitrophenylmilchsäurenitril (G. Heller) 106, 13.
- Nitrosobenzoesäure, Reduktion der ~ zu Azoxybenzoesäure (G. Heller) 106, 7.
- 2-Nitroso-4-nitrosobenzoesäure (G. Heller) 106, 11.
- o-Nitropiperonal-cyanhydrin (G. Heller) 106, 9.
- o-Nitrosopiperonylsäure (G. Heller) 106, 9.
- Oxaldiureid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 132.
- Oxalursäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 117, 118, 121, 128, 147, 167.
- Oxalursäuremethylamid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 121, 151, 157.
- Oxalursäuremethylester (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 151.
- Oxalydiureid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 117.
- Oxime, Beiträge zur Beckmannschen Umlagerung von ~ in Amide (E. Beckmann und E. Bark) 105, 327.
- Oxindole, Über N-substituierte ~ u. Isatine (R. Stollé) 105, 137.
- Oxonsäure = Allantoxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109, 110.
- Oxyacetylendiurein (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 118.
- Oxyacetylendiureincarbonsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109, 111, 116, 117.
- Oxybuttersäure, Über die  $\beta$ -Lactone der  $\beta$ -~ (H. Salkowski jun.) 106, 253.
- D,l-Oxyfenchensäure (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) 106, 33.
- 3-Oxyhydrocarbostyryl (G. Heller) 106, 15.
- Oxynaphtyldiazosulfonsäure (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 261, 262.
- (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 49.
- (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 46.
- 5-Oxypseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 124.
- Parabansäure (H. Biltz und H. Schauder) 106, 108, 111, 115, 131, 141.
- Pentosane, Beiträge zur Kenntnis (E. Heuser) 105, 232, 283.
- $\beta$ (p)-Phenetolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 223.
- $\alpha$ (p)-Phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 222.
- $\beta$ (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 224.
- $\beta$ (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger und H. Meinecke) 106, 223.
- $\beta$ (p)-Phenetolsulfon- $\alpha$ (p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger und H. Meinecke) 106, 224.
- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -arylsulfonchinoline, Synthese (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 208.
- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 224.



- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ (p)-chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 229.
- Phenyliminokohlensäurediäthylester (J. Houben, E. Pfankuch u. K. Kühling) 105, 19.
- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ (p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 226.
- Phenyl- $\beta$ -ureidopropionsäure (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 309.
- Polysalicylid (R. Anschütz) 105, 158, 163.
- Propionyltropolin (K. v. Auwers) 105, 104, 110/11, 112.
- Pseudopelletierin (K. v. Auwers) 105, 106, 110/11, 113.
- Pyridylchinolylamine (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 53.
- Salicylide.** Über die Isomerie und Polymerie der  $\sim$  (R. Anschütz) 105, 158.
- Salosalicylid (R. Anschütz) 105, 158, 161.
- Sorbinsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 364; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 375.
- Sorbinsäurechlorid (K. v. Auwers u. J. Heyna) 105, 377.
- Sorbinsäurereihe, Ester der  $\sim$  (K. v. Auwers) 105, 363.
- Spektrochemie, Zur  $\sim$  von Verbb. mit gehäuften Konjugationen (K. v. Auwers) 105, 361.
- Stryphninsäure (H. Biltz und H. Schauder) 106, 109, 112, 128; Prüfung der  $\sim$  von Gibbs 165.
- Succinylglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 298, 313.
- Succinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 298, 314.
- Succinylglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 289, 302.
- Succinylglycinester, Synthese des  $\beta$ -Alanins aus  $\sim$  (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 289.
- Tetrasalicylid** (R. Anschütz) 105, 158, 162.
- 3(p)-Toluolsulfon-6-acetoxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 188.
- 3(p)-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 194.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (m)-acetoxyphe-nylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 187.
- $\beta$ (o)-Toluolsulfon- $\alpha$ -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.
- $\beta$ (o)-Toluolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.
- $\alpha$ (o)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 208.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 210.
- $\beta$ (p)-Toluolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 212.
- 3(p)-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 186.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 190.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,7)-dioxynaph-tylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 184.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphe-nylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 193.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (2,5)-dioxyphe-nylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 188.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (3,4)-dioxyphe-nylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 190.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-methoxynaph-tylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 183.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (3,4)-methylen-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 191.
- 3-Toluolsulfonnaphto- $\alpha$ -pyron (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 179.
- 3(p)-Toluolsulfon-6-oxycumarin (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 188.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ ( $\beta$ )-oxynaph-tylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 178.
- $\alpha$ (p)-Toluolsulfon- $\beta$ (o)-oxyphenyl-acrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 186.

