

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1925 . Mai-Sept. 1925.

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.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 110

Volume 73

Berlin 1925

~~2749~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 218.

LEIPZIG, 1925.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

CPm 127

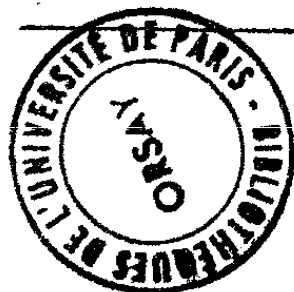
JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

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



BAND 110.

LEIPZIG, 1925.

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, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





Inhalt

zu Band 110.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Mai 1925.)

	Seite
K. Brand und Wilhelm Mühl: Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane. (IX. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe)	1
K. Brand und Willi Krey: Über farbige Phenoläther der Diphensuccindenreihe. (X. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe).	10
K. Brand, Heinz Ludwig und Ludwig Wilhelm Berlin: Farbige Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe. Über einen unregelmäßigen Verlauf der Grignardschen Reaktion. (XI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe)	26
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß und Hans Werner: Ein einfacher Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel	37
E. Müller und C. Gottfried: Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen	40
Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und H. Thomas: α, β -Diphenyl- $\mu(m)$ -nitrophenylglyoxalin; $\alpha, \beta(p)$ -Dinitrophenyl- $\mu(p)$ -nitrophenylglyoxalin und einige Derivate derselben	42
J. Tröger und E. Dunker: Berichtigung	64

Drittes und viertes Heft.

(Juni 1925.)

	Seite
Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und O. Philippson: Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams	65
J. Tröger und J. Danehl: Über die Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin	86
A. Kötzt und W. Hoffmann: Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone	101
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Androsins	123
F. Mauthner: Die Synthese der Metadioxyzimtsäure	125

Fünftes bis neuntes Heft.

(Juli 1925.)

Hans Stobbe, Annemarie Hensel und Walter Simon: Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und der Cinnamal-essigsäure, des Cinnamal-acetylacetons und des Cinnamal-acetons	129
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers: Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe (3.—5. Mitteilung)	153
K. v. Auwers und F. Niemeyer: III. Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol und seine Alkylderivate	153
K. v. Auwers und H. Mauss: IV. Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols	204
K. v. Auwers und W. Daniel: V. Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen	235
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.	
Karl Heinrich Slotta: Über die Oxydation der Harnsäureglykole	264

H. v. Soden: Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle). II.	273
Hanns John und Viktor Fischl: Apparatives aus dem Laboratorium	279
Gustav Heller und Rudolph Fuchs: Neue Isomeren in der Isatinreihe	283

Zehntes bis zwölftes Heft.

(September 1925.)

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium des R. Politecnico Torino.

Michele Giua und Rodolfo Petronio: Über die Konstitution des Benzols und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne	289
Hans Th. Bucherer und Fritz Stickel: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 11. Mitteilung: Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe	309
Wilhelm Steinkopf: Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols. (Experimentell mitbearbeitet von Erich Zemisch, Hildegard Winkler und Gerhard Pohl)	354
Berichtigungen	359
Autorenregister	360
Sachregister	362
Formelregister	376





Über 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane.

Von

K. Brand und Wilhelm Mühl.

(IX. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 18. März 1925.)

Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution in der Diphensuccindenreihe wurde die Darstellung der 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 und 9,12-Diaryl-diphensuccindane nötig, die durch Reduktion der entsprechenden 9,12-Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 gelang.

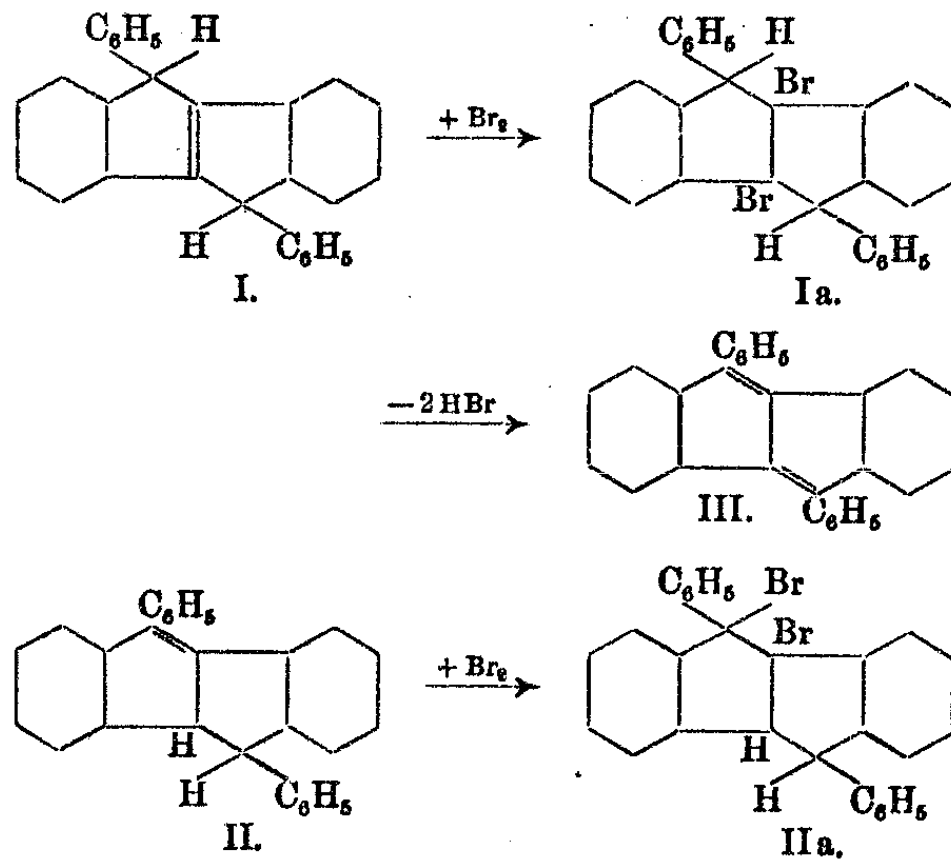
Kocht man das braune 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 (III) mit Zinkstaub und Eisessig, so löst es sich allmählich, und die nahezu farblos gewordene Flüssigkeit liefert farblose Nadelchen eines bei 285—286° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Dieser nimmt unter dem Einflusse von Palladiumtierkohle nur ein Mol Wasserstoff auf, enthält also nur eine Doppelbindung: er ist also entweder 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I) oder aber 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-9 (II). Wir halten ihn für den Kohlenwasserstoff I, und zwar aus folgenden Gründen:

1. K. Brand und K. O. Müller¹⁾ haben bei der Reduktion von 9,12-Dichlor-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub und Eisessig nicht das Diphensuccinden-9, sondern das Diphensuccinden-10, dessen Struktur feststeht, erhalten. Wie hier, so dürfte auch bei der unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen Reduktion des 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11 (III) die Anlagerung des Wasserstoffs in 1,4-Stellung erfolgt sein.

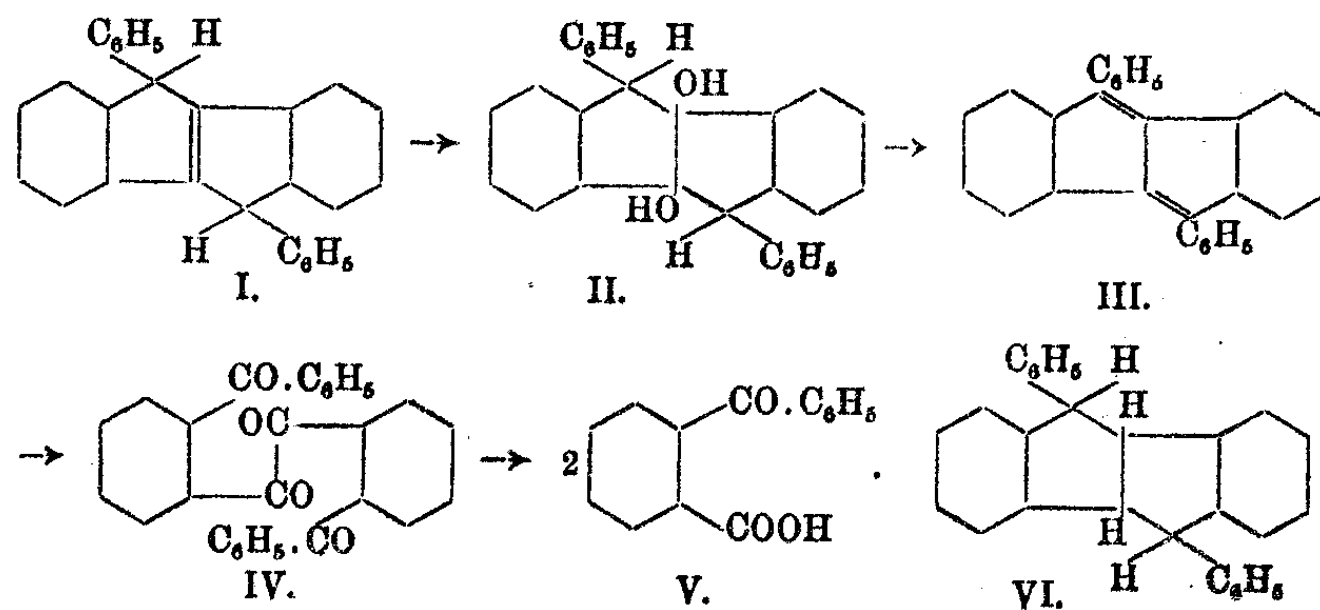
2. Das erhaltene Diphenyl-diphensuccinden addiert Brom; doch spaltet die entstandene Bromverbindung sofort Brom-

¹⁾ Ber. 55, 601 (1922).

wasserstoff ab unter Bildung des braunen 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11 (III). Hierzu scheint uns das aus 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I) entstehende Dibromid (Ia) aber besser befähigt z. s. n als das Dibromid (IIa), welches aus dem 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-9 (II) entstehen würde:



3. Diphenyl-diphensuccinden wird bei der Oxydation mit Chromsäure, je nach deren Menge, in *o,o'*-Dibenzoyl-benzil (IV) oder aber in *o*-Benzoyl-benzoesäure (V) aufgespalten. Auch hierfür gibt die Formel I eine befriedigendere und einfachere Erklärung als Formel II:



Dem 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 gleich verhalten sich 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 und 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11; sie gehen beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub in die entsprechenden 9,12-Ditolyl-diphensuccindene-10 (analog I) über, welche unter dem Einflusse von Palladiumtierkohle ein Mol Wasserstoff addieren. Von Brom werden beide Ditolyl-diphensuccindene in die entsprechenden Ditolyl-diphensuccindadiene zurückverwandelt (analog III).

Bei der Reduktion von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 mit Natrium in siedendem Amylalkohol wurden zwei Kohlenwasserstoffe vom Schmp. 207—208° und von 166—167° erhalten, die weder Wasserstoff noch Brom addieren, also gesättigt sind. Da beide auch dieselben Analysenwerte und gleiche Absorptionsspektren zeigen, dürfen sie wohl als stereoisomere 9,12-Diphenyl-diphensuccindane (VI) angesehen werden. Das Auftreten von stereoisomeren 9,12-Diaryl-diphensuccindanen bei der Reduktion von 9,12-Diaryl-diphensuccindadienen-9,11 ist bedingt durch die hierbei entstehenden vier asymmetrischen Kohlenstoffatome.¹⁾ Der bei 207—208° schmelzende Kohlenwasserstoff bildet sich auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 (III) und 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I).

Aus 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III) wurden mit Natrium und Amylalkohol ebenfalls zwei isomere Kohlenwasserstoffe (analog VI) vom Schmp. 188—189° und 145—146° gewonnen; der hochschmelzende entstand auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 und von 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (analog I).

Dagegen lieferte 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 sowohl beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol als auch bei der katalytischen Reduktion nur ein kristallisierbares 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (analog VI), welches auch bei der katalytischen Reduktion von 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (analog I) entstand.

¹⁾ Die 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 enthalten ebenfalls zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, doch konnten bei ihnen Stereoisomere noch nicht beobachtet werden. Auf die Stereochemie von Verbindungen der Diphensuccindenreihe soll später näher eingegangen werden.

Versuchsteil.

9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (I).

Die siedende Mischung von 1 g fein pulverisiertem Diphenyl-diphensuccindadien (III) und 150 ccm Eisessig wurde nach und nach mit Zinkstaub versetzt, bis die gesamte Menge des braunen Kohlenwasserstoffs in Lösung gegangen war und die anfangs braune Flüssigkeit schwach gelbe Farbe angenommen hatte. Das aus der heißen, filtrierten Lösung beim Erkalten ausgeschiedene Krystallgemisch von Zinkacetat und Diphenyl-diphensuccinden wurde abgesaugt, auf der Nutsche mit Wasser vom Zinkacetat befreit, und der Kohlenwasserstoff aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Nadelchen schmolzen bei 285—286°. Aus der abgesaugten Reduktionsflüssigkeit ließ sich mit Wasser nur noch eine geringe Menge Diphenyl-diphensuccinden fällen. 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 löst sich in der Kälte schwer in Eisessig und Essigester, mäßig in der Hitze, leichter wird es von Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Chloroform fluorescieren stark.

0,0980 g gaben 0,3394 g CO₂ und 0,0494 g H₂O.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₀ :		Gefunden:
C	94,4	94,5 %
H	5,6	5,6 „

Wurde die kalte Lösung von 1 g 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von 0,45 g Brom in Schwefelkohlenstoff (1 Mol Brom auf 1 Mol Diphenyl-diphensuccinden) übergossen, so trat sofort lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein, die nach 1—2 Tagen beendet war. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb eine braune Masse zurück. Sie wurde mit kochendem Äther von unverändertem Diphenyl-diphensuccinden, das in Äther leichter löslich ist als Diphenyl-diphensuccindadien, befreit und mehrmals aus heißem Essigester umkrystallisiert. Die so erhaltenen braunen Nadelchen waren bromfrei (Kupferoxydprobe) und zeigten die Eigenschaften und den von Brand¹⁾ angegebenen Schmp. 259° des 9,12-Diphenyl-diphensuccindadiens-9,11. Eine

¹⁾ Ber. 45, 3071 (1912).

Mischprobe mit Diphenyl-diphensuccindadien schmolz ebenfalls bei 259°.

Eine Lösung von 0,25 g 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 in 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser nahm in der Wärme in Gegenwart von Palladiumtierkohle in etwa 2 Tagen 15 ccm Wasserstoff, d. i. die einem Mol entsprechende Menge, auf. Die filtrierte, im Vakuum eingedampfte Flüssigkeit schied beim Abkühlen farblose Nadelchen ab, die sich als 9,12-Diphenyl-diphensuccindan vom Schmp. 207—208° erwiesen. Eine Mischprobe mit Diphenyl-diphensuccindan (vgl. u.) schmolz ebenfalls bei 207—208°.

Oxydation des 9,12-Diphenyl-diphensuccindens-10.

Die Lösung von 0,85 g Diphenyl-diphensuccinden in Eisessig wurde mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure, gelöst in wenig Eisessig, versetzt und längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der Überschuß an Chromsäure wurde mit Bisulfitlauge beseitigt, der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Salzsäure versetzt. Er schied beim Erkalten farblose Krystalle aus, die abgesaugt, in Soda gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung nochmals mit Salzsäure gefällt wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt der o-Benzoyl-benzoessäure 127° (wasserfrei) und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure Anthrachinon. Die Ausbeute an Benzoyl-benzoessäure betrug 67%.

Wurde Diphenyl-diphensuccinden in Eisessig nur mit der 6 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure kurze Zeit gekocht, der Überschuß an Chromsäure wieder mit Bisulfitlauge entfernt und der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abdestilliert, so krystallisierte aus dem Rückstand beim Erkalten ein Gemisch von o-Benzoyl-benzoessäure und o,o'-Dibenzoyl-benzil aus. Nachdem erstere mit Sodalösung entfernt worden war, wurde letzteres aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den von Brand und Ludwig¹⁾ angegebenen Schmp. 188°.

¹⁾ Ber. 53, 809 (1920).

9,12-Diphenyl-diphensuccindan (VI).

Die siedende Lösung von 2 g 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 in 250 ccm Amylalkohol wurde mit Natrium in kleinen Stückchen bis zur Entfärbung der braunen Flüssigkeit versetzt. Die anfangs ohne äußere Wärmezufuhr verlaufende Reaktion mußte gegen Schluß durch Erwärmen unterstützt werden. Die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf vom Amylalkohol befreit und der im Kolben verbleibende feste, gelbliche Rückstand der fraktionierten Kristallisation aus Essigester unterworfen. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 207 bis 208° und weiterhin farblose Nadelchen vom Schmp. 166—167° erhalten. Bei einem Versuche wurden auch, aber in ganz geringer Menge, farblose Säulchen vom Schmp. 179° gewonnen, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte. Die bei 207—208° und bei 166—167° schmelzenden Kohlenwasserstoffe lösen sich in Eisessig, Essigester und Chloroform in mäßiger Menge, schwer werden sie von Alkohol aufgenommen. Sie reagieren nicht mit Brom und besitzen gleiche Absorptionsspektren. Die Lösungen beider Kohlenwasserstoffe in Chloroform zeigen starke Fluorescenz.

Diphenyl-diphensuccindan, Schmp. 207—208°.

0,1034 g gaben 0,3555 g CO₂ und 0,0573 g H₂O.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₂ :		Gefunden:
C	93,9	93,8 %
H	6,1	6,2 „

Diphenyl-diphensuccindan, Schmp. 166—167°.

0,1058 g gaben 0,3640 g CO₂ und 0,0586 g H₂O.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₂ :		Gefunden:
C	93,9	93,85 %
H	6,1	6,2 „

Die erwärmte Aufschlammung von 0,25 g 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 in 90 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser nahm bei wiederholtem Zusatz von Palladiumtierkohle die für 2 Mol berechnete Menge Wasserstoff auf (35 ccm) und wurde nach mehrtägigem Schütteln farblos. Das vom Katalysator getrennte Filtrat setzte nach dem Eindampfen im Vakuum farblose Nadelchen vom Schmp. 207—208° ab, die sich als identisch

mit dem oben beschriebenen Diphenyl-diphensuccindan erwiesen (Mischprobe).

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10.

Die Reduktion des 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadiens-9,11 wurde in der oben beim Diphenyl-diphensuccinden beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt, dauerte aber nicht wie dort 3—4 Stunden, sondern ebenso viele Tage. Das Reduktionsprodukt, das nach dem Einengen der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung ausfiel, krystallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 200°.

0,1200 g gaben 0,4114 g CO₂ und 0,0686 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ :		Gefunden:
C	93,8	93,6 %
H	6,2	6,4 „

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 löst sich in Eisessig, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff etwas leichter als Diphenyl-diphensuccinden.

In der oben angegebenen Weise mit Brom behandelt, lieferte Ditolyl-diphensuccinden das braune, bei 271° schmelzende (bromfreie) 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11¹⁾ (Mischprobe: Schmp. 271°).

0,25 g Ditolyl-diphensuccinden nahmen in einer Lösung von 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser in der Kälte innerhalb von 2 Tagen 16 ccm Wasserstoff, also etwa 1 Mol, unter dem Einfluß von Palladiumtierkohle auf; aus der Lösung wurde in üblicher Weise das aus Eisessig in farblosen Nadelchen krystallisierende, bei 188—189° schmelzende 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan, welches weiter unten beschrieben ist, erhalten (Mischprobe: Schmp. 188—189°).

9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan.

2 g 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 wurden in 200 ccm Amylalkohol gelöst und in der beim Diphenyl-diphensuccindan beschriebenen Weise mit Natrium reduziert. Das erhaltene rohe Reduktionsprodukt wurde fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte zunächst drei Fraktionen:

¹⁾ K. Brand, Ber. 45, 8077 (1912).

I. Schmp. 188—189°, II. 165° und III. 145—146°. Die mittlere Fraktion gab aus Eisessig Krystalle der bei 188—189° schmelzenden Verbindung und gelbe, ineinander gewachsene Säulchen vom Schmp. 205—206°. Die Menge letzterer reichte aber nicht zur Analyse aus.

Die beiden bei 188—189° und bei 145—146° schmelzenden isomeren 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindane zeigten durchaus gesättigtes Verhalten und eine ähnliche Löslichkeit wie die Diphenyl-diphensuccindane.

Ditolyl-diphensuccindan, Schmp. 188—189°.

0,1000 g gaben 0,3415 g CO₂ und 0,0512 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ :		Gefunden:
C	93,3	93,2 %
H	6,7	6,9 „

Ditolyl-diphensuccindan, Schmp. 145—146°.

0,1012 g gaben 0,3458 g CO₂ und 0,0620 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ :		Gefunden:
C	93,3	93,2 %
H	6,7	6,9 „

Das bei 188—189° schmelzende 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan wurde auch erhalten bei der Reduktion von 0,25 g 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11, aufgeschlämmt in 130 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser, mit Wasserstoff bei Gegenwart von 0,3 g Palladiumtierkohle in der Wärme.

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10.

Die Reduktion von 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub ging verhältnismäßig rasch von statten. 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 krystallisiert in farblosen Nadelchen vom Schmp. 179—180°, die sich in Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen.

13,231 mg gaben 45,324 mg CO₂ und 7,305 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ :		Gefunden:
C	93,75	93,5 %
H	6,25	6,2 „

Beim Behandeln mit Brom lieferte der Kohlenwasserstoff das bei 184° schmelzende 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11¹⁾

¹⁾ K. Brand, H. Ludwig, L. W. Berlin, dies. Journ. [2] 110, 83 (1925).

(Mischprobe: Schmp. 184°), das allerdings noch geringe Spuren von Brom enthielt, die durch Umkrystallisieren der nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden Verbindung nicht zu entfernen waren (CuO-Probe).

0,25 g Ditolyl-diphensuccinden nahmen, in 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser 2 Tage lang mit Wasserstoff und Palladiumtierkohle geschüttelt, 15 ccm Wasserstoff (= 1 Mol) auf und lieferten das aus Eisessig in kleinen Krystallen krystallisierende 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan vom Schmp. 150° (Mischprobe: Schmp. 150°).

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan.

Die Reduktion wurde mit Amylalkohol und Natrium in der beim Diphenyl-diphensuccindan beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf schwamm auf dem wäßrigen Kolbeninhalt ein gelbliches, zu einer lackartigen Masse erstarrendes Öl, das sich zunächst allen Krystallisationsversuchen widersetzte. Schließlich wurde es beim Anreiben mit Alkohol krystallin und aus Petroläther in farblosen Kryställchen vom Schmp. 150° erhalten. 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan löst sich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Äther und Petroläther.

11,06 mg gaben 37,7 mg CO₂ und 6,698 mg H₂O.

Berechnet für C₂₀H₂₆:

C 93,3
H 6,7

Gefunden:

93 %
6,8 „

Dasselbe 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan vom Schmp. 150° wurde auch bei der katalytischen Reduktion von 0,25 g 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 in einer Lösung von 140 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser erhalten. Die Wasserstoffaufnahme betrug 31 ccm, entsprechend 2 Mol.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

Über farbige Phenoläther der Diphen succindenreihe.

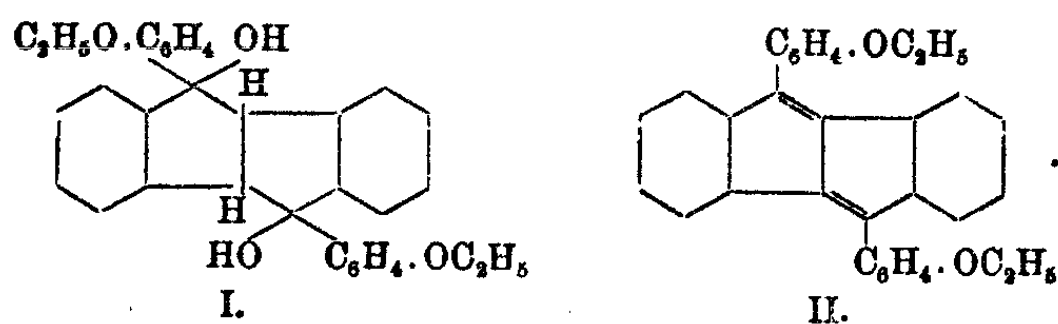
Von

K. Brand und Willi Krey.

(X. Mitteilung über Verbindungen der Diphen succindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

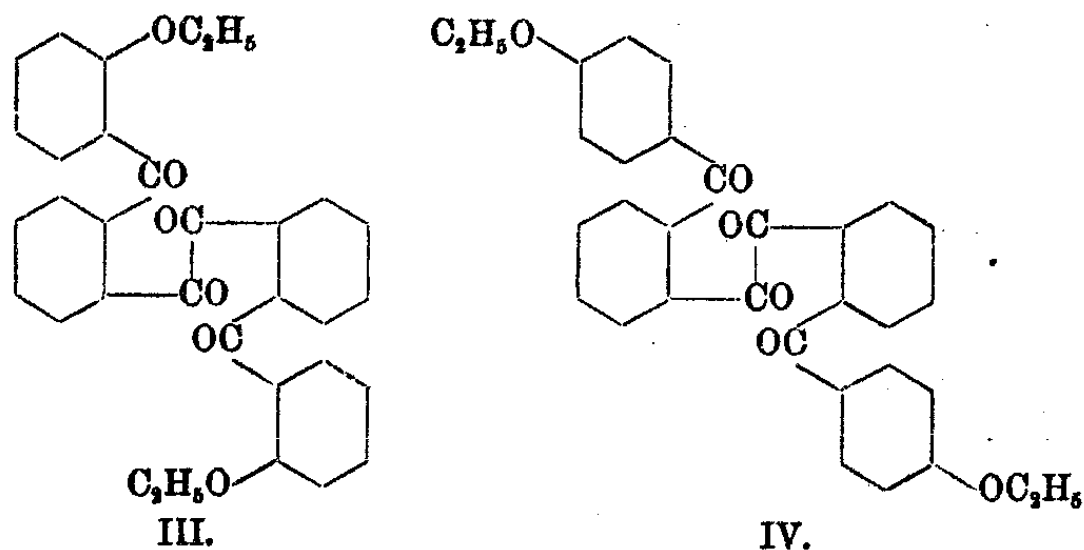
o- und p-Phenethylmagnesiumbromid treten mit Diphen succindandion-9,12 zum 9,12-Di-[o-phenethyl]- und 9,12-Di-[p-phenethyl]-diphen succindandiol-9,12 (I) zusammen. Die Diolen verlieren außerordentlich leicht 2 Mol Wasser — schon unter dem Einfluß von Essigsäure und säurehaltiger Luft, sowie beim Erhitzen — und gehen in das rotstichig braune 9,12-Di-[o-phenethyl]- und das tiefbraune 9,12-Di-[p-phenethyl]-diphen succindadien-9,11 (II) über. Beide Phenoläther geben orangebraune Lösungen, deren Absorptionsspektren denen der entsprechenden Anisylverbindungen ganz ähnlich sind.¹⁾ Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure geben die Phenoläther wasserlösliche Verbindungen, wohl Sulfosäuren, welche Wolle orange anfärben.



Unter dem Einflusse von starken Oxydationsmitteln, Chromsäure und Kaliumpermanganat, nehmen beide Diphenethyl-diphen succindadiene 4 Atome Sauerstoff auf, die Indenringe

¹⁾ K. Brand u. F. W. Hoffmann, Ber. 53, 815 (1920); W. Heedt, Inaug.-Diss., Gießen 1924; W. Krey, Inaug.-Diss., Gießen 1924.

werden gesprengt, und es entstehen *o,o'*-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil (III) und *o,o'*-Di-[*p*-äthoxybenzoyl]-benzil (IV):



Die Farbe dieser beiden Benzile unterscheidet sich nur wenig von der des gewöhnlichen Benzils, sie ist vielleicht etwas satter gelb. Wie die *o,o'*-Di-[anisoyl]-benzile¹⁾, so halten auch die *o,o'*-Di-[phenetoyl]-benzile hartnäckig Spuren von Chrom zurück, deren restlose Entfernung selbst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur unvollkommen gelang. *o,o'*-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil zeichnet sich durch ganz besonders geringe Löslichkeit aus.

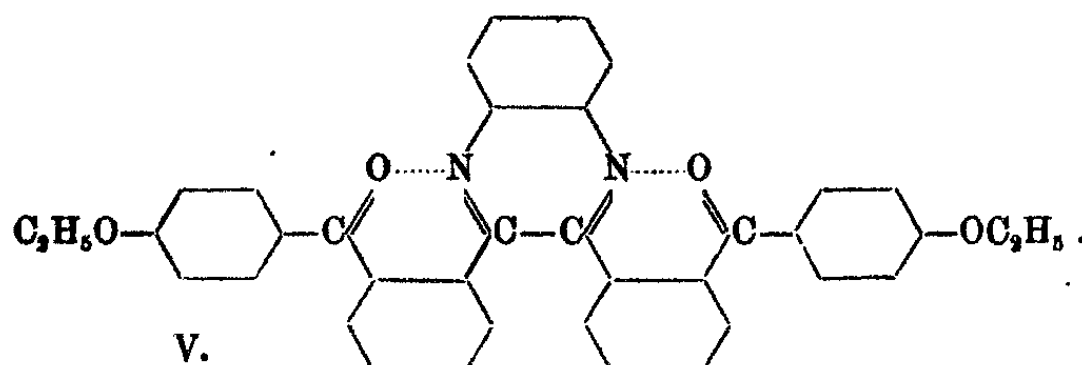
Während sich *o,o'*-Di-[*p*-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) in Eisessiglösung mit *o*-Phenylendiamin zu dem vollständig farblosen Chinoxalinabkömmling (V) vereinigt, konnte aus *o,o'*-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil bisher auch in Pyridin- und Chinolinlösung ein Chinoxalinderivat nicht erhalten werden, sogar nicht unter Mitwirkung von Chlorzink. Dies ist um so auffallender, als Brand und Hoffmann²⁾ das *o,o'*-Di-[*o*-methoxybenzoyl]-benzil mit *o*-Phenylendiamin zu einem Chinoxalinabkömmling vereinigen konnten. Man könnte geneigt sein, als Ursache für das Ausbleiben der Chinoxalinreaktion für das *o,o'*-Di-[äthoxybenzoyl]-benzil (III) eine superoxydartige Konstitution anzunehmen³⁾; dagegen spricht aber die gelbe Farbe des Benzils. Demnach

¹⁾ Vgl. Anm. 1 auf S. 10.

²⁾ Ber. 53, 815 (1920).

³⁾ A. Schönberg u. O. Kraemer, Ber. 55, 1174 (1922); A. Schönberg u. W. Malchow, Ber. 55, 3746 (1922); ders. u. W. Bleyberg, Ber. 55, 3758 (1922).

muß wohl das Versagen der Chinoxalinreaktion auf die beiden o-ständigen Äthoxygruppen des o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzils zurückgeführt werden. Daß die Äthylgruppe im Gegensatz zur Methylgruppe auf Carbonylgruppen reaktionshindernd wirken kann, ist bekannt; im Dimethyl-indandion sind die beiden Carbonylgruppen reaktionsfähig, im Diäthyl-indandion dagegen nahezu indifferent.¹⁾ Wir werden dem Grunde für das eigenartige Verhalten des o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil noch nachgehen. Alle Versuche, das Chinoxalin (V) in ein Oxim zu verwandeln, waren bisher erfolglos. Die Carbonylgruppen dieses Chinoxalins dürften durch die von den Stickstoffatomen (unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes) ausgehenden Partialvalenzen die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin eingebüßt haben:



Die Oxydation von 9,12-Diphenyl-diphensuccindadien-9,11 zur o-Benzoyl-benzoesäure gelingt mit der entsprechenden Menge Chromsäure ohne Schwierigkeiten in einem Zuge²⁾, nicht so bei den beiden 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadienen (II). Selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Oxydationsmitteln macht die Reaktion bei den o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzilen Halt. Nur in einem Falle konnte bei der Oxydation von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) mit Calciumpermanganat in Pyridinlösung³⁾ eine Säure in Spuren erhalten werden, die wahrscheinlich o-Phthalsäure war. Die 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadiene ähneln also in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel den von Brand und Hoffmann⁴⁾ be-

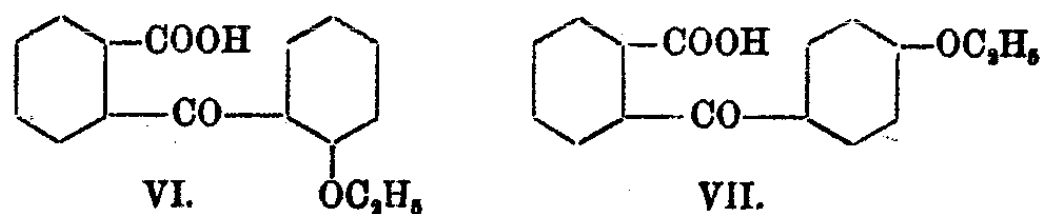
¹⁾ Ber. 48, 815 (1915).

²⁾ K. Brand u. H. Ludwig, Ber. 53, 809 (1920); K. Brand, Ber. 45, 3071 (1912).

³⁾ Brand u. Matsui, Ber. 46, 2947 (1913); Brand, Ber. 54, 2020 (1921).

⁴⁾ Vgl. oben.

schriebenen 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindadienen, doch scheinen erstere noch beständiger zu sein als letztere. Ebenso widersetzen sich die beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile (III und IV) der weiteren Oxydation durch Chromsäure und durch Kaliumpermanganat. Beim Behandeln von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (IV) mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinpentoxyd¹⁾ konnte eine Säure, wahrscheinlich o-Phthalsäure, in Spuren erhalten werden. Gebrochen wurde aber der Widerstand der o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile gegen die Sprengung ihrer Carbonylgruppenkette durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung.²⁾ Von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Alkali werden die beiden Benzile in die o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (VI) und die schon bekannte o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (VII)³⁾ verwandelt:



Ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel scheinen die beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile und auch die o,o'-Di-[methoxybenzoyl]-benzile ebenfalls den Äthoxy- bzw. Methoxygruppen zu verdanken. Wir hoffen, durch weitere Untersuchungen feststellen zu können, durch welch' eigenartige Valenzverteilung innerhalb des Benzilmoleküls diese Beständigkeit bedingt wird, vielleicht gibt hierüber schon die optische Untersuchung der von uns entdeckten o,o'-Di-[aryloyl]-benzile Auskunft, über die wir bald zu berichten hoffen.

Brand und Mühl⁴⁾ konnten 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccindadien-9,11 mit Zinkstaub und Eisessig zum 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccinden-10, mit Natrium und Amylalkohol zu 9,12-Di-[phenyl]-diphensuccindanen reduzieren. Bei den 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadienen-9,11 und 9,12-Di-[anisyl]-diphen-

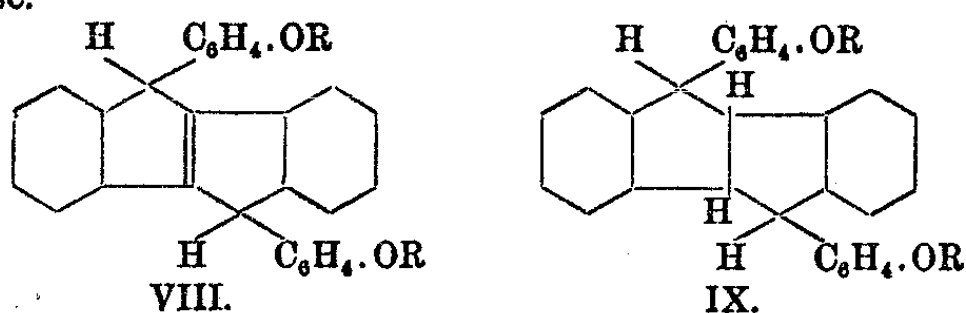
¹⁾ A. Naumann, Meeser u. Lindenbaum, dies. Journ. [2] 75, 146 (1907).

²⁾ Holleman, Ber. 23, 170 (1904); Weitz u. Scheffer, Ber. 54, 2382 (1921).

³⁾ R. Meyer u. O. Spengler, Ber. 36, 2967 (1903).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 110, 1 (1925).

succindadienen-9,11 versagten Zinkstaub und Eisessig fast vollständig. Doch konnten wir die Reduktion dieser braunen Phenoläther mit aktiviertem Aluminium in wasserhaltigem Äther¹⁾ und auch mit Natrium und Amylalkohol durchführen, wenn die Ausbeute an Reduktionsprodukten auch äußerst gering war. Die mit aktiviertem Aluminium in wasserhaltigem Äther erhaltenen Phenoläther sehen wir als 9,12-Di-[phenetyl]- bzw. 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindene-10 der Formel VIII, die mit Natrium und Amylalkohol gewonnenen als 9,12-Di-[phenetyl]- bzw. 9,12-Di-[anisyl]-diphensuccindane der Formel IX an. Für unsere Auffassung können wir experimentelle Belege wegen der schweren Zugänglichkeit der Reduktionsprodukte zurzeit noch nicht bringen, sie gründet sich lediglich auf Analogieschlüsse.