- $\beta$ (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 213.
- $\beta$ (o)-Toluolsulfonthiocarbostyrylaryläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209 ff.
- $\beta$ (p)-Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 212.
- $\beta$ (p)-Toluolsulfon- $\alpha$ (p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 212.
- p-Tolylacetonysulfid (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 223.
- p-Tolylthioacetol (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 223.
- Triäthylbenzol, Darst. (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) 105, 358.
- Triäthylbenzoluminiumchlorid, (A. Schleicher u. E. Büttgenbach) 105, 357.
- 1, 3, 5-Trimethoxynicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 167, 176.
- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Trimethylallylalkohol (L. Claisen) 105, 89.
- $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -Trimethylallylbenzol (L. Claisen) 105, 90.
- 3, 7, 9-Trimethylharnsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 127.
- 2, 4, 6-Trimethylpiperidin (sym. Coppellidin) (K. v. Auwers) 105, 107, 110/11, 114.
- Tropacocain (K. v. Auwers) 105, 106, 110/11, 113.
- Tropan (K. v. Auwers) 105, 103, 110/11, 112.
- Tropan-2-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 105, 110/11, 113.
- Tropanderivate, Zur Spektrochemie der  $\sim$  (K. v. Auwers) 105, 102.
- Tropidin (K. v. Auwers) 105, 104, 110/11, 112.
- Tropidin - 2 - carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 105, 110/11, 113.
- Tropin (K. v. Auwers) 105, 104, 110/11, 112.
- Tropinon (K. v. Auwers) 105, 105, 110/11, 113.
- Tropinon - 2 - carbonsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 106, 110/11, 113.
- Urazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 179, 182, 195, 196; Entstehung aus Carbaminsäureazid 183.
- Urethan aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 305.
- Urinilsäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109, 112, 128; Prüfung der „ $\sim$ “ von Sokoloff 168.
- Uroxansäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 109.
- Valenzbeanspruchung, Über die  $\sim$  von Alkylen (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 226.
- $\beta$ -Vinylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers) 105, 364; (K. v. Auwers u. J. Heyna) 374.
- Viscose, Beiträge zur Kenntnis der  $\sim$ -reaktion (B. Rassow u. M. Wadewitz) 106, 266.
- Windauscher „Glutarsäureabbau“, Versuch zur Darst. des Dihydrocampholytolactons mit Hilfe des  $\sim$  (M. Bredt-Savelsberg) 105, 149.
- Xanthogenatmethode, die  $\sim$  in der Fenchon- u. Isofenchonreihe (S. Nametkin) 106, 25.
- Xanthogensäureamid (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) 106, 34.
- Xanthin (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 131.
- Xylan, die Hydrolyse des  $\sim$  mit verd. Salpetersäure (E. Heuser u. G. Jayme) 105, 232; Oxydation d.  $\sim$  mit Salpetersäure 233.
- Xylose aus Xylan (E. Heuser u. G. Jayme) 105, 236; Best. nach Bertrand 238.



## Formelregister.

C<sub>2</sub>-Gruppe.

- C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Urazol (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 196.  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Formylformamidoxim (J. Houben) 105, 26.  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N Formhydroximsäuremethylester (J. Houben) 105, 25.

— 2 IV —

- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> Dichlorylurethylan (J. Houben) 105, 18.

C<sub>3</sub>-Gruppe.

- C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Cyanursäure (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 190.  
 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Oxalursäure (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 148, 149.  
 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> Äthylenharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 316.  
 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Carbonyldiharnstoff (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 139.  
 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N Formhydroximsäureäthylester (J. Houben) 105, 22.

— 3 IV —

- C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>ONCl Cyanacetylchlorid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 172.  
 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> Dichlorylurethan (J. Houben) 105, 17.

C<sub>4</sub>-Gruppe.

- C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Äthylenisocyanat (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 316.  
 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 167.  
 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Oxalursäuremethylester (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 151.  
 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Oxaldiureid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 133.  
 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Oxalursäuremethyramid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 157.  
 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> symm. Dimethyloxamid (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 156.  
 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N Formhydroximsäure-n-propylester (J. Houben) 105, 25.

C<sub>5</sub>-Gruppe.

- C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub> α-Brom-n-valerylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.  
 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Verbindung (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 317.  
 C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N Acetylformhydroximsäureäthylester (J. Houben) 105, 23.

C<sub>6</sub>-Gruppe.

- C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br Dimethylbutadienhydrobromid (L. Claisen) 105, 87.  
 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O α,α,β-Trimethylallylalkohol (L. Claisen) 105, 89.  
 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub> ? Dimethylbutadienbishydrobromid (L. Claisen) 105, 88.

— 6 III —

- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Säure(?) (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 159/160.  
 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>OCl Sorbinsäurechlorid (K. v. Auwers u. J. Heyna) 105, 377.  
 C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Cyclisches Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 310.  
 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub> α-Brom-n-capronylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.

$C_6H_{18}O_3N_5$  Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 303.

— 6 IV —

$C_6H_9O_2N_2Cl$  1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 173.

$C_6H_9O_3N_2Cl$  1,3-Dioxy-5-chlornicotin-säureamid (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 175.

$C_6H_{11}O_4N_2Cl$   $\beta$ -Chloräthylidendiurethylan (J. Houben) 105, 16.

#### C<sub>7</sub>-Gruppe.

$C_7H_{10}$  Heptatrien (K. v. Auwers u. H. Westermann) 105, 373.

$C_7H_{10}O_2$   $\beta$ -Vinylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) 105, 374.

$C_7H_{10}O_3$   $\beta$ -Acetylacrylsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 382.

$C_7H_{12}O$  Allylpropenylcarbinol (K. v. Auwers u. H. Westermann) 105, 373.

$C_7H_{14}O$  Isopentenyläthyläther, prim. (L. Claisen) 105, 80.

— 7 III —

$C_7H_4O_5N_2$  3-Nitro-4-nitrosobenzoessäure (G. Heller) 106, 11.

2-Nitroso-4-nitrosobenzoessäure (G. Heller) 106, 11.

$C_7H_{10}O_3N_4$  ? Spaltungsprodukt des cyclischen Urethans aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 312.

$C_7H_{12}OBr_2$   $\alpha$ -Brom-önanthylbromid (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 245.

$C_7H_{13}O_3N_3$  Amidoglutarsäureglycinamid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 322.

$C_7H_{15}O_3N_5$  Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 323.

— 7 IV —

$C_7H_4O_3NBr$  5-Brom-2-nitrosobenzoessäure (G. Heller) 106, 11.

$C_7H_6O_2N_2Cl$  1,3-Dioxy-5-chlornicotinsäurenitril, Monomethyläther (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 175.

#### C<sub>8</sub>-Gruppe.

$C_8H_{12}O_2$  Sorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna) 105, 375.

— 8 III —

$C_8H_4ON_2$  o-Cyanphenylisocyanat (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 337.

$C_8H_6O_2N$  o-Nitrosopiperonylsäure (G. Heller) 106, 10.

$C_8H_6O_5N_2$  2-Nitro-4-Nitrosobenzoessäuremethylester (G. Heller) 106, 12.

$C_8H_{11}O_4N$  Succinylglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 302.

$C_8H_{13}O_4N_3$  Urethan aus dem cyclischen Isoocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 311.

$C_8H_{16}O_4N_6$  Succinyldiglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 314.

— 8 IV —

$C_8H_6O_5N_2S$  Isatinoxim, sulfuriert (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 338.

$C_8H_7O_2N_2Cl$  1,3-Dimethoxy-5-chlornicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr. Seidler) 105, 176.

- $C_8H_9O_4N_5S$  1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol  
(Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 75.  
 $C_8H_{15}O_4N_2Cl$   $\beta$ -Chloräthylidendiurethan (J. Houben) 105, 10, 15.

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

- $C_9H_{14}O_3$   $\alpha$ -Methylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna)  
105, 375;  $\gamma$ -~ 376.  
 $C_9H_{19}N$  N-Methyl-2,4,6-trimethylpiperidin (N-Methyl-sym-copellidin  
(K. v. Auwers) 105, 107.