Versuche.

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (Formel I).

Zu einer Lösung von 7,2 g Magnesium, 60 g o-Bromphenetol, das nach Sandmeyer aus reinem o-Phenetidin dargestellt wurde, und 100 ccm Äther wurden nach und nach 23 g Diphensuccindandion-9,12, gelöst in heißem, über Natrium getrockneten Benzol, gegeben. Die braune, nach einigen Stunden auf dem Wasserbade gekochte Flüssigkeit schied einen krystallinen Niederschlag ab, den wir bei der Darstellung des Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadiens nicht beobachten konnten. Nach dem Zerlegen der Grignardschen Verbindung mit Wasser und Ammoniumchloridlösung wurde die benzol-ätherische Schicht abgehoben, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und gut mit

¹⁾ W. Wislicenus, Ber. 24, 3416 (1891); 25, 2448 (1892); H. Wislicenus, dies. Journ. [2] 54, 18 (1896); ders. u. Kaufmann, Ber. 28, 1325 (1895); J. Thiele u. Merck, Ann. Chem. 415, 265, Anm. 2 (1918).

Wasserdampf behandelt. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde erst mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus säurefreiem Essigester umkrystallisiert. 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 bildet farblose Krystalle, die sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 170—180° braun färben und die bei 213—215° schmelzen. Es löst sich in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol; gegen Säuren ist es außerordentlich empfindlich und bildet damit Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien. Die Ausbeute an Diol betrug 70—90%.

0,1355 g gaben 0,3971 g CO₂ und 0,0816 g H₂O.

0,1898 g „ 0,5566 g CO₂ „ 0,1126 g H₂O.

Berechnet für C₂₂H₂₀O₄:

C 80,3

H 6,3

Gefunden:

80,1 80,1 %

6,7 6,7 „

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12
(Formel I).

Das nach Autenrieth und Mühlinghaus¹⁾ aus Phenetol und Phosphorpentabromid oder aber nach Michaelis²⁾ aus Phenetol und Brom dargestellte p-Brom-phenetol war nicht so rein wie das nach Sandmeyer aus p-Phenetidin, welches über bis zum scharfen Schmelzpunkt umkrystallisiertes Phenacetin gereinigt worden war, bereitete. Ob in dem durch unmittelbare Bromierung von Phenetol erhaltenen Brom-phenetol auch o-Brom-phenetol, Di- und Tribrom-phenetole oder Phenylbromäthyläther, C₆H₅.O.C₂H₅Br, enthalten waren, mag dahingestellt bleiben (vgl. u.).

p-Brom-phenetol reagiert sehr heftig mit Magnesium, und unter Umständen muß die Reaktion durch Kühlen gemäßigt werden. Die in gleicher Weise wie beim Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol aus p-Phenetylmagnesiumbromid und Diphensuccindandion erhaltene tiefbraune Flüssigkeit wurde 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht unter Chlorcalciumrohrverschluß sich selbst überlassen. Nach dem Zerlegen mit Wasser und Salmiaklösung wurde die abgetrennte

¹⁾ Ber. 39, 4099 (1906).

²⁾ Ber. 27, 258 (1894). Ausbeute und Güte des p-Brom-phenetols waren die gleiche, ob wir die Bromierung des Phenetols mit Phosphorpentabromid oder unmittelbar mit Brom vornahmen.

benzol-ätherische Schicht bis zur Sirapdicke eingedunstet und dann einer gründlichen Wasserdampfdestillation unterworfen. Der gelbe, oft noch klebrige Kolbenrückstand wurde so lange mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, bis er krystallin geworden war und den Geruch nach Phenetol verloren hatte. Aus Essigester oder aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol schied sich 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindandiol-9,11 als schwach gelbliches, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 208° schmelzendes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop Säulchen mit scheinbar abgeschrägten Endflächen erkennen ließ. Bisher gelang es uns nicht, die schwach gelbliche Farbe des Diols durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle zu beseitigen. Di-[p-phenetyl]-diphensuccindandiol löst sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und läßt sich aus Essigester gut umkrystallisieren. Schon durch Spuren von Säuren und sauren Dämpfen wird es unter Wasserabspaltung und Bildung von Di-[p-phenetyl] diphensuccindadien braun gefärbt. Die Ausbeute an Diol betrug 80–90%.

0,0978 g gaben 0,2866 g CO₂ und 0,0596 g H₂O.
 0,0869 g „ 0,2551 g CO₂ „ 0,0516 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₄ :		Gefunden:	
C	80,3	80	80,1 %
H	6,3	6,8	6,6 „

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11
 (Formel II).

Die Lösung von reinem Di-[o-phenetyl]-diphensuccindandiol in heißem Essigester wurde unter Zusatz von Ameisensäure oder Eisessig bis zur Annahme einer tiefbraunen Farbe gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisierte der größte Teil des entstandenen braunen Phenoläthers in plättchenartigen Krystallen aus; Zusatz von Alkohol zur abgesaugten Mutterlauge erhöhte die Ausbeute an Phenoläther. Das bei 204–205° schmelzende 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Essigester und Benzol, wenig in Eisessig und fast gar nicht in Alkohol. Es sieht in krystallisiertem Zustande rotstichiger braun aus, als die entsprechende p-Verbindung.

Phenoläther der Diphensuccindenreihe. 17

0,156 g gaben 0,427 g CO₂ und 0,0884 g H₂O.
 0,0927 g „ 0,2943 g CO₂ und 0,0513 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ O ₂ :		Gefunden:	
C	86,9	86,9	86,6 %
H	5,9	6,3	6,2 „

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11
 (Formel II).

Eine kalt gesättigte, mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volumens an Ameisensäure oder Eisessig versetzte, bis zur Annahme einer tief rotbraunen Farbe gekochte Lösung von reinem 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 in Essigester scheidet beim langsamen Erkalten schöne, rotbraune Nadelchen von 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 ab, die bei 223 bis 224° schmelzen. — Legt man weniger Wert auf gut ausgebildete Krystalle, so kann man die Wasserabspaltung auch in einer Lösung des Di-[phenetyl]-diphensuccindan-diols in einer Mischung von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Alkohol mit Eisessig oder Ameisensäure vornehmen. So erhält man den Phenoläther als feines braunes Krystallpulver.

0,1156 g gaben 0,3665 g CO₂ und 0,0638 g H₂O.
 0,1580 g „ 0,5013 g CO₂ „ 0,0884 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₆ O ₂ :		Gefunden:	
C	86,9	86,5	86,6 %
H	5,9	6,2	6,3 „

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 löst sich ziemlich leicht in Aceton, leicht in Benzol und in Pyridin, leicht in heißem und schwer in kaltem Tetralin; in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln ist es nur schwer oder mäßig löslich.

Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien ist nur rein, wenn das entsprechende Diol rein war; enthielt dieses harzige oder ölige Nebenprodukte, so ist der daraus gewonnene braune Phenoläther auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht rein zu erhalten. Hatte zur Herstellung des Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diols ein durch unmittelbare Bromierung dargestelltes p-Bromphenetol (vgl. o.) Verwendung gefunden, so wurde ein Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien erhalten, dessen Schmelzpunkt auch nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren un-

scharf blieb und sich auf ein Intervall von 223° bis 235—237° erstreckte.

o,o'-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil (Formel III).

Die siedende Aufschlammung von 2 g Di-[*o*-phenetyl]-diphensuccindadien in 50—60 ccm Eisessig wurde nach und nach mit einer Lösung von 4 g Chromsäureanhydrid in wenig Eisessig und Wasser versetzt und noch wenige Minuten im Sieden gehalten. Enthielt das nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Reaktionsprodukt noch rotbraune Krystalle, so wurde die Oxydation mit etwas weniger Chromsäureanhydrid wiederholt. Man erhielt so ein *o,o'*-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil, das nach dem Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und Alkohol fast völlig rein war, und zwar in einer Ausbeute von nahezu 95%. Aus siedendem Tetralin erhält man das Benzil als gelbes Krystallpulver — unter dem Mikroskop Säulchen —, welches bei 244 bis 245° scharf schmilzt.

0,1092 g gaben 0,3029 g CO₂ und 0,0521 g H₂O.

0,1064 g „ 0,2958 g CO₂ „ 0,0514 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₆ :		Gefunden:	
C	75,9	75,7	75,8 %
H	5,1	5,3	5,4 „

Das Benzil¹⁾ löst sich fast gar nicht in Alkohol, Benzol, Essigester, Amylacetat, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin (Siedep. 115—125°). Von siedendem Tetralin wird es verhältnismäßig leicht aufgenommen und beim Abkühlen fast vollständig wieder abgeschieden. Leicht löst es sich auch in Pyridin. Es ist noch schwerer löslich als das von Brand und Hoffmann (vgl. o.) beschriebene *o,o'*-Di-[*o*-methoxybenzoyl]-benzil. Kalte konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Benzil mit brauner Farbe, heiße alkoholische Kalilauge unter Zersetzung auf.

Alle Versuche, das Benzil mit *o*-Phenylendiamin zu kondensieren, waren bisher vergeblich (vgl. Einleitung).

¹⁾ Die Oxydation von Di-[*o*-phenetyl]-diphensuccindadien zum *o,o'*-Di-[*o*-äthoxybenzoyl]-benzil kann auch in der Kälte vorgenommen werden (vgl. bei der entsprechenden *p*-Äthoxyverbindung), dauert dann aber länger.

o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (Formel IV).

2 g in 40 ccm Eisessig aufgeschlämmtes 9,12-Di-[phenetyl]-diphensuccindadien wurden mit 3 g Chromsäureanhydrid versetzt; nach 6—8 Stunden hatte sich unter Verbrauch des braunen Phenoläthers das Benzil in gelben Plättchen abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Benzol gewaschen. Schneller erhält man das Benzil in der Hitze in der beim o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil angegebenen Weise, und zwar verhältnismäßig rein und in guter Ausbeute.

o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil krystallisiert aus Amylacetat in goldgelben Plättchen vom Schmp. 215—216°, die unter dem Mikroskop rhombische Begrenzung zeigen. In den meisten Lösungsmitteln ist es ebenfalls schwer löslich, doch kann es auch aus Benzol, Eisessig und Essigester umkrystallisiert werden. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe, von alkoholischer Kalilauge unter Zersetzung aufgenommen.

0,0974 g gaben 0,2731 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.
0,1112 g „ 0,3096 g CO₂ „ 0,0556 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₆ :		Gefunden:	
C	75,9	76,5	76 %
H	5,1	6	5,6 „

Wurde die Menge der angewandten Chromsäure verdoppelt und die Oxydation bei 50—70° oder bei Siedetemperatur des Eisessigs vorgenommen, so änderte sich das Ergebnis nicht. In vorzüglichster Ausbeute wurde o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil erhalten. Statt der erwarteten o-[Äthoxybenzoyl]-benzoesäure wurde ebenfalls in guter Ausbeute das Benzil erhalten bei der Oxydation von Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien in siedendem Aceton mit einem Überschuß an Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat. Nur beim Behandeln des braunen Phenoläthers mit Calciumpermanganat in kalter Pyridinlösung konnten Spuren einer bei 184—186° schmelzenden, in Blättchen krystallisierenden Säure — wahrscheinlich o-Phthalsäure — isoliert werden.

2,3-Di-[o-(p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin
(Formel V).

Aus der 2 Stunden lang gekochten Lösung von 2 g o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil und 1 g o-Phenylendiamin in Eisessig schied sich beim Erkalten der größte Teil des gebildeten Chinoxalins ab. Der Rest wurde aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt. Das Chinoxalin krystallisierte aus Essigester langsam in weißen, verfilzten Nadelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 227,5° schmolzen und sich in Alkohol schwer, in Essigester und Eisessig aber leicht lösten. Sie enthielten Stickstoff.

0,1122 g gaben 0,3231 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.
0,0939 g „ 0,2711 g CO₂ „ 0,0468 g H₂O.

Berechnet für C ₃₈ H ₃₀ O ₄ N ₂ :		Gefunden:	
C	78,9	78,6	78,5 %
H	5,2	5,2	5,6 „

Das Chinoxalin wurde nach 5 stündigem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Bariumcarbonat¹⁾ in alkoholischer Lösung unverändert zurückerhalten. Beim Erhitzen des Chinoxalins mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und Eisessig im Schießrohr auf 140—150° wurden nach 10 Stunden in ganz geringer Menge farblose Blättchen gewonnen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 170—180° zersetzten und bei 202—203° schmolzen. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol, Eisessig und Natriumacetat im Schießrohr blieb das Chinoxalin unverändert.

Spaltung der beiden o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile
in die o-[Äthoxybenzoyl]-benzoesäuren.

Chromsäure war sowohl in Eisessig als auch in verdünnter Schwefelsäure ohne nennenswerte Wirkung auf o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil. In letzterem Falle konnten zwar Spuren eines sauren, allmählich erstarrenden Öles gewonnen werden, doch gestattete die erhaltene Menge eine Untersuchung desselben nicht. Als ebenso unwirksam wie Chromsäure erwies sich Kalium-

¹⁾ J. Schmidt und J. Söll, Ber. 40, 2455 (1907).

permanganat sowohl in Eisessig als auch in Gegenwart von Soda auf o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil. Mit Salpetersäure wurden unter dem Einfluß von Vanadinperoxyd Spuren einer Säure, wahrscheinlich o-Phthalsäure, erhalten. Ganz glatt verlief dagegen die Spaltung beider o,o'-Di-[äthoxybenzoyl]-benzile mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung.

o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure,
 $C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$ (Formel VI).

0,3 g o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil wurden in 15–20 ccm siedendem Pyridin gelöst und die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach mit etwa 5 ccm Perhydrol und 5 ccm 10 prozentiger Kalilauge versetzt. Sobald sich eine Probe der Flüssigkeit in Wasser löste, wurde das Pyridin auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure deutlich angesäuert. Die ausgefallene o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure wurde aus heißem verdünnten Alkohol, in dem sie verhältnismäßig gut löslich ist, oder aber aus heißem Wasser, worin sie sich schwer löst, umkrystallisiert. Die Säure krystallisiert in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161–163°.

3,81 mg gaben 9,9 mg CO₂ und 1,679 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	71,1	70,9 %
H	5,2	4,9 „

o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure,
 $C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$ (Formel VII).

Die Säure wurde in der gleichen Weise wie die eben beschriebene durch Oxydation von o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil erhalten. Sie krystallisierte in feinen, farblosen Nadeln und zeigte den Schmelzpunkt von 135–136° (vgl. Einleitung).

7,01 mg gaben 18,12 mg CO₂ und 3,076 mg H₂O.

11,405 mg gaben 29,674 mg CO₂ und 5,348 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:	
C	71,1	70,5	71,0 %
H	5,2	4,9	5,1 „

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccinden-10
(Formel VIII).

4—5 g aktiviertes Aluminium wurden mit einer Aufschlammung von 2 g Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien in 40 ccm mit 2 Tropfen Wasser versetztem Äther übergossen und 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die nicht vollständig farblos gewordene Reaktionsmischung wurde vom Äther befreit und der Rückstand zur Oxydation des Aluminiums durch Luft auf einem Uhrglase ausgebreitet. Der vom Aluminiumoxyd und Aluminium mit Salzsäure befreite Phenoläther krystallisierte aus heißem Toluol und Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 250° und zeigte mäßige Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,0820 g gaben 0,2605 g CO₂ und 0,048 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:
C	86,5	86,7 %
H	6,8	6,8 „

9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Die in einem Ölbad siedende Lösung von 2 g 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 in 75 ccm Amylalkohol (Siedep. 127—130°) wurde bis zum Übergang der braunen Farbe in Gelb mit met. Natrium in erbsengroßen Stückchen versetzt. Beim vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der Reaktionsflüssigkeit schied sich eine amylnalkoholische Schicht ab, die nach dem Abtrennen und Einengen ein gelbes Krystallpulver absetzte. Dieses lieferte nach dem Waschen mit Alkohol und Äther bei häufigem Umkrystallisieren aus Eisessig und folgendem Waschen mit Alkohol schließlich fast farblose Tafeln vom Schmp. 175—176°, die sich in Äther wenig, in Benzol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig etwas mehr lösten.

0,1017 g gaben 0,3203 g CO₂ und 0,0657 g H₂O.
0,0824 g „ 0,2596 g CO₂ „ 0,0509 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:
C	86,0	85,9 86,0 %
H	6,7	7,2 6,9 „

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccinden-10 (Formel VIII).

Die wie bei der o-Verbindung mit aktiviertem Aluminium durchgeführte Reduktion war schon nach 30—45 Minuten beendet. Die Reduktion kann bei ständigem Schütteln auch in der Kälte ausgeführt werden, doch ersetzt das Kochen das lästige Schütteln. Das rohe Reduktionsprodukt wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig in ganz hellgelben Nadelchen vom Schmp. 250—251° in recht schlechter Ausbeute erhalten. Die Verbindung löste sich sehr leicht in Benzol und Essigester, mäßig in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Alkohol.

0,0847 g gaben 0,2686 g CO₂ und 0,0478 g H₂O.
0,0964 g „ 0,3051 g CO₂ „ 0,057 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:	
C	86,5	86,5	86,8 %
H	6,3	6,3	6,6 „

9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Die Reduktion wurde in gleicher Weise ausgeführt wie bei der Darstellung der entsprechenden o-Verbindung, doch wurde die erhaltene amyalkoholische Schicht nach dem Waschen mit Wasser durch Wasserdampfdestillation vom Amylalkohol befreit. Das im Kolben verbliebene Harz zerfiel beim Verreiben mit Äther zu einem gelben Pulver, das nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol und Äther und Umkrystallisieren aus Eisessig wurden schließlich ganz schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 240—241° in sehr geringer Menge erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol, Essigester, Benzol und Äther schwer löslich.

0,085 g gaben 0,2673 g CO₂ und 0,055 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:	
C	86,0	85,8	%
H	6,7	7,2	„

Die beim Waschen des rohen Reduktionsprodukts mit Äther erhaltene Lösung gab mit Ligroin (Siedep. 115—125°) eine Fällung, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe

Nadeln lieferte. Die Menge derselben reichte zur Untersuchung nicht aus.

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccinden-10 (Formel VIII).

Die Reduktion des 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindadiens-9,11 wurde ebenfalls mit aktiviertem Aluminium ausgeführt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde mit heißem Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung schied bei längerem Stehen die Anisylverbindung ab, die bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 254—255° und von ähnlichen Eigenschaften wie die entsprechende Phenetylverbindung gab.

0,0858 g gaben 0,2723 g CO₂ und 0,048 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₄ O ₂ :		Gefunden:
C	86,5	86,6 %
H	5,7	6,03 „

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (Formel IX).

9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindien-9,11 wurde in der oben beschriebenen Weise mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Das erhaltene, schwer lösliche Reduktionsprodukt krystallisierte aus siedendem Tetralin in gelblichen prismatischen Säulchen vom Schmp. 250—251°.

0,0822 g gaben 0,2594 g CO₂ und 0,0453 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:
C	86,1	86,2 %
H	6,2	6,2 „

9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (Formel IX).

Zur Reduktion von 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindien-9,11 dienten ebenfalls Natrium und Amylalkohol. Da das erhaltene Reduktionsprodukt durch Umkrystallisieren von unverändertem Dianisyldiphensuccindien nicht befreit werden konnte, wurde es zur Oxydation des letzteren mit wäßriger Chromsäurelösung geschüttelt, die das Di-[p-anisyl]-diphensuccindan unverändert läßt. Das entstandene Gemisch von o,o'-Di-[p-methoxybenzoyl]-benzil und Di-[p-anisyl]-diphensuccindan wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Eis-

Phenoläther der Diphensuccindenreihe. 25

essiglösung eine Stunde lang mit *o*-Phenylendiamin gekocht. Dabei ging das Benzil in das entsprechende Chinoxalinderivat über, und beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich nunmehr zuerst das jetzt farblose 9,12-Di-[*p*-anisyl]-diphensuccindan aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 244—245,5°.

0,1035 g gaben 0,3282 g CO₂ und 0,0586 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	86,1	86,0 %
H	6,2	6,3 „

Die Reduktion von 9,12-Di-[*p*-anisyl]-diphensuccindien-9,11 mit aktiviertem Aluminium und Äther führte noch nicht zu krystallisierten Verbindungen.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

**Farbige Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindenreihe.
Über einen unregelmäßigen Verlauf der
Grignardschen Reaktion.**

Von

**K. Brand, Heinz Ludwig und
Ludwig Wilhelm Berlin.**

(XI. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

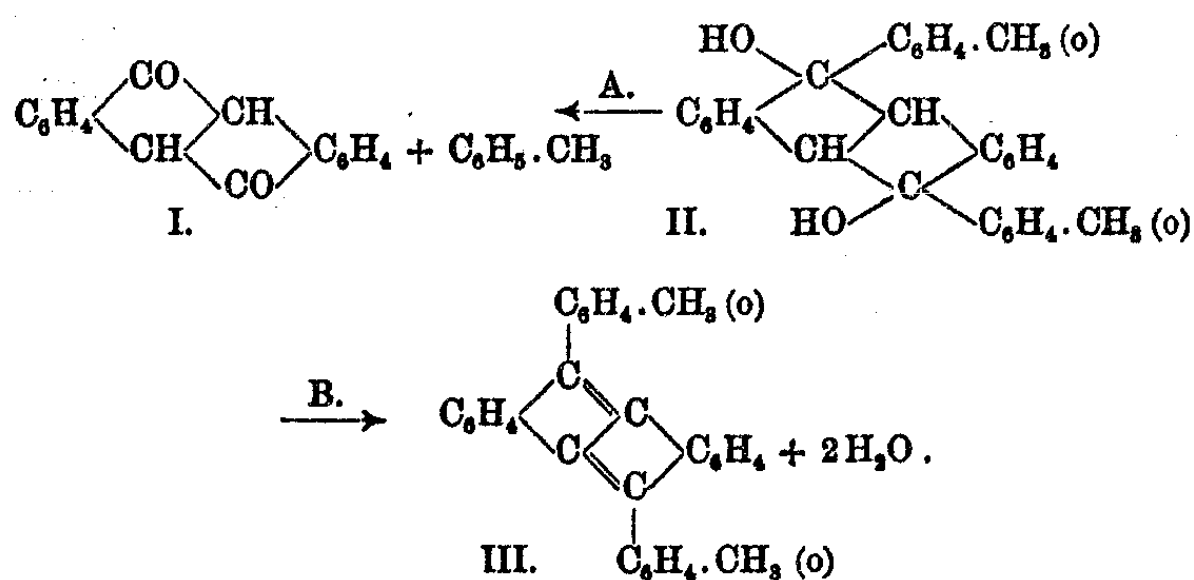
Letzthin haben Brand und Trebing¹⁾ darauf hingewiesen, daß 9,12-Di- $[\alpha$ -naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 von wasserentziehenden Mitteln im Gegensatz zu dem sich normal verhaltenden 9,12-Di- $[\beta$ -naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 in Diphensuccindandion-9,12 (I) und Naphthalin gespalten wird, und daß die aus 2-Methoxy-1-naphthylmagnesiumjodid und Diphensuccindandion-9,12 entstehende magnesiumorganische Verbindung mit Wasser nicht das erwartete 9,12-Di-[2-methoxy-naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 gibt, sondern in Diphensuccindandion-9,12 und Nerolin zerfällt.

Schon früher²⁾ war die Darstellung von 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) vergeblich versucht worden, während die entsprechenden isomeren m- und p-Tolylverbindungen ohne Schwierigkeiten erhalten werden konnten. Daß das gesuchte Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol (II) in mäßiger Menge bei der Zersetzung der aus o-Tolyl-magnesiumbromid und Diphensuccindandion erhaltenen Doppelverbindung mit Wasser entstanden war, ging einwandfrei daraus hervor, daß das bei der Zerlegung erhaltene Öl beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure braunes 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandien-9,11 (III) lieferte. Aber trotz wechselnder Versuchsbedingungen

¹⁾ Ber. 56, 2545 (1923).

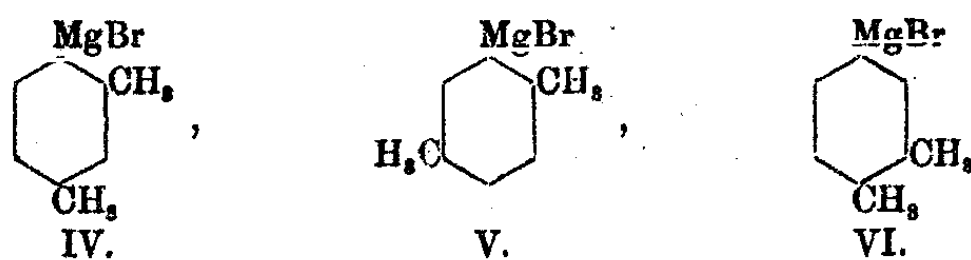
²⁾ Heinz Ludwig, Inaug.-Dissert. Gießen 1920.

konnte aus diesem öligen Zersetzungsprodukt bisher immer nur Diphensuccindandion (I) als einzige kristallisierte Verbindung erhalten werden. Das 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) scheint demnach wenig beständig zu sein und bei den Versuchen zu seiner Isolierung zu zerfallen. Von den beiden Reaktionen A und B tritt A in den Vordergrund:

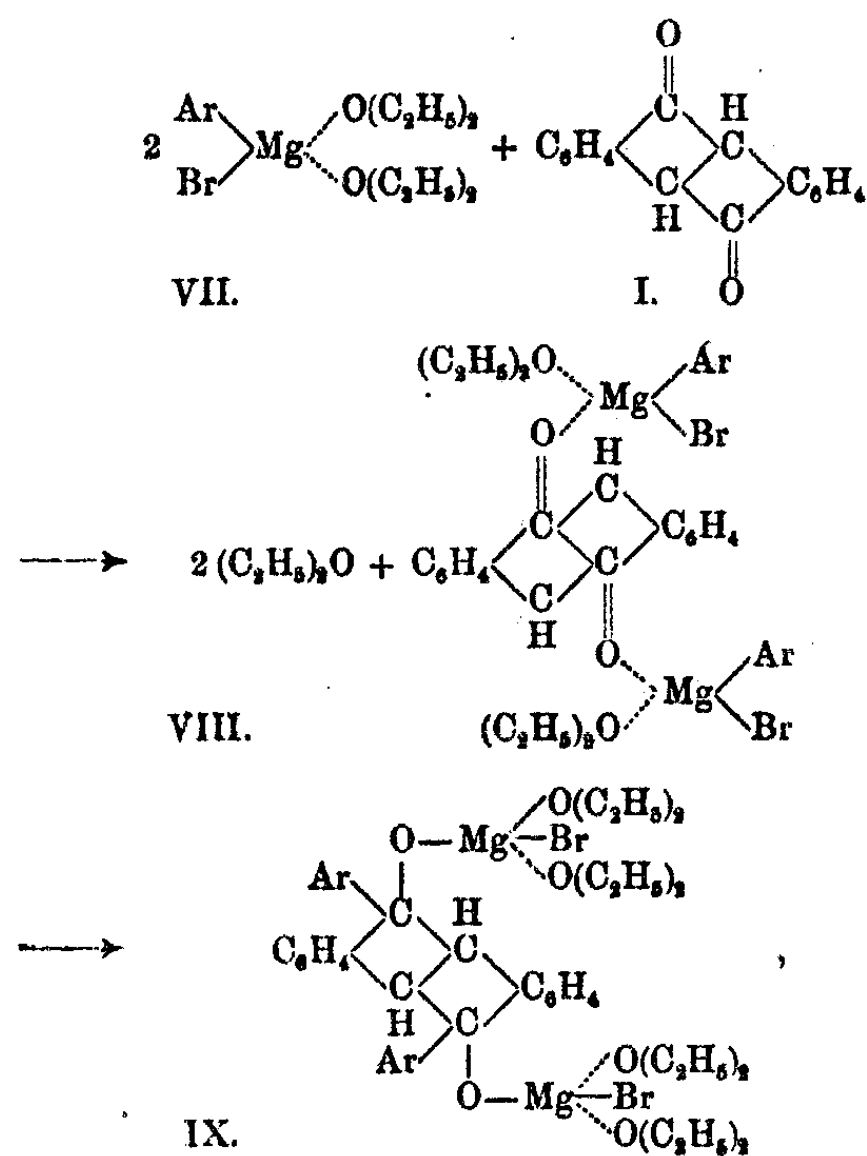


Auch die Reaktionen zwischen Diphensuccindandion-9,12 (I) und 2,4-Xylyl-magnesium-bromid (IV) einerseits und 2,5-Xylyl-magnesiumbromid (V) andererseits verliefen äußerlich normal und führten zu orangefarbenen bis braunen Flüssigkeiten. Im ersten Falle zeigte aber das aus der Doppelverbindung mit Wasser erhaltene Öl beim Kochen mit Eisessig-Ameisensäure auch keine Andeutung von Braunfärbung — infolge von Bildung des Di-[2,4-xylyl]-diphensuccindadiens (analog III) —, enthielt also auch kein 9,12-Di-[2,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 (analog II). Nur Diphensuccindandion-9,12 (I) und m-Xylol, letzteres als Dinitro-m xylol, konnten aus dem Öl herausgearbeitet werden. Im zweiten Falle gab das Zersetzungsprodukt der magnesiumorganischen Verbindung beim Kochen mit Eisessig-Ameisensäure zwar eine braune Verbindung, ihre Menge reichte aber nicht einmal zur Analyse aus. Nur Diphensuccindandion-9,12 (I) konnte isoliert werden.

Normal verhielt sich dagegen 3,4-Xylyl-magnesiumbromid (VI) gegen Diphensuccindandion - 9,12 (I): sowohl 9,12-Di-[3,4-xylyl] diphensuccindandiol-9,12 (analog II), als auch 9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandien-9,11 (analog III) konnten erhalten werden.



Für das Mißlingen der Versuche zur Herstellung von Di-[o-tolyl]-, Di-[2,4-xylyl]- und Di-[2,5-xylyl]-diphensuccindandiol (II) sind verschiedene Gründe zu erwägen. Die Reaktion zwischen den betreffenden Arylmagnesiumhaloiden (VII) und Diphensuccindandion verläuft möglicherweise nicht oder nur teilweise im Sinne folgender Gleichung¹⁾ zu Ende:



sondern macht infolge geringer Neigung des o-Tolyl-, 2,4-Xylyl- und 2,5-Xylylrestes den Platz am Magnesium mit dem am Carbonylkohlenstoff zu vertauschen schon bei der Verbin-

¹⁾ J. Meisenheimer und J. Casper, Ber. 54, 1655 (1921).

dung VIII hält, welche mit Wasser in Diphensuccindandion-9,12 (I), Toluol, m- oder p-Xylol und Äther zerfällt. Gegen diese Deutung spricht der — allerdings rein äußerlich betrachtet — normale Reaktionsverlauf zwischen Arylmagnesiumhaloid (VII) und Diphensuccindandion (I) und das normale Aussehen der entstandenen Reaktionsflüssigkeit.

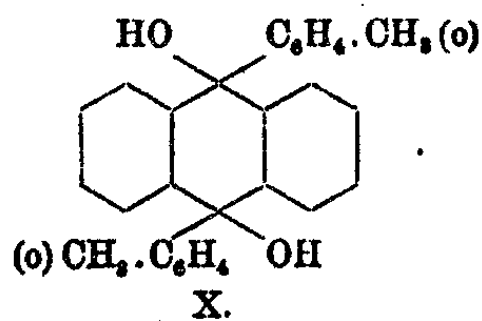
Die Reaktion zwischen Arylmagnesiumhaloiden (VII) und Diphensuccindandion (I) kann aber auch zur Verbindung IX führen, welche sich dann vielleicht unter dem Einfluß von Wasser in anomaler Weise in Diphensuccindandion (I), Toluol bzw. Xylol spaltet.

Schließlich können aber auch die gesuchten Diole aus der Verbindung IX und Wasser entstehen und beim Aufarbeiten oder Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln mehr oder weniger in Diphensuccindandion (I) und den entsprechenden Kohlenwasserstoff zerfallen, und zwar mit einer in der Reihenfolge o-Tolyl-, m-Xylol- und p-Xylol-diphensuccindandiol steigenden Geschwindigkeit. Mit dieser Erklärung stimmt überein, daß 9,12-Di-[α -naphthyl]-diphensuccindandiol-9,12 zwar isoliert werden konnte¹⁾, aber beim Kochen mit Eisessig-Ameisensäure in Diphensuccindandion und Naphthalin zerfiel, und daß auch 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (II) sicher entsteht, aber bei Versuchen zur Isolierung zerfällt.

Eine endgültige Entscheidung darüber, welcher der genannten Gründe den beschriebenen anomalen Reaktionsverlauf veranlaßt, läßt sich heute noch nicht treffen; ebensowenig kann schon die Frage beantwortet werden, ob in allen beobachteten Fällen der anomale Reaktionsverlauf dieselbe Ursache hat. Fest steht nur, daß die glatte Bildung von 9,12-Diaryldiphensuccindandiol-9,12 (analog II) aus Diphensuccindandion (I) und Arylmagnesiumhaloiden (VII) erschwert wird, wenn letztere eine Methylgruppe in o-Stellung zum (-MgHal) tragen, und daß sie ganz oder fast ganz ausbleibt, wenn sich zum (-MgHal) je eine Methylgruppe in o- und p-, oder aber in o- und m-Stellung befinden. Dem Verhalten der Xylolmagnesiumbromide ist das des α - und β -Naphthylmagnesiumbromids und des β -Methoxy- α -naphthylmagnesiumbromids durchaus konform.

¹⁾ K. Brand und K. Trebing, Ber. 56, 2545 (1923).

Wir haben eine Untersuchung zur Entscheidung der Frage begonnen, ob der beim Diphensuccindandion-9,11 beobachtete eigenartige Einfluß der Methylgruppe auf die Bildung tertiärer Diöle nach Grignard auch bei anderen Ringketonen zum Ausdruck kommt. Beim Anthrachinon ist dies nicht der Fall: in Anlehnung an die Arbeiten von Haller und Guyot¹⁾ erhielten wir ohne Schwierigkeiten nach der Grignardschen Methode 9,10-Di-[o-tolyl]-9,10-dioxy-dihydroanthracen-9,10 (X), sowie die entsprechende 2,4- und 2,5-Xylylverbindung. Über das Verhalten anderer Ketone werden wir später berichten.



Versuche.

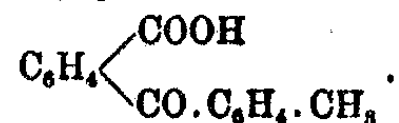
9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (III) (Lu., Be.).

Zu einer Lösung von 3 g Magnesiumspänen, 20 g o-Bromtoluol und 50 ccm Äther wurde ganz allmählich eine Lösung von 8,8 g Diphensuccindandion in 200 g trockenem Benzol gegeben. Der hierbei entstehende orangefarbige Niederschlag löste sich anfangs sofort, später nur langsam mit orangebrauner Farbe auf. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die abgekühlte Flüssigkeit erst mit Wasser, dann mit Ammoniumchloridlösung versetzt, das gegebenenfalls abgeschiedene unveränderte Diphensuccindandion abfiltriert und die äther-benzolische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das dickflüssige Öl mit Alkohol versetzt, worauf sich nur Krystalle von Diphensuccindandion abschieden. Die hiervon abgesangte Mutterlauge gab eine weitere Diphensuccindandionkrystallisation, aber nicht das gesuchte Diol. Ersatz der benzolischen durch eine ätherische Diphensuccin-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1904, I, 814.

Das *o,o'*-Di-[*o*-toluyl]-benzil konnte bisher unter den üblichen Bedingungen mit *o*-Phenylendiamin noch nicht kondensiert werden.

o-[*o*-Toluyl]-benzoesäure (Lu.),



Die Säure entsteht bei der Oxydation von Di-[*o*-toluyl]-diphensuccindadien in der Kälte neben dem Benzil in ganz geringer Menge; nimmt man aber die Oxydation in siedendem Eisessig vor, so wird der Kohlenwasserstoff vollständig in die Toluylbenzoesäure verwandelt. Die Säure wurde in gleicher Weise wie die *o*-Benzoyl-benzoesäure¹⁾ isoliert. Sie löst sich in Wasser verhältnismäßig leicht und krystallisiert daraus in langen schönen, farblosen Nadeln, die 1 Mol Krystallwasser besitzen und bei 84° im Krystallwasser schmelzen.

0,0804 g gaben 0,2068 g CO₂ und 0,0391 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₃ · H ₂ O:		Gefunden:
C	69,8	70,1 %
H	5,4	5,5 „

9,12-Di-[*m*-toluyl]-diphensuccindandiol-9,12
(analog II, Lu.)

Zu einer Lösung von 3 g Magnesium, 20 g *m*-Bromtoluol und 60 ccm Äther wurde tropfenweise eine heiße Lösung von 9 g Diphensuccindandion in etwa 250 ccm Benzol gegeben und die Mischung 4 Stunden lang auf dem Wasserbade im Sieden gehalten. Der beim Aufarbeiten in der üblichen Weise erhaltene leimige, bräunliche Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallin und wurde nach dem Auskochen mit Alkohol in wenig säurefreiem Essigester heiß gelöst. Nach mehrtägigem Stehen schied diese Lösung das Diol in ganz schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 180° ab, deren Eigenschaften im wesentlichen mit denen der früher beschriebenen Diaryldiphensuccindandiole¹⁾ übereinstimmten.