## — 9 III —

- $C_9H_8O_5N_2$  o-Nitropiperonal-cyanhydrin (G. Heller) 106, 9.  
 $C_9H_7O_5N_2$  o-Nitrophenylmilchsäurenitril (G. Heller) 106, 13.  
 $C_9H_9O_5N$  o-Nitrophenylmilchsäure (G. Heller) 106, 14.  
 $C_9H_{10}O_5N_2$  1,3,5-Trimethoxynicotinsäurenitril (G. Schroeter u. Chr.  
Seidler) 105, 176.  
 $C_9H_{10}O_4N_2$  o-Nitrophenylmilchsäureamid (G. Heller) 106, 14.

## — 9 IV —

- $C_9H_7O_5N_3S$  1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Th. Curtius u.  
G. Ehrhart) 106, 73.  
 $C_9H_8O_4N_4S$  4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Cur-  
tius u. G. Ehrhart) 106, 75.  
 $C_9H_9O_3ClS$  p-Chlorbenzolsulfonacetone (J. Tröger u. K. v. Seelen)  
105, 214.  
 $C_9H_{11}O_4NCl$  Glutarsäureglycinester-Halbchlorid (Th. Curtius u. W.  
Hechtenberg) 105, 322.

## — 9 V —

- $C_9H_8O_3ClBrS$  p-Chlorbenzolsulfonmonobromacetone (J. Tröger u. K.  
v. Seelen) 105, 214.

**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

- $C_{10}H_{16}$  Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzeff) 106, 35.  
Cyclofenchene (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) 106, 30.  
 $C_{10}H_8O_2$  Naphtohydrochinon (E. Bamberger, O. Böcking und  
E. Kraus) 105, 263, 274.  
 $C_{10}H_{14}O_4$  Muconsäurediäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 383.  
 $C_{10}H_{15}Br$   $\omega$ -Bromcamphen (P. Lipp) 105, 58.  
 $C_{10}H_{16}O_2$   $\alpha$ -Äthylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers u. J. Heyna)  
105, 375.  
 $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäureäthylester (K. v. Auwers und  
J. Heyna) 376.  
 $C_{10}H_{16}O_3$  D,l-Oxyfenchonsäure (S. Nametkin u. A. Seliwanoff)  
106, 33.  
 $C_{10}H_{16}Br_2$   $\omega$ -2-Dibromcamphan (P. Lipp) 105, 57.  
 $C_{10}H_{18}O$  Fenchylalkohol (S. Nametkin u. A. Seliwanoff) 106, 29.

## — 10 III —

- $C_{10}H_8ON_2$   $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid (E. Bamberger, O. Böcking u.  
E. Kraus) 105, 258.  
 $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid (E. Bamberger, M. Baum u.  
L. Schlein) 105, 270, 272.

- $C_{10}H_8N_2S$  Naphtylendiazosulfid (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 261.  
 1,2-Naphtalendiazosulfid (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 277.  
 $C_{10}H_8O_2N_2$  o-Nitrocinnamylglykolsäurenitril (G. Heller) 106, 15.  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  o-Cyanphenylcarbaminsäureäthylester (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 338.  
 $C_{10}H_{10}O_2N_4$  1,8-Dimethyl-allantoin (H. Biltz u. H. Schauder) 106, 160.  
 $C_{10}H_{12}ON_2$   $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 243.  
 $C_{10}H_{12}O_2N_2$  Phenyl- $\beta$ -ureidopropionsäure (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 309.  
 $C_{10}H_{18}ON$  Benzimidopropyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 243.  
 $C_{10}H_{19}O_2N_2$  Urethan aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 305.

## — 10 IV —

- $C_{10}H_8O_4N_2S$  Oxynaphtyldiazosulfonsäure (E. Bamberger, O. Böcking u. E. Kraus) 105, 261, 262.  
 $C_{10}H_{16}ONCl$  Nitrosylchlorid aus Fenchylen (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) 106, 37.

 $C_{11}$ -Gruppe.