¹⁾ Brand u. Ludwig, Ber. 53, 809 (1920); Brand, Ber. 45, 3071 (1912).

Farbige KWstoffe der Diphensuccindenreihe. 33

0,0372 g gaben 0,2746 g CO₂ und 0,0499 g H₂O.

Berechnet für C₂₀H₂₀O₄:

Gefunden:

C	86,1	85,9 %
H	6,2	6,4 „

9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (analog III, Lu.).

3 g Di-[m-tolyl]-diphensuccindandiol wurden mit 100 ccm Eisessig und 30 ccm Ameisensäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die sofort braun gewordene Lösung schied einen braunen Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wiederholt aus Essigester und Eisessig umkrystallisiert wurde. Das braune Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien schmilzt bei 184—185°, löst sich mäßig in heißem Eisessig, beträchtlich in Essigester und in Benzol.

0,1294 g gaben 0,4469 g CO₂ und 0,0670 g H₂O.

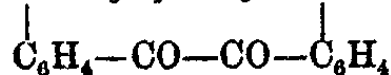
0,1385 g „ 0,4772 g CO₂ „ 0,0742 g H₂O.

Berechnet für C₂₀H₂₂:

Gefunden:

C	94,2	94,2	94 %
H	5,8	5,8	6 „

o,o'-Di-[m-toluy]l-benzil (Lu.),



Das Benzil wurde in derselben Weise wie die Isomeren durch Oxydation von Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien mit Chromsäure-Eisessig gewonnen. Durch Ausziehen des rohen Benzils mit Sodalösung von nebenher entstandener o-[m-Toluy]l-benzoesäure befreit und mehrmals aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert, schmolz das gelbe o,o'-Di-[m-toluy]l-benzil bei 159°.

0,1139 g gaben 0,3375 g CO₂ und 0,0531 g H₂O.

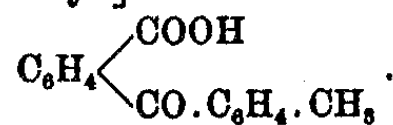
0,0915 g „ 0,2697 g CO₂ „ 0,0431 g H₂O.

Berechnet für C₂₀H₂₂O₄:

Gefunden:

C	80,7	80,8	80,4 %
H	4,9	5,2	5,3 „

o-[m-Toluy]l-benzoesäure (Lu.),



Der bei der Reinigung des eben beschriebenen Di-[m-toluy]l-benzils erhaltene Sodauszug wurde mit Salzsäure stark an-

gesäuert und die ausgeschiedene *o*-[*m*-Tolnyl]-benzoesäure ab-
gesaugt. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen noch eine
geringe Menge wenig reiner Säure. Die Säure krystallisiert
aus Wasser in farblosen Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser und
schmilzt wasserfrei bei 162°.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3 \cdot H_2O$:	Gefunden:
H_2O 7	7 %.

0,0743 g gaben 0,1905 g CO_2 und 0,0380 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3 \cdot H_2O$:	Gefunden:
C 69,8	69,9 %
H 5,4	5,7 „

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12
(analog II, Be.).

Die aus 2 g Magnesium, 15 g Brom-3,4-xylyl¹⁾ und Äther
erhaltene Lösung wurde in üblicher Weise mit einer heißen,
benzolischen Lösung von 4 g Diphensuccindandion versetzt und
die Mischung nach einstündigem Sieden auf dem Wasserbade
in gewohnter Weise aufgearbeitet. Das rohe Diol wurde aus
säurefreiem Essigester umkrystallisiert in schönen weißen
Nädelchen vom Schmp. 252° erhalten, die in heißem Essig-
ester leicht, in kaltem schwerer und in Alkohol schwer
löslich sind.

3,8 mg gaben 11,92 mg CO_2 und 2,45 mg H_2O .

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$:	Gefunden:
C 86,0	85,6 %
H 6,7	7,2 „

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11
(analog III, Be.).

9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 wurde mit Eis-
essig-Ameisensäure ungefähr 1 Stunde lang gekocht und der
sich beim Erkalten abscheidende braune Kohlenwasserstoff nach
dem Absaugen aus Essigester umkrystallisiert. Er schmilzt
bei 212° und krystallisiert in braunen Blättchen.

¹⁾ Erhalten aus 3,4-Xylidin, das uns in dankenswerter Weise von
den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst ge-
schenkt wurde, nach Sandmeyer. Brom-3,4-xylyl ging nach dem
Waschen mit Natronlauge und Wasser und Trocknen bei 214,5° über.

Farbige KWstoffe der Diphensuccindenreihe. 35

3,919 mg geben 13,34 mg CO₂ und 2,35 mg H₂O.

Berechnet für C ₃₂ H ₂₆ :		Gefunden:
C	93,7	92,9 %
H	6,3	6,7 „ .

9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydro-anthracen-9,10
(X, Be.).

Zu der Lösung aus 2,5 g Magnesium, 20 g o-Bromtoluol und Äther wurde allmählich eine Lösung von 5 g Anthrachinon in über Natrium getrocknetem Benzol gegeben und die Mischung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die auf Eis gegossene Reaktionsflüssigkeit wurde nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Wasserdampf behandelt und die hierbei im Kolben verbliebene zähe Masse aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Das Diol krystallisiert in kleinen farblosen Nadelchen, die bei 285° (u. Z.) schmelzen, und deren Lösungen in Benzol und Eisessig prächtig fluorescieren. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung mit grüner Farbe aufgenommen, und von kochendem Eisessig wird sie nicht verändert.

0,1023 g gaben 0,3193 g CO₂ und 0,0645 g H₂O.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₄ O ₂ :		Gefunden:
C	85,7	85,15 %
H	6,1	7,0 „ .

9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10
(analog X).

Zu einer Lösung von 2,2 g Magnesium, 16 g Brom-2,4-xylyl und Äther wurde allmählich eine heiße Lösung von 5 g Anthrachinon in Benzol gegeben. Auch das sich im Kühler abgeschiedene Anthrachinon, das mit Benzol in den Kolben gespült wurde, löste sich in der Xylylmagnesiumbromidlösung auf. Die Mischung wurde nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade abgekühlt und mit Wasser und Ammoniumchloridlösung versetzt. In der benzol-ätherischen Schicht schied sich hierbei schon der größte Teil des Diols, vermischt mit Magnesiumoxybromid (?) als farbloser Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Aus heißem Benzol, in dem das Diol mäßig löslich ist, krystallisierte das Diol in farblosen, unter dem Mikroskop sechsseitigen Blättchen aus, die bei

331—332° (u. Z.) schmolzen. Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Eisessig, von dem sie beim Kochen nicht verändert wird, und in heißem Essigester. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Diol mit blaugrüner Farbe aufgenommen. Die Lösungen des Diols fluorescieren stark. Aus der benzol-ätherischen Mutterlauge wurde ein harziges Gemisch von Anthrachinon und Diol gewonnen, das durch heißen Essigester, in dem das Diol leichter löslich ist als Anthrachinon, getrennt werden kann.

18,85 mg gaben 42,05 mg CO₂ und 7,852 mg H₂O.

Berechnet für C ₃₀ H ₂₈ O ₂ :		Gefunden:
C	85,7	85,9 %
H	6,6	6,6 „

9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10
(analog X, Be.).

Die Verbindung wurde in gleicher Weise aus Brom-2,5-xylol dargestellt wie die eben beschriebenen. Aus Eisessig und aus Benzol krystallisiert die Verbindung in sehr schönen, farblosen Nadelchen, die ungefähr bei 260° (u. Z.) schmelzen. Die Lösungen des Diols in Benzol und Eisessig fluorescieren und verändern sich beim Kochen nicht. Von Schwefelsäure wird die Verbindung mit tief grüner Farbe aufgenommen. Hartnäckig hält sie Magnesiumhydroxyd zurück, das nur durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden konnte.

0,103 g gaben 0,324 g CO₂ und 0,0607 g H₂O.

Berechnet für C ₃₀ H ₂₈ O ₂ :		Gefunden:
C	85,7	85,8 %
H	6,6	6,6 „

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

M. C.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

3-900

Ein einfacher Apparat zum Extrahieren
von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren
Lösungsmittel.

Von

Hans Schmalfuß und Hans Werner.

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

100
100
100

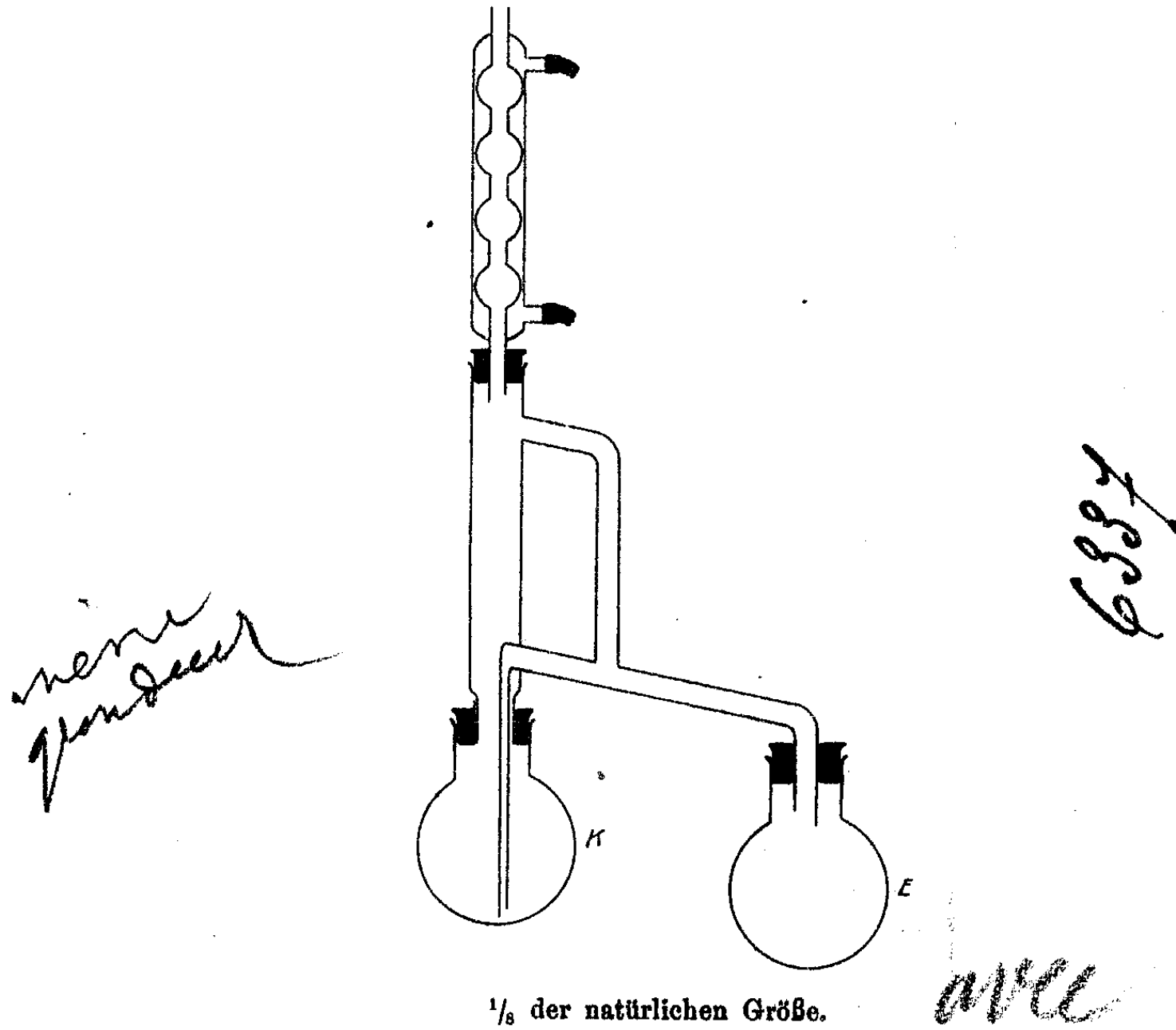
Für eine Arbeit über die Dioxyverbindungen in *Vicia Faba L.*, über die später berichtet werden wird, brauchten wir einen Apparat, der es gestattet, auch in der Siedehitze mit höchster Geschwindigkeit wäßrige Lösungen mit spezifisch schwereren Lösungsmitteln zu extrahieren. Wir konstruierten zu diesem Zweck den abgebildeten Apparat. Ihm liegt ein ähnliches Prinzip zugrunde, wie unserem sehr wirksamen Extraktionsapparat für feste Stoffe in der Siedehitze.¹⁾ In den zusammengesetzten Apparat, dessen Stopfen²⁾ zweckmäßig mit Zellit gedichtet sind, gießt man durch den Kühler hindurch so viel Extraktionsmittel, bis es im Rundkolben *K*³⁾ etwa

¹⁾ H. Schmalfuß u. H. Werner, dies. Journ. [2] 108, 355 (1924).

²⁾ Statt der Stopfen können auch Schliffe verwandt werden.

³⁾ Für kleine Mengen ersetzt man den Rundkolben durch ein zylindrisches Gefäß. Man kann also im Gegensatz zu den Apparaten von F. Pregl (Chem. Zentralbl. 1902, I, 391) und A. Landsiedl (Chem. Zentralbl. 1902, I, 961) jede Substanzmenge mit demselben Apparat extrahieren.

3—4 cm hoch steht. Dann gießt man, ebenfalls durch den Kühler, die spezifisch leichtere zu extrahierende Lösung und schließlich noch so viel Extraktionsmittel, bis der Kolben *E* etwa zur Hälfte damit gefüllt ist. Nun erhitzt man den Kolben *E* so stark, daß das Extraktionsmittel mit möglichst



großer Geschwindigkeit im kräftigen Strahl aus dem gut wirkenden, unten weiten Kühler zurückfließt.

Daß in vielen Fällen ein Anheizen des Kolbens *K* unnötig ist, zeigen die folgenden Versuche, bei denen Chloroform als Extraktionsmittel benutzt wurde. Aus ihnen geht zugleich die Wirkung des Apparates hervor:

Versuche.

Lfd. Nr.	Einwage	Lösungsmittel	Versuchsdauer	Extrahierte Menge
1	25,0 g Phenol	400 ccm H ₂ O	60 Min. (heiß ¹⁾)	23,0 g
2	25,2 g „	400 „ „	60 „ (kalt)	22,8 g
3	24,5 g „	200 „ „	30 „ (heiß)	13,6 g
4	10,9 g Anilin	400 „ „	30 „ „	10,45 g
5	10,5 g „	400 „ „	10 „ „	6,5 g
6	11,6 g „	400 „ „	10 „ (kalt)	6,2 g

Bei den Versuchen unterstützte uns Herr cand. rer. nat.
Hans-Paul Müller.

¹⁾ „Heiß“ und „kalt“ beziehen sich auf den Kolbeninhalt K.

Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen.

Von

E. Müller und C. Gottfried.

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Unsere Versuche, in aromatischen Diazoverbindungen an Stelle des Diazostickstoffs mittels Acetylen die Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ zu setzen, wurden überholt durch eine Veröffentlichung von W. W. Scharwin und N. J. Plachut¹⁾, denen es gelang, bei der Einwirkung von Kupferacetylen auf Diazoniumsalze den Diazostickstoff durch die Gruppe $=\text{CH}-\text{CH}=-$ zu ersetzen nach der Gleichung:



Für uns war nun noch von Interesse zu untersuchen, wie sich Kupferacetylen gegen aliphatische Diazokörper, z. B. Diazoessigester, verhielt.

Loose²⁾ hat den Einfluß von Metallen, wie Pt, Hg oder Al, auf Diazoessigester untersucht; oder in der Wärme bildete sich mit 66% Ausbeute Pyrazolintricarbonester, der nach E. Bucher und C. von der Heide³⁾ beim Erhitzen von Diazoessigester für sich allein erhalten wurde. Anders verhielt sich dagegen nach Loose der Ester bei Verwendung von Kupferbronze als Katalysator. Hierbei entstand in trockener ätherischer Lösung nach etwa 10 tägigem Stehen 70% der Theorie an Fumarsäureester.

Wir arbeiteten ebenfalls in trockener ätherischer Lösung und gaben $\frac{1}{10}$ des Gewichtes trockenes Cu_2C_2 hinzu. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester zersetzt wird, ist von der

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 48, 253—257; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2426.

²⁾ Dies. Journ. [2] 79, 507 (1909).

³⁾ Ber. 34, 845 (1901).

Verdünnung desselben mit Äther abhängig. Verwendet man auf $\frac{1}{10}$ Mol Ester 50 ccm Äther, so ist die Reaktion sehr stürmisch, so daß der Äther ins Sieden kam und der gesamte Stickstoff im Verlauf einer Minute entwichen war. Bei Verwendung von 200 ccm Äther auf $\frac{1}{10}$ Mol Ester ist die Reaktion innerhalb 10 Stunden beendet; fast die theoretische Menge Stickstoff (2150 ccm statt 2400 ccm) war frei geworden. Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt und der Ester fraktioniert destilliert. Außer einem kleinen Vorlauf ging der größte Teil der Flüssigkeit bei 14 mm Hg zwischen 98° und 100° über. Im Kölbchen blieb ein brauner, harziger Rückstand, der sich gegen 190° unter Aufschäumen zersetzte. Das Destillat wurde durch Kochen mit Salzsäure verseift und die entstandene Fumarsäure durch ihren Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Capillarröhrchen und durch die Analyse des aus ihm hergestellten Silbersalzes identifiziert.

11,4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Diazoessigester ergaben 5,85 g Fumarsäureester = 68% der Theorie.

3,752 mg gaben 2,451 mg Ag.

Berechnet für $C_4H_2O_4Ag_2$:

Ag 2,456

Gefunden:

2,451 mg.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

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

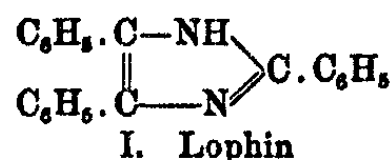
α, β -Diphenyl- μ (m)-nitrophenylglyoxalin;
 α, β (p)-Dinitrophenyl- μ (p)-nitrophenylglyoxalin und
einige Derivate derselben.

Von

J. Tröger und H. Thomas.

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Das Lophin oder 2,4,5-Triphenylglyoxalin oder α, β -Diphenyl- μ -phenylglyoxalin (Formel I) hat Laurent¹⁾ zuerst aus



Benzaldehyd und Ammoniak erhalten. Als Zwischenprodukte entstehen hierbei Hydrobenzamid und Amarin. Interessant ist auch die Beobachtung von Radziszewski²⁾, der durch Zinkstaub und Eisessig das Kyaphenin (s. Triphenyltriazin) unter NH_3 -Abspaltung in Lophin überführen konnte. Mit der Konstitutionsfrage des Lophins haben sich sowohl E. Fischer³⁾ als auch Japp und Robinson⁴⁾ befaßt; die Formel I für die Konstitution des Lophins ist sowohl von Japp⁵⁾ als auch von Kulisch⁶⁾ als richtig auf Grund ihrer Lophinsynthesen erkannt worden. In einer späteren Arbeit hat J. Tröger⁷⁾ die Jappsche Lophinsynthese zur Bereitung von nitrierten Lophinen ver-

¹⁾ Dies. Journ. [1] 35, 455 (1845) und 27, 312 (1848).

²⁾ Ber. 15, 1493 (1882).

³⁾ Ber. 13, 711 (1880) und Ann. Chem. 211, 216 (1882).

⁴⁾ Ber. 15, 1268 (1882).

⁵⁾ Ber. 15, 2410 (1882).

⁶⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 302 (1896).

⁷⁾ Dies. Journ. [2] 64, 530 (1901).

wertet, bei denen das Phenyl in μ -Stellung die NO_2 -Gruppe in o-, m- und p-Stellung enthält. Bereits Laurent (a. a. O.) erwähnt ein Nitrolophyl, das er beim Behandeln von Lophin mit gewöhnlicher Salpetersäure als eine gelbe ölige, beim Erkalten erstarrende Masse erhielt. Durch Kochen mit Weingeist gereinigt, bildet sie ein orangegelbes Krystallpulver, das in siedendem Alkohol fast unlöslich, in Kalilauge hingegen löslich ist. Einen Schmelzpunkt gibt Laurent für seine Verbindung nicht an, er vermutet, daß sie 3—4 Mol. H_2O enthält und hält sie auf Grund seiner Analyse für eine Trinitroverbindung, mit der allerdings die Analysenwerte sich nicht in Einklang bringen lassen, wenn man für das Nitroderivat die heute als richtig erkannte Lophinformel zugrunde legt. Auch Ekman¹⁾ führt ein Nitrierungsprodukt des Lophins an, das bei 100° schmilzt und das er auf Grund seiner Analyse für ein Dinitroprodukt hält, wiewohl die von ihm gefundenen Werte starke Abweichungen von den für eine Dinitroverbindung berechneten Werten zeigen. Ekman hat also ein reines Dinitrolophin sicher nicht unter den Händen gehabt. Mit den von J. Tröger (a. a. O.) beschriebenen Mononitrolophinen sind die älteren Nitroprodukte des Lophins sicher nicht identisch. Um nun die Frage nach der Konstitution dieser älteren Nitrolophinderivate zu klären, ist zunächst in der vorliegenden Arbeit die direkte Nitrierung des Lophins studiert worden. Hierbei wurde festgestellt, daß beim Kochen von Lophin mit starker Salpetersäure p-Trinitrolophin entsteht, dessen Konstitution durch Aufspaltung des Glyoxalinringes mit Alkali bewiesen wurde. Auch das von J. Tröger (a. a. O.) beschriebene m-Nitrolophin ließ sich analog in Benzoesäure und m-Nitrobenzoesäure aufspalten, eine Eigentümlichkeit, die auch der Stammsubstanz, dem Lophin, zukommt, das bekanntlich nach Radziszewski²⁾ in Berührung mit alkoholischem Kali bei Zutritt von Luftsauerstoff unter verhältnismäßig intensiver Lichtentwicklung in Benzoesäure und Ammoniak zerfällt. Nach den Versuchen des genannten Autors bleibt selbst bei 150-stündiger Einwirkung der Lauge in der Wärme ein großer

¹⁾ Ann. Chem. 112, 161 (1859).

²⁾ Ber. 10, 70 (1877).

Teil des Lophins noch unangegriffen, während bei den in dieser Arbeit untersuchten Nitrolophinen die Spaltung bereits nach mehrstündigem Erhitzen quantitativ verlaufen ist. Hiernach begünstigen also Nitrogruppen den Zerfall des Glyoxalinringes bei Einwirkung von Alkali. Gegen Säuren unter Druck sind hingegen die nitrierten Lophine beständig, sie zeigen gerade das entgegengesetzte Verhalten wie nitrierte Benzilame, die von Alkali nicht gespalten, von Säuren unter Druck aber, wenn auch schwierig, zerlegt werden können. Die Reduktion des p-Trinitrolophins gab kein einwandfreies Produkt, die Überführung des m-Nitrolophins in m-Amidolophin wurde gegen früher durch Benutzung von Zinkstaub an Stelle von Zinn ganz wesentlich verbessert, ebenso die Darstellung des m-Nitrolophins durch Benutzung stärkeren Ammoniaks. Durch Erhöhung der Temperatur (45°) gelang auch die Diazotierung des m-Amidolophins, was durch Kupplungsprodukte mit den beiden Naphtholen und mit Resorcin bewiesen wurde. Mit alkalischer Alkalisulfitlösung umgesetzt, gab das Diazoniumsalz diazosulfosaures Salz, mit neutraler Sulfitlösung oder auch bei Einwirkung von wäßriger schwefliger Säure entstand die freie Diazosulfosäure, während Einleiten von SO₂-Gas in die Lösung des Diazoniumsalzes die Lophinsulfosäure unter Abspaltung von Stickstoff ergab. Zum m-Oxylophin schließlich gelangt man beim Erhitzen der Diazoniumsalzlösung auf 80°. Diese Oxyverbindung hat J. Tröger (a. a. O.) schon früher in unreinem Zustande bereitet. Auch über die Konstitution des gleichfalls schon von dem einen von uns beschriebenen Reaktionsproduktes des m-Amidolophins mit Jodmethyl sollten weitere Versuche Aufschluß geben, haben aber trotz vieler aufgewandter Mühe eine vollständige Klärung dieser Frage noch nicht ermöglicht. Für die bei dieser Umsetzung entstehende Verbindung ist die früher schon ermittelte unitäre Formel C₂₄H₂₅N₃J₂ + H₂O bestätigt worden, desgleichen der bei 105° eintretende Gewichtsverlust, der einer Abnahme von (H₂O + HJ) entspricht. Über die Einwirkung von Halogenalkyl auf Lophin selbst liegen mehrere Arbeiten in der Literatur vor. So ist z. B. H. Kühn¹⁾ durch 60 stündiges Erhitzen von Lophin mit Jodäthyl im Rohr bei Wasserbadtemperatur neben

¹⁾ Ann. Chem. 122, 308 (1862).

dem Lophinjodhydrat zu Biäthyllophiniumjodür, $C_{21}H_{16}(C_6H_5)_2N_2J$, gelangt, während O. Fischer¹⁾, der Lophin mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120—130° erhitzte, zu Dimethyllophoniumjodid, $C_{23}H_{21}N_2J$, gelangte. Aus letzterem hat genannter Autor durch Einwirkung von Natrium in absolutem Alkohol eine Base $C_{16}H_{20}N_2$ in geringer Menge erhalten, in der ein 1,2-Diphenyl-1,2-bismethylaminoäthan, $(CH_3NH)(C_6H_5)CH.CH(C_6H_5)(NHCH_3)$, vorliegt. Es ist somit der Glyoxalinring aufgespalten worden und der hierbei entstehende Benzilrest hat Veranlassung zur Bildung der erwähnten Base gegeben. Schließlich sei erwähnt, daß Japp und W. B. Davidson²⁾ bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Lophin ein quaternäres Ammoniumchlorid erhielten, bei dem die NH-Gruppe des Glyoxalinringes in Reaktion getreten ist. In dem in dieser Arbeit vorliegenden Falle gestaltet sich die Einwirkung des Jodmethyls insofern komplizierter, als außer der oben erwähnten reaktionsfähigen Imidogruppe auch noch die Amidogruppe zu berücksichtigen ist, die in m-Stellung in der μ -Phenylgruppe enthalten ist. Die Analyse des Jodmethylreaktionsproduktes des m-Amidolophins läßt den Eintritt von drei CH_3 -Gruppen erkennen, die Anwesenheit zweier Jodatome läßt auf ein Dijodmethylat oder ein jodwasserstoffsäures Salz eines Monojodmethylats schließen. Soviel steht fest, daß die beiden in der Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ enthaltenen Jodatome verschieden fest gebunden sind. Das eine geht, wenn man die Verbindung bei 105° trocknet, vermutlich in Form von HJ mit dem angenommenen Wasser weg. Dies ist schon früher von dem einen von uns erkannt und erneut bestätigt worden. Sehr interessant ist folgendes Verhalten der Jodverbindung. Taucht man ein mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier in die methylalkoholische Lösung der reinen Jodverbindung, so stellt man eine stark saure Reaktion fest, die nur durch eine hydrolytische Spaltung zu erklären ist. Destilliert man die Jodverbindung in wäßriger Suspension mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, indem man gleichzeitig aspiriert und die durch längeres Erhitzen abgespaltene HJ in vorgelegter $AgNO_3$ -Lösung absorbiert, so geht der Jodkörper, abgesehen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 441 (1906).

²⁾ Chem. News 69, 118 und Chem. Zentralbl. 1894, I, 733.

von etwas entstehendem Harz, vollständig in Lösung und die abgespaltene HJ entspricht genau 1 Molekül. Beide Jodatome werden hingegen aus der Verbindung freigemacht und lassen sich in vorgelegter Jodkaliumlösung absorbieren, wenn man die Jodverbindung in Suspension von verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Eisenchlorid erhitzt. Aus der Jodverbindung wurde durch Umsetzen mit AgCl eine ganz analog zusammengesetzte Chlorverbindung $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$ erhalten, bei der die Abspaltung von 1 Mol. HCl noch leichter vor sich geht, als die Abspaltung von HJ bei der entsprechenden Jodverbindung. Der mit der Jodverbindung ausgeführte Hofmannsche Abbau, der uns einen Einblick in die Konstitution derselben geben sollte, hat zwar gut krystallisierende Produkte von einheitlichem Aussehen und Schmelzpunkt ergeben, scheint aber sehr kompliziert zu verlaufen. Es entstehen bei diesem Vorgang zwei Produkte von ganz verschiedenem Schmelzpunkt und C-Gehalte und das gleichzeitige Auftreten von einem Ag-Spiegel läßt eine oxydierende Wirkung des Silberoxyds annehmen. Von dem niedriger schmelzenden Produkte (Schmp. 87°) ließ sich wenigstens eine unitäre Formel ermitteln, nicht aber bisher bei dem höher schmelzenden Produkte (Schmp. $152-153^\circ$), von dem sowohl die Analysen der freien Base als auch ihres Pt-Salzes die Aufstellung selbst einer unitären Formel nicht gestatteten. Diese unvollendet gebliebenen Versuche werden fortgesetzt und auch auf die bereits dargestellte Benzylchloridverbindung übertragen.

Experimenteller Teil.

α,β -Diphenyl- μ -(*m*)-nitrophenylglyoxalin, $C_{21}H_{15}N_3O_2$. Diese von J. Tröger (a. a. O.) unter dem Namen „*m*-Nitrolophin“ schon beschriebene Verbindung hat hinsichtlich ihrer Darstellung gegen früher eine Verbesserung erfahren. Die Ausbeute an diesem Produkte erhöht sich bedeutend, wenn man die Zeit des Erhitzens verlängert und die Konzentration des Ammoniaks erhöht, im übrigen aber sich an die von genanntem Verfasser schon ermittelten Versuchsbedingungen hält. Eine Ausbeute von 70–90% konnte erreicht werden, als *m*-Nitrobenzaldehyd (6,8 g), Benzil (10,4 g) und 15–20 ccm wäßriges Ammoniak (22–25 prozentig) 2 Tage lang auf 180° erhitzt

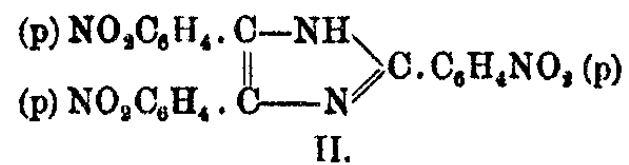
wurden. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches erfolgte in einer Pfungsbombe, einem gut verschließbaren Bronzerohr, in das man die Reagenzien am besten nicht direkt einfüllt, sondern ein weites Reagensrohr damit beschickt, das gut in das Rohr sich einführen läßt. Um ein Zertrümmern des Glaseinsatzes zu verhüten, empfiehlt sich, in das Metallrohr ein Asbestlager zu bringen. Wir haben den Glaseinsatz deshalb gewählt, weil man so das Reaktionsprodukt besser aus dem Bombenrohr herausholen kann. Ohne diese Vorsichtsmaßregel ist der auf dem Boden der Bombe sehr fest sich ansetzende Rohrinhalt nur mühsam und sehr schwierig herauszulösen. Der feste gelbe, im Mörser mit Wasser zerriebene, gewaschene und an der Luft getrocknete Rohrinhalt wird dann zur Beseitigung von beigemengtem Benzilam im Soxhlet mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Ausziehen hinterbleibt das Mononitrolophin als eigelbe, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche oder schwer lösliche Masse, deren Schmelzpunkt über 300° liegt und deren Reinheit durch die Analyse ermittelt wurde.

- I. 0,2465 g gaben 0,6681 g CO₂ und 0,0998 g H₂O.
 II. 0,1234 g „ 13,05 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	73,88	73,94	— %
H	4,43	4,52	— „
N	12,32	—	12,43 „

Aufspaltung des Glyoxalinringes. Gegen konzentrierte Salzsäure und 50 Prozent wäßrige Kalilauge ist die Nitroverbindung in der Hitze beständig, löst sich hingegen beim Erwärmen mit 50 Prozent alkoholischer Kalilauge unter Dunkel-färbung klar auf. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Verdünnt man nach längerem Erhitzen mit Wasser und säuert mit Salzsäure an, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der sich durch Wasserdampfdestillation in Benzoesäure (Schmp. 121,5°) und m-Nitrobenzoesäure (Schmp. 141°) trennen läßt. Es ist somit durch die alkoholische Kalilauge der Glyoxalinring in 2 Mol. Benzoesäure, 1 Mol. m-Nitrobenzoesäure und 2 Mol. NH₃ gespalten. Der Bildung der Benzoesäure geht wahrscheinlich die Entstehung von Benzil voraus, das dann in Benzaldehyd und schließlich in Benzoesäure übergeht.

α, β -Di-p-nitrophenyl- μ (p)-nitrophenylglyoxalin
(p-Trinitrolophin), $C_{21}H_{13}N_5O_8$ (Formel II). Um die in der



älteren Literatur sich findenden Unklarheiten über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin zu beseitigen, sind verschiedene Versuchsreihen von uns ausgeführt worden, die meist Gemische lieferten, aus denen aber andererseits auch hervorgeht, daß man auf folgendem Wege ohne große Schwierigkeiten zu einem p-Trinitrolophin gelangt. Zu diesem Zwecke löst man 5 g Lophin in 25—30 ccm Salpetersäure (1,4), erwärmt die entstandene gelbe Lösung schwach, gibt langsam 35 ccm Salpetersäure (1,54) hinzu und erwärmt schließlich zur Entfernung von NO_2 noch 5—10 Minuten über freier Flamme. Beim langsamen Erkalten der Lösung scheidet sich nun die Trinitroverbindung in federbuschartig angeordneten Nadelchen ab. Während des Ausrystallisierens ist dauernd mit dem Mikroskope zu prüfen, daß außer den geschilderten Krystallen nicht auch blätterartige Krystalle auftreten, die nach den Nadeln auszukrystallisieren pflegen. Ehe die Blättchenbildung erfolgt, filtriert man rasch durch ein gewöhnliches Filter, bringt Krystalle samt Filter auf einen Tonteller, preßt sie gut ab und trocknet sie erst auf dem Wasserbade, dann an der Luft und schließlich im Schwefelsäureexsiccator. Bei raschem Arbeiten wird das Filter von der starken Salpetersäure nicht zerstört. Die Trinitroverbindung gewinnt man absolut frei von anhaftender Salpetersäure in schönen gelben Krystallen vom Schmp. 147° , die beim längeren Liegen einen Stich ins Orangegelbe bekommen. Die Trinitroverbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigäther, leicht löslich in warmem Eisessig, schwerer löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Trinitroderivat handelt.

I.	0,1140 g	gaben	0,2450 g CO_2	und	0,0322 g H_2O .
II.	0,1118 g	„	0,2401 g CO_2	„	0,0324 g H_2O .
III.	0,1022 g	„	0,2193 g CO_2	„	0,0281 g H_2O .
IV.	0,0932 g	„	13,5 ccm N bei 19°	und	742 mm.
V.	0,0440 g	„	6,2 ccm N bei 16°	„	749 mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:				
	Dinitro-	Trinitrolophin	I.	II.	III.	IV.	V.
C	65,27	58,46	58,63	58,59	58,54	—	— %
H	3,65	3,04	3,16	3,24	3,08	—	— „
N	14,51	16,24	—	—	—	16,53	16,40 „

Ein Versuch, die Nitrierungsflüssigkeit in Wasser zu gießen und das ausgefällte Nitroprodukt¹⁾ durch Krystallisation zu reinigen, gab nur Gemische von Nadeln und Blättchen, die bisher nicht zu trennen waren.

Verhalten des Trinitrolophins gegen Basen und Säuren. Beim 23 stündigen Erhitzen des Trinitroproduktes mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 240° war eine Aufspaltung des Glyoxalinringes nicht erfolgt; das Ausgangsmaterial konnte unverändert zurückerhalten werden; dagegen wird mit starker Lauge der genannte Ring aufgesprengt. Bereits Laurent (a. a. O.) hat ein Nitrolophin von nicht aufgeklärter Konstitution beschrieben, auch dessen Löslichkeit in kaustischem Kali ermittelt, scheint aber das aus einer solchen Lösung mit Säure gefällte Produkt für den unveränderten Nitrokörper zu halten. Als wir nun unser Trinitroderivat vom Schmp. 147° mit 25 prozentiger Alkalilauge bei gelinder Wärme behandelten, entstand eine braunrote Lösung, die beim mehrstündigen Erwärmen die Abspaltung von Ammoniak erkennen ließ. Beim Verdünnen mit Wasser blieb diese Lösung klar, zeigte dann bordeauxrote Farbe, lieferte mit Salzsäure ein gelbes Produkt, in dem eine

¹⁾ Ein einziges Mal, wo leider auf die Erhitzungszeit des Nitrierungsgemisches nicht geachtet wurde, ist es gelungen, ein solches Gemisch zu trennen. Bei diesem Versuche wurde Lophin (3 g) in 30 ccm 25 prozent. HNO₃ mit 50 ccm HNO₃ (1,4) erhitzt, die Nitrierflüssigkeit in Wasser gegossen und das gelbe krystallinische Produkt mit Chloroform-Äthergemisch fraktioniert krystallisiert, wobei zunächst nadelförmige verschlungene Krystalle vom Schmp. 134°, beim längeren Stehen blätterartige Gebilde sich abschieden. Analyse der Verb. Schmp. 134°: 0,1430 g gaben 0,3068 g CO₂, 0,0410 g H₂O, entspr. 58,53% C und 3,21% H. Analyse der Verb. Schmp. 205°: 0,0772 g gaben 9,4 ccm N bei 15° und 754 mm, entspr. 14,32%.