- $C_{11}H_{14}$  Isopentenylbenzol, prim. ( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbenzol) (L. Claisen) 105, 81.  
 $C_{11}H_{16}$  Isoamylbenzol (L. Claisen) 105, 84.  
 $C_{11}H_{15}Br$  Isopentenylbenzol, Hydrobromid (L. Claisen) 105, 82.  
 $C_{11}H_{10}O_2$  Naphtohydrochinonmonomethyläther (E. Bamberger und S. Wildi) 105, 280.  
 $C_{11}H_{10}S$  1,4-Methylnaphtalinsulfhydrat (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 23.  
 $C_{11}H_{15}N$  N-prim.-isopentylanilin (L. Claisen) 105, 85.  
 $C_{11}H_{16}O_2$  Isofenchocarbonsäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) 106, 39.  
 $C_{11}H_{16}O_4$  Crotonylidenmalonsäurediäthylester (K. v. Auwers und J. Heyna) 105, 376.  
 cis-Fenchocampfersäure (S. Nametkin u. A. Ruschentzef) 106, 38.  
 $C_{11}H_{21}N$  N-Methylcamphidin (K. v. Auwers) 105, 109.

## — 11 III —

- $C_{11}H_9O_2N_3$  (Oxy-t-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 48.  
 $C_{11}H_9O_3N$  Naphtohydrochinonmonomethyläther, Nitroderivat (E. Bamberger u. S. Wildi) 105, 281.  
 $C_{11}H_{10}O_2S$  1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 22.  
 $C_{11}H_{11}O_2N$  Dimethylchromon, Oxim (E. Beckmann u. E. Bark) 105, 330.  
 $C_{11}H_{12}N_3J$  Dipyridyl-2,2'-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 54.  
 $C_{11}H_{15}O_2N$  Phenyliminokohlensäurediäthylester, Carbanilacetal (J. Houben) 105, 19.  
 $C_{11}H_{10}ON_3$  ? Keton der  $C_{10}$ -Reihe, Semicarbazon (P. Lipp) 105, 61.  
 Camphenylaldehyd, Semicarbazon (P. Lipp) 105, 62.  
 R-Homocamphenilol, Semicarbazid (P. Lipp) 105, 63.

$C_{11}H_{21}O_5N_3$  Urethan aus Azidoglutarsäureglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 324.

## — 11 IV —

$C_{11}H_{11}O_5N_3S$  1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 74.

$C_{11}H_{11}O_2NS$  1,4-Methylnaphthalinsulfonamid (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 20.

$C_{11}H_{14}O_2N_2S$  1,4-Methylnaphthalinsulfonhydrazid (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 20.

**C<sub>12</sub>-Gruppe.**

$C_{12}H_{16}$  Isohexenylbenzol, prim. ( $\beta, \gamma, \gamma$ -Trimethylallylbenzol) (L. Claisen) 105, 90.

$C_{12}H_{18}$  Isohexylbenzol (L. Claisen) 105, 90.

$C_{12}H_{12}O_2$   $\beta$ -Methyleinnamylidenessigsäure (K. v. Auwers u. H. Müller) 105, 380;  $\gamma$ -~ 381.

$C_{12}H_{12}O_3$  Carbomethoxyisoforulasäure (F. Mauthner) 106, 334.

$C_{12}H_{14}O_2$  5-Methyl-2-n-propyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 247.

$C_{12}H_{17}N$  N-prim. Isohexenylanilin (L. Claisen) 105, 91.

$C_{12}H_{17}Br$  Isohexenylbenzol ( $\beta, \gamma, \gamma$ -Trimethylallylbenzol), Hydrobromid (L. Claisen) 105, 90.

## — 12 III —

$C_{12}H_{11}O_5Cl$  Carbomethoxyisoforuloylechlorid (F. Mauthner) 106, 334.

$C_{12}H_{12}O_3S$  1,4-Methylnaphthalinsulfonsäuremethylester (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 21.

$C_{12}H_{14}O_3N_4$  Anilid aus dem cycl. Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 313.

$C_{12}H_{15}ON$  N-prim.-Isopentylformanilid (L. Claisen) 105, 85.

$C_{12}H_{15}O_2Br$  o-[ $\alpha$ -Brom-n-valeryl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.

$C_{12}H_{20}O_6N_2$  Succinyldiglycinäthylester (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 314.

$C_{12}H_{21}O_6N_5$  Diaceton-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 304.

## — 12 IV —

$C_{12}H_{13}ON_2J$  (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 48.

## — 12 V —

$C_{12}H_{14}O_3NCIS$   $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 223.

**C<sub>13</sub>-Gruppe.**

$C_{13}H_{14}O_2$  Cinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers und W. Müller) 105, 377; allo-~ 378.

$C_{13}H_{18}O_2$  5-Methyl-2-[n-butyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 248.

## — 13 III —

$C_{13}H_{14}O_3S$  1,4-Methylnaphthalinsulfonsäureäthylester (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 21.