In der hochschmelzenden Fraktion handelt es sich um eine Dinitroverbindung, in der bei 134° schmelzenden Fraktion um ein Trinitroderivat, das mit dem oben beschriebenen Trinitroderivat nicht identisch ist. Leider konnten trotz aller Bemühungen diese Nitroprodukte nicht wiedergewonnen werden.

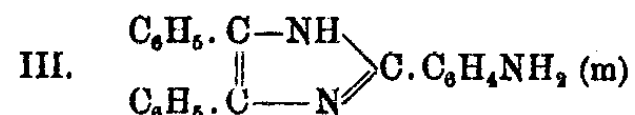
Säure vorlag, die aus einer warmen Lösung von wenig Aceton und viel Wasser in gelblichen, olivengrün schimmernden Blättchen vom Schmp. 238° erhalten wurde. Wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen, handelt es sich um p-Nitrobenzoesäure, die neben NH₃ das ausschließliche Spaltungsprodukt des Trinitrolophins darstellt, wie durch einen quantitativen Versuch ermittelt wurde (fast 90% der Theorie wurden von dieser Säure bei der Spaltung isoliert).

0,1090 g gaben 0,2008 g CO₂ und 0,0302 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,32	50,24 %
H	3,02	3,11 „

Außer der Menge der p-Nitrobenzoesäure wurde aber noch die Menge des bei der Spaltung entstehenden Ammoniaks quantitativ bestimmt, indem während des Spaltungsversuches von NH₃ befreite Luft durch das Erhitzungsgefäß gesaugt und das freigemachte Ammoniak in vorgelegter Salzsäure absorbiert wurde. Bei einem solchen Versuche wurden 0,0657 g NH₃ ermittelt, während für die angewandte Substanz sich die Menge des NH₃, die 2 Mol. entspricht, zu 0,0656 g berechnete. Es ist mithin dieses von uns durch Nitrieren von Lophin bereitete Trinitroderivat ein Triphenylglyoxalin, bei dem die drei Nitrogruppen in p-Stellung in den Phenylgruppen stehen.

α, β -Diphenyl- $\mu(m)$ -amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin), C₂₁H₁₇N₃ (Formel III). Für diese von J. Tröger (a. a. O.)



schon beschriebene Verbindung ist die Ausbeute dadurch bis auf 90% gesteigert worden, daß an Stelle des früher angewandten Zinns jetzt Zinkstaub benutzt wurde. Als bestes Reduktionsverfahren hat sich das folgende bewährt. Zu einer Lösung von 5 g m-Nitrolophin in 100 ccm Eisessig und 40 ccm rauchender Salzsäure gibt man bei Wasserbadtemperatur in kleinen Anteilen (im ganzen etwa 12—18 g) Zinkstaub, bis die anfangs schwarzbraune Lösung fast farblos geworden ist, gießt diese Lösung dann in starke Natronlauge (20—30%), löst die durch Zinkhydroxyd noch verunreinigte Rohbase in 10 prozent. Salzsäure, setzt das Chlorhydrat dann mit starkem Ammoniak

um und reinigt die Base schließlich durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol. Man erhält sie auf diese Weise als weiße filzige Krystallmasse, die sich bei 280° bräunt und bei 295° schmilzt. Die Analyse bestätigt die Reinheit der Verbindung.

- I. 0,1425 g gaben 0,4228 g CO₂ und 0,0721 g H₂O.
 II. 0,1137 g „ 13,1 ccm N bei 21° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	80,99	80,94	— %
H	5,5	5,66	— „
N	13,51	—	13,43 „

Reduktionsversuche mit dem oben beschriebenen p-Trinitrolophin haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Zinn und Salzsäure und Zinnchlorür erwiesen sich als unbrauchbar, während die beim m-Nitrolophin angewandte Reduktionsmethode mit Zinkstaub in Eisessig-Salzsäurelösung zwar zunächst ein weißes Reduktionsprodukt ergab, das aber an der Luft sehr bald sich dunkel färbte und schließlich eine schwarze schmierige Masse lieferte, die zur weiteren Untersuchung nicht einlud.

Diazotierung des m-Amidolophins. In normaler Weise gelingt diese nicht, läßt sich aber erreichen, wenn man das Chlorhydrat, das sich aus der Lösung des Amidolophins (1 g) in Salzsäure (50 ccm 12,5 Prozent.) nach dem Verdünnen mit Wasser (50 ccm) und Erkalten abscheidet, mit der berechneten Menge Natriumnitrit (0,3 g in 10 ccm Wasser) in einem gut verschlossenen Kolben auf 40—50° erwärmt und zeitweise schüttelt, bis die Diazotierung beendet, was in der Regel nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen der Fall ist und durch Kupplungsversuche sich kontrollieren läßt. In dem Kork des Kolbens bringt man, um die Temperatur während des Diazotierens besser einhalten zu können, zweckmäßig ein Thermometer an und erwärmt im Wasserbade.

α,β -Diphenyl- $\mu(m)$ -oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin), C₂₁H₁₆N₂O. Diese von J. Tröger (a. a. O.) schon in unreinem Zustand beschriebene Verbindung bildet sich, wenn man die wie oben bereitete Diazoniumlösung auf 80—90° erwärmt. Sehr bald spaltet dann die klare Lösung Stickstoff ab und scheidet das Oxylophin in mehr oder minder reiner Form aus. Ein einziges Mal gelang es, die Oxyverbindung auf diese Weise

direkt krystallinisch zu erhalten, sonst mußte das braune amorphe Produkt wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisiert und gereinigt werden. In reinem Zustande bildet dieses Oxylophin feine weiße, prismatische Nadelchen, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Chloroform, leichter löslich in Essigäther und Aceton.

I. 0,1318 g gaben 0,3897 g CO₂ und 0,0618 g H₂O.
 II. 0,1110 g „ 8,4 ccm N bei 18° und 763 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	80,74	80,67	— %
H	5,16	5,25	— „
N	8,97	—	8,91 „

In nicht zu konzentrierter Natronlauge ist das Oxylophin beim Erwärmen mit brauner Farbe löslich; beim Erkalten scheidet diese Lösung eine braune flockige Masse ab, die scheinbar ein Zersetzungsprodukt darstellt, da die Abscheidung beim Verdünnen mit Wasser nicht verschwindet. Die durch Filtrieren geklärte Lösung liefert beim Ansäuern das Oxylophin zurück.

Zu einer Benzoylverbindung dieses m-Oxylophins, C₂₈H₂₀N₂O₂, kommt man, wenn man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid unter guter Kühlung längere Zeit schüttelt und das abgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Zu Drusen angeordnete, bei 256° schmelzende Nadelchen.

0,1012 g gaben 6,1 ccm N bei 29° und 763 mm.

Berechnet:		Gefunden:
N	6,78	6,82 %

Da die oben geschilderte Diazotierung unter abnormen Bedingungen ausgeführt wurde und der Eintritt und Fortschritt des Diazotierungsvorganges durch Kupplungsversuche ermittelt wurde, so haben wir derartige mit den beiden Naphtholen und mit Resorcin dargestellte Kupplungsprodukte auf ihre Zusammensetzung und Reinheit geprüft.

α, β -Diphenyl- $[\mu(m)$ -phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-m-azoresorcin), C₂₇H₂₀N₄O₂, entsteht beim Eintragen einer aus m-Amidolophin bereiteten Diazoniumsalzlösung in eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Resorcinlösung. Das rotbraune amorphe Produkt ließ sich nicht krystallinisch er-

halten, es wurde durch Lösen in Alkali, Fällen mit Säure, Auswaschen durch Dekantation und Trocknen im Schwefelsäureexsiccator bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse vorbereitet. Es schmolz bei 222°, war in Alkohol löslich, in Chloroform, Äther, Essigäther und Eisessig schwer löslich.

0,1615 g gaben 18,2 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	13,02 %.

α, β -Diphenyl- $[\mu(m)$ -phenylazo- β -naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo- β -naphthol), $C_{31}H_{22}N_4O$, entsteht als blutrote amorphe Fällung, wenn man die aus m-Amidolophin bereitete Diazoniumsalzlösung in eine alkalische β -Naphthollösung einfließen läßt. Ganz feine blutrote Nadelchen erhält man aus verdünntem Alkohol, die bei 123° schmelzen.

0,0656 g gaben 6,7 ccm N bei 15° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,02	11,95 %.

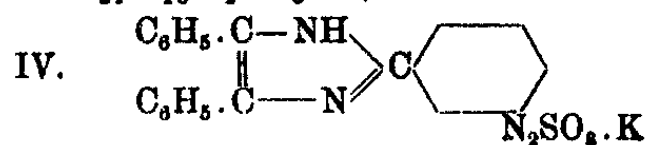
α, β -Diphenyl- $[\mu(m)$ -phenylazo- α -naphthol]-glyoxalin, analog der β -Naphtholverbindung, aber schwieriger krystallinisch zu erhalten. Blutrote, naviculaartige Kryställchen vom Schmp. 194° kann man aus mit etwas Eisessig versetztem Alkohol gewinnen.

0,0792 g gaben 8,25 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,02	11,95 %.

Nachdem durch diese Kuppelungsprodukte die Diazotierbarkeit der m-ständigen Amidogruppe bewiesen war, ist weiterhin das Verhalten des Diazoniumsalzes gegen Alkalisulfit und gegen schweflige Säure studiert worden. Mit alkalisch gehaltener Sulfitlösung lieferte das Diazoniumsalz in Wasser sehr schwer lösliches Salz der Diazosulfosäure, mit neutraler Sulfitlösung oder mit wäßriger schwefliger Säure entstand die freie Diazosulfosäure und mit SO_2 -Gas bildete sich unter N-Entwicklung die m-Lophinsulfosäure.

Kaliumdiazosulfonat des $\mu(m)$ -Phenyl- α, β -diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{15}N_4SO_3K$ (siehe Formel IV). Läßt man die



Diazoniumsalzlösung in eine durch Kaliumcarbonat stets alkalisch gehaltene Kaliumsulfidlösung einfließen, so erhält man einen gelblichweißen Niederschlag, der beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit krystallinisch wird und ein aus weißen Nadeln bestehendes, in Wasser sehr schwer, in Alkohol hingegen leicht lösliches Salz liefert. Zur Analyse diene das durch Dekantation gut ausgewaschene und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

- I. 0,1103 g gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0216 g K_2SO_4 .
 II. 0,1852 g „ beim Verbrennen unter Zusatz von $PbCrO_4$ 20,5 ccm N bei 22° und 757 mm.
 III. 0,2316 g gaben 0,1211 g $BaSO_4$.

Berechnet auf:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
N	12,64	—	12,74	— %
K	8,8	8,82	—	— „
S	7,25	—	—	7,18 „

Nicht bloß in Alkohol, sondern auch in Eisessig löst sich das Kaliumsalz. Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhitzt, wird die Sulfonsäuregruppe als Schwefelsäure abgespalten. Auffallend ist entschieden die Schwerlöslichkeit dieses Kaliumsalzes in Wasser, eine Erscheinung, die auch das Natrium-
salz zeigt.

Natriumdiazosulfonat des $\mu(m)$ -Phenyl- α, β -diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{15}N_4SO_3Na$, analog dem Kaliumsalz bereitet, bildet es eine weiße, in Alkohol lösliche, in Wasser schwerlösliche Fällung.

- I. 0,2071 g gaben 0,0347 g Na_2SO_4 .
 II. 0,2853 g „ 0,1514 g $BaSO_4$.

Berechnet auf:		Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,89	5,42	— %
S	7,53	—	7,31 „

Diazosulfosäure des $\mu(m)$ -Phenyl- α, β -diphenylglyoxalins, $C_{21}H_{15}N_4SO_3$, bildet sich als gelblichweiße Fällung, wenn man eine gesättigte wäßrige Lösung von schwefliger Säure zu der Diazoniumsalzlösung gibt.

- I. 0,1422 g gaben 0,3245 g CO_2 und 0,0523 g H_2O .
 II. 0,1638 g „ 18,8 ccm N bei 16° und 762 mm.
 III. 0,2164 g „ 0,1249 g $BaSO_4$.

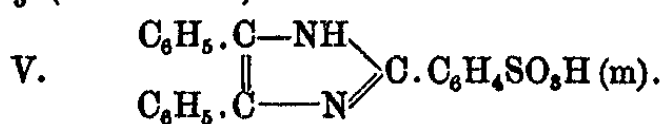
	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,35	62,26	—	— %
H	3,99	4,12	—	— "
N	13,86	—	13,6	— "
S	7,93	—	—	7,91 "

Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man zu einer neutralen Lösung von Kaliumsulfid die sauer reagierende Diazoniumsalzlösung fließen läßt. Die gelblichweiße Fällung ist löslich in Alkohol, leichter löslich in Aceton, ziemlich schwerlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. Zur Reinigung löst man die Fällung in Alkohol, fällt von neuem mit Wasser und trocknet erst an der Luft, dann im Exsiccator. Die Analyse zeigt, daß hier die gleiche Verbindung vorliegt, wie die mit wäßriger schwefliger Säure entstandene.

- I. 0,1268 g gaben 0,2896 g CO₂ und 0,0461 g H₂O.
- II. 0,1562 g „ 18 ccm N bei 17° und 761 mm.
- III. 0,2519 g „ 0,1445 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,35	62,31	—	— %
H	3,99	4,07	—	— "
N	13,86	—	13,58	— "
S	7,93	—	—	7,88 "

Sulfosäure des $\mu(m)$ -Phenyl- α,β -diphenylglyoxalins, C₂₁H₁₆N₂SO₃ (Formel V). Leitet man in die Diazoniumsalz-



lösung SO₂-Gas ein, so tritt sehr bald Trübung und schließlich die Abscheidung eines gelblichweißen Produktes ein. Daß bei diesem Vorgang der Diazostickstoff entweicht, kann man beobachten, wenn man das SO₂-Gas langsam einleitet. Zum Unterschied von der Diazosulfosäure ist die Sulfosäure in Wasser leichter löslich, kommt aber aus der wäßrigen Lösung wieder amorph zur Abscheidung. Zur Analyse wurde das amorphe Produkt gut ausgewaschen und erst an der Luft, schließlich im Exsiccator getrocknet. Löslich ist die Verbindung in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform.

- I. 0,1848 g gaben 0,3308 g CO₂ und 0,0537 g H₂O.
- II. 0,1364 g „ 8,7 ccm N bei 21° und 756 mm.
- III. 0,1878 g „ 0,1154 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	67,0	66,92	—	— %
H	4,28	4,43	—	— "
N	7,45	—	7,35	— "
S	8,52	—	—	8,43 "

Ein Versuch, von der Diazosulfosäure durch Abspaltung des Diazostickstoffs zur Sulfosäure zu gelangen, verlief nicht in diesem Sinne, sondern gab Stickstoff, Schwefelsäure und Lophin. Die Abspaltung des Diazostickstoffs erfolgte beim Erhitzen mit 10 prozentiger Salzsäure, sie wurde quantitativ ausgeführt und der Stickstoff volumetrisch bestimmt. 0,1204 g gaben 6,8 ccm N bei 13° und 751 mm, entspr. 6,66 % (Theorie 6,93 %). Die abgespaltene Schwefelsäure wurde nur qualitativ und das Lophin nach dem Reinigen durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidolophin in methylalkoholischer Lösung. Man gelangt hierbei zu der schon von J. Tröger (a. a. O.) beschriebenen Verbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$ in der erwähnten Weise. Die bereits früher auf Grund von Jod- und Wasserbestimmung ermittelte Formel konnte durch eine vollständige Elementaranalyse bestätigt werden. Aus Methylalkohol krystallisierte die Verbindung in rotbraunen glänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen, die bei 105° einen Gewichtsverlust von 23,15% zeigten. Nimmt man Abspaltung von $1H_2O + 1HJ$ an, so berechnet sich ein Gewichtsverlust von 23,27%. Vollständige Gewichtskonstanz wurde aber erst erreicht, als zum Schluß die Temperatur schließlich bis auf 110° erhöht wurde.

- I. 0,3026 g gaben 0,5095 g CO_2 und 0,1234 g H_2O .
 II. 0,1298 g „ 0,0974 g AgJ.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,93	45,92	— %
H	4,34	4,53	— "
J	40,47	—	40,56 "

Einwirkung von 3 Mol. Jodmethyl und 3 Mol. KOH auf 1 Mol. m-Amidolophin in methylalkoholischer Lösung. Um über die Natur der beiden in der Verbindung $C_{34}H_{35}N_3J_2 + H_2O$ enthaltenen Jodatome Aufschluß zu erhalten,

beabsichtigten wir, das m-Amidolophin erst zu methylieren und auf die methylierte Verbindung CH_3J einwirken zu lassen. Als wir zu diesem Zwecke die Amidoverbindung in der in der Überschrift angedeuteten Weise im Rohr 5 Stunden im Wasserbade erhitzen, ergab sich eine dunkelbraune Lösung, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen schmierigen Rückstand lieferte. Digeriert man letzteren in der Kälte mit Wasser, so nimmt letzteres saure Reaktion an und der in Wasser unlösliche Teil, aus Methylalkohol krystallisiert, gibt jodhaltige, braune glänzende Blättchen, deren Farbe etwas heller ist als die der oben beschriebenen Jodverbindung. Als Schmelzpunkt wurde $159/160^\circ$ ermittelt, für die unitäre Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Diese neue, gleichfalls jodhaltige Verbindung würde sich somit von der obigen Jodverbindung nur um ein Plus von 2 Mol. H_2O unterscheiden.

I.	0,0978 g	gaben	0,1560 g	CO_2	und	0,0425 g	H_2O .
II.	0,1490 g	„	0,2370 g	CO_2 .			
III.	0,2212 g	„	0,1560 g	AgJ .			

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.	III.
C	43,44	43,50	43,38	— %
H	4,71	4,83	—	— „
J	38,27	—	—	38,12 „

Die Frage nach der Konstitution der erstgenannten Jodverbindung ist also durch die Anwendung von Jodmethyl und KOH nicht vereinfacht worden. Bei Anwendung von 3 Mol. CH_3J und der für 3Na berechneten Menge Natriummethylat wurde dasselbe Produkt vom Schmp. $159/160^\circ$ wie bei Anwendung von KOH erhalten. Die Analyse I stammte von diesem Produkte. Daß der Abdampfückstand beim Aufnehmen mit Wasser letzterem eine saure Reaktion erteilt, rührt nicht von einer etwaigen Verunreinigung her, sondern trifft auch für die analysenreinen Krystalle zu. Diese saure Reaktion tritt in noch stärkerem Maße auf, wenn man den nachstehend beschriebenen Chlorkörper mit Wasser behandelt.

Umsetzung der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit Chlorsilber. Die Vermutung, daß die mit Wasser bei der Jodverbindung auftretende saure Reaktion vielleicht dadurch zu erklären ist, daß eines der beiden Jodatome leichter reak-

tionsfähig ist, ließ uns die Einwirkung von Chlorsilber auf die Jodverbindung untersuchen. Als wir die Jodverbindung vom Schmp. 95° in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der für 2 Jod berechneten Menge AgCl unter häufigem Schütteln im Kölbchen mit Steigrohr im Wasserbade erwärmten, schied das Filtrat vom Jodsilber eine der Jodverbindung analoge Chlorverbindung, $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$, in weißen Nadelchen ab, die bei 249° schmolzen und deren Analyse zeigt, daß beide Jodatome durch Chloratome ersetzt sind.

I. 0,1967 g gaben nach Dennstedt 0,4662 g CO_2 , 0,1080 g H_2O und 0,1271 g AgCl.

II. 0,1204 g gaben nach Dennstedt 0,2856 g CO_2 , 0,0674 g H_2O und 0,0778 g AgCl.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	64,78	64,64	64,69 %
H	6,11	6,10	6,22 „
Cl	15,96	15,99	15,99 „

Als diese chlorhaltige Verbindung zwecks Bestimmung des in der vorgenannten Formel angenommenen Wassers auf 105° erhitzt wurde, trat eine weitgehende Zersetzung derselben ein. Die bei der obigen Jodverbindung und der vorliegenden Chlorverbindung bei Einwirkung von kaltem Wasser auftretende saure Reaktion läßt eine hydrolytische Spaltung vermuten. Es lag daher der Gedanke nahe, die bei einer solchen Spaltung freiwerdende Säure quantitativ zu bestimmen. Ein Vorversuch lehrte, daß die chlorhaltige Verbindung beim Erhitzen mit Wasser letzterem stark saure Reaktion erteilte. Um die entstandene Salzsäure quantitativ abblasen zu können, wurde die Wasserdampfdestillation nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß von den beiden in der Chlorverbindung enthaltenen Chloratomen nur eines in lockerer Form sich befindet und mit Wasser HCl liefert.

0,1310 g gaben 0,0422 g AgCl.

	Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3Cl_2 + H_2O$ für ein abgespaltenes Cl:	Gefunden:
	7,97	7,96 %

In dem Destillationsrückstande hatten sich beim längeren Stehen sehr schön ausgebildete Krystalle abgeschieden, die in

Wasser löslich waren und ein Sulfat darzustellen scheinen, die aber vorläufig noch nicht weiter untersucht wurden.

Hydrolytische Spaltung der Jodverbindung

$C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$. Suspendiert man die Jodverbindung in Wasser und Schwefelsäure und erhitzt unter gleichzeitigem Aspirieren, indem man die abgespaltene HJ in vorgelegter Silbernitratlösung absorbiert, so verschwindet die Jodverbindung bis auf geringe Mengen eines sich bildenden braunen Harzes und die Analyse zeigt, daß von den beiden anwesenden Jodatomen nur eines als HJ abgespalten worden ist.

1,0566 g gaben 0,3929 g AgJ = 0,2124 g J.

Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$	Gefunden:
für ein abgespaltenes J: 20,33	20,10 %.

Läßt man bei vorgenanntem Versuche den Zusatz der Schwefelsäure weg, so geht gleichfalls 1 Mol. HJ über, aber es ist schwierig, diese Menge quantitativ zu ermitteln, da bei zu langem Erhitzen die Jodwasserstoffsäure dissoziiert. Setzt man hingegen außer der Schwefelsäure noch Eisenchlorid zu, so werden beide Jodatome aus der Jodverbindung frei gemacht und nur bei sehr langem Erhitzen unter dauerndem Aspirieren gelingt es, das Jod quantitativ in eine vorgelegte Jodkaliumlösung überzutreiben.

0,2657 g gaben 0,1066 g J (entspr. 8,4 ccm n/10- $Na_2S_2O_3$).

Berechnet auf $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$	Gefunden:
für zwei abgespaltene J: 40,47	40,12 %.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Jodverbindung $C_{24}H_{25}N_3J_2 + H_2O$. Bei diesem Vorgang bilden sich zwei verschiedene Produkte, ein niedrig schmelzendes (Schmp. 87°) und ein höher schmelzendes (Schmp. 152/153°). Neben diesen beiden faßbaren Produkten beobachtet man am Geruch das Auftreten eines aminartig riechenden Körpers, der bisher nicht gefaßt werden konnte. Wendet man bei der Umsetzung die berechnete Menge Ag_2O an, so ist die bei 87° schmelzende Verbindung Hauptprodukt, die höher schmelzende Verbindung tritt dann entweder nicht oder nur in untergeordneter Menge auf. Bei Anwendung von Silberoxydüberschuß, der deswegen gewählt wurde, weil die Entjodung trotz langen Erhitzens zu langsam fortschritt, wurde die höher schmelzende

Verbindung zum Hauptprodukt und die nieder schmelzende Verbindung entstand nur in geringer Menge, während Silber-
spiegelbildung auf eine Oxydation schließen ließ. Gibt man
zu der methylalkoholischen Lösung der Jodverbindung frisch
gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd (in geringem Über-
schuß), so tritt nach 3—4 stündigem Erhitzen der braunen
Lösung auf dem Wasserbade vollständige Entfärbung ein und
das Silberoxyd ist in Jodsilber umgewandelt. Hin und wieder
kommt es hierbei, besonders bei Anwendung eines größeren
Überschusses an Ag_2O , vor, daß die Lösung deswegen nicht
entfärbt, weil vermutlich kolloidal gelöstes Silber auftritt, wofür
auch in solchen Fällen das gleichzeitige Auftreten eines Silber-
spiegels spricht. Trennt man für den Fall, daß die alkoholische
Lösung klar ist, das gebildete Jodsilber durch Filtration, so
erhält man beim Einengen des Filtrats eine weiße Krystall-
masse, die sich in Alkohol mit stark alkalischer Reaktion löst
und am besten aus sehr wenig heißem Alkohol umkrystallisiert
wird. Man gewinnt so weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 87° ,
die in Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaktion sehr
leicht löslich sind, und zwar in ersterem Lösungsmittel noch
leichter als in letzterem.

I.	0,1210 g	gaben	0,2750 g	CO_2	und	0,0797 g	H_2O .
II.	0,1914 g	„	0,4346 g	CO_2	„	0,1417 g	H_2O .
III.	0,1492 g	„	0,3396 g	CO_2 .			
IV.	0,0712 g	„	8,4 ccm	N bei 21°	und	756 mm.	

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$:		I.	II.	III.	IV.
C	61,2 61,9	61,99	61,93	62,08	— %
H	8,2 7,2	7,32	8,23	—	— „
N	14,3 14,4	—	—	—	13,62 „

Platinsalz der Base vom Schmp. 87° . Das in der üb-
lichen Weise dargestellte Platinsalz bildete nach dem Umkry-
stallisieren aus alkoholischer Salzsäure goldglänzende Blättchen.

I.	0,0502 g	gaben	0,0124 g	Pt, entspr. 24,7 % Pt.
II.	0,0998 g	„	0,0247 g	Pt, „ 24,74 „ Pt.

Unter Zugrundelegung dieser Platinwerte berechnet sich
für das Mol.-Gewicht des Pt-Salzes der Wert 790 und hieraus
für das Mol.-Gewicht der Base ein etwa um 190 liegender

Wert. Für die Formel $C_{10}H_{16}N_2O_2$ ist das Mol.-Gewicht 196, für die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$ 194.

Wenn auch in den mitgeteilten Analysen der Base die H-Bestimmungen und auch die N-Bestimmung keine einwandfreien Werte lieferten, so ist doch aus dem C-Gehalte und der Analyse des Platinsalzes deutlich zu ersehen, daß es sich in der Base vom Schmp. 87° nicht um eine der Jodverbindung entsprechende quaternäre Ammoniumbase handeln kann, sondern höchstens um ein Aufspaltungsprodukt derselben. Daß in der obigen Base eine ähnliche Verbindung vorliegt, wie sie von O. Fischer (vgl. Einleitung) aus dem Dimethyllophoniumjodid erhalten worden ist, darf man nicht erwarten, da genannter Autor sein Jodid nicht mit Ag_2O , sondern mit Natrium in absolutem Alkohol, also auf dem Wege der Reduktion aufspaltet. Nach den gefundenen Analysenwerten ist es sicher nicht der Benzilrest, sondern höchstwahrscheinlich der in μ -Stellung sich findende Rest $\geq C_6H_4N <$, der mit den beiden N-Atomen des Glyoxalinringes Veranlassung zur Bildung der oben beschriebenen Base gegeben hat. Auf eine Formel $OH(CH_3)_3NC_6H_4CONH_2$ würden z. B. die gefundenen Werte passen. Um dieser Formel gerecht zu werden, müßte man annehmen, daß die in μ -Stellung befindliche Amidogruppe in ein quaternäres Ammoniumjodid übergegangen wäre und diese bei Einwirkung von Silberoxyd eine quaternäre Ammoniumbase geliefert hätte. Von den beiden am μ -C sitzenden N-Atomen ist bei der Spaltung das eine eliminiert, durch O ersetzt und dies hat Veranlassung zur Entstehung der $CONH_2$ -Gruppe gegeben. Versuche, die bezweckten jenes Amid in das bereits bekannte Anhydrid einer von der m-Amidobenzoesäure sich ableitenden quaternären Ammoniumbase $COOH.C_6H_4N(CH_3)_3OH$ überzuführen, sind bisher erfolglos gewesen. Daß beim Kochen der Base vom Schmp. 87° mit Natronlauge flüchtige basische Bestandteile entstehen, ist unzweifelhaft, welcher Natur sie hingegen sind, hat bisher noch nicht festgestellt werden können.

Bei einer neuen Versuchsreihe, bei der größere Mengen des Jodkörpers $C_{24}H_{26}N_3J_2 + H_2O$ (8 g) mit Ag_2O in größerem Überschuß deshalb behandelt wurden, weil die Entjodung zu langsam vor sich ging, resultierte nach vollendeter Umsetzung eine durch eine kolloidale Silberverbindung braun gefärbte

Lösung unter gleichzeitiger starker Silberspiegelbildung. Um aus dieser gefärbten Lösung nach Abfiltrieren des AgJ und Ag₂O die Base zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, das gebildete Chlorsilber durch Filtrieren getrennt, das Filtrat dann weiter eingeeengt und die Base durch 25 Prozent Ammoniak gefällt. Diese Fällung wird nach dem Sammeln und Trocknen aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, beim Krystallisieren scheidet sich erst in ganz geringer Menge die oben erwähnte Base vom Schmp. 87°, schließlich die bei 152/153° schmelzende Base aus. Die letztere krystallisiert je nach den Konzentrationsbedingungen in weißen Blättchen oder Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind. Sie liefert ein goldglänzendes, in Blättchen krystallisierendes Pt-Salz, für das die Analyse 25,02 bzw. 25,14% Pt ergab. Aus diesem Pt-Gehalt würde sich für das Molekül der Base etwa 183 berechnen. Hiermit sind aber die bisher gefundenen Werte der ziemlich schwierig auszuführenden Elementaranalyse nicht in Einklang zu bringen, die sowohl mit der lufttrockenen als auch mit der im Schwefelsäureexsiccator getrockneten Substanz ausgeführt sind und für C = 69,6, 69,52 und 69,68%, für H = 6,49, 6,58 und 6,40% ergaben. Es sei hierbei nicht verschwiegen, daß mit derselben Substanz anfangs, besonders nach dem Dennstedtverfahren, für C bedeutend niedrigere Werte gefunden worden sind. Weitere Versuche müssen auch hier noch aufklärend wirken.

Zum Schluß sei noch die Gewinnung einer Verbindung erwähnt, die bei Einwirkung von Benzylchlorid auf m-Amidolophin entsteht.

Verbindung des m-Amidolophins mit Benzylchlorid, C₄₂H₃₇N₃Cl₂. Diese drei Benzylgruppen und zwei Chloratome enthaltende Verbindung ist wahrscheinlich der obigen Jodmethylverbindung des m-Amidolophins analog zusammengesetzt und entsteht, wenn man m-Amidolophin (3 g) mit überschüssigem Benzylchlorid (6 g) und Alkohol im Rohr 8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich beim Erhitzen braun und liefert nach vollendeter Umsetzung und dem Erkalten ein festes Produkt. Nach dem Absaugen, aus Alkohol krystallisiert, erhält man große weiße Nadeln vom Schmp. 172°.

Nitroderivate des Triphenylglyoxalins. 63

- I. 0,1784 g gaben 0,5033 g CO₂ und 0,0944 g H₂O.
 II. 0,1392 g „ 0,0606 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	77,04	77,02	— %
H	5,70	5,88	— „
Cl	10,83	—	10,77 „ .

Es ist anzunehmen, daß die drei Benzylgruppen mit der NH₂-Gruppe in Reaktion getreten sind und Veranlassung zur Bildung eines quaternären Ammoniumchlorids gegeben haben. Für das zweite Chloratom ist durch weitere Versuche noch festzustellen, ob es als HCl-Mol. angelagert oder für ein H-Atom in das Gesamtmolekül der Verbindung eingetreten ist.

Berichtigung.

Von

J. Tröger und E. Dunker.

(Eingegangen am 25. März 1925.)

In unserer in diesem Journal 109, S. 88—123 veröffentlichten Arbeit ist durch ein Versehen die Analyse des p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkins unter die Analyse des Platinsalzes zu stehen gekommen. Auf S. 120 muß vor dem Absatz „Chlorhydrat“ zu stehen kommen:

0,1003 g gaben 0,2710 g CO₂ und 0,0562 g H₂O. Darunter:

	Berechnet auf		Gefunden:
	Stilbazol:	Alkin:	
C	78,31	73,75	73,69 %
H	5,88	6,19	6,22 „

Auf S. 121 ist das Genannte zu streichen und bei der Analyse des Pt-Salzes zu setzen:

0,1003 g gaben 0,0190 g Pt.

	Berechnet auf		Gefunden:	
	Stilbazol:	Alkin:	I.	II.
Pt	19,67	18,98	18,93	18,94 %

Der Irrtum ist dadurch entstanden, daß in beiden Fällen durch einen Zufall die gleiche Substanzmenge zur Analyse diente.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols
oder Benzilams.

Von

J. Tröger und O. Philippson.

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Bereits Laurent¹⁾, der sich mit dem Studium der aus Ammoniak und Benzil bzw. Bittermandelöl entstehenden Reaktionsprodukte befaßt hat und Darstellung sowie Trennung des Imabenzils, Benzilimids und Benzilams beschreibt, erwähnt, daß Imabenzil beim Erhitzen mit Salpetersäure ein gelbes Öl liefere, das beim Erkalten krystallisiert und aus Alkohol in kleinen Nadeln erhalten werden kann. Auch aus Benzilam hat Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure ein in Nadeln erstarrendes Öl erhalten, das mit dem aus Imabenzil gewonnenen Nitroprodukt identisch sein soll. Von dem aus Benzilimid mit Salpetersäure erhaltenen, anfangs öligen, aber dann krystallinisch erstarrenden Nitroprodukt sind nur Eigenschaften angegeben, die auch das erstgenannte Nitroprodukt aufweist, doch ist von einer Identität nicht die Rede. Bei allen drei von Laurent angeführten Nitroprodukten ist weder Schmelzpunkt noch eine Analyse angegeben, ja bei ihrer Darstellung nicht einmal die Stärke der angewandten Salpetersäure angeführt. Eines aus Imabenzil entstehenden Nitroproduktes tut auch Th. Zincke²⁾ Erwähnung, als er in einer Abhandlung über die Ammoniakderivate des Benzils vom Imabenzil spricht. Etwas eingehender befaßt sich M. Henius³⁾ mit den Nitrierungsprodukten des

¹⁾ Dies. Journ. 35, 461 (1845).

²⁾ Ber. 16, 889 (1883).

³⁾ Inaug.-Diss., Marburg 1881 und Ann. Chem. 228, 339 (1885).

Imabenzils, Benzilimids und Benzilams. Entgegen den Laurentschen Angaben erzielt genannter Autor beim Benzilimid entweder keine Nitrierung oder er gelangt zu harzigen, schlecht charakterisierbaren Produkten. Nach Henius soll beim Nitrieren von Imabenzil und von Benzilam dasselbe Nitroprodukt entstehen, das aber in keinem der beiden Fälle ihm rein vorgelegen hat. Aus dem Imabenzil erhält genannter Autor ein Gemenge zweier Nitrokörper, von denen er nur einen isoliert, diesen aber hat er nicht rein erhalten. Dieser von Henius als in Eisessig schwer löslich erkannte Anteil bildet schöne gelbe, lange Nadeln, schmilzt bei 275—280° und seine Analysenwerte stimmen auf ein vierfach nitriertes Imabenzil, $C_{42}H_{28}(NO_2)_4N_2O_4$. Diese Vermutung hält Henius aber selbst nicht für sehr wahrscheinlich, da dasselbe Nitroprodukt neben einer anderen leichter löslichen Verbindung beim Nitrieren von Benzilam entstehen soll. Gegen ein Tetranitroimabenzil spricht die Entstehung dieser Nitroverbindung aus Benzilam, gegen ein dinitriertes Benzilam sprechen die von Henius gefundenen Analysenwerte. Letztere lassen sich auch nicht mit der neueren Formel für Imabenzil in Einklang bringen, deren unitäre Zusammensetzung von Japp¹⁾ richtig gestellt und deren Konstitution von A. Pinner²⁾ festgelegt ist. Da nun die von Henius angegebenen Werte sich auch nicht mit einem Trinitrobenzilam erklären lassen, so scheint in dem Heniusschen Nitrierungsprodukt kein einheitlicher Körper vorgelegen zu haben. Neben dem erwähnten hochschmelzenden Nitroprodukte hat Henius noch ein zweites (Schmp. 175—182°) erhalten, das bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure in die Dinitroverbindung (vgl. oben) übergehen soll. Henius hält diese Verbindung für ein Mononitrobenzilam, wiewohl die von ihm gefundenen Analysenwerte erhebliche Differenzen aufweisen gegenüber den für diese Verbindung berechneten Werten. Um diese Widersprüche aufzuklären, wurde vorliegende Arbeit unternommen.

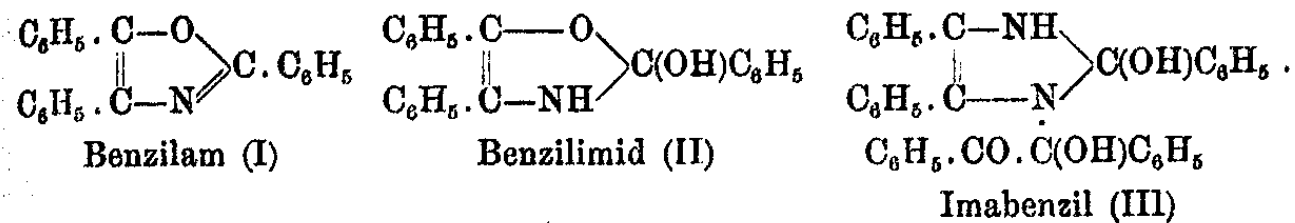
Zinin³⁾ hat für Benzilam die unitäre Formel $C_{42}H_{30}O_2N_2$ erkannt, diese Formel ist von Japp¹⁾ auf Grund einer Dampfdichtebestimmung auf die halbe Formel $C_{21}H_{15}ON$ reduziert.

¹⁾ Ber. 16, 2686 (1883).

²⁾ Ber. 35, 4137 (1902).

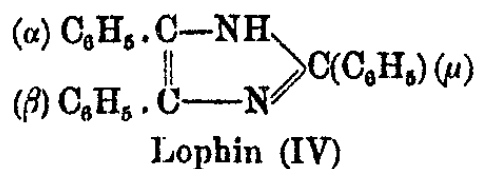
³⁾ Ann. Chem. 34, 190 (1839).

Die Konstitutionsformeln für Benzilam (I) und Benzilimid (II) stammen gleichfalls von Japp, während Pinner die Konstitutionsformel für das Imabenzil (III) aufgestellt hat.



In dem Imabenzil wird der an dem einen N haftende Benzoinrest verhältnismäßig leicht abgespalten, denn schon beim Erwärmen geben 2 Mol. Imabenzil 3 Mol. Benzilimid und 1 Mol. Benzamid.

Die unter vielen Schwierigkeiten durchgeführten Nitrierungsversuche des Benzilams und Imabenzils hatten ergeben, daß, wie Laurent schon ganz richtig geahnt, beide Ausgangsmaterialien dieselben Nitroprodukte geben, die mehr oder weniger stark durch Ausgangsmaterial oder auch durch Benzil verunreinigt sein können, wodurch die Reingewinnung der beiden Nitrokörper (Mono- und Trinitroverbindung) sehr erschwert und die Ausbeute vermindert wird. Die Schmelzpunktangaben und Analysen von Henius lassen deutlich erkennen, daß genannter Autor unreine Produkte unter den Händen gehabt hat und zwar in der höher schmelzenden Nitroverbindung nicht ein Dinitroimabenzil, sondern ein Trinitrobenzilam. In dem nachstehenden experimentellen Teile sind Darstellung und Eigenschaften des reinen Mono- und Trinitrobenzilams ausführlich beschrieben. In beiden Nitroverbindungen ist der Oxazolring durch Erhitzen mit Alkali nicht aufzuspalten, erweist sich jedoch gegen Erhitzen mit Säure unter Druck viel weniger widerstandsfähig als der Glyoxalinring in Lophinderivaten. Läßt man wäßrige oder alkoholische Lauge längere Zeit auf die Mononitroverbindung in der Hitze einwirken, so entsteht eine Azoxyverbindung, deren Weiterreduktion mit anderen reduzierenden Agenzien nicht gelang. Bekanntlich ist Lophin oder Triphenylglyoxalin (IV) das Endglied einer Reihe von Reaktions-



produkten, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Benzil entstehen und deren Zwischenglieder: Imabenzil, Benzilimid und Benzilam sind. Es ist gewissermaßen das Lophin ein Benzilam (I), in dem das O des Oxazolringes durch NH ersetzt ist und so Veranlassung zur Bildung des Glyoxalinringes gegeben hat. Versuche, die nitrierten Triphenyloxazolringe durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak eventuell in Nitroverbindungen des Triphenylglyoxalins von bekannter Konstitution überführen zu können, sind an dem Ausbleiben einer Umsetzung gescheitert. Daß in dem Trinitrobenzilam die drei NO_2 -Gruppen in den drei Phenylgruppen in p-Stellung sich befinden, wird durch die Säurespaltung und den oxydativen Abbau bewiesen. Letzterer gab bei dem Mononitrobenzilam p-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure. In diesem Falle ist es unentschieden, welche der drei Phenylgruppen (α , β oder μ) die NO_2 -Gruppe enthält. Um dieser Frage näher zu treten, ist das Mononitrobenzilam durch Reduktion in ein Monoamido-benzilam übergeführt worden, an dem dann nach Einwirkung von Jodmethyl der Hofmannsche Abbau versucht werden sollte. Ähnliche Versuche liegen von J. Tröger und H. Thomas (dieses Journal) bei einem α, β -Diphenyl- $\mu(m)$ -amidoglyoxalin vor, dessen prächtig krystallisierendes, von J. Tröger¹⁾ bereits schon früher beschriebenes Jodmethylreaktionsprodukt beim Hofmannschen Abbau ziemliche Schwierigkeiten bereitete. In der Vermutung, daß der beim Amidolophin (das außer der Amidogruppe noch zwei N-Atome im Glyoxalinring enthält) ziemlich verwickelte Fall, sich bei dem Amidobenzilam (das ein N-Atom weniger als das Lophinderivat enthält) einfacher gestalten würde, ist zunächst das Amidobenzilam im Verhalten gegen Jodmethyl untersucht worden. Diese Umsetzung ist in der verschiedensten Weise ausgeführt, hat aber in der Regel nur wenig erfreuliche Resultate geliefert; während entsprechende Versuche mit dem Amidolophin eine sehr gut krystallisierende jodhaltige Verbindung ergaben. Es ist schließlich nach vieler Mühe die Darstellung eines Jodmethylats gelungen, mit dem der Hofmannsche Abbau ausgeführt ist. Als Spaltungsprodukt konnte hierbei ein basischer Körper isoliert und in Form seines Platindoppel-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 530 (1901).

salzes analysiert werden. Für die Base selbst berechnet sich eine unitäre Formel $C_{13}H_{14}N_2O$, für die eine passende Konstitutionsformel sich noch nicht hat ausfindig machen lassen. Ein Versuch, durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Amidobenzilam ein besseres Reaktionsprodukt zu erhalten, als es der Versuch mit Jodmethyl ergeben hatte, war insofern für die weiteren Versuche ohne Bedeutung, da mit Benzylchlorid kein halogenhaltiges Produkt, sondern glatt Dibenzylamidobenzilam entstand. Bei dem Amidobenzilam ist die stark blaue Fluorescenz seiner ätherischen Lösung charakteristisch. Außer Doppelsalzen gelang bei diesem Amidobenzilam die Darstellung von Salzen in einwandfreier Form nicht, wiewohl die Base selbst ein gut krystallisierender Körper ist. Bei Wasserbadwärme läßt sich die Amidogruppe diazotieren, was ein Kupplungsprodukt und die Überführung des Diazoniumsalzes in das Oxybenzilam beweist. Letzteres ist nur in alkoholischer, nicht in wäßriger Lauge löslich, hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von dem Oxylophin, das sich leicht in Alkali löst und benzoylieren läßt. Auch gegen SO_2 -Gas zeigen die Diazoverbindungen, die aus dem Amidolophin und dem Amidobenzilam sich bereiten lassen, wesentliche Unterschiede. Im ersteren Falle entsteht eine Lophinsulfosäure, im zweiten Falle ein schwefelfreies Produkt. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß die NH_2 -Gruppe beim Amidolophin in m-Stellung in der μ -Phenylgruppe steht, während bei dem Amidobenzilam die Amidogruppe in p-Stellung steht, hingegen es noch nicht bewiesen ist, in welcher der drei Phenylgruppen (α , β oder μ) sie sich befindet.

Experimenteller Teil.

Nitrierungsversuche des Benzilams. Gießt man auf fein gepulvertes Benzilam Salpetersäure (1,5 g), so löst sich das erstere unter starker Entwicklung von roten Stickoxyden auf; beim Eingießen der Lösung und Aufarbeitung der entstandenen Fällung konnte außer unverändertem Benzilam nur Benzil, aber kein Nitroprodukt erkannt werden. Als bei einer anderen Versuchsreihe das Benzilam in kleinen Anteilen in eine mit Eis gekühlte Salpetersäure (1,5) eingetragen, die entstandene

Lösung in Wasser gegossen und der entstandene kanariengelbe Niederschlag nach dem Sammeln und Trocknen erst mit heißem Alkohol ausgezogen, dann aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert wurde, hatte der Alkohol eine kleine Menge Benzilam, das der Nitrierung entgangen, entzogen, während aus dem Eisessig Krystallnadeln vom Schmp. 253—258° erhalten wurden. Da die Analysen dieses Nitrierungsproduktes ähnliche Werte gaben, wie sie Henius anführt, mithin kein einheitliches Produkt vorliegen konnte, so ist dieses Produkt nochmals nitriert, d. h. von neuem nach vorherigem Pulverisieren in mit Wasser gekühlte Salpetersäure (1,49) eingetragen worden. Hierdurch hatte sich der Schmelzpunkt bis auf 280° erhöht und der C-Gehalt war gesunken. Während das bei 258° schmelzende Produkt C-Werte von 62—63% gab, lieferte die Analyse des bei 280° schmelzenden Produktes für C = 61,51 und 61,23%, für H = 3,15 und 3,33%. Diese Werte sind bedeutend niedriger als diejenigen, welche Henius für sein Nitroprodukt vom Schmp. 275—280° angibt (Henius fand C = 63,22 und 62,82%), lassen sich aber weder mit einem Dinitro- noch einem Trinitrobenzilam in Einklang bringen, da ersteres einen höheren, letzteres einen niederen C-Gehalt verlangt: Dinitrobenzilam verlangt C = 65,12, H = 3,36; Trinitrobenzilam C = 58,33, H = 2,78%. Da durch das zweite Nitrieren der Schmelzpunkt gestiegen und der C-Gehalt gesunken war, so wurde der Nitrierungsprozeß nochmals wiederholt und das Produkt dann wieder aus Eisessig krystallisiert. Auf diese Weise wurde schließlich ein in eigelben schönen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 294° erhalten, das in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich bzw. unlöslich ist. In Alkohol ist es nur in Spuren löslich, in heißem Nitrobenzol ist es leichter löslich und kann aus dieser mit Alkohol verdünnten Lösung krystallinisch gewonnen werden. Am besten bedient man sich jedoch zum Umkrystallisieren des Eisessigs. Daß in diesem bei 294° schmelzenden Produkte ein einheitliches Nitroprodukt vorliegt und dasselbe identisch ist mit demjenigen, das man durch Nitrieren von Imabenzil erhält, wird durch die Analysen bestätigt, die weiter unten angeführt sind und von den auf beiden Wegen erhaltenen Nitrierungsprodukten herrühren.

Nitrierungsversuche des Imabenzils. Wie aus den

Konstitutionsformeln aus der Einleitung ersichtlich, muß, um vom Imabenzil zum Benzilam zu kommen, nicht bloß der Benzoinrest, der an dem einen N haftet, eliminiert, sondern auch das zweite N als NH_2 abgespalten und durch O ersetzt werden. Außerdem müssen noch die Elemente des Wassers austreten, ehe die Nitrierung des Benzilams erfolgen kann. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Umwandlung des Imabenzils in Benzilam ein relativ leicht erfolgender Vorgang. Als Imabenzil mit HNO_3 (1,5) übergossen wurde, ging es ebenso wie das Benzilam unter Stickoxydentwicklung in Lösung, wobei Benzil als Hauptprodukt entstand. Trägt man hingegen das Imabenzil in mit Wasser gekühlte HNO_3 (1,49–1,50) in kleinen Anteilen unter Schütteln ein, so entsteht eine Lösung, die beim Eingießen in Wasser einen gelben Niederschlag gibt. Als diesem beigemengtes Benzil durch Auskochen mit Alkohol entzogen und der Rückstand aus Eisessig krystallisiert wurde, resultierten gelbe Nadeln vom Schmp. 210° , durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich der Schmelzpunkt auf 268° , durch erneutes Nitrieren und wiederholtes Krystallisieren schließlich auf 294° erhöhen. Tatsächlich sind, wie der Schmelzpunkt und nachstehende Analysen, die mit den auf beiden Wegen erhaltenen Nitroprodukten ausgeführt sind, beweisen, die Nitrierungsprodukte des Benzilams und Imabenzils identisch und zwar handelt es sich um das Trinitrobenzilam oder Trinitrotriphenyloxazol $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$.

I.	0,0815 g	gaben	0,1752 g	CO_2	und	0,0242 g	H_2O .
II.	0,1208 g	„	0,2600 g	CO_2	„	0,0326 g	H_2O .
III.	0,0980 g	„	0,2102 g	CO_2	„	0,0250 g	H_2O .
IV.	0,1014 g	„	0,2158 g	CO_2	„	0,0280 g	H_2O .
V.	0,1047 g	„	0,2230 g	CO_2	„	0,0302 g	H_2O .
VI.	0,0978 g	„	11,3 ccm	N bei 23°	und	753 mm.	
VII.	0,1888 g	„	20 ccm	N bei 22°	und	757 mm.	

Berechnet auf:		Gefunden:						
Dinitro-	Trinitrobenzilam	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	65,12	58,33	58,62	58,69	58,49	58,04	58,01	— — %
H	3,36	2,78	3,3	2,99	2,83	3,06	3,2	— — „
N	10,85	12,96	—	—	—	—	—	13,2 12,25 „

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß es sich in dem hochschmelzenden Nitroprodukte, das sowohl Laurent als auch

Henius isoliert haben, um ein verunreinigtes Trinitrobenzilam handelt, dessen Beimengungen durch wiederholtes Nitrieren beseitigt werden. Eine ganz ähnliche Beobachtung haben J. Meisenheimer und K. Weibezahn¹⁾ bei der Nitrierung des α, β, γ -Triphenylisoxazols gemacht. Sie erhielten für ihr Nitroprodukt erst den Schmp. 245°, dann nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 295—300°, und da die Analyse ein Gemisch von Di- und Trinitroverbindung erkennen ließ, nach abermaliger Behandlung mit kochender Salpetersäure schließlich den reinen Trinitrokörper vom Schmp. 298—300°. Es handelt sich selbstredend hierbei um Verbindungen ganz verschiedener Konstitution, denn im Isoxazolderivat stehen die drei Phenylgruppen an drei benachbarten C-Atomen, im Oxazolring aber nicht. Der hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit des Trinitrobenzilams ist im übrigen auch für das Mononitrolophin charakteristisch, während beim Trinitrolophin die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zunimmt und der Schmelzpunkt fällt.

Verhalten des Trinitrotriphenyloxazols oder Trinitrobenzilams gegen Säuren und Basen. 7stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 245° hatte die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unversehrt gelassen. In der salzsauren Lösung konnte nur eine relativ geringe Menge Ammonsalz nachgewiesen werden. Als der in Salzsäure unlösliche Teil des Rohrinhaltes mit Sodalösung digeriert wurde, färbte sich der Auszug gelb und lieferte letzterer beim Ansäuern eine geringe Menge von Nadelchen, die nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung bei 204° schmelzen. Es dürfte sich um unreine p-Nitrobenzoesäure handeln, deren Schmelzpunkt allerdings bei 238° liegt, die aber bei diesem Versuche in nicht genügend reiner Form und in einer zur Reinigung nicht ausreichenden Menge vorlag. Das Auftreten von Ammoniak spricht für Aufspaltung des Oxazolringes, die große Menge des nicht angegriffenen Ausgangsmaterials für die schwierige Aufspaltung des 5-Ringes. Daß die unreine Säure die p-Nitrobenzoesäure sein muß, wird durch spätere Versuche bewiesen. Daß die drei NO₂-Gruppen auf die drei Phenylgruppen des Benzilams gleich-

¹⁾ Ber. 54, 3199 (1921).

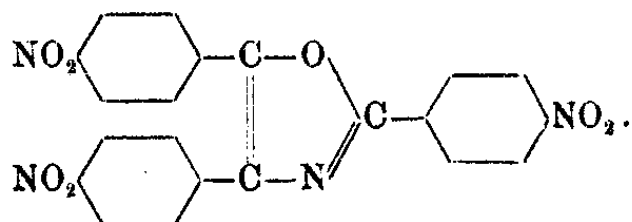
mäßig verteilt sind, wird sehr wahrscheinlich dadurch, daß Lophin bei der Nitrierung gleichfalls eine Trinitroverbindung liefert, bei der durch Spaltungsversuche einwandfrei bewiesen wird, daß die drei Nitrogruppen in den drei Phenylgruppen in p-Stellung sich befinden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Trinitrobenzilam glatt in der Kälte und wird beim Eingießen dieser Lösung in Wasser unangegriffen zurückerhalten. Von 30 Prozent Kalilauge wird Trinitrobenzilam weder in der Kälte noch in der Wärme gelöst, während Trinitrolophin durch wäßrige Lauge in der Wärme fast quantitativ in NH_3 und p-Nitrobenzoesäure zerfällt. In seiner Beständigkeit gegen konzentrierte H_2SO_4 und KOH gleicht das Trinitrobenzilam der Stammsubstanz, dem Benzilam.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen Reduktionsmittel. Da der Nitrokörper in Eisessig bzw. anderen für Reduktionsversuche tauglichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, so bereitet eine Reduktion besondere Schwierigkeiten. Aus Zinn und Salzsäure entwickelter naszierender Wasserstoff greift die Nitroverbindung nicht an. Trägt man sie hingegen in ganz konzentrierte salzsaure Zinnchlorürlösung ein, so löst sie sich bei Wasserbadtemperatur in dem Reduktionsmittel auf, doch konnte nach dem Entzinnen ein brauchbares Reduktionsprodukt in ausreichender Menge nicht gewonnen werden. Am besten hat sich Zinkstaub für Lösungen bzw. Suspensionen des Nitrokörpers in Eisessig bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure bewiesen. Anfangs färbt sich die gelbe Eisessiglösung des Nitrokörpers beim Eintragen des Zinkstaubs bei Wasserbadtemperatur ziemlich dunkel braun, hellt sich aber allmählich auf und eventuell im Lösungsmittel suspendierter Nitrokörper verschwindet. Im Gegensatz zu dem Nitroprodukt ist das Amidoprodukt in saurehaltigem Wasser leicht löslich, konnte aber nur als schleimiger Niederschlag bisher isoliert werden. Salze und Doppelsalze konnten ebensowenig wie die Amidobase in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen alkoholisches Ammoniak unter Druck. Ein Versuch, im Trinitrobenzilam das O-Atom des Oxazolringes durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck durch NH zu ersetzen und auf diese Weise zu einem Trinitrolophin von be-

kannter Konstitution zu gelangen, hat zu einem positiven Resultate nicht geführt.

Verhalten des Trinitrobenzilams gegen Chromsäure. Gibt man zu der Eisessigsuspension des Nitroproduktes eine Lösung von Chromsäure in Eisessig, so verschwindet beim Erwärmen auf dem Wasserbade das suspendierte Ausgangsmaterial allmählich und es resultiert eine tiefgrün gefärbte Lösung. Wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser und Erhitzen die Essigsäure möglichst entfernt, so scheidet sich schließlich ein festes weißes Produkt ab, das in Soda löslich und aus dieser Lösung durch Säure wieder fällbar ist. Am Schmp. 238° wurde diese Säure als p-Nitrobenzoesäure erkannt. Da ein anderes Produkt außer Ammoniak nicht ermittelt wurde, so lehrt dieser oxydative Abbau, daß die drei NO₂-Gruppen gleichmäßig auf die drei Phenylgruppen des Triphenyloxazolringes verteilt sein müssen und alle in p-Stellung stehen. Mithin kommt dem Trinitrobenzilam nachstehende Konstitution zu:



Mononitrotriphenyloxazol oder Mononitrobenzilam, C₂₁H₁₄NO(NO₂). Nach den Arbeiten von Laurent und von Henius war ein Mononitroderivat vom Benzilam zu erwarten und letztgenannter Autor hat ein solches auch schon, wenngleich nicht in reiner Form, neben seinem vermeintlichen Dinonitroderivat dargestellt und analysiert. Nach vielen Versuchsreihen, bei denen entweder keine oder eine zu weitgehende Nitrierung erfolgte, hat sich folgendes Verfahren zur Bereitung eines reinen Mononitroproduktes bewährt. Man trägt in die mittels Wasserkühlung auf 15° gehaltene Salpetersäure (1,46) in kleinen Anteilen unter gutem Umschütteln Benzilam oder Imabenzil ein und gießt die rot gefärbte Lösung hierauf in Wasser. Den hierbei entstehenden Niederschlag läßt man zweckmäßig längere Zeit stehen, bevor man ihn sammelt. Wird nun die Fällung wiederholt, mindestens 3—4 mal aus Alkohol krystallisiert, so gelangt man zu reinem Mononitroprodukt, da

eventuell gebildetes Trinitroprodukt durch seine Schwerlöslichkeit leicht zu trennen ist, während Beimengungen von Benzilam und Benzil als leichter lösliche Anteile vom Nitroprodukte nur durch wiederholtes Umkrystallisieren sich trennen lassen. Das so gereinigte Mononitrobenzilam bildet feine, sehr leichte, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194°. ¹⁾

- I. 0,0758 g gaben 0,2043 g CO₂ und 0,0305 g H₂O.
- II. 0,0801 g „ 0,2160 g CO₂ „ 0,0316 g H₂O.
- III. 0,0826 g „ 6,1 cem N bei 23,5° und 755 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	73,7	73,4	73,54	— %
H	4,1	4,47	4,38	— „
N	8,2	—	—	8,46 „

Im Gegensatz zu dem Trinitrobenzilam ist das Mononitrobenzilam in den üblichen organischen Lösungsmitteln relativ leicht löslich.

Verhalten des Mononitrobenzilams gegen Säuren. 3—4 stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 245° gab eine gelbe Lösung und einen gelbroten Rückstand. Letzterer löste sich in Sodalösung, fiel beim Ansäuern wieder aus und erwies sich nach dem Reinigen als p-Nitrobenzoesäure (Nadeln, Schmp. 239°). Die Spaltung war also bei dem Mononitrokörper leichter als bei dem Trinitrokörper eingetreten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Mononitrokörper leicht auf und wird beim Eingießen der Lösung in Wasser unverändert wieder gefällt. Sehr glatt verläuft die Aufspaltung des Oxazolringes bei der Oxydation.

Verhalten des Mononitrobenzilams gegen Chromsäure. Erwärmt man den in Eisessig gelösten Nitrokörper mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig so lange auf dem Wasserbade, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr entsteht, verdünnt dann mit Wasser und vertreibt durch Erhitzen möglichst die Essigsäure, so gibt die eingeengte Lösung schließlich eine farblose Abscheidung. Diese ließ Ammonsalz erkennen und gab, aus mit Wasser genügend verdünnter Salzsäure krystallisiert, sehr gut ausgebildete, aber unter dem

¹⁾ Henius gibt den Schmp. 178—182°, findet aber bei seinem Nitroprodukte 1% C zu wenig und 1% N zu viel.

Mikroskop nicht einheitlich erscheinende Krystalle vom Schmp. 236°. Bei Bestimmung des letzteren konnte ein Sublimat (Benzoessäure) beobachtet werden. Die bei 236° schmelzenden Krystalle sind nicht ganz reine p-Nitrobenzoessäure. Weitere Mengen eines Gemisches dieser beiden Säuren gab das Filtrat der oben erwähnten Ausscheidung nach Beseitigung des Chroms. Dieser Oxydationsversuch läßt erkennen, daß die eine Nitrogruppe in einer der drei Phenylgruppen des Benzilams in p-Stellung steht, läßt aber unentschieden, ob es sich hierbei um α -, β - oder μ -Stellung bei der Phenylgruppe handelt.

Einwirkung von konzentrierter alkoholischer oder wäßriger Kalilauge auf Mononitrobenzilam, Bildung von Azoxybenzilam, $(C_{21}H_{14}NO)_2N_2O$. Erhitzt man die Nitroverbindung mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf dem Wasserbade, so fällt aus der dunkel gefärbten Lösung beim Verdünnen mit Wasser ein brauner Niederschlag aus, dessen Farbe sich beim Auswaschen etwas aufhellt. Der Niederschlag wurde gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und getrocknet. Man gewinnt so eine braune amorphe Verbindung, die bei 270° also wesentlich höher als das Ausgangsmaterial, der Nitrokörper (Schmp. 194°) schmilzt. Die Analyse dieser Verbindung läßt erkennen, daß die alkoholische Kalilauge reduzierend gewirkt und die Nitroverbindung in ein Azoxybenzilam übergeführt hat. Ein zweiter Versuch, der mit konzentrierter wäßriger Kalilauge ausgeführt ist, lehrte, daß man zu der gleichen Verbindung kommt, wenn man das Nitroprodukt mit höchst konzentrierter Lauge im Kölbchen mit Steigrohr über freier Flamme erhitzt. Eine Lösung findet hierbei nicht statt; die Umwandlung ist nur durch den höheren Schmelzpunkt und die Analyse festzustellen.

- I. 0,0672 g gaben 0,1947 g CO_2 und 0,0288 g H_2O .
 II. 0,0869 g „ 6,5 ccm N bei 20° und 766 mm.

	Berechnet auf:		Gefunden:	
	Mononitro-	Azoxybenzilam	I.	II.
C	73,7	79,24	79,02	— %
H	4,1	4,4	4,7	— „
N	8,2	8,8	—	8,78 „

Im Anschluß an diese Versuchsreihe sind weitere Versuche unternommen, den vorgenannten Azoxykörper durch Wahl anderer

alkalischer Reduktionsmittel (Natriumstannit, Natriumamalgam) in einem Azo- oder Hydrazokörper überzuführen, doch konnte eine Veränderung hierbei nicht festgestellt werden. Läßt man auf den in Alkohol gelösten Nitrokörper metallisches Natrium in der Siedehitze einwirken, so führt die Reduktion gleichfalls nur bis zur Azoxyverbindung.

Amidobenzilam, $C_{21}H_{14}NO(NH_2)$. Die Vermutung, daß das Mononitrobenzilam infolge seiner größeren Löslichkeit weniger Schwierigkeiten bei der sauren Reduktion bereiten würde als die Trinitroverbindung, hat sich nur bis zu gewissem Grade bestätigt, indem man hier wohl zu einem gut krystallisierenden Produkte gelangt, aber nur bei Anwendung des richtigen Reduktionsmittels. In konzentrierter salzsaurer Zinnchlorürlösung löst sich der Mononitrokörper leicht beim Erwärmen auf und liefert eine farblose Lösung, aus der weder die gewünschte Base, noch ein Spaltungsprodukt derselben isoliert werden konnte. Es ist reichlich viel Zeit und Material zu diesem Zwecke verbraucht worden, ohne dabei zu einem einwandfreien Produkte gelangen zu können. Auch die Zininsche Methode versagte. Schließlich hat folgendes Verfahren eine rasche und glatte Reduktion ermöglicht. Löst man das Mononitroprodukt in Eisessig in der Wärme auf, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die, wenn man sie mit etwas starker Salzsäure versetzt, leicht wieder einen Teil des ursprünglichen Nitroproduktes ausscheidet, der durch erneuten Eisessigzusatz und Erhitzen erst wieder in Lösung zu führen ist, ehe man Zinkstaub in kleinen Anteilen zugibt und für eine rasche Wasserstoffentwicklung durch Erwärmen auf dem Wasserbade Sorge trägt. Sehr bald tritt vollständige oder nahezu vollständige Entfärbung ein. Filtriert man jetzt vom ungelösten Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit Wasser, so tritt, wenn man die richtigen Konzentrationsbedingungen getroffen hat, sehr bald die Abscheidung eines sehr gut krystallisierenden Produktes ein, dessen Menge durch vorsichtigen Wasserzusatz sich noch vermehren läßt. Sollte, was leicht eintreten kann, die Salzsäuremenge zu groß gewesen sein, so gelingt es nicht, beim Verdünnen mit Wasser und Impfen zu einem festen, geschweige denn einem krystallinen Produkte zu gelangen. In diesem Falle empfiehlt es sich, zu der heißen essigsalzsaurer Lösung eine heiße wäßrige

Lösung von essigsaurem Natrium so lange zuzufügen, bis die beim Eingießen auftretende Trübung gerade noch durch die anwesende Säure in Lösung gehalten wird. Läßt man dann langsam erkalten, so scheidet sich das Reduktionsprodukt in schönen, sternförmig angeordneten Nadeln ab. Beim Liegen nach dem Sammeln verlieren diese Krystalle ihre Durchsichtigkeit und bilden dann ein schwach fleischfarben gefärbtes Krystallpulver, das im Aussehen demjenigen gleicht, das aus der Eisessiglösung nach vorsichtigem Wasserzusatz sich abgeschieden hatte und an der Luft getrocknet worden war. Der Schmelzpunkt des auf beiden Wegen erhaltenen Amidobenzilams liegt bei 214° , also 20° höher als der des entsprechenden Nitrokörpers. Bei einem anderen Reduktionsversuche geschah die Abscheidung der Amidoverbindung aus der Eisessig-Salzsäurelösung mittels Natriumacetat. Die Fällung oder besser starke Trübung wurde hierauf durch Ausschütteln in Äther aufgenommen, lieferte eine stark blaviolett fluorescierende Lösung und gab nach Verdunsten des Äthers das Amidobenzilam in der oben geschilderten festen Form. Durch Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung ein festes reines Chlorhydrat zu bereiten, glückte nicht, da sich nur feste klebrige Produkte absetzen. Gibt man zu einer solchen im Äther abgeschiedenen klebrigen Masse Wasser, so erfolgt sofortige Lösung dieses klebrigen Bestandteiles, beim stärkeren Wasserzusatz erfolgt eine stark milchige Trübung und schließlich ist das ganze Gefäß von einer weißen, gallertartigen Masse erfüllt, die nach dem Filtrieren den Anschein der freien Base zeigte und durch hydrolytische Spaltung entstanden zu sein scheint. Wenn man beim Reduzieren von vornherein zum Lösen des Nitrobenzilams reichlich Eisessig nimmt und nur wenige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugibt, bevor man den Zinkstaub einwirken läßt, so kann man nach vollendeter Reduktion das Amidobenzilam direkt durch Verdünnen mit Wasser ohne Benutzung von essigsaurem Natrium ausfällen. Aus Aceton sowohl als auch aus Alkohol läßt sich die Amidoverbindung leicht krystallisieren, zumal, wenn man zu der heißen Lösung etwas Wasser gibt. Daß es sich in dem beschriebenen Produkte um das gewünschte Amidobenzilam handelt, lehrt die Analyse.

- I. 0,0866 g gaben 0,2558 g CO₂ und 0,0421 g H₂O.
 II. 0,0799 g „ 6,2 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	80,77	80,56	— %
H	5,13	5,4	— „
N	8,97	—	8,53 „

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Amidobenzilam leicht löslich, in ätherischer Lösung fluoresciert es stark, in alkoholischer Lösung schwächer. Salze mit den Mineralsäuren in einer einwandfreien Form zu gewinnen, bietet große Schwierigkeiten. Übergießt man die Base mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine meist bräunlich gefärbte Lösung, in der zuweilen harzige Klümpchen sich bilden, die beim Umschwenken wieder sich lösen. Setzt man jetzt Wasser oder verdünnte Salzsäure zu, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, in dem das Chlorhydrat vorzuliegen scheint. Alle Versuche, zu einem haltbaren, gut krystallisierenden Chlorhydrat, Sulfat oder Perchlorat zu gelangen, sind wenig befriedigend ausgefallen, so daß auf die Reingewinnung dieser Salze verzichtet wurde und nur ein Platin- und ein Golddoppelsalz dargestellt wurde.

Pt-Doppelsalz des Amidobenzilams, (C₂₁H₁₆N₂O)₂H₂PtCl₆, dieses erhält man, wenn man die mit kalter konzentrierter Salzsäure bereitete Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt und die gelbe Fällung aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert.

0,0442 g gaben 0,0085 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,9	19,2 %

Au-Doppelsalz des Amidobenzilams, (C₂₁H₁₆N₂O)HAuCl₄, dieses krystallwasserfreie Salz wird analog dem Pt-Salz zunächst als gelbe amorphe Fällung erhalten und aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert. Die hierbei zuerst sich abscheidenden Unreinheiten wurden zunächst durch Filtrieren getrennt, das Filtrat ergab dann gelblichgrüne Krystalle.

- I. 0,0513 g gaben 0,0720 g CO₂, 0,0133 g H₂O und 0,0153 g Au.
 II. 0,0846 g „ 0,0254 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	88,65	38,30	— %
H	2,61	2,88	— „
Au	30,2	29,83	30,02 „

Einwirkung von Jodmethyl auf Amidobenzilam. Bei dem m-Amidolophin gelingt es, wie in der Einleitung erwähnt, durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur ein gut krystallisierendes, zwei Jodatome enthaltendes Produkt zu erhalten, dessen Konstitutionserforschung besondere Schwierigkeiten bietet. In der Absicht, beim Amidobenzilam die Reaktion mit Jodmethyl vereinfachen zu können, da Amidobenzilam nur 1NH_2 und 1N , Amidolophin hingegen 1NH_2 , 1NH und 1N enthält, sind die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen, die leider den erwünschten Erfolg nicht boten. Bei dem Amidolophin bietet die Darstellung des Jodmethylreaktionsproduktes keinerlei Schwierigkeiten, dieselben treten erst auf bei der Konstitutionsforschung und beim Hofmannschen Abbau, während bei dem Jodmethylreaktionsprodukt des Amidobenzilams die Hauptschwierigkeit die Bereitung dieser Verbindung selbst bietet. Die Versuche sind sehr oft und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, haben aber sehr unerquickliche Produkte in der Regel gegeben. Es wurde kürzere oder auch längere Zeit das Amidobenzilam mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Um beim Abschmelzen des Rohres eine durch Zersetzung der Jodmethyl-dämpfe auftretende Jodabscheidung zu verhüten, wurde das Rohr erst mit dem Amidokörper beschickt, dann capillar verjüngt, erst Jodmethyl, dann Methylalkohol dadurch eingesaugt, daß man den unteren Rohrteil kühlt, während man die Flüssigkeit in den trichterförmigen Ansatz des oberen Rohrteiles eingießt und schließlich die Capillare abgeschmolzen. Da das Jodmethylreaktionsprodukt in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, so ist versucht worden, durch wenig Methylalkohol oder auch durch Ätherzusatz eine krystallinische Abscheidung des Reaktionsproduktes nach dem Erkalten des Rohrinhaltes zu erzwingen, doch hat auch dieser Weg sich nicht bewährt. Man erhält immer, man mag noch so wenig Lösungs-

mittel anwenden, eine braune Lösung nach dem Erhitzen im Rohre, die beim Abdampfen ein braunes sprödes, zuweilen auch wohl mikrokristallinisches Produkt liefert, dessen Reinigung an der leichten Löslichkeit scheitert. Neben einem hellgelben Jodmethylat konnte ein braungelbes, jodhaltiges Produkt schließlich isoliert werden, wenn man die alkoholische Lösung stehen läßt, schmierige Produkte, die sich beim Stehen abcheiden, häufig durch Filtrieren trennt und das erste nicht mehr schmierig sich absetzende Produkt sammelt. Dieses ist braungelb und mikrokristallinisch und jodärmer als das Jodmethylat, das aus dem Filtrate beim allmählichen Verdünnen mit Wasser als eigelbe Fällung erhalten wird. In diesem speziellen Falle, wo die Darstellung des Jodmethylats glückte, wurde die Base mit nicht zu viel Jodmethyl, wenig Methylalkohol und etwas Äther 3—4 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der Rohrinhalt abgedunstet, der Rückstand in mit Wasser verdünntem Methylalkohol gelöst und die Lösung in obiger Weise verarbeitet. Ein Versuch, ohne Anwendung von Druck durch bloßes Erhitzen am Rückflußkühler das Jodmethylat zu erhalten, gab kein befriedigendes Resultat. Das braungelbe mikrokristallinische Produkt, dessen Abscheidung vor der des eigentlichen Jodmethylats erfolgte, zeigte den Schmp. 78° , schmolz fast 100° tiefer als letzteres.