$C_{13}H_{16}O_3N_4$  p-Toluidid aus dem cycl. Isocyanat aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 313.

$C_{13}H_{17}O_2Br$  o-[ $\alpha$ -Brom-n-capronyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.

**C<sub>14</sub>-Gruppe.**

- C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>** Pyridyl-2-chinolyl-2-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 62.  
**C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>** Benzalazin (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 191.  
**C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha$ -Methylcinnamylidenessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Müller) 105, 379;  $\beta$ -~ 380,  $\gamma$ -~ 381.  
**C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>** 5-Methyl-2-[n-pentyl]-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 248.

## — 14 III —

- C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>**  $\beta$ -Formyl- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -phenylhydrazin (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 244.  
**C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Br** o-[ $\alpha$ -Bromönanthyl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 246.  
**C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>** p-Kresyl-n-propyl-diketon, Disemicarbazon (Monohydrat) (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.

**C<sub>15</sub>-Gruppe.**

- C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>** (Pyridyl-2)-(methyl-4-chinolyl-2,2)-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 63.

## — 15 III —

- C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>J** Pyridyl-2-chinolyl-2-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 63.  
**C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>** p-Kresyl-n-butylidiketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.

## — 15 IV —

- C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\alpha$ -Benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 206.  
**C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS**  $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 192.  
**C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** Di-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 215.  
**C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>ClS<sub>2</sub>** Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 219.

## — 15 V —

- C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCIS**  $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 213.  
**C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBrS**  $\beta$ (p)-Brombenzolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 216.  
**C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCIS**  $\alpha$ (p)-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ (2,4)-dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 195.  
**C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>BrS**  $\alpha$ -Amino- $\beta$ (p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 215.  
**C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS** p-Chlorbenzolsulfonaceton, Phenylhydrazon (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 214.

## — 15 VI —

- C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCIBrS**  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ (p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 216.

**C<sub>16</sub>-Gruppe.**

- C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>** 5-Methyl-2-benzyl-cumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 249.



## — 16 III —

- $C_{16}H_{13}ON_3$  (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2'-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 51.  
 $C_{16}H_{16}N_3J$  (Pyridyl-2)-(methyl-4-chinoly-2)-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 64.  
 $C_{16}H_{18}O_2N_4$  Äthylendiphenylharnstoff (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 318.  
 $C_{16}H_{20}O_4N_6$  p-Kresyl-n-pentyl-diketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.

## — 16 IV —

- $C_{16}H_{13}O_2NS$   $\alpha(o)$ -Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 208.  
 $\alpha(p)$ -Toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 211.  
 $C_{16}H_{13}O_2NS_2$   $\beta(p)$ -Toluolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 213.  
 $C_{16}H_{13}O_3NS$   $\beta(o)$ -Toluolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.  
 $\alpha(o)$ -Anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.  
 $C_{16}H_{13}O_3NS_2$   $\beta(o)$ -Anisolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 221.  
 $C_{16}H_{13}O_4NS$   $\alpha(o)$ -Anisolsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 196.  
 $\beta(o)$ -Anisolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.  
Toluolsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 194.  
 $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(2,5)$ -dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 188.  
 $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(3,4)$ -dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 191.  
 $C_{16}H_{13}O_4N_5S$  1-Amino-4-benzolsulfamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, Benzalverb. (Th. Curtius u. G. Ehrhart) 106, 76.  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2S$   $\alpha$ -Amino- $\beta(o)$ -toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 208.  
 $C_{16}H_{14}O_3N_2S$   $\alpha$ -Amino- $\beta(o)$ -anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 220.  
 $C_{16}H_{15}O_5ClS_2$  p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 216.

## — 16 V —

- $C_{16}H_{12}O_3NClS$   $\alpha$ -Chlor- $\beta(o)$ -anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 221.  
 $C_{16}H_{16}O_5NClS_2$  p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 216.  
 $C_{16}H_{16}O_5N_3ClS_2$  Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, Semicarbazon (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 220.

**C<sub>17</sub>-Gruppe.**

- $C_{17}H_{14}O_4$  5-Methyl-3-oxycumarilsäure, Benzyläther (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 250.  
 $C_{17}H_{14}O_6$  Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.  
Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.

— 17 III —

 $C_{17}H_{20}ON_2$  Dixylylharustoff (Th. Curtius u. Fr. Schmidt) 105, 192.