0,1131 g gaben 0,0543 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{23}N_2OJ$:
J 26,33

Gefunden:
25,95 %.

In dieser wasserunlöslichen Verbindung, $C_{24}H_{23}N_2OJ$, könnte es sich möglicherweise um ein Jodmethylat eines Dimethylamidobenzilams, $C_{21}H_{14}NO(N(CH_3)_2)J$, handeln, da auch das Amidolophin ein braunes, aber besser kristallisierendes Produkt bildet, in dem man drei eingetretene Methylgruppen, allerdings neben zwei Jodatomen, annehmen muß. Leider war die Menge dieses niedrig schmelzenden Jodproduktes zu einer weiteren Aufklärung nicht ausreichend.

Jodmethylat des Amidobenzilams, $C_{21}H_{16}N_2O.CH_2J$. Um dieses handelt es sich in dem oben erwähnten gelben amorphen Produkte, das aus dem Filtrate der vorgenannten Jodverbindung beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidet. Es schmilzt bei 171° .

- I. 0,0645 g gaben 0,1372 g CO₂ und 0,0260 g H₂O.
 II. 0,1085 g „ 0,0566 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,2	58,08	— %
H	4,13	4,47	— „
J	27,97	—	28,2 „

Umsetzung des Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd. Als das vorgenannte, in Alkohol leicht lösliche Jodmethylat zwecks Aufspaltung des Oxazolringes in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd einige Stunden im Kölbchen mit Steigrohr unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt und dann die alkoholische Lösung vom Jodsilber durch Filtration getrennt wurde, zeigte die Lösung auf einem angefeuchteten Lackmuspapier nur äußerst schwach eine alkalische Reaktion. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen vom Alkohol befreit und auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid schließlich ein Platinsalz erhalten. Aus heißer verdünnter Salzsäure konnte dieses Platinsalz in orangeroten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 240° erhalten werden.

- I. 0,0457 g gaben 0,0621 g CO₂, 0,0134 g H₂O und 0,0107 g Pt.
 II. 0,0525 g „ 0,0708 g CO₂, 0,0162 g H₂O „ 0,0126 g Pt.
 III. 0,0525 g „ nach Dennstedt 0,0551 g AgCl.
 IV. 0,0511 g „ 2,8 ccm N bei 21° und 764 mm.

	Berechnet für (C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O) ₂ H ₂ PtCl ₆ :	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	37,2	37,05	36,78	—	— %
H	3,58	3,2	3,4	—	— „
Pt	23,3	23,4	24,0	—	— „
Cl	25,4	—	—	25,97	— „
N	6,7	—	—	—	7,12 „

Es liegt in dem analysierten Salze ein Platinsalz (C₁₃H₁₄N₂O)₂H₂PtCl₆ vor, dem vermutlich eine Base C₁₃H₁₄N₂O zugrunde liegt, da die gefundenen Werte sich am besten mit dieser Formel in Einklang bringen lassen. Daß der Oxazolring über das Jodmethylat des Amidobenzilams, C₂₂H₁₉N₂OJ, eine Sprengung erfahren haben muß, ist ohne weiteres zu ersehen. Unverständlich ist bei dieser Formel nur die Zahl der 13 C-Atome, da man hierfür unter Berücksichtigung der Jodmethylatformel keine passende oder nur einigermaßen ein-

leuchtende Erklärung finden kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hofmannschen Abbau, der bei dem Jodmethylreaktionsprodukt des *m*-Amidolophins ausgeführt worden ist und über den an anderer Stelle berichtet ist. In diesem Falle, wo sowohl eine gut krystallisierende Base sowie ein krystallinisches Platinsalz zur Ermittlung der Formel der Spaltbase zur Verfügung standen, ist dieser Zweck nicht bisher erreicht worden. Die ursprüngliche Annahme, daß der Hofmannsche Abbau in der Benzilamreihe sich einfacher als in der Lophinreihe gestalten würde, hat sich ebenfalls nicht bestätigt. Wäre das Ziel erreicht worden, so hätte man möglicherweise aus der Konstitution der Spaltbase einen Rückschluß auf die Stellung der Amidogruppe im Amidobenzilam bzw. der Nitrogruppe im Mononitrobenzilam ziehen können. So bleibt es bisher unentschieden, ob im Mononitrobenzilam die NO₂-Gruppe in der α -, β - oder μ -Phenylgruppe in *p*-Stellung eingetreten ist, nachdem auch hier analog der Trinitroverbindung ein Ersatz des O im Oxazolring durch NH bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Chlorzinkammoniak im Rohr bei 200–230° sich als nicht durchführbar erwiesen hat.

Da die Reaktion zwischen Amidobenzilam und Jodmethyl ein nur schwierig zu fassendes Produkt ergeben hatte, so ist schließlich die Einwirkung von Benzylchlorid auf den Amidokörper untersucht worden, hat aber nicht zu einer halogenhaltigen Verbindung, sondern direkt zum Dibenzylderivat geführt, dessen Spaltung mit Säure über die Stellung der Amidogruppe keinen Aufschluß ergeben hat.

Dibenzylverbindung des Amidobenzilams, C₂₁H₁₄NO.N(CH₂C₆H₅)₂. Zu dieser Verbindung gelangt man direkt, wenn man Amidobenzilam (1 g) mit 40 Tropfen Benzylchlorid und etwas Alkohol 2 Stunden im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf des Erhitzens bildet der Rohrinhalt eine rötlichweiße Masse, die aus Eisessig in rötlichweißen Nadeln vom Schmp. 182° erhalten werden kann.

I. 0,0536 g gaben 0,1673 g CO₂ und 0,0269 g H₂O.

II. 0,0850 g „ 0,2656 g CO₂ „ 0,0414 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₁ H ₁₄ ON ₂ :	I.	II.
C	85,34	85,13	85,22 %
H	5,17	5,57	5,41 „
			6*

Es war hier auffallend, daß die analysierte Verbindung chlorfrei war, denn F. R. Japp und W. B. Davidson¹⁾, die auf Lophin Benzylchlorid einwirken ließen, haben neben einem Benzyllophin auch ein Benzylchloridadditionsprodukt des letzteren erhalten können.

Die oben analysierte Dibenzylverbindung wurde zwecks Spaltung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 240° erhitzt. Ein Spaltungsprodukt ließ sich jedoch nicht isolieren, da eine tiefer greifende Zersetzung eingetreten war.

Diazotierung des Amidobenzilams. Dieselbe erreicht man am besten, wenn man die Base mit konzentrierter Salzsäure übergießt, mit verdünnter Salzsäure verdünnt, die berechnete Nitritmenge langsam ohne Eiskühlung zufügt und dann durch öfteres Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser die Temperatur auf 50—60° hält. Eventuell nicht gelöstes Chlorhydrat der Base verschwindet hierbei, die Lösung ist erst gelb, dann schließlich tief orange gelb gefärbt. Daß Diazotierung erfolgt ist, wurde durch Bereitung eines Kupplungsproduktes mit β -Naphthol bewiesen. Dieses Benzilamazo- β -naphthol, $(C_{21}H_{14}NO)N_2C_{10}H_6OH$, wird als rotes amorphes Produkt beim Zusammengeben der obigen Diazoniumsalzlösung mit einer alkalischen β -Naphthollösung erhalten. Eine N-Bestimmung zeigt, daß es sich um diesen Azokörper handelt.

0,0563 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
N	8,99	9,19 %.

Oxybenzilam, $C_{21}H_{14}NO(OH)$. Erhitzt man die obige Diazoniumsalzlösung längere Zeit, so beginnt bei 80° die Verbindung sich zu zersetzen und liefert ein ziemlich klebriges Produkt, das man am besten so reinigt, daß man es in alkoholischer Kalilauge löst und die Lösung mit Salzsäure und viel Wasser versetzt. Es fällt dann die Oxyverbindung in Form eines gelbbraunen amorphen Niederschlages aus, dessen Krystallisation bisher nicht gelungen ist. Die Verbindung schmilzt bei 205°, ist in wäßriger Lauge unlöslich, in alkoholischer Lauge aber löslich.

¹⁾ Chem. News 69, 118 und Chem. Zentralbl. 1894, I, 733.

0,0502 g gaben 0,1478 g CO₂ und 0,0230 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₅ NO ₂ :		Gefunden:
C	80,51	80,30 %
H	4,79	5,09 „

Die relativ große Beständigkeit hat das oben erwähnte Diazoniumsalz des Benzilams mit dem des Lophins gemein, doch zeigen beide Diazoniumsalze einen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber SO₂-Gas. Leitet man letzteres in die Lösung des Diazoniumsalzes des Lophins ein, so kommt man zur Sulfosäure des Lophins, während die gleiche Behandlung des Diazoniumsalzes des Benzilams zu einem gelben, S-freien Reaktionsprodukte führte. Es entsteht beim Einleiten sofort ein reichlicher Niederschlag, der, wiewohl er in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist, aus keinem derselben bisher krystallinisch erhalten werden konnte. Es macht ferner den Eindruck, als wenn es sich nicht um ein einheitliches Produkt handelt, denn bei drei Versuchsreihen wurden zweimal Produkte vom Schmp. 145°, einmal ein Produkt vom Schmp. 195° erhalten, die alle drei schwefelfrei sich erwiesen. Das Produkt vom Schmp. 145° war in heißer Salzsäure löslich, gab mit Natronlauge eine bei 191° schmelzende Fällung, deren Menge aber nicht derjenigen des gelösten Produktes entsprach. Das Produkt vom Schmp. 195° war in Säure löslich, durch Alkali fällbar und zeigte einen N-Gehalt von 12,8%, während das dritte Produkt vom Schmp. 145° nur teilweise in Säure löslich war und einen N-Gehalt von 10,05% ergab. Ob es sich in diesen Produkten um ein mehr oder weniger verunreinigtes Hydrazin handelt, konnte noch nicht entschieden werden.

Über die Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin.

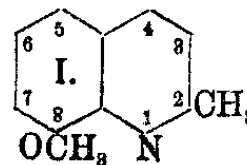
Von

J. Tröger und J. Danehl.

(Eingegangen am 25. März 1925.)

Durch die von J. Tröger und E. Dunker¹⁾ ausgeführten Kondensationsversuche, bei denen Oxy- und Methoxychinoline mit α - oder γ -ständiger CH_3 -Gruppe in ihrem Verhalten gegen gewisse aromatische Aldehyde studiert sind, ist festgestellt, daß, wenn OH oder OCH_3 im Pyridinkern stehen, die Kondensationsprodukte nur dann zur Salzbildung befähigt sind, wenn diese Gruppen in γ -Stellung sich befinden, also bei γ -Oxy- und γ -Methoxychinaldinderivaten, während die Salzbildung bei α - und β -Oxy- und Methoxymethylchinolinderivaten unterbleibt.

Die große Mehrzahl dieser Kondensationsprodukte mit OH oder OCH_3 im Pyridinkern ist amorph und schwer rein zu gewinnen, während bei Produkten, die OCH_3 im Benzolkern aufweisen, die Kondensation und Reinigung leichter gelingt. Dieses konnte in der zitierten Arbeit an dem o-Methoxychinaldin oder 2-Methyl-8-methoxychinolin (Formel I) gezeigt werden, mit dem sowohl Stilbazole als auch Alkine entstanden. Die erwähnten Versuche mit dem o-Methoxychinaldin erstrecken sich auf Benz-, Salicyl-, Anis-, Protocatechualdehyd, Piperonal und Vanillin. Man kommt auch hier meist zu amorphen Basen, kann aber aus diesen krystallisierte Salze oder Doppelsalze bereiten. Stilbazole, d. h. Kondensationsprodukte, die unter Wasseraustritt entstehen, wurden mit und ohne Chlorzink gewonnen, Alkine, d. h. Kondensationsprodukte ohne Wasserabspaltung, können entstehen, wenn man ohne Chlorzink arbeitet. Alkine haben durchweg ausgeprägten basischen Charakter, der nur bei dem mit Salicylaldehyd gewonnenen Produkte durch die im Aldehyd anwesende Phenolgruppe so weit geschwächt



¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 88 (1925).

ist, daß eine Salzbildung nicht mehr eintritt. In der Erwartung, daß man bei Anwendung von Nitrobenzaldehyden vielleicht noch günstigere Resultate bei der Kondensation mit dem *o*-Methoxychinaldin würde erzielen können, sind die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Versuche ausgeführt worden. Diese Erwartung fand ihre Bestätigung. Die Kondensationsprodukte sind gut krystallisierende Körper von ausgeprägt basischem Charakter und zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigt. Leicht zu erhalten in Form von sehr gut krystallisierenden Verbindungen sind die Jodalkylate, die auch von dem Ausgangskörper, dem *o*-Methoxychinaldin, dargestellt und in ihrem Verhalten gegen Silberoxyd bzw. Alkali untersucht worden sind. Bekanntlich entstehen Chinaldone aus den Jodmethylenen der Chinaldine bei Einwirkung von alkalischen Mitteln und die Lepidone aus Oxylepidin und seinen Äthern beim Erhitzen mit Alkyljodid und Natriumäthylat. Dieser Fall ist für die in dieser Arbeit untersuchten Jodmethylate ausgeschlossen, da diese ihre OCH_3 -Gruppe im Benzolkern enthalten, während zur Chinaldon- oder Lepidonbildung nur Jodmethylate solcher Chinolinderivate befähigt sind, die OCH_3 in α - oder γ -Stellung des Pyridinkerns besitzen, wenigstens solange man sich zur Umsetzung dieser Jodalkylate schwach oder stärker basischer Mittel (AgOH , NaHCO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) oder des bloßen Erhitzens bedient. Auf letzterem Wege ist aber auch eine Abwanderung des Alkyls aus dem Jodalkylat des Chinolins in α - oder γ -Stellung möglich, wie die Bildung des α - und γ -Äthylchinolins beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf $280\text{--}290^\circ$ lehrt. Daß es aber auch *N*-Methylchinolone gibt, die OR im Benzolkern enthalten, wird durch die Versuche von J. Howitz und K. Witte¹⁾ bewiesen, wonach bei der Oxydation des Jodmethylats des *ana*-Chlor-*p*-äthoxychinolins in stark alkalischer Ferricyankaliumlösung das *ana*-Chlor-*p*-äthoxychinolon entsteht. Der Vorgang ist aber hier, ebenso wie das Reagens, mit dem die Bildung des Chinolons erzielt wird, ein ganz anderer. Das OR im Benzolkern bleibt hierbei unversehrt, nur die α -ständige CH-Gruppe geht durch das Oxydans in CO über, während dem am N haftenden CH_2J das Jod entzogen wird. Daß aus den

¹⁾ Ber. 38, 1260 (1905).

Jodalkylaten des o-Methoxychinaldins und dessen Aldehydkondensationsprodukten mit Silberoxyd oder basischen Agenzien ein Chinolon entstehen könnte, ist trotz der großen Nähe des o-ständigen OCH₃ zum Stickstoff von vornherein ausgeschlossen, da eine orthoständige CO-Gruppe, die bei der Chinolonbildung entstehen müßte, sich mit den Bindungen nicht in Einklang bringen läßt, solange man an der 3- und 5-Wertigkeit des Stickstoffs festhält. Es ist also bei der geplanten Umsetzung der Jodmethylate nur mit der Bildung einer Ammoniumbase oder deren Spaltungsprodukten zu rechnen. Dies lehrt denn auch der Versuch, denn bei den Jodalkylaten des o-Methoxychinaldins resultierte eine Alkylammoniumbase, die durch Salze charakterisiert werden konnte. Geht man hingegen von den Kondensationsprodukten des o-Methoxychinaldins mit o- oder m-Nitrobenzaldehyd aus und behandelt deren Jodalkylate analog, so bleibt die für eine Ammoniumbase charakteristische alkalische Reaktion aus und man kommt zu einem Stilbazol zurück, auch dann, wenn man von dem Jodalkylat eines Alkins ausgegangen ist. Es muß also aus der intermediär entstandenen Ammoniumbase ein Alkohol und, wenn man vom Alkin ausgegangen ist, auch noch Wasser abgespalten werden, um das Stilbazol zu erhalten. Auffallend ist, daß die Umsetzung zwischen o-Methoxychinaldin und o- bzw. m-Nitrobenzaldehyd nicht immer analog verläuft. Bei dem m-Nitrobenzaldehyd glückt sowohl die Darstellung des Stilbazols als auch die des Alkins, und zwar die des ersteren auch ohne Anwendung von Chlorzink. Beim o-Nitrobenzaldehyd ist die Bereitung des Stilbazols bisher nicht möglich gewesen, da bei Anwendung von Chlorzink bei höherer Temperatur Zersetzung erfolgt, bei niedrigerer Temperatur aber das Alkin entsteht.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des o-Methoxychinaldins geschah nach der Methode von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ aus o-Anisidin, Paraldehyd und Salzsäure. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhält man zunächst eine von öligen Bestandteilen durchsetzte feste Masse. Letztere wird durch Aufstreichen auf

¹⁾ Ber. 17, 1707 (1884).

Tonteller so gut wie möglich von den öligen Beimengungen getrennt und schließlich durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Auf diese Weise erhält man das o-Methoxychinaldin in Form weißer Krystalle vom Schmp. 125°.

Jodmethylat des o-Methoxychinaldins, $C_{12}H_{14}NOJ$ (Formel II). Dieses bisher noch unbekannte Jodmethylat erhält



man, wenn man o-Methoxychinaldin mit Jodmethyl und Methylalkohol 3—4 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Bei Darstellung dieses sowie aller folgender Jodalkylate ist, um eine beim Zuschmelzen des Rohres leicht eintretende Jodabscheidung zu verhüten, ein kleiner Kniff angewendet worden, über den schon an anderer Stelle¹⁾ berichtet worden ist und der den Vorteil bietet, daß man auch kleine Rohrenden zum Einschließen benutzen kann, ohne Jodabscheidung befürchten zu müssen. Bereits schon während des Erhitzens im Wasserbade beobachtet man bei Darstellung des vorgenannten Jodmethylats die Abscheidung von roten Kryställchen, deren Menge nach dem Erkalten des Rohres zunimmt. Wird nach vollendeter Umsetzung das gebildete Jodmethylat nach dem Sammeln mit Alkohol nachgewaschen, so erhält man goldgelbe, lange spießige, meist kreuzweise übereinander liegende Nadeln, die schon, ohne nochmals umkrystallisiert zu werden, analysenrein sind. Das Jodmethylat zeigt den Schmp. 184° und ist in heißem Wasser leicht löslich; aus Alkohol kann man es umkrystallisieren.

0,1084 g gaben 0,0807 g AgJ.

J Berechnet:
40,28

Gefunden:
40,09 %.

Methylammoniumbase des o-Methoxychinaldins,



$C_{12}H_{15}NO_2$ (Formel III), entsteht, wenn man die wäßrige Lösung des obigen Jodmethylats mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds, das man gut ausgewaschen hat, bei Wasserbadwärme unter häufigem Schütteln behandelt. Nach vollendeter Umsetzung zeigte das Filtrat vom Jodsilber eine rötliche Färbung und deutlich alkalische Reaktion. Da aus dieser alkalischen Flüssigkeit ein festes Produkt nicht

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 80 (1925).

abgeschieden wurde, so sind zur weiteren Charakterisierung dieser Base zwei Doppelsalze bereitet worden.

Golddoppelsalz, $C_{12}H_{14}NOCl \cdot AuCl_3$. Dieses Salz erhält man sofort krystallisiert, wenn man zu der obigen alkalischen Lösung Salzsäure und Goldchlorid gibt. Hierbei erhält man lange gelbbraune Nadeln.

0,1246 g des krystallwasserfreien Salzes gaben 0,1242 g CO_2 , 0,0242 g H_2O und 0,0464 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
C	27,32	27,18 %
H	2,68	2,17 "
Au	37,40	37,24 "

Quecksilberchloridsalz, $(C_{12}H_{14}NOCl)_2HgCl_2$, bildet sich, wenn man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Methylnammoniumbase mit Quecksilberchlorid versetzt. Es scheidet sich sofort in gelbgrünlichen Nadeln ab.

0,0745 g gaben 0,0242 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	27,91	28,08 %

Jodäthylat des o-Methoxychinaldins, $C_{13}H_{16}NOJ$, analog dem Jodmethylate bereitet, bildet es gelbe, in Wasser leicht lösliche, sehr kleine, häufig sternförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 208—209°. Dieses Jodäthylat ebenso wie das Jodmethylat reizen stark zum Niesen.

0,0821 g gaben 0,0582 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	38,56	38,32 %

Äthylammoniumbase des o-Methoxychinaldins, $C_{13}H_{17}NO_2$. Auch hier zeigt das Auftreten der stark alkalischen Reaktion die Bildung der genannten Base an, wenn man die wäßrige Lösung des Jodäthylats mit der berechneten Menge von Silberoxyd in der Wärme behandelt und dann vom Jodsilber abfiltriert. Die Existenz dieser Base wird durch nachstehende Doppelsalze bewiesen.

Goldsalz, $C_{13}H_{16}NOCl \cdot AuCl_3$. Zur Bereitung dieses Doppelsalzes wurde die stark alkalisch reagierende Lösung der Base nach dem Ansäuern mit HCl auf ein kleines Volumen eingengt und dann erst mit Goldchlorid versetzt. Die Fällung zeigt unter dem Mikroskope goldgelbe, eigenartig geformte Krystalle. Diese erscheinen als Blättchen, die durch ihre abgerundeten Zacken zuweilen handähnliche Gebilde darstellen.

Nitrobenzaldehyd und Methoxychinaldin. 91

0,0799 g gaben 0,0848 g CO₂, 0,0220 g H₂O und 0,0292 g Au.

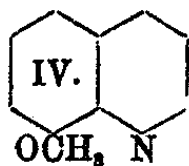
	Berechnet:	Gefunden:
C	28,38	28,94 %
H	2,98	3,08 „
Au	36,43	36,54 „

Quecksilberchloridsalz, (C₁₃H₁₆NOCl)₂HgCl₂, aus der mit HCl angesäuerten Lösung der Base fällt Quecksilberchlorid gelblichgrüne lange Nadeln.

0,2687 g gaben 0,0841 g HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	26,86	26,98 %

m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, C₁₈H₁₄N₂O₃ (Formel IV). Werden äquivalente Mengen von m-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin



im Rohr 3—4 Stunden auf 180° erhitzt, so bildet der Rohrinhalt nach dem Erkalten eine rotbraune zähe Masse, die sich beim längeren Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure vollständig löst, ein Zeichen, daß die Umsetzung nahezu quantitativ verläuft, da sonst m-Nitrobenzaldehyd ungelöst zurückbleiben müßte. Beim Erkalten scheidet die tiefbraun gefärbte Lösung das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes in Form einer voluminösen gelben filzigen Masse ab. Wird dieses Chlorhydrat nach dem Absaugen in Wasser gelöst und die Lösung in Natronlauge filtriert, so scheidet sich die Base zunächst als eine klebrige Masse ab, die aber beim Stehen erhärtet und, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbbraune durchsichtige rhombische, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 154° liefert. Zu demselben Produkte kommt man, wenn äquivalente Mengen von m-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin 12 Stunden im Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt werden. Durch die Analyse wird bewiesen, daß ein Stilbazol und nicht ein Alkin entstanden ist, wiewohl die Kondensation ohne Chlorzink erfolgte.

- I. 0,1389 g gaben 0,3609 g CO₂ und 0,0625 g H₂O.
- II. 0,1257 g „ 0,3248 g CO₂ „ 0,0568 g H₂O.
- III. 0,1615 g „ 12,75 ccm N bei 13° und 753 mm.

Berechnet für

	Alkin	Stilbazol	Gefunden:		
OCH ₃ .C ₆ H ₄ N.CH ₂ .CH(OH)C ₆ H ₄ NO ₂ :	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O:		I.	II.	III.
C	66,65	70,57	70,86	70,47	— %
H	4,97	4,61	5,03	5,05	— „
N	8,64	9,15	—	—	9,20 „

Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$, erhält man am besten, wenn man die Base in einem Gemisch von konzentrierter Salzsäure mit wenig Alkohol in der Wärme löst und rasch filtriert. Man erhält es so in haarfeinen kleinen Nadelchen, die, im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, kein Krystallwasser erkennen ließen. Zur Chlorbestimmung wurde eine ammoniakalische Digestion des Chlorhydrats verwendet.

0,1835 g gaben 0,0770 g AgCl.

Berechnet:
Cl 10,35

Gefunden:
10,38 %.

Platinsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2H_2PtCl_6$. Dasselbe erhält man sofort in kleinen goldgelben rhombischen Krystallen, wenn man die Base in einem Gemisch von Alkohol und wenig konzentrierter Salzsäure löst und hierzu Platinchlorid gibt. In Alkohol ist dasselbe schwer löslich. Zur Analyse diente das bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

I. 0,1154 g gaben nach Dennstedt 0,1779 g CO_2 , 0,0375 g H_2O , 0,0956 g AgCl und 0,0219 g Pt.

II. 0,1074 g gaben 0,0205 g Pt.

Berechnet:

Gefunden:

C 42,27
H 2,96
Cl 20,81
Pt 19,09

I.	II.	
42,04	—	%
3,64	—	„
20,49	—	„
18,89	19,09	„

Quecksilberchloridsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2H_2HgCl_4$. Versetzt man die heiße Lösung der Base in einer hinreichenden Menge wäßriger Salzsäure mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich auf Zusatz desselben das Doppelsalz in Form hellgelber winziger Nadelchen ab. Zur Analyse wurde es in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst, in die noch heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, das gefällte Sulfid dann in Königswasser gelöst, der Abdampfückstand mit Salzsäure aufgenommen, HgS von neuem ausgefällt und mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewaschen.

0,0841 g gaben 0,0201 g HgS.

Berechnet:
Hg 20,96

Gefunden:
20,60 %.

Zinnchlorürdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_3)_2H_2SnCl_4$, analog dem Quecksilberchloridsalz bereitet, bildet es goldgelbe, zu langen Büscheln angeordnete spießige Nadeln. Zur Analyse diente das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz, aus dessen salzsaurer Lösung SnS gefällt wurde, das in SnO_2 übergeführt wurde.

0,0725 g gaben 0,0126 g SnO₂.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	13,56	13,69 %.

Jodmethylat, C₁₈H₁₄N₂O₃.CH₃J. Dieses bildet sich aus der Base, wenn man dieselbe in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon während des Erhitzens beginnt die Abscheidung desselben in großen hexagonalen gelbbraunen, stark lichtbrechenden Prismen, die bei 205° schmelzen. Die nach dem Erkalten des Rohres gesammelten Krystalle waren nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen analysenrein.

I. 0,1012 g gaben 0,1898 g CO₂ und 0,0364 g H₂O.

II. 0,0926 g „ 0,0486 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,90	51,15	— %
H	3,82	4,02	— „
J	23,33	—	23,37 „

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Jodmethylat. Da sowohl das Jodmethylat als auch das Jodäthylat in Alkohol schwer löslich sind und das Jodäthylat in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd infolge des Nichteintretens einer alkalischen Reaktion die Bildung einer quaternären Ammoniumbase ausschloß, so ist das Jodmethylat anstatt mit Silberoxyd mit alkoholischer Kalilauge behandelt worden. Hierbei ging das in Alkohol schwer lösliche Jodmethylat relativ leicht in Lösung. Verdünnt man letztere mit Wasser, so entsteht ein hellgelbes Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren sich als die Base erwies, die zur Bereitung des Jodmethylats gedient hatte. Es ist entweder durch die Einwirkung der Lauge das Jodmethyl direkt abgespalten oder die intermediär entstandene Ammoniumbase hat unter Abspaltung von Methylalkohol die Base ergeben. Die entsprechenden, beim Jodäthylat mit Silberoxyd ausgeführten Versuche gaben gleichfalls die Base. Man muß hieraus schließen, daß durch Einführung eines Nitrobenzalrestes in die α-ständige Methylgruppe die Bildung einer Ammoniumbase aus den entsprechenden Jodalkylaten entweder unmöglich ist oder ihre Beständigkeit nur eine sehr geringe ist.

Jodäthylat, C₁₈H₁₄N₂O₃.C₂H₅J. Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der Erwartung, daß diese vielleicht in Alkohol leichter löslich sein könnte als das Jodmethylat, was

der Versuch nicht bestätigte. Die Bereitung des Jodäthylats erfolgte analog der des Jodmethylats durch Erhitzen mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung. Schon während des Erhitzens schied sich die Verbindung in tief orangeroten regulären Kristallen ab, die bei 210° schmolzen, in Alkohol schwer löslich waren und nach dem Sammeln, Waschen mit Alkohol und Trocknen direkt analysiert werden konnten.

I. 0,1020 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0386 g H_2O .

II. 0,1194 g „ 0,0601 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	51,95	51,98	— %
H	4,14	4,24	— „
J	27,46	—	27,21 „

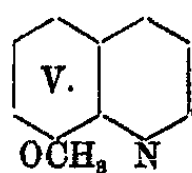
Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat. Wird letzteres in einer hinreichenden Menge Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, gelöst und diese Lösung bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Silberoxyd unter häufigem Schütteln behandelt, so erhält man aus dem Filtrat vom Jodsilber nach Aufarbeitung der alkoholischen Lösung das Stilbazol vom Schmp. 154° .

Reduktionsversuche des m-Nitrobenzal-o-methoxy-chinaldins. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, ob außer der Reduktion des NO_2 zu NH_2 noch eine Hydrierung des Stilbazols zu Stilbazolin erfolgt. Durch andere im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche ist nämlich festgestellt, daß die Benzalverbindung eines β -Arylsulfonchinaldins durch Zinn und Salzsäure zu einem Py-Tetrahydrostilbazolin reduziert wird. Das β -ständige RSO_2 -Radikal wird als Thiophenolderivat eliminiert, das Stilbazol geht durch Aufnahme von 2 H in ein Stilbazolin und der Pyridinkern¹⁾ in einen tetrahydrierten Kern über. Obgleich nun die zu den Reduktionsversuchen dienende Nitroverbindung sich in Salzsäure in der Wärme leicht löst, so ist es leider bisher nicht gelungen, ein einigermaßen brauchbares Reduktionsprodukt zu erhalten. Als die Nitroverbindung in ganz konzentrierte Zinnchlorürlösung eingetragen und damit erwärmt wurde, war ein Verschwinden der Nitroverbindung nicht zu konstatieren. Erhitzt man die Nitroverbindung mit Blattsinn in salzsaurer Lösung, so ist tagelanges

¹⁾ Nach neueren Versuchen entstehen neben den Py-Tetrahydroverbindungen auch Bzl-Tetrahydroverbindungen in geringer Menge.

Erhitzen über freier Flamme nötig, um zu einer entfärbten Lösung zu kommen, d. h. eine Reduktion wahrzunehmen. Rascher tritt eine solche Entfärbung bei Anwendung von Zinkstaub in Eisessigchlorwasserstofflösung ein, doch konnte aus den entfärbten Lösungen nach dem Entzinken oder Entzinnen niemals ein einwandfreies Reduktionsprodukt erhalten werden. Ganz abgesehen davon, daß die Beseitigung des Zinks oder Zinns Schwierigkeiten bietet, sind auch die schließlich resultierenden Produkte von schleimiger Beschaffenheit, leicht oxydabel und entstehen in unzureichenden Mengen. Dies war der Grund, weswegen diese Reduktionsversuche, die viel Zeit und Mühe in Anspruch genommen, nicht zum Abschluß gekommen sind.

Kondensation des o-Methoxychinaldins mit m-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Wasser. m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (Formel V).



$CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_4NO_2$ (m)

Zu diesem Alkin gelangt man, wenn äquivalente Mengen der genannten Komponenten mit etwas Wasser ($1/2$ ccm auf

1 g Chinaldin) 20 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt werden. Der Rohrinhalt löste sich leicht in heißer, mäßig verdünnter Salzsäure, schied das Chlorhydrat aus der Lösung beim Erkalten ab und gab das Chlorhydrat mit Alkali das freie Alkin. Dieses, aus Alkohol krystallisiert, bildet goldgelbe rhombische Krystalle vom Schmp. 164° , es schmilzt also nur 10° höher als die entsprechende H_2O -ärmere Verbindung das Stilbazol. Bei diesem Alkin wurde beim Umkrystallisieren zuweilen die auffallende Beobachtung gemacht, daß aus den gelben rhombischen Krystallen lange, rein weiße Nadeln resultierten, die beim Verbleiben in der Mutterlauge sowie auch beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande die gelben rhombischen Krystalle zurücklieferten. Es sind die gelben und weißen Krystalle mechanisch getrennt worden, doch konnte bisher an den weißen Krystallen kein anderer Schmelzpunkt als der, welcher bei den gelben Krystallen beobachtet worden ist, ermittelt werden. Um ein Hydrat handelt es sich in den weißen Krystallen nicht, da bei einem quantitativen Versuche 0,0893 g der weißen Krystalle beim längeren Erhitzen auf 105° nur einen Gewichtsverlust von 0,0003 g ergaben. Solche bei 105° getrocknete Kry-

stalle konnten wochenlang aufbewahrt werden, ohne in die gelbe Form umgewandelt zu werden. Um eine cis-, trans-Form, wie sie in allerletzter Zeit bei Stilbazolen festgestellt ist, kann es sich bei dem vorliegenden Alkin nicht handeln, ob eine Dimorphie vorliegt, müssen weitere Versuche erst entscheiden.

I.	0,1110 g	gaben	0,2712 g	CO ₂	und	0,0514 g	H ₂ O.
II.	0,1501 g	„	0,3676 g	CO ₂	„	0,0654 g	H ₂ O.
			Berechnet für			Gefunden:	
			Stilbazol:	Alkin:		I.	II.
C	70,57		66,65			66,64	66,79 %
H	4,61		4,97			5,18	4,87 „

Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl$, wird aus der heiß filtrierten Lösung der Base in mäßig verdünnter Salzsäure in Form goldgelber feiner Nadelchen erhalten.

0,0949 g	gaben	0,0382 g	AgCl.
		Berechnet:	
Cl	9,83		Gefunden:
			9,96 %.

Goldsalz, $C_{18}H_{16}N_2O_4 \cdot HAuCl_4$, entsteht auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrats erst als ölige Fällung, die nach Zusatz von etwas Alkohol in der Wärme gelöst, beim Erkalten goldgelbe rhombische Krystalle gab.

0,1515 g	gaben	0,1814 g	CO ₂ ,	0,0384 g	H ₂ O	und	0,0448 g	Au.
		Berechnet:			Gefunden:			
C	32,53						32,65 %	
H	2,58						2,83 „	
Au	29,67						29,57 „	

Platinsalz, $(C_{18}H_{16}N_2O_4)_2H_2PtCl_6$. Dieses erhält man sofort in goldgelben breiten Nadeln, die zu sternförmigen Drusen vereinigt sind, wenn man die Chlorhydratlösung mit Platinchlorid versetzt.

0,1461 g	gaben	nach	Dennstedt	0,2180 g	CO ₂ ,	0,0494 g	H ₂ O;
0,1187 g	AgCl	und	0,0273 g	Pt.			
			Berechnet:			Gefunden:	
C	40,83						40,69 %
H	3,24						3,78 „
Cl	20,10						20,10 „
Pt	18,44						18,69 „

Jodäthylat, $C_{18}H_{16}N_2O_4 \cdot C_2H_5J$, wird analog dem Jodäthylat des Stilbazols gewonnen. Schon während des Erhitzens scheiden sich tief orangerote Krystalle ab, die nach dem Sammeln, Nachwaschen mit Alkohol und Trocknen sofort analysenrein sind. Sie schmelzen bei 214°.

0,1409 g	gaben	0,0687 g	AgJ.
		Berechnet:	
J	26,43		Gefunden:
			26,36 %.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat. Wird die tief orangefarbene alkoholische Lösung des Jodäthylats bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Silberoxyd unter häufigem Umschütteln zur Umsetzung gebracht, so schlägt die Farbe der Lösung allmählich nach Gelb um, das Filtrat vom Jodsilber zeigt feuchtem Lackmuspapier gegenüber neutrale Reaktion und scheidet die goldgelben Krystalle des bei 154° schmelzenden Stilbazols ab. Eine Ammoniumbase ist also nicht entstanden, oder, wenn sie vorübergehend aufgetreten, sofort unter Abgabe von Äthylalkohol zerfallen. Gleichzeitig ist aber auch durch Wasserabspaltung aus dem Alkin das Stilbazol entstanden.

Reduktionsversuche des Alkins vom Schmp. 164° . Dieselben verliefen nicht besser als die bei dem Stilbazol ausgeführten Versuche. Es konnten nur braunrote humusartige Niederschläge von gallertartiger Beschaffenheit erhalten werden.

Kondensation von o-Methoxychinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd. o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, $C_{18}H_{16}N_2O_4$. Während man beim m-Nitrobenzaldehyd, wenn man ohne Wasserzusatz kondensiert, nur das Stilbazol erhält, scheinen beim o-Nitrobenzaldehyd unter denselben Bedingungen zunächst Gemenge von Stilbazol und Alkin bzw. verunreinigtem Alkin zu entstehen. Als äquivalente Mengen der Komponenten im Rohr 3—4 Stunden im Ölbade auf 180° gehalten wurden, bildete der Rohrinhalt nach dem Erkalten eine rotbraune zähe Masse, die beim längeren Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung ging. Aus der tief rotbraunen Lösung schied sich ein Chlorhydrat in Form eines hellgelben Krystallfilzes ab, aus dem mit Natronlauge die freie Base erst als klebriges, aber bald erhärtendes Produkt erhalten wurde. Beim Umkrystallisieren desselben aus Alkohol resultierten gelbe, große filzige Nadeln vom Schmp. $88,5^{\circ}$, deren Analysen (C = 67,57; 67,65; 67,85%; H = 5,64; 5,66; 5,94%) auf ein unreines Alkin schließen lassen. Nach sehr häufigem Umkrystallisieren gelang es, den Schmelzpunkt bis auf $97-98^{\circ}$ zu erhöhen. In diesem gereinigten Produkte liegt, wie die Analysen zeigen, tatsächlich das reine Alkin vor.

- | | | | | | |
|------|----------|-------|-----------------|-----|------------------------------|
| I. | 0,0904 g | gaben | 0,2205 g CO_2 | und | 0,0425 g H_2O . |
| II. | 0,0881 g | " | 0,2158 g CO_2 | " | 0,0409 g H_2O . |
| III. | 0,0862 g | " | 0,2104 g CO_2 | " | 0,0358 g H_2O . |
| IV. | 0,0954 g | " | 7,5 ccm N | bei | $19,5^{\circ}$ und 739,5 mm. |

	Berechnet für		Gefunden:			
	Stilbazol:	Alkin:	I.	II.	III.	IV.
C	70,57	66,65	66,52	66,8	66,57	— %
H	4,61	4,97	5,26	5,19	4,65	— "
N	9,15	8,64	—	—	—	8,72 "

Zu dem gleichen Alkin vom Schmp. 97—98° kommt man, wenn man o-Nitrobenzaldehyd und o-Methoxychinaldin im Rohr in Gegenwart von wenig Chlorzink 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Isolierung des Alkins geschah wie früher. Außer dem Schmelzpunkt beweist auch die nachstehende Analyse, daß das Alkin vorliegt.

0,1110 g gaben 0,2704 g CO₂ und 0,0476 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,65	66,44 %
H	4,97	4,80 "

Als dieselben Komponenten mit Chlorzink im Rohr 3 bis 4 Stunden auf 180—190° erhitzt wurden, ließ der kohleartige Rückstand eine deutliche Zersetzung erkennen. Es ist also nicht gelungen, zu einem Stilbazol zu kommen.

Chlorhydrat des Alkins, C₁₈H₁₆N₂O₄·HCl, aus der heißen salzsauren Lösung der Base (Schmp. 97—98°) in goldgelben feinen Nadelchen erhalten.

0,0849 g gaben 0,0843 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,83	9,99 %

Platinsalz, (C₁₈H₁₆N₂O₄)₂H₂PtCl₆. Goldgelbe rhombische Krystalle aus alkoholischer Salzsäure.

0,0981 g gaben 0,0180 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,44	18,35 %

Quecksilberchloridsalz, (C₁₈H₁₆N₂O₄)₂H₂HgCl₄, analog den früheren Quecksilberchloridsalzen bereitet, bildet es lange fadenförmige Krystalle, deren Analyse wie oben ausgeführt wurde.

0,0537 g gaben 0,0127 g HgS.

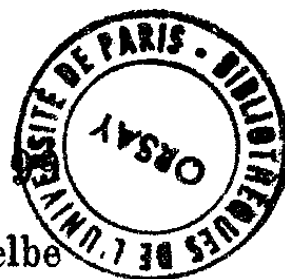
	Berechnet:	Gefunden:
Hg	20,20	20,39 %

Zinnchlorürsalz, (C₁₈H₁₆N₂O₄)₂H₂SnCl₄. Dasselbe, in der üblichen Weise bereitet, bildet orangefarbene, büschelförmig angeordnete Krystalle von unbestimmter Krystallform. Die Analyse geschah wie oben schon beschrieben.

0,0968 g gaben 0,0161 g SnO₂.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	18,03	18,10 %

Nitrobenzaldehyd und Methoxychinaldin.



Einwirkung von Jodmethyl auf das Alkin. Dieselbe bietet große Schwierigkeiten, die bisher nicht vermieden werden konnten. Erhitzt man die Komponenten in der früher erläuterten Weise mit dem besonderen Kniff beim Zuschmelzen des Rohres, der jedwede Jodabscheidung im Rohr ausschließt, so erhält man ein schon durch sein Äußeres auffallendes Reaktionsprodukt, das sich wesentlich von allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Jodalkylaten unterscheidet. Während des Erhitzens findet in diesem Falle keine Abscheidung statt, diese tritt erst beim Abkühlen des Rohrinhaltes ein und führt zu einem schwarzgrünen bronzeschillernden, manchmal auch wohl etwas schwach gelblich erscheinenden, außerordentlich voluminösen Produkte, das aus lauter dünnen Krystallfäden besteht, die zu einem wolligen Gefüge vereinigt sind. Es ist nicht anzunehmen, daß die schwärzliche Farbe des Produktes von freiem Jod herrührt, da sowohl Entfärbungs- als auch Entjodungsversuche fehlschlagen. Gegen ein Jodhydrat und sonstiges Jodderivat spricht die verhältnismäßig schwach grüne Färbung bei der Beilsteinschen Probe. Da eine absolute Reinigung nicht gelang, so ist von einer Analyse abgesehen und zu weiteren Umsetzungen das Jodäthylat benutzt worden.

Jodäthylat des Alkins, $C_{18}H_{16}N_2O_4 \cdot C_2H_5J$. Bei Darstellung dieser Verbindung beobachtet man schon während des Erhitzens die Abscheidung von kleinen tiefroten Nadelchen, die nach dem Erkalten des Rohrinhaltes in eine aus grünschwarzen haarfeinen Nadelchen bestehende wollige Masse eingebettet sind. Es tritt scheinbar neben dem eigentlichen Jodäthylat dieselbe grünschwarze Verbindung bzw. ein Analogon derselben auf, die bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Alkin beobachtet wurde. Die Trennung dieser beiden Produkte geschah auf mechanischem Wege. Die tiefroten, durch Auslesen erhaltenen Krystalle zeigen den Schmp. 203° und sind, wie die Analyse zeigt, das gewünschte Jodäthylat.

0,1448 g gaben 0,0704 g AgJ.

Berechnet:
J 26,48

Gefunden:
26,37 %.

Das zweite, in den grünschwarzen haarförmigen Gebilden auftretende Produkt zeigte den Schmp. 185° und gab bei der Analyse einen höheren Jodwert.

0,1460 g gaben 0,0871 g AgJ, entsprechend 32,25 % J.

Um ein Jodhydrat des Alkins kann es sich nicht handeln, da ein Jodhydrat oder ein Monojodsubstitut des Alkins etwa 28% Jod fordert. Ein Jodadditionsprodukt an das Jodäthylat würde 42%, ein Dijodsubstitut des Alkins noch mehr Jod verlangen. In heißem Wasser ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen mit Salpetersäure spaltet sie Jod ab, beim Erhitzen mit Natronlauge geht sie in ein dunkelrotes Produkt über, aus dessen alkoholischer Lösung wieder grünschwarze Haargebilde abgeschieden werden.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodäthylat gab eine neutrale Lösung und das Alkin vom Schmp. 97/98° zurück.

Reduktionsversuche mit dem Alkin gaben meist bräunliche Produkte von gallertartiger Beschaffenheit.

Kondensationsversuche von o-Methoxychinaldin mit o-Amidobenzaldehyd haben bisher kein positives Resultat ergeben.

Zum Schluß sei noch eine Kondensation des o-Methoxychinaldins mit Zimtaldehyd erwähnt. Bei 3—4 stündigem Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 180° bildete der Rohrinhalt eine rotbraune zähe Masse, die nur schwierig mit Salzsäure aus dem Rohr sich herauslösen ließ. Ein Chlorhydrat, dessen Darstellung gelang, wurde zunächst zwecks Beseitigung von Zimtaldehyd ausgeäthert, dann mit Ammoniak in die Base umgesetzt, die dunkelgelbbraun und amorph war und nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte. Dieselbe wurde von neuem ins Chlorhydrat übergeführt, nebenbei war ein harziges zähes Nebenprodukt entstanden, von dem die Lösung des Chlorhydrats durch Filtrieren getrennt wurde. Das Chlorhydrat selbst ist orangefarben und krystallinisch, der Analyse nach scheint es sich um das Salz des Cinnamyliden-o-methoxychinaldinalkins, $C_{20}H_{19}NO_2 \cdot HCl$, zu handeln.

- I. 0,1216 g gaben 0,3127 g CO_2 und 0,0622 g H_2O .
 II. 0,0656 g „ 0,1693 g CO_2 „ 0,0351 g H_2O .
 III. 0,1216 g „ nach Dennstedt 0,0508 g $AgCl$.

Berechnet auf das Chlorhydrat eines		Gefunden:			
	Stilbazols:	Alkins:	I.	II.	III.
C	74,17	70,26	70,13	70,88	— %
H	5,60	5,90	5,72	5,99	— „
Cl	10,95	10,38	—	—	10,33 „

Die Versuche mit diesem, zu weiterem Studium nicht einladenden Alkin sind nicht weitergeführt worden.

Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone.

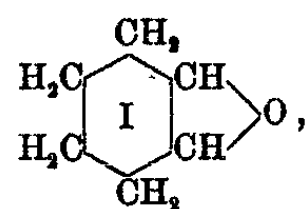
Von

A. Kötz und Wi. Hoffmann.

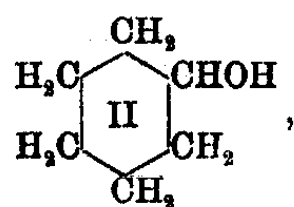
[Aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März 1925.)

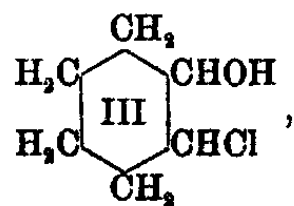
1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe, wie z. B. das Cyclohexen-
oxyd-1,2, I,



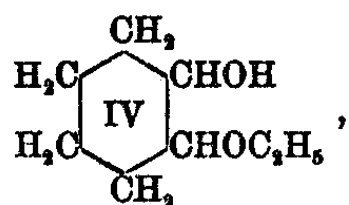
wurden auf die Umsetzung mit Wasserstoff, Halogen-
wasserstoff, Alkohol, Malonester und Acetessigester
hin untersucht. Es handelte sich dabei um die Überführung
von Oxyden in Alkohole (Cyclohexanol, II),



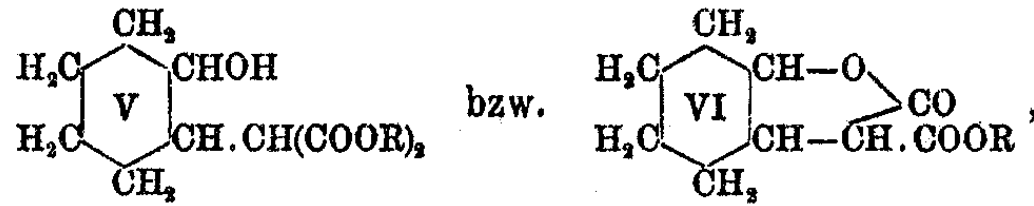
Chloralkohole (Chlor-2-cyclohexanol-1, III),



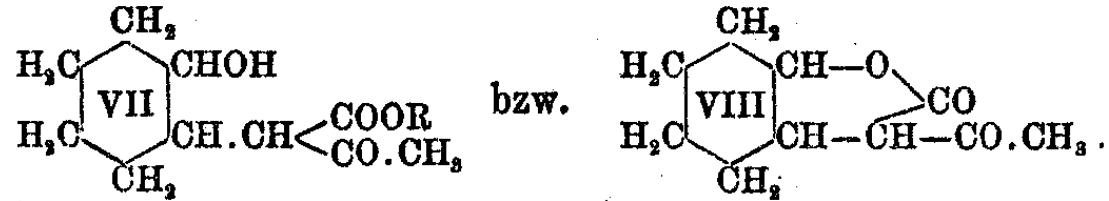
Ätheralkohole (Oxäthyl-2-cyclohexanol-1, IV),



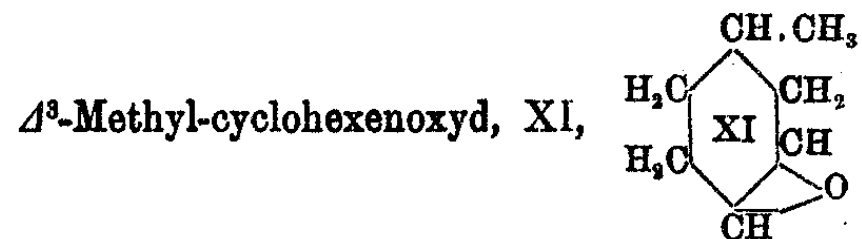
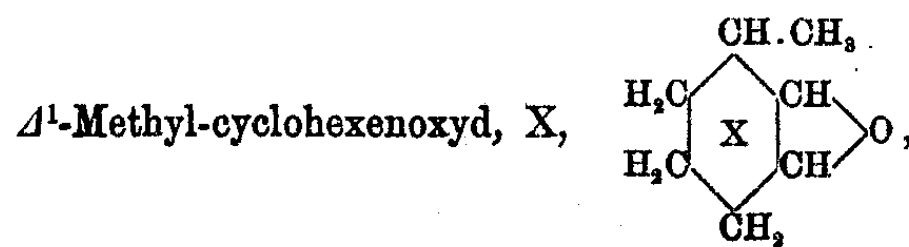
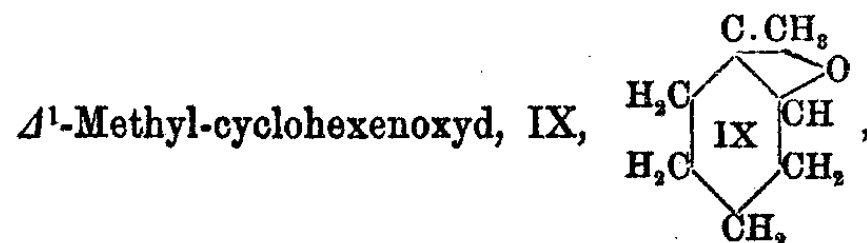
Alkohol-malonester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-malonester-2, V),



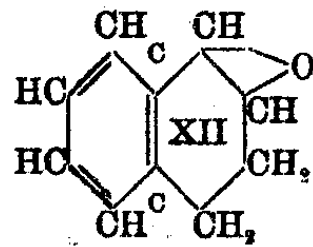
Alkohol-acetessigester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-acetessigester-2, VII),



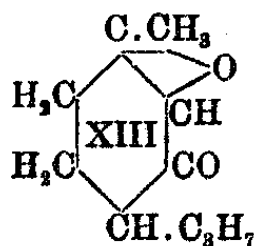
Neben dem Cyclohexenoxyd-1,2 wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen: Die drei Methylcyclohexenoxyde,



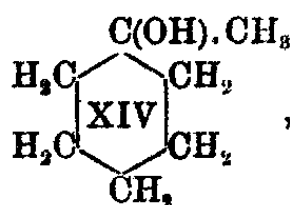
Das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII,



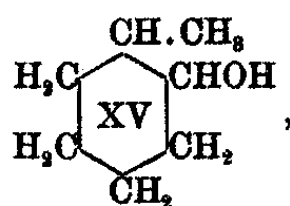
und von den 1,2-Oxyd-3-ketonen das Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd oder Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexenoxyd-1,2-keton-3, XIII,



Während bei den Umsetzungen genannter Art mit dem einfachsten 1,2-Oxyd der Cyclohexanreihe nur raumisomere Stoffe erhalten werden können, ist bei der Verwendung seiner Homologen und Abkömmlinge auch mit der Bildung stellungs-isomerer Stoffe zu rechnen. So können von jedem Methylcyclohexenoxyd zwei Cyclohexanolabkömmlige gebildet werden, deren Hydroxyl sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befindet. Vom Δ^1 -Methylcyclohexenoxyd, IX, können sowohl das Methyl-1-cyclohexanol-1, XIV,



wie das Methyl-1-cyclohexanol-2, XV,



entstehen.

Die Versuche wurden hauptsächlich mit dem Δ^3 -Methylcyclohexenoxyd, XI, ausgeführt, da der Beweis für die Konstitution der Reaktionsprodukte durch die Arbeiten von Kötze und seinen Schülern Kayser¹⁾ und Reyle²⁾ erleichtert wird.

Die katalytische Reduktion³⁾ der drei Methylcyclohexenoxyde IX, X, XI führte zu dem Ergebnis, daß die Methylgruppe in bezug auf den Oxydsauerstoff eine abstoßende Wirkung ausübt. In bedeutend größerer Ausbeute

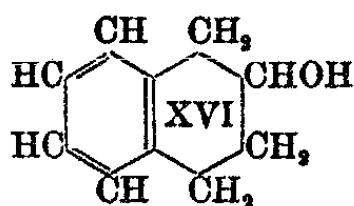
¹⁾ Diss. Kayser, Göttingen 1906.

²⁾ Diss. Reyle, Göttingen 1925.

³⁾ Sabatier, Die Katalyse, 1914, S. 80, Reduktion von Cyclohexenoxyd.

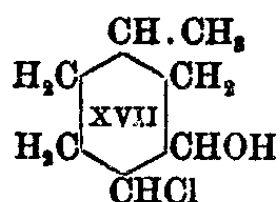
entstanden stets diejenigen Methylcyclohexanole, deren Hydroxylgruppe sich am weitesten von der Methylgruppe entfernt befindet. Zu erwähnen ist, daß sämtliche erhaltenen Methylcyclohexanole¹⁾ — deren nähere Kenntnis wir Skita verdanken — in der Transform auftraten.

Die katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, führte nur zu dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-2 (β -Tetralol), XVI,



Die Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Cyclohexenoxyd führte zu dem Chlor-2-cyclohexanol-1, III, dessen Eigenschaften mit denen des von Markownikoff²⁾ und Reyle³⁾ aus Cyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen Chlorhydrins übereinstimmten.

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Δ^3 -Methylcyclohexenoxyd, XI, entstand ein Methyl-1-chlorcyclohexanol, das die physikalischen Eigenschaften der von Markownikoff und später von Reyle aus dem Δ^3 -Methylcyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen zeigte. Reyle erkannte es als Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII,



Aus Δ^3 -Methylcyclohexenoxyd und Chlorwasserstoff entstand in der Hauptsache das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII, als Nebenprodukt das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4. Es gelang nämlich, aus den Methyl-1-chlorcyclohexanolen über die Methyl-1-cyancyclohexanole die Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3 vom Schmp. 113° [Lit.⁴⁾ 114°] und die Methyl-1-cyclohexen-3-carbonsäure-4 vom Schmp. 134°, die sich aus

¹⁾ Skita, Chem. Zentralbl. 1923, I, 1819.

²⁾ Ann. Chem. 336, 810 (1904).

³⁾ Diss. Reyle, Göttingen 1925.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1910, II, 1377.

der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 unter Abspaltung von Wasser bildet, zu erhalten.

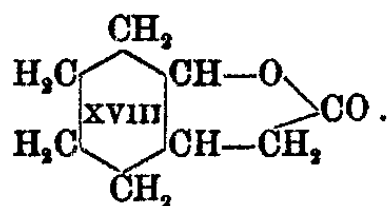
Die Addition von Alkohol an 1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe wurde untersucht, um festzustellen, ob bei der Anlagerung von Natriummalonester in alkoholischer Lösung die Anwesenheit des Alkohols zu den Oxyäthern, IV, als Nebenprodukten führen könne.

Außerdem sollten die gebildeten Oxyäther zur Darstellung von Ketonäthern dienen. Diese waren bisher nur aus den Chlorketonen über die Oxyketone zu erhalten.

Cyclohexenoxyd gab sowohl mit Alkohol wie mit Natriumalkoholat den Monoäther des 1,2-Cyclohexandiols, IV, dessen Überführung in Oxyäthyl-1-cyclohexanon-2 ebenfalls gelang.

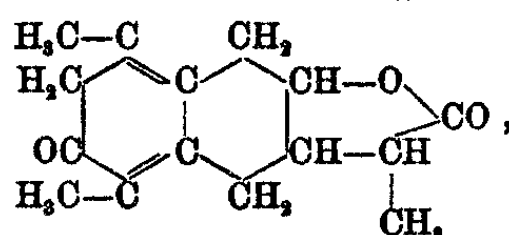
Bei der Umsetzung des Chlor-1-cyclohexanols-2 mit Natriumäthylat zu Oxäthyl-1-cyclohexanol-2, die direkt oder über zuerst gebildetes Oxyd verlaufen kann, waren die Ausbeuten gering.

Die Anlagerung von Malonester und Acetessigester in Form ihrer Natriumverbindungen an Cyclohexenoxyd, I, und Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4, XI, bezweckte die Bildung von Lactonestern, VI, bzw. von Acetylactonen, VIII, und Lactonen,



XVIII. Diese Stoffe sollten unter anderem auf ihre Wirkung als Wurmmittel untersucht werden.

Für die Untersuchungen in dieser Richtung lag folgender Gedankengang zugrunde: Im Santonin¹⁾,



dem Abkömmling eines Hexahydromethylnaphthalins ist die Anwesenheit einer Lacton- und Ketongruppe mit Sicherheit

¹⁾ E. Schmidt, Pharm. Chem., II, org. Chem., 2. Abt., S. 2010 (1923).

nachgewiesen. Aus dem Tetrahydronaphthalinderivat, dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, und Malonester war ein Lactonester bzw. Lacton ohne Ketongruppe, aus ihm und Acetessigester ein Ketonlacton zu erwarten.

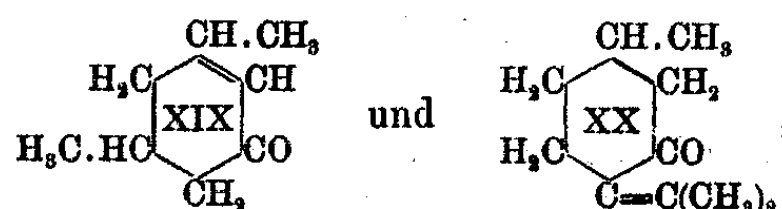
Diese Versuche verliefen, wie weiter unten und im experimentellen Teil gezeigt wird, in anderer Richtung. Deshalb wurden monocyclische hydroaromatische Oxyde mit Malonester und Acetessigester angesetzt. Umsetzungen dieser Art gelangen. Das Lacton des Cyclohexanolmalonesters, VI, zeigte eine dem Santonin ähnliche Wirkung; im Lacton vom Cyclohexanonacetessigester, VIII, lag sie in gesteigertem Maße vor.

Neben diesem Acetylacton mit dem Carbonyl in der Seitenkette des heterocyclischen Systems sollten Versuche zu Stoffen führen, die die Carbonylgruppe im carbocyclischen System aufweisen. Es galt, die Abhängigkeit der Wirkung von der Stellung der Carbonylgruppe zu prüfen.

Zu diesem Zwecke sollte ein 1,2-Oxyd-3-keton der hydroaromatischen Reihe mit Malonester umgesetzt werden.

Die Bildung derartiger Oxydketone, die Weitz¹⁾ aus nicht cyclischen Ketonen, wie Benzalacetone, mittels Wasserstoff-superoxyd erhalten hat, hatte bei der Verwendung von cyclischen Ketonen ihre Schwierigkeiten.

Die Überführung von 1,5-Dimethylcyclohexen-1-on-3, XIX, und von $\Delta^{4(8)}$ -p-Menthenon-3 (Pulegon), XX,



in die entsprechenden Oxydketone mißlang. Δ^1 -p-Menthenon-3 gab das Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Die Ausbeuten waren bisweilen klein. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Destillation sich das Ausgangsmaterial und Sauerstoff sehr leicht zurückbilden.

Über die Wirkung des aus dem Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd und Natriummalonester erhaltenen Ketonlactonesters als Wurm-mittel sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

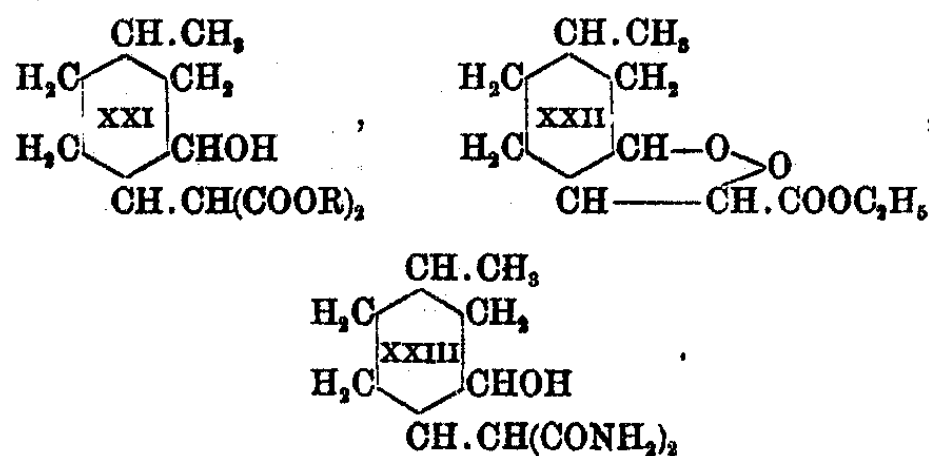
¹⁾ Ber. 54, 33 (1921).

Von bicyclischen Oxyden wurden, wie schon oben erwähnt, das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, mit Malonester umzusetzen versucht. Wie aus dem experimentellen Teile näher zu ersehen ist, ließ sich das gesteckte Ziel nicht erreichen. Beobachtet wurde vielmehr die Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester, sowie die Polymerisation des Oxyds und seine Umlagerung in β -Tetralon.

Die Anlagerung von Malonester an 1,2-Oxyde interessierte aber nicht nur in bezug auf die Leichtigkeit der Umsetzungen und die pharmakologische Wirkung der Reaktionsprodukte, sondern auch wegen der Beantwortung der Frage, an welche Kohlenstoffatome treten einerseits der Wasserstoff mit dem Oxydsauerstoff als Hydroxyl und andererseits der Malonesterrest.

Das Additionsprodukt von Malonester an Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd wurde näher untersucht, um festzustellen, ob und in welchen Mengen sich Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4 und Methyl-1-cyclohexanol-4-malonester-3 bzw. deren Lactonester bilden.

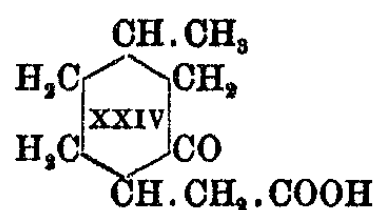
Das Ergebnis der Untersuchung war, daß die Addition zu Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXI, führt. Der sich schnell aus diesem bildende Lactonester, XXII, wurde in das Methyl-1-cyclohexanol-3-malondiamid-4, XXIII, verwandelt.



Aus diesem wurde das Dikaliumsalz der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 und daraus durch Oxydation die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 dargestellt.

Diese Säure ging unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, über, die durch das Semicarbazon des Methyl-1-cyclohexanon-3-essigesters-4

charakterisiert wurde. Diesen Ester erhielt Kayser¹⁾, als er Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4 und Bromessigester zu



Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4-essigester-4 umsetzte und diesen β -Ketonester der Ketonspaltung unterwarf.

Versuche.

Darstellung des Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyds, XI.

Aus 50 g Methyl-1-cyclohexanol-2 vom Siedep. 166,5—169° wurde mittels Kaliumbisulfat²⁾ oder mittels verdünnter Schwefelsäure (1:3)³⁾ Wasser abgespalten. Es wurde in der Hauptsache (21 g) Methyl- Δ^1 -cyclohexen⁴⁾ vom Sdp. 110—112° und $d_{18} = 0,810$ erhalten, das in quantitativer Ausbeute das Nitrosat vom Schmp. 106—108° bildete. Aus 15 g Methyl- Δ^1 -cyclohexen wurden mittels Benzopersäure 8 g reines Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyd vom Sdp. 137—139° und der Dichte $d_{20} = 0,928$ erhalten.

Katalytische Hydrierung des Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyds zu dem 2°-oxy-1°-Methylcyclohexanol.

7 g wurden in 45 ccm Eisessig gelöst und mit Palladiumschwarz als Katalysator hydriert. Nach 7 Stunden waren 1250 ccm Wasserstoff anstatt der berechneten 1358 ccm aufgenommen worden. Der Inhalt der Ente wurde mit viel Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Natriumacetat ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Der entsäuerte und mit Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde destilliert.

Die Siedepunkte der in Betracht kommenden Methylcyclohexanole bzw. die Schmelzpunkte ihrer Phenylurethane sind folgende:⁵⁾

2°, 1°-Methylcyclohexanol, Sdp. 166,2—166,7°; Schmp. des Urethans 105°;
 Methyl-1-cyclohexanol-1, „ 156—157°; „ „ „ 24°.

¹⁾ Diss. Göttingen 1906.

²⁾ Wallach, Ann. Chem. 359, 307 (1908).

³⁾ Senderens, Chem. Zentralbl. 1924, I, 1367.

⁴⁾ Nametkin, Ber. 56, 1807 (1923).

⁵⁾ Skita, Chem. Zentralbl. 1923, I, 1319.

Es wurden 3 g vom Sdp. 165—168°, 2,5 g vom Sdp. 205 bis 220° erhalten. Die hohen Siedepunkte der 2. Fraktion ließen vermuten, daß Acetate von Methylcyclohexanolen vorliegen. Vorsichtiges Erwärmen der höheren Fraktion mit Natronlauge und Weiterverarbeiten des ätherischen Auszuges führte zu 1,5 g vom Sdp. 166—168°. Die Phenylurethane der Fraktionen 165—168° und 166—168° zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 104—105°. Die katalytische Reduktion hatte also ausschließlich zu 2°-Oxy-1^t-cyclohexanol geführt.

Darstellung des Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyds, X.

15 g Methyl-1-cyclohexanol-3 vom Sdp. 171—173° wurden mit 8 g Phosphorsäureanhydrid auf wenig über 100° erhitzt. Es wurden etwa 10 g reines Methylcyclohexen erhalten, das den Sdp. 105—106° und die Dichte $d_{20} = 0,805$ zeigte. Diese Daten und der Umstand, daß sich kein Nitrosat vom Methyl- Δ^1 -cyclohexen bildet, das sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet und den Schmp. 106—108° zeigt, sprechen für das Vorliegen des Methyl- Δ^2 -cyclohexens.¹⁾ Aus 8 g erhielt ich mittels Benzopersäure etwa 5,5 g reines Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyd vom Sdp. 143—144° und der Dichte $d = 0,930$.

0,1222 g gaben 0,3352 g CO₂ und 0,1193 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ O:		Gefunden:
C	75,0	74,81 %
H	10,7	10,92 „

Katalytische Reduktion des Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyds zu 3°-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 2°-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

5 g Oxyd wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator geschüttelt. Nach 5 Stunden waren 920 ccm anstatt der berechneten 970 ccm aufgenommen. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation erhielt man etwa 1 g vom Sdp. 165—167° und 2,5 g vom Sdp. 170 bis 173°. Das Phenylurethan der niederen Fraktion schmolz bei

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 289, 343 (1896); 329, 369 (1903).

104°. Der Schmelzpunkt des Phenylurethans des 2°-oxy-1^t-Methylcyclohexanols liegt bei 105°. Das Phenylurethan der höheren Fraktion schmolz bei 95—96°, was auf das Vorliegen des Phenylurethans (Schmp. 96—97°) des 3°-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Sdp. 171,5—172,5 schließen läßt.

Katalytische Reduktion des Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyds, XI, zu 4°-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 3°-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

Zunächst wurden 1 g Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd¹⁾, XI, vom Sdp. 145—146°, bei Gegenwart von Palladium, das auf Tierkohle niedergeschlagen ist, mit Wasserstoff reduziert. Für die vollständige Umsetzung der Oxydmenge in Methylcyclohexanole, die nach Skita²⁾ in vier isomeren Formen auftreten können:

4°-oxy-1 ^t -Methyl;	Sdp. 172,8—173,5°;	Schmp. des P.urethans	124—125°,
4°-oxy-1°-Methyl;	„ 173,5—173,8°;	„ „ „	98°,
3°-oxy-1 ^t -Methyl;	„ 171,5—172,5°;	„ „ „	96—97°,
3°-oxy-1°-Methyl;	„ 174,6—175°;	„ „ „	91°,

sind 194 ccm Wasserstoff nötig; es wurden aber nur 75 ccm aufgenommen. Bei einem zweiten Versuche wurden Palladiumschwarz als Katalysator und Eisessig als Lösungsmittel verwendet. 1 g Oxyd nahm hierbei 190 ccm auf; 10 g nach 6 Stunden 1625 anstatt 1940 ccm. Die Aktivierung des Katalysators führte zu keinem besseren Ergebnis. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation wurden 2 g vom Sdp. 170—173° und etwa 6 g vom Sdp. 173—175° erhalten. Der Kolbenrückstand bestand aus Verharzungsprodukten. Durch die vorgenommene Trennung erschien es möglich, auf Grund der Verschiedenheit in den Siedepunkten einen Alkohol (3°-oxy-1^t-Methylcyclohexanol) von den anderen Isomeren abzuscheiden.

Da die Methylcyclohexanole sich durch ihre Phenylurethane gut fraktionieren lassen, wurde ein Teil der beiden Fraktionen, 170—173° und 173—175°, mit der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt.

Die Krystalle der höheren Fraktion zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den einheitlichen Schmelzpunkt

¹⁾ Diss. Reyle, Göttingen 1925.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1923, I, 1319.

125° des Phenylurethans vom 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol. Die Krystalle der niederen Fraktion schmolzen zwischen 103 und 107°. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt man zunächst das Phenylurethan des 4^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Schmp. 125° und dann des 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanols vom Schmp. 95—96°.

Katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, zu β -Tetrahydronaphthol, XVI.

Die Reduktion des Oxyds¹⁾ verlief am besten, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator unternommen wurde. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in der Kälte sehr schnell und entsprach nicht ganz einem Mol. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Palladiums sofort der Destillation unterworfen. Unter einem Druck von 15—20 mm ging bei 135—145° das β -Tetrahydronaphthol über, das durch sein Phenylurethan vom Schmp. 98—99° charakterisiert wurde.

Die Darstellung des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3, XVII, und Methyl-1-chlor-3-cyclohexanols-4 aus dem Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd, XI, und Chlorwasserstoff.

Nach Reyle²⁾ ist das aus Methyl- Δ^3 -cyclohexen und unterchloriger Säure entstehende Methylchlorcyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.³⁾

Die Addition von Chlorwasserstoff an das Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd führte, wie aus folgenden Betrachtungen hervorgeht, in der Hauptsache ebenfalls zu dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3. Daneben entstand in geringen Mengen das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4.

30 g Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd wurden sehr langsam in 300 g bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigten Äther eingetragen und dabei die Temperatur von -6° eingehalten.⁴⁾ Darauf wurde der Äther im trockenen Luftstrom

¹⁾ Strauss, Ber. 54, 58 (1921).

²⁾ Diss. Göttingen 1925.

³⁾ Markownikoff, Ann. Chem. 336, 310 (1904).

⁴⁾ Michael, Ber. 39, 2793 (1906).

bei geringer Wärmezufuhr verdampft und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Die Ausbeute betrug 31 g eines Methylchlorcyclohexanols, das unter 15 mm Druck bei 93—97° siedete und die Dichte $d_{20} = 1,1060$ zeigte. Markownikoff und Reyle gaben den Siedepunkt bei 15 mm zu 95° und die Dichte $d_{20} = 1,1070$ an.

Zur Feststellung der Konstitution wurden 30 g Chlorhydrin in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser 2½ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschah nach den Angaben von Reyle (a. a. O.). Es wurden 17 g Methylcyclohexanol vom Sdp. 142—147° erhalten. Reyle gibt den Sdp. 143—146° an. 15 g davon wurden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß 9 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Verarbeitung der Verseifungsprodukte geschah nach den Angaben von Reyle. Durch Vakuumdestillation bei 20 mm Druck wurden erhalten:

1. etwa 1 g vom Sdp. 133—140° und Schmp. 113°,
2. wenige Tropfen vom Sdp. 141—150°,
3. 4 g vom Sdp. 164—170° und Schmp. 134°.