— 17 IV —

 $C_{17}H_{18}O_4NS$   $\alpha$  (p)-Toluolsulfon- $\beta$  (3,4)-methylenedioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 191. $C_{17}H_{16}O_2NS$  1,4-Methylnaphthalinsulfanilid (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 21. $C_{17}H_{18}O_3NS$   $\alpha$  (p)-Phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 222. $C_{17}H_{18}O_3NS_2$   $\beta$  (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 224. $C_{17}H_{18}O_4NS$   $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$  (2,4)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 97. $\beta$  (p)-Phenetolsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 223 $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta$  (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 189. $C_{17}H_{18}O_3N_2S$   $\alpha$ -Amino- $\beta$  (p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 222.

— 17 V —

 $C_{17}H_{14}O_3NBrS$   $\beta$  (p)-Brombenzolsulfoncarbostyryläthyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 217.**C<sub>18</sub>-Gruppe.** $C_{18}H_{18}N_3$  Dichinoly-2,2-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 56. $C_{18}H_{27}N$  Diisohexenylanilin (L. Claisen) 105, 92.

— 18 III —

 $C_{18}H_{12}ON_4$  Dichinoly-2,2'-amin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 57. $C_{18}H_{19}ON$  N-prim.-Isopentylbenzanilid (L. Claisen) 105, 85. $C_{18}H_{20}O_8N_4$  Dianilid aus Azidosuccinylglycinazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 309. $C_{18}H_{21}ON$  N-Isoamylbenzanilid (L. Claisen) 105, 86. $C_{18}H_{22}O_4N_6$  p-Kresylbenzylidiketon, Disemicarbazon, Monohydrat (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 252.

— 18 IV —

 $C_{18}H_{18}O_4NS$   $\alpha$  (p)-Toluolsulfon- $\beta$  (m)-acetoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 187. $C_{18}H_{17}O_4NS$   $\alpha$  (p)-Toluolsulfon- $\beta$  (2,5)-dimethoxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 190.**C<sub>19</sub>-Gruppe.** $C_{19}H_{15}N_3$  Methyl-4-(dichinoly-2,2')-amin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 64. $C_{19}H_{10}O_8$  Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 335.

Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure (F. Mauthner) 106, 334.

— 19 III —

 $C_{19}H_{18}N_3J$  Dichinoly-2,2'-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 57. $C_{19}H_{21}ON$  N-prim.-Isohexenylanilin, Benzoylderivat (L. Claisen) 105, 91.

## — 19 IV —

- $C_{19}H_{13}O_2NS$   $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 217.  
 $C_{19}H_{13}O_2NS$   $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 178.  
 $\beta(\beta)$ -Naphtalinsulfoncarbostyryl (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 218.  
 $C_{19}H_{13}O_4NS$   $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta(2,7)$ -dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 186.  
 $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfon- $\beta(2,4)$ -dioxyphenylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 196.  
 $C_{19}H_{14}O_2N_2S$   $\alpha$ -Amino- $\beta(\beta)$ -naphtalinsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 218.  
 $C_{19}O_{13}O_6ClS_2$   $\beta$ -Naphtalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 222.  
 $C_{19}H_{21}O_3NS_2$   $\beta(p)$ -Phenetolsulfon- $\alpha(p)$ -toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. M. Meinecke) 106, 224.

## — 19 V —

- $C_{19}H_{12}O_3NCIS$   $\alpha(p)$ -Chlorbenzolsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 180.

 $C_{20}$ -Gruppe.

- $C_{20}H_{12}O_2$  Bis-Naphtalenoxyd (E. Bamberger, M. Baum u. L. Schlein) 105, 278.  
 $C_{20}H_{14}O_2$   $\beta, \beta$ -Dinaphtol (E. Bamberger u. S. Wildi) 105, 279.  
 $C_{20}H_{17}N_3$  (Dimethyl-4,4'-dichinoly-2,2)-amin (E. Diepolder und E. Deuerlein) 106, 59.  
 $C_{20}H_{30}O$  Dicumphenyläther (P. Lipp) 105, 60.

## — 20 III —

- $C_{20}H_{14}O_7N_6$  Pyridyl-2-chinoly-2-amin, Monopikrat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 62.  
 $C_{20}H_{16}ON_4$  (Dimethyl-4,4'-dichinoly-2,2)-amin, Nitrosamin (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 61.  
 $C_{20}H_{18}N_2J$  Methyl-4-(dichinoly-2,2')-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 65.  
 $C_{20}H_{21}O_3N_5$  Dibenzal-Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 304.