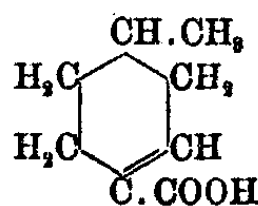
0,1531 g des Stoffes vom Schmp. 134° gaben 0,3845 g CO₂ und 0,1204 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₂ :	Gefunden:
C 68,6	68,49 %
H 8,6	8,79 „

0,1321 g des Stoffes vom Schmp. 113° gaben 0,2936 g CO₂ und 0,1011 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂ :	Gefunden:
C 60,8	60,62 %
H 8,8	8,56 „

Die Analyse und der Schmp. 134° des Stoffes der dritten Fraktion stimmt auf die Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure,



Der Mischschmelzpunkt erweist sich identisch mit dem Schmp. 134° der von Reyle erhaltenen Δ³-Tetrahydro-p-toluylsäure. Reyle erhielt diese Säure, vom Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3

ausgehend, über das Methyl-1-cyan-4-cyclohexanol-3 aus der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 (Hexahydro-*m*-kresotinsäure) unter Abspaltung von Wasser. Reyle charakterisierte sie durch die Reduktion zur *cis-trans*-Methyl-1-cyclohexan-carbonsäure-4 (Hexahydro-*p*-toluylsäure¹⁾ vom Schmp. 108–109° und bewies dadurch, daß das aus Methyl- Δ^3 -cyclohexen und unterchloriger Säure gebildete Methyl-chlor-cyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 ist. Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 hätte zu Hexahydro-*m*-toluylsäure führen müssen; sie kommt nicht in Betracht, da sowohl ihre *Cis*- wie ihre *Transform* Flüssigkeiten sind. Die *cis*-Hexahydro-*p*-toluylsäure ist auch eine Flüssigkeit. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd bildet sich — wie aus obigem hervorgeht — ebenfalls das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.

Daneben entsteht aber auch das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 in kleinen Mengen. Die Analyse und der Schmp. 113° des Stoffes der ersten Fraktion stimmt nämlich auf die *d,l*-Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3²⁾ (Hexahydro-*p*-kresotinsäure) vom Schmp. 114°, die nur aus dem Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 über das Methyl-1-cyan-3-cyclohexanol-4 entstanden sein kann. Andere bekannte isomere Methylcyclohexanolcarbonsäuren kommen wegen ihrer abweichenden physikalischen Eigenschaften nicht in Betracht.

Die Darstellung des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1, IV,
aus Cyclohexenoxyd, I, und Alkohol.

Längeres Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Cyclohexenoxyd am Rückflußkühler führte nicht zum Ziele. Achtstündiges Erhitzen von 10 g Cyclohexenoxyd mit Alkohol im Autoklaven auf 150° ergaben etwa 2,5 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1. Ein brauchbares Verfahren zur Darstellung beruht auf der Verwendung von Natriumalkoholat. 20 g Cyclohexenoxyd wurden mit einer Lösung von Natriumalkoholat, die aus 6 g Natrium und 60 ccm absolutem Alkohol bereitet war,

¹⁾ Einhorn u. Willstätter, Ann. Chem. 280, 160 (1894), geben 110–111° an.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1910, II, 1377.

6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine feste Masse aus. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum bei 25 mm Druck und 30° abdestilliert und der Rückstand in 10 Prozent Schwefelsäure eingetragen. Es schied sich ein hellbraunes Öl ab, das ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Der über Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Innerhalb 80—90° gingen 18 g über. Die Analyse einer Fraktion von 85—87° ergab die Daten eines Monoäthyläthers des 1,2-Cyclohexandiols.

0,1325 g gaben 0,3241 g CO₂ und 0,1320 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	66,7	66,71 %
H	11,1	11,1 „

$d_{17} = 0,979.$

Die Oxydation des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1 zu Oxäthyl-2-cyclohexanon-1.

1. Versuch: In einem Rundkolben wurden 9 g Oxyäther tropfenweise unter Rühren und guter Kühlung zu einer Mischung von 6,2 Kaliumbichromat, 8,3 Schwefelsäure und 28,5 Wasser gegeben. Die Temperatur wurde unter 35° gehalten. Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug ergab bei der Destillation im Vakuum bei 17 mm Druck die Fraktion 89—97°. Da der bei 137—138° schmelzende Ketonäther¹⁾ nicht auskristallisierte und die auch für Ketonäther charakteristische Osazonbildung nur teilweise eintrat, war die Umsetzung nicht vollständig vor sich gegangen. Weitergehende Oxydation ist nicht beobachtet worden, da die Bildung eines Silbersalzes ausblieb.

Bei dem zweiten Versuche mit 14 g Oxyäther wurde vor der Ausätherung eine Wasserdampfdestillation vorgenommen und das Destillat wie auch der Rückstand gesondert ausgeäthert.

Aus dem Destillat konnten bei 40 mm 4 g vom Sdp. 115 bis 118° erhalten werden. Der Ketonäther kristallisierte nicht aus, ein Silbersalz konnte nicht erhalten werden, obwohl das Destillat sauer reagierte. Die Bildung des Osazons vom Schmp.

¹⁾ Diss. Siringhaus, Göttingen 1912, S. 34 und Diss. Elling, Göttingen 1922.

149—150° zeigte das Vorliegen des Ketonäthers an, da der Oxyäther kein Osazon gibt. Die Analyse der Fraktion 115—118° ließ das Vorhandensein eines Gemisches von Oxyäther und Ketonäther vermuten.

Aus dem ätherischen Auszug, der aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation erhalten wurde, krystallisierten nach dem Abdestillieren des Äthers 7 g eines Stoffes in feinen Blättchen aus, der nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 137 bis 138° des Cyclohexanon-1-oxäthyls-2 zeigte.

0,1256 g gaben 0,3104 g CO₂ und 0,1130 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	67,6	67,4 %
H	9,8	10,06 „

Über die Bildung von Oxäthyl-2-cyclohexanol-2 bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlor-2-cyclohexanol-1, III.

Der Versuch, die Umsetzung durch Erhitzen der beiden Stoffe in alkoholischer Lösung zu erreichen, schlug fehl. Als 20 g Chlor-2-cyclohexanol-1 vom Sdp.₁₅ 83° mit einer Auflösung von 4 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol 12 Stdn. lang im Autoklaven auf 140—150° erhitzt wurden, gelang es bei der Verarbeitung, wie sie bei der Umsetzung von Cyclohexenoxyd und Natriumäthylat stattgefunden hatte, neben unverändertem Chlor-1-cyclohexanol-2 14 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 vom Sdp. 85—89° zu erhalten.

0,1432 g gaben 0,3492 g CO₂ und 0,1440 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	66,7	66,51 %
H	11,1	10,95 „

Die Anlagerung von Alkohol an Methyl-Δ³-cyclohexenoxyd, XI.

Die Versuche wurden wie bei dem Cyclohexenoxyd ausgeführt. In sehr guter Ausbeute wurde ein Stoff vom Sdp.₁₅ 90—93° und der Dichte d₁₈ = 0,986 gefunden. Das Analyseergebnis stimmte auf einen Monoäthyläther des Methyl-1-cyclohexandiols-3,4, der in mehreren isomeren Formen vorliegen kann.

0,1362 g gaben 0,3408 g CO₂ und 0,1408 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	68,8	68,24 %
H	11,4	11,56 „

Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyl. Darstellung des Lactons vom Cyclohexenol-1-malonester-2, V.

18 g Cyclohexenoxyl vom Sdp. 132° wurden mit 32 g Natriummalonester in wenig alkoholischer Lösung über freier Flamme $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Hauptmenge und nach weiterem einstündigen Erwärmen wurde die Masse beim Abkühlen vollkommen fest. Beim Eintragen in auf Zimmertemperatur gehaltene 5 prozent. Schwefelsäure schied sich ein dunkelbraunes Öl ab.

Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug gab nach dem Abdestillieren des Äthers mit Eisenchlorid noch eine kirschrote Färbung, die auf das Vorhandensein von Cyclohexenoxyl oder durch Selbstkondensation von Natriummalonester entstandenen Phloroglucintricarbonsäureester schließen ließ.

Bei der Destillation unter 15—20 mm Druck wurden die Fraktionen 50—100°, 100—150° und 150—200° aufgefangen. Nur sehr geringe Teile verharzten zu einer braunen Masse. Alle drei Fraktionen zeigten die kirschrote Färbung mit Eisenchlorid, die dritte Fraktion am schwächsten. Die dritte Fraktion wurde nochmals unter 14—15 mm Druck destilliert. 4 g vom Sdp. 155—175° und 8 g vom Sdp. 175—190° gingen über. Die höhere Fraktion zeigte keine Rotfärbung mit Eisenchlorid mehr. Die Analyse dieser Fraktion von der Dichte $d_{17} = 1,0735$ zeigte, daß der Lactonester der Cyclohexanol-1-malonsäure-2 vorlag.

0,1410 g gaben 0,3225 g CO₂ und 0,0895 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	62,8	62,88 %
H	7,5	7,84 „

Die weitere Untersuchung dieses Stoffes unterblieb, da von Coffey¹⁾ eine Arbeit darüber veröffentlicht wurde.

¹⁾ Rec. trav. chim. 42, 401 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 391.

Über seine Gewinnung aus Chlor-1-cyclohexanol-2 und Natriummalonester ist zu berichten, daß die Umsetzung sich nur bei höheren Temperaturen unter Druck verwirklichen läßt. 22 g Chlorcyclohexanol und 17 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung ergaben nach 12 stündigem Erhitzen auf 140—150° im Autoklaven neben viel Ausgangsmaterial nur 2 g Lactonester vom Sdp. 170—180°, der noch chlorhaltig war.

Einwirkung von Natriummalonester auf Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd, XI. Darstellung des Lactons vom Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXII.

20 g Methyl- Δ^3 -cyclohexenoxyd gaben nach dem beim Cyclohexenoxyd mitgeteilten Verfahren 19 g Lactonester vom Sdp.₁₅ 183—185° und der Dichte $d_{17} = 1,0853$.

0,1299 g gaben 0,3068 g CO₂ und 0,0964 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₄ :		Gefunden:
C	68,7	64,01 %
H	7,9	8,25 „

Zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung des Lactonesters C₁₂H₁₈O₄ wurden folgende Versuche angestellt:

Der Lactonester wurde mit einer alkoholischen gesättigten Ammoniaklösung versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Die sich bildenden harten weißen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und zeigten den Schmp. 225—226° des Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4, XXIII.

0,1103 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ :		Gefunden:
N	13,1	13,29 %

10 g Diamid wurden mit 100 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd auf 60° erwärmt. Unter Ammoniakentwicklung trat die Reaktion sofort ein und es konnten 12 g Kaliumsalz erhalten werden.

7 g Kaliumsalz wurden in eiskaltem absoluten Äther suspendiert und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten eines trockenen Luftstromes verdampft. Es blieb ein viscoses, dunkelbraunes Öl zurück, das in der Kältemischung zu einer krystallinen öligen

Masse erstarrte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 96—99°. Erhitzte man die Masse schnell auf 90°, so bildete sich unter Kohlendioxydentwicklung ein zähes Öl, von dem bei der Abkühlung auf -5° nur ein sehr geringer Teil krystallin erhalten werden konnte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 104—106°. Zur Analyse reichte die Stoffmenge nicht aus. Das Öl zeigte den Sdp.₁₆ 143—149° und erwies sich als das Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4.

0,1001 g gaben 0,2582 g CO₂ und 0,0824 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	70,1	69,83 %
H	9,1	9,21 „

Es galt, aus dem Lactonester der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 zu der Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4 zu gelangen, da deren Eigenschaften von Kötze und Kayser¹⁾ charakterisiert waren. Man konnte hoffen, von dem oben erwähnten Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4 über deren Kaliumsalz oder vom methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäuren Kalium durch Oxydation zum Ziele zu gelangen. Es wurde der letztere Weg eingeschlagen.

5 g des Kaliumsalzes wurden mit der entsprechenden Menge einer einprozent. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung oxydiert. Es trat sofort Entfärbung ein. Nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes wurde die wäßrige Lösung angesäuert, um die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 zu erhalten. Ausfällen, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers führte zu einem dunkelbraunen Öle, das — da nur kleine Mengen vorlagen — nicht fraktioniert und analysiert, sondern sofort auf 85° erhitzt wurde. Unter Kohlendioxydabspaltung bildete sich die Methylcyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, die sich infolge der schon früher erwähnten geringen Neigung zum Krystallisieren nur durch das Semicarbazon ihres mittels Alkohol und Chlorwasserstoffgases hergestellten Esters charakterisieren ließ. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 114—117°, Kötze und Kayser fanden ihn bei 116°.

¹⁾ Diss. Kayser, Göttingen 1906.

Einwirkung von Natriumacetessigester auf Cyclohexenoxyd. Darstellung des Lactons der Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2, VI.

Die Addition von Natriumacetessigester an Cyclohexenoxyd zwecks nachfolgender Lactonbildung führte bei vielen Versuchen zur Dehydracetessigsäure,



als Hauptprodukt. Folgende Versuchsanordnung führte, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Ziele. 15 g Cyclohexenoxyd wurden in wenig Alkohol gelöst und bis fast zum Sieden erhitzt; hierzu wurden allmählich 25 g auf 70° erwärmter Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Nach achtstündigem Erhitzen am Rückflußkühler schied sich beim Erkalten eine halbfeste Masse aus, die nach dem Verfahren, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd erprobt war, weiter verarbeitet wurde.

Unter 15 mm Druck wurden die drei Fraktionen 74—80°, 120—150° und 150—200° aufgefangen. Die höchste Fraktion krystallisierte im Kühlrohr und wurde an ihrem Schmp. 108° und der Orangefärbung mit Eisenchlorid als Dehydracetessigsäure erkannt.

Die mittlere Fraktion wurde unter 15 mm Druck in die drei Fraktionen: I. 100—120°, II. 120—140° und III. 140 bis 147° zerlegt.

Die Fraktion I bestand aus Cyclohexenoxyd und Acetessigester. Aus einer Analyse der Fraktion II Schlüsse zu ziehen, war nicht möglich, aus der Fraktion III wurden etwa 1,5 g vom Sdp. 142—147° isoliert; eine Analyse davon stimmte annähernd auf das Lacton.

0,1078 g gaben 0,2593 g CO₂ und 0,0771 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₃ :	Gefunden:
C 65,9	65,6 %
H 7,7	8,0 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für:

0,1543 g in 14,85 g Benzol (kryoskopisch) Δ = 0,343°.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₃ :	Gefunden:
Mol.-Gew. 182	175.

Um die Einwirkung von Natriumäthylat und Natriummalonester auf bicyclische Oxyde zu studieren, wurde das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wenn auch die Additionen im Gegensatz zu den monocyclischen Oxyden sich nicht verwirklichen ließen, sollen die Versuchsergebnisse wegen einiger interessanter Beobachtungen hier mitgeteilt werden.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Oxyd verlief ergebnislos. Neben dem Ausgangsmaterial konnten nur Verharzungsprodukte beobachtet werden.

Die Einwirkung von Natriummalonester auf das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI

15 g Oxyd wurden mit 18,35 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einmal 2 Stunden, das andere Mal 4 Stunden erwärmt. Das Verhältnis von Natrium zu Alkohol war 1:20. Nach dem Erkalten schied sich ein Teil als feste Masse aus, für deren Weiterverarbeitung das Verfahren benutzt wurde, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd Verwendung fand. Das Ergebnis war: Ausgangsmaterial und Verharzungsprodukte. Bei einem der weiteren Versuche war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1:10 und an die Stelle des Erwärmens auf dem Wasserbade trat zweistündiges Kochen am Rückflußkühler. Das Ergebnis war: Alkohol, Malonester, Oxyd und Verharzungsprodukte.

Bei einem anderen Versuch war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1:20. Die Masse wurde 7 Stunden auf 150° im Autoklaven erhitzt. Bei der Destillation wurden die Fraktionen 35—105° (16 mm), 134—160° (15 mm), 160—200° (12 mm) erhalten. Der Rest waren Harze. Die im Kühlrohr erstarrenden Mengen erwiesen sich als Phloroglucintricarbonsäureester, im Äther lösliche Nadeln vom Schmp. 104°. Bei nochmaliger Destillation der mittleren Fraktion wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen I 100—110°, II 110—120° und III 120—130° aufgefangen. Malonester enthielten die Fraktionen nicht. Die Siedepunkte, Sdp.₁₁ 129° von α -Tetralon und Sdp.₁₁ 132° von β -Tetralon, ließen eine Umlagerung des Tetralinoxyds in diese Ketone vermuten. Die für das β -Tetralon¹⁾

¹⁾ Ber. 54, 60 (1921).

charakteristische Farbreaktion wurde erhalten; als nämlich die ätherische Lösung mit wäßriger Natronlauge unterschichtet und nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol geschüttelt wurde, trat die indigoblaue Farbe auf. In allen drei Fraktionen befand sich β -Tetralon — in der dritten am meisten —, das durch die Bildung des β -Tetralonoxims¹⁾ vom Schmp. 86,5—87,5° nachgewiesen wurde.

Bei nochmaliger Destillation der höchsten Fraktion (160—200°, 12 mm) wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen α) 140—155°, β) 155—165° und γ) 165—185° aufgefangen. Die Analysenergebnisse der γ -Fraktion ließen ebensowenig Schlußfolgerungen zu, wie die einer Mittelfraktion vom Sdp.₁₂ 170—173°. Die α -Fraktion zeigte die für das β -Tetralon charakteristische Farbreaktion mit Natronlauge und Alkohol.

Darstellung des Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyds, XIII.

Die Methode von Weitz¹⁾ und die Angaben von Wienhaus und Schumm²⁾ über das Verbenonoxyd wurden benutzt, um aus Δ^1 -p-Menthenon-3 und Wasserstoffsperoxyd das Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd darzustellen. 15 g Δ^1 -p-Menthenon-3 vom Sdp.₁₅ 117—120° und der Dichte $d_{18} = 0,9375$ in 50 ccm Methylalkohol wurden mit 10 ccm n/4-Natronlauge gemischt und dazu nach dem Abkühlen auf 0° unter Rühren 25 ccm 15 prozent. Wasserstoffsperoxyd hinzugegeben. Es traten rotbraune Färbung und Trübung auf, die aber nach vollständigem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds verschwanden. Die Temperatur steigerte sich nach jedesmaligem Hinzufügen von Wasserstoffsperoxyd von -2° auf +4°. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das zum größten Teil im Wasser suspendiert blieb und sich nur zum geringen Teil zu Boden setzte.

Nach dem Aussalzen, Ausäthern und Trocknen mit Natriumsulfat wurde bei der Destillation das Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd vom Sdp.₂₅ 138—145° und der Dichte $d_{15} = 0,9992$ gewonnen.

0,2001 g gaben 0,5216 g CO₂ und 0,1735 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₆O₂.

C	71,4
H	9,5

Gefunden:

71,09 %
9,69 „

¹⁾ Weitz, Ber. 54, 33 (1921).

²⁾ Diss. Schumm, Göttingen 1922.

Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalacetonoxyd.

3 g Benzalacetonoxyd¹⁾ wurden zu dem in absolutem Alkohol suspendierten Natriummalonester gegeben. Es trat sofort Selbsterwärmung ein. Die Masse wurde noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte sie vollständig. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in 5 prozent. Schwefelsäure, Ausäthern der Flüssigkeit, Trocknen des Auszuges mit Natriumsulfat, wurden bei der Destillation etwa 1,5 g eines etwas gelb gefärbten Öles vom Sdp.₂₀ 140 bis 150° neben Harzen erhalten. Die Analyse stimmte auf einen Lactonester C₁₅H₁₆O₅.

0,1436 g gaben 0,3418 g CO₂ und 0,0783 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₅ :		Gefunden:
C	65,1	64,92 %
H	5,8	6,09 „

Einwirkung von Natriummalonester auf
 Δ^1 -p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Darstellung des
 Lactons eines Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-
 malonesters.

5 g Menthenonoxyd wurden mit 5,7 g Natriummalonester auf folgende Weise zur Umsetzung gebracht.

Der beinahe trockene Natriummalonester wurde bis zum Schmelzen erhitzt. Das Menthenonoxyd wurde in kleinen Mengen hinzugegeben und die Masse 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich eine vollkommen feste Masse ab, die nach dem oben erwähnten Verfahren weiter verarbeitet wurde.

Bei der Destillation wurden unter 23—25 mm Druck eine Fraktion bis 122°, die andere von 155—170° (2 g) aufgefangen. Zur Analyse kam eine Fraktion 164—166° von der Dichte $d_{17} = 1,085$.

0,1929 g gaben 0,4533 g CO₂ und 0,1360 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ O ₅ :		Gefunden:
C	63,8	64,1 %
H	7,8	7,88 „

¹⁾ Weitz, Ber. 54, 33 (1921).

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

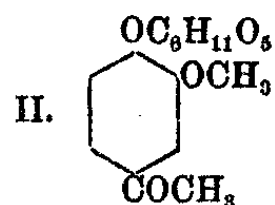
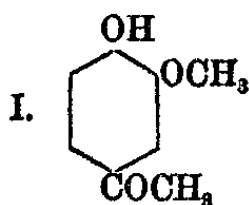
Die Synthese des Androsins.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Vor mehreren Jahren hatte Moore¹⁾ im Rhizom von *Apocynum androsaemifolium* ein neues Glucosid aufgefunden, welches er mit dem Namen Androsin bezeichnete. Nach seinen Untersuchungen zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Acetovanillon (I) und d-Glucose.



Vor einiger Zeit stellte ich²⁾ aus Acetovanillon (I) und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon dar, eine Verbindung, die bei der Verseifung mit kalter Barytlauge in Glucoacetovanillon (II) überging. Um einen Vergleich des synthetischen Produktes mit dem natürlichen Glucosid durchzuführen, stellte ich das Glucosid aus der natürlichen Droge dar. Bei dem direkten Vergleich der beiden Körper erwiesen sich beide vollkommen identisch. Nach dem Resultat dieser Untersuchung ist hiernach die Konstitution des Androsins durch die Synthese als Glucoacetovanillon festgestellt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 784 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [2] 95, 217 (1918).

Experimenteller Teil.

Zur Aufarbeitung kam das Rhizom von *Apocynum androsaemifolium*, Linné, welches nach den Angaben von Moore¹⁾ zuerst mit Alkohol extrahiert wurde. Durch Wasserdampfdestillation wurden aus demselben die flüchtigen ätherischen Öle entfernt. Nach dem Abscheiden der Phytosteroline und des Bitterstoffs zurückbleibende wäßrige Lösung wurde auf das Glucosid verarbeitet. Das Glucosid wurde zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisiert und zeigte die von Moore angegebene Zusammensetzung:

0,2214 g bei 110° getrocknete Substanz verloren 0,0225 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₈ · 2H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O 9,9	10,20 %.

Beim längeren Stehen über Schwefelsäure im Vakuum-exsiccator geht es in das wasserfreie Glucosid über:

0,1747 g gaben 0,3512 g CO₂ und 0,0987 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₈ :	Gefunden:
C 54,87	54,81 %
H 6,09	6,27 „

Moore gibt den Schmelzpunkt des wasserhaltigen Glucosids zu 218—220° an. Ich fand den Schmelzpunkt des natürlichen und auch den des nach meinen früheren Angaben²⁾ dargestellten Glucosids an demselben Thermometer abgelesen bei 223—224°. Beim Beobachten des Mischschmelzpunktes trat keine Depression ein. Das Tetraacetylderivat des Glucosids, das auch schon von Moore mittels Essigsäureanhydrid aus dem Androsin dargestellt worden ist, schmolz übereinstimmend mit meinem synthetischen Tetraacetylglucosid bei 156—157°. Aus alledem folgt die Identität des künstlichen d-Glucoacetovanillons mit dem Androsin.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

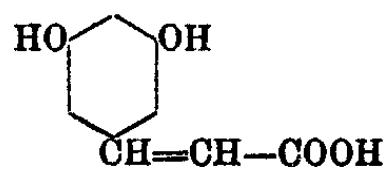
Die Synthese der Metadioxyzimtsäure.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Die Dioxy- und Trioxyderivate der Zimtsäure sowie deren Alkyläther (Sinapinsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure) spielen beim Abbau von verschiedenen Pflanzenstoffen eine wichtige Rolle. In Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen¹⁾ über die Synthese der zu jener Gruppe gehörenden Verbindungen beschäftigte ich mich neuerdings mit der Darstellung der Metadioxyzimtsäure. Die synthetische Gewinnung dieser Verbindung ist ermöglicht durch die vor einigen Jahren von mir durchgeführte Synthese²⁾ des Metadioxybenzaldehyds. Der erste Weg zur Synthese dieser Verbindung aus dem Aldehyd nach der Perkinschen Reaktion war nicht durchführbar, weil bei dieser Methode die angewandte hohe Temperatur den Aldehyd vollkommen verharzte. Zweckmäßig läßt sich die Metadioxyzimtsäure gewinnen aus dem Metadioxybenzaldehyd nach dem Knoevenagelschen³⁾ Verfahren durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin, wobei durch gleichzeitige Kohlensäureabspaltung aus der Dioxybenzalmalonsäure direkt die Metadioxyzimtsäure:



entsteht. Zur Gewinnung der Metadimethoxyzimtsäure geht man zweckmäßig von dem von mir bereits synthetisierten⁴⁾

¹⁾ Mauthner, Ber. 41, 2580 (1908); Ann. Chem. 395, 273 (1913); dies. Journ. [2] 105, 132 (1923).

²⁾ Dies. Journ. [2] 100, 176 (1919).

³⁾ Ber. 31, 2592 (1898); Rosenmund u. Boehn, Ann. Chem. 437, 125 (1924).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 101, 93 (1920).

Metadimethoxybenzaldehyd aus, wobei diese Verbindung nach der Knoevenagelschen Synthese den Dialkyläther der Metadioxyzimtsäure liefert.

Anschließend an diese Versuche beschäftigte ich mich auch mit der Synthese der Metadimethoxyphenyllessigsäure. Die Synthese führte ich nach meiner Methode¹⁾ durch Oxydation der Metadimethoxyphenylbrenztraubensäure, welche bei der Spaltung des Azlactons aus Metadimethoxybenzaldehyd und Hippursäure entsteht.

Schließlich habe ich noch für weitere synthetische Versuche die Kondensation des 1,3-Dimethylpyrogallols mit Chloralhydrat²⁾ untersucht, wobei 2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlor-methylcarbinol entstand.

Experimenteller Teil.

3,5-Dioxyzimtsäure.

3,6 g Metadioxybenzaldehyd, 2,5 g Malonsäure wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g Piperidin versetzt und auf dem siedenden Wasserbade der Alkohol abdestilliert. Hierauf erwärmt man noch eine halbe Stunde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Der Rückstand wurde in 40 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einigem Stehen scheidet sich die Dioxyzimtsäure aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.³⁾

0,1511 g gaben 0,3323 g CO₂ und 0,0625 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₈ O ₄ :		Gefunden:
C	60,00	59,97 %
H	4,44	4,59 „

Die Metadioxyzimtsäure ist leicht löslich in Alkohol und fast unlöslich in heißem Benzol.

¹⁾ Ann. Chem. 370, 369 (1909).

²⁾ Pauly u. Schanz, Ber. 56, 979 (1923).

³⁾ Aus dem soeben erschienenen Heft Nr. 14 des Chemischen Zentralblattes I, 1718 (1925) ersehe ich, daß Y. Asahina und T. Matsuzaki die Verbindung und deren Dimethyläther auf anderem Wege erhalten haben.

3,5-Dimethoxymzimtsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3,6 g Metadimethoxybenzaldehyd, 2,5 g Malonsäure in 60 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g Piperidin auf dem Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stunden lang erwärmt. Dann wurde der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure wurde aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 175—176° schmelzen.

0,2159 g gaben 0,5000 g CO₂ und 0,1140 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	63,46	63,13 %
H	5,77	5,86 „

Die Metadimethoxymzimtsäure ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in warmem.

3,5-Dimethoxyphenyllessigsäure.

Das als Ausgangsmaterial nötige Azlacton stellte ich wie folgt dar: 5 g Metadimethoxybenzaldehyd, 7 g Hippursäure, 2,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer gelben Krystallmasse. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol versetzt, abfiltriert, zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Das Produkt wurde zur weiteren Reinigung aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

0,2049 g gaben 0,5337 g CO₂ und 0,1051 g H₂O.

0,05495 g „ 0,264 ccm N bei 22° und 719 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N:		Gefunden:
C	71,11	71,10 %
H	5,92	5,69 „
N	5,18	5,09 „

Das Azlacton ist leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Zur Spaltung des Azlactons wurden 5 g desselben mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückfluß-

128 F. Mauthner: Synthese der Metadioxyzimtsäure.

kühler erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Eiswasser abgekühlt, mit 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der Benzoesäure 2 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert. Der Kolbenrückstand wurde heiß filtriert und beim Erkalten schied sich die Säure in langen Nadeln aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 99—100° schmelzen.

0,2049 g gaben 0,4586 g CO₂ und 0,1148 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	61,22	61,04 %
H	6,12	6,22 „

Die Metadimethoxyphenylelessigsäure ist leicht löslich in Benzol und in heißem Wasser.

2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol.

24,6 g 1,3-Dimethylpyrogallol wurden mit 26,5 g Chloralhydrat vorsichtig zusammengeschmolzen und mit 1 g gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmasse wurde 2 Monate lang stehen gelassen, wobei sie öfter durchgerührt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, zuerst mit kaltem Ligroin, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die bei 162—163° schmelzen.

0,1543 g gaben 0,2242 g CO₂ und 0,0490 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₅ Cl ₃ :		Gefunden:
C	39,80	39,62 %
H	3,64	3,52 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In heißem Ligroin ist die Substanz schwer löslich.

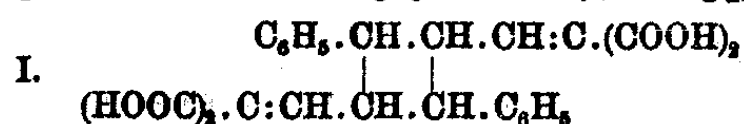
Die Photodimeren der Cinnamalmalon- und
der Cinnamal-essigsäure, des Cinnamal-acetylacetons
und des Cinnamal-acetons.

Von

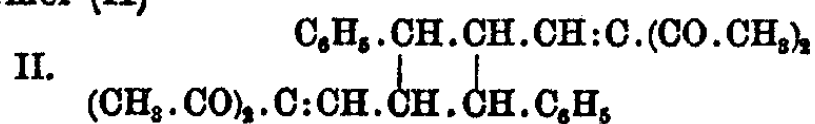
Hans Stobbe, Annemarie Hensel und Walter Simon.

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

1. Die dunkelgelbe Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C \cdot (COOH)_2$, wird nach Riiber¹⁾ in fester Form, nach Kohler²⁾ in salzsaurer Suspension, bei kurzer Sonnenbestrahlung ohne wesentliche Verharzung und ohne Autoxydation in ein farbloses Dimeres, $(C_{12}H_{10}O_4)_2$, verwandelt. Für dieses ist wegen seiner leichten Oxydierbarkeit zu α -Truxillsäure und wegen der glatten Bildung eines Tetrabromids³⁾ die Formel I sichergestellt; also Anlagerung zweier Moleküle der monomeren Verbindung unter Aufrichtung je einer γ, δ -Doppelbindung.



2. Später hat Ruhemann⁴⁾ gefunden, daß das gelbe Cinnamalacetylaceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C \cdot (CO \cdot CH_3)_2$, im Sonnenlicht ebenfalls sehr schnell in ein farbloses Dimeres, $(C_{14}H_{14}O_2)_2$, übergeht, das mit Eisenchlorid unter Purpurfärbung reagiert. Ruhemann glaubt für dieses Tetraketon auch eine Ringformel (II)



vorschlagen zu müssen, obwohl die Farbreaktion hiermit nicht in Einklang zu bringen sei. Da nun unseres Wissens seit

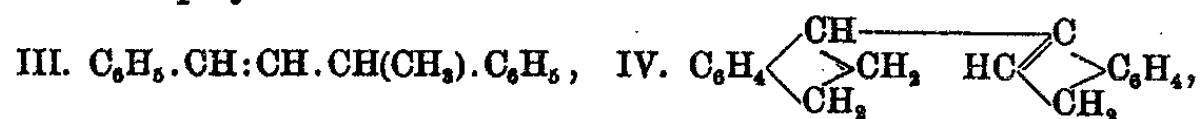
¹⁾ Ber. 35, 2411 (1902).

²⁾ Am. 28, 283 (1902).

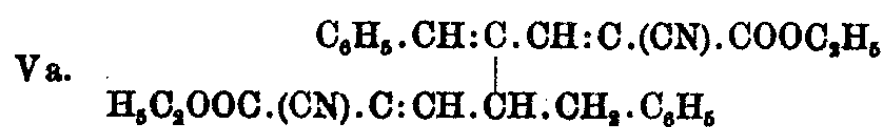
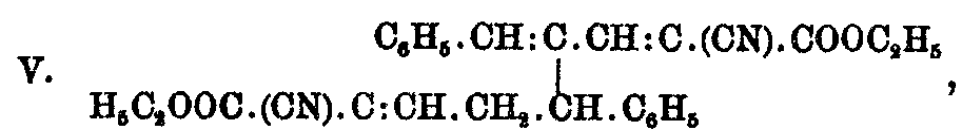
³⁾ Stobbe, Ber. 45, 3406 (1912).

⁴⁾ Soc. 85, 1453 (1904).

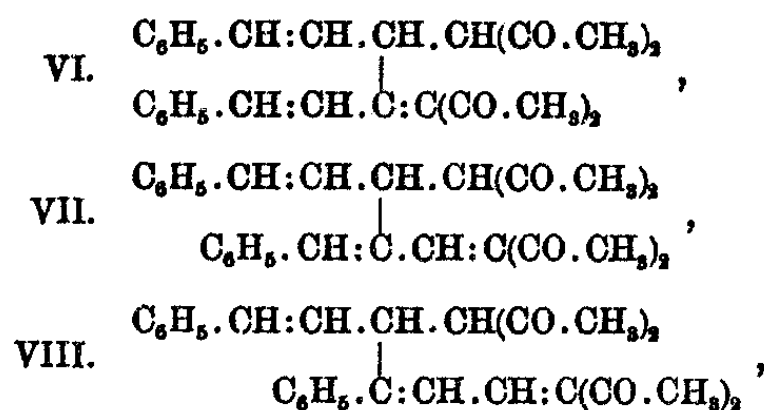
20 Jahren nichts weiteres über dieses Dimere veröffentlicht worden ist, haben wir uns, gleichsam in Parallele zur Cinnamalinalonsäure, näher mit diesem Photoprodukte beschäftigt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß die Polymerisation des Cinnamalacetylacetons nicht notwendig zu einem Cyclobutanderivat mit zwei ungesättigten Seitenketten, also zu einem Diänylkömmeling II, sondern auch zu einer Triänylverbindung führen konnte, ganz ähnlich wie beispielsweise das Styrol¹⁾ oder das Inden²⁾ bei Einwirkung von Säuren zu ungesättigten Dimeren III und IV polymerisiert werden



und wie nach Reimer³⁾ der stabile Cinnamalcyan-essigsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ein Photodimeres von der Formel V oder Va



liefert. Nach einem solchen Reaktionsmechanismus wären nun für das dimere Cinnamalacetylaceton zwölf Strukturformeln zu konstruieren, von denen drei (VI, VII und VIII) enolisierbaren, die Eisenchloridreaktion gebenden 1,3-Diketonen entsprechen würden,

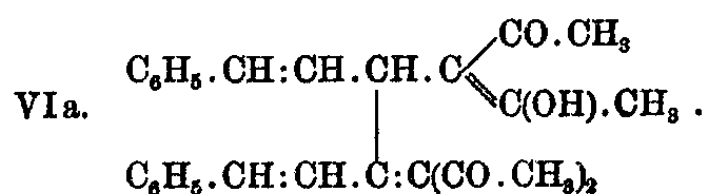


¹⁾ Erdmann, Ann. Chem. 216, 187 (1883).

²⁾ Stobbe u. Faerber, Ber. 57, 1839 (1924); dort auch noch eine andere Formel.

³⁾ Am. 45, 417 (1911); 50, 157 (1918).

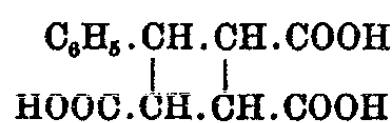
beispielsweise VI dem Mono-enol VIa



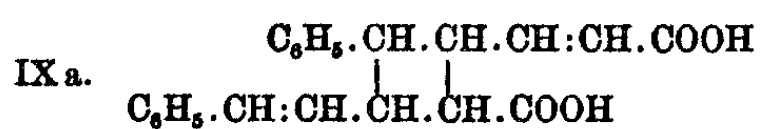
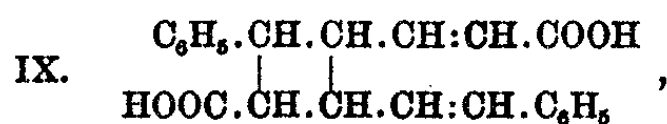
Unsere Untersuchungen haben dargetan, daß das monomere Cinnamalacetylaceton nicht nur in fester Form, sondern auch in alkoholischer Lösung zu dem Dimeren, Schmp. 163°, (Ruhemann 156—159°) photopolymerisiert wird und daß außerdem (abweichend von der Lichtreaktion der Cinnamalalonsäure) Autoxydation, weitgehende Verharzung und Bildung einer nur in geringer Menge gefaßten farblosen Verbindung, Schmp. 125°, erfolgt.