## — 20 IV —

- $C_{20}H_{15}O_3NS$   $\alpha$ -Benzolsulfon- $\beta(\beta)$ -methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 183.  
 $C_{20}H_{15}O_3NS$   $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 179.  
 $C_{20}H_{15}O_4NS$   $\alpha(o)$ -Anisolsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 180.  
 $C_{20}H_{15}O_4NS$   $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(2,7)$ -dioxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 185.

## — 20 V —

- $C_{20}H_{14}O_2NCIS$   $\alpha(p)$ -Chlorbenzolsulfon- $\beta(\beta)$ -methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 184.

**C<sub>21</sub>-Gruppe.**

- C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>J** (Dimethyl-4,4'-dichinoly-2,2)-amin, Jodmethylat (E. Diepolder u. E. Deuerlein) 106, 61.  
**C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid, Dibenzalverb. (Th. Curtius u. W. Hechtenberg) 105, 323.  
 — 21 IV —  
**C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 224.  
**C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\beta(\beta)$ -Naphtalinsulfoncarbostyryläthyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 219.  
**C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\alpha(p)$ -Toluolsulfon- $\beta(\beta)$ -methoxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 184.  
 — 21 V —  
**C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS**  $\alpha$ -Phenyl- $\beta(p)$ -chlorbenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 229.

**C<sub>22</sub>-Gruppe.**

- C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>** 1,1'-Dimethyldinaphtyl-4,4-disulfid (K. Elbs u. Br. Christ) 106, 23.  
 — 22 IV —  
**C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\alpha$ -Phenyl- $\beta(p)$ -toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 226.  
**C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>**  $\beta(o)$ -Anisolsulfonthiocarbostyrylphenyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 221.  
**C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>**  $\beta$ -Benzolsulfonchinoly- $\alpha$ -benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 212.  
 — 22 V —  
**C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NCl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**  $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonchinoly- $\alpha(p)$ -chlorbenzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 216.  
**C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCIS<sub>2</sub>**  $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 214.  
**C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCIS<sub>2</sub>**  $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfonchinoly- $\alpha$ -benzolsulfonmethan (J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 221.

**C<sub>23</sub>-Gruppe.**

- C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>** 5-Methyl-2,2-dibenzyleumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 250.  
**C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>** 5-Methyl-2-tetrakadezyleumaranon (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 248.  
 — 23 III —  
**C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>Br** o-[ $\alpha$ -Brom-palmityl]-p-kresol (K. v. Auwers u. G. Wegener) 106, 247.  
 — 23 IV —  
**C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS**  $\alpha(\beta)$ -Naphtalinsulfon- $\beta(\beta)$ -oxynaphtylacrylnitril (J. Tröger u. O. Grünthal) 106, 181.  
**C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>**  $\beta(o)$ -Toluolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 209.  
**C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>**  $\beta(p)$ -Toluolsulfon- $\alpha(p)$ -toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. H. Meinecke) 106, 212.

— 23 V —

$C_{23}H_{18}O_4NClS_2$   $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan  
(J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 217.

**C<sub>24</sub>-Gruppe.**

$C_{24}H_{21}O_8NS_2$   $\beta$ (p)-Phenetolsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger  
u. H. Meinecke) 106, 224.

$C_{24}H_{21}O_4NS_2$   $\beta$ (p)-Toluolsulfonchinolyl- $\alpha$ (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger  
u. K. v. Seelen) 105, 213.

**C<sub>26</sub>-Gruppe.**

$C_{26}H_{19}O_2NS_2$   $\beta$ ( $\beta$ )-Naphthalinsulfonthiocarbostyryl-p-tolyläther (J. Tröger  
u. H. Meinecke) 106, 219.

— 26 V —

$C_{26}H_{18}O_4NClS_2$   $\beta$ (p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl- $\alpha$ ( $\beta$ )-naphthalinsulfonmethan  
(J. Tröger u. K. v. Seelen) 105, 222.

**C<sub>35</sub>-Gruppe.**

$C_{35}H_{46}O_5N_6$  p-Kresyltetrakaidecyldiketon, Dinitroosazon (K. v. Auwers  
u. G. Wegener) 106, 249.

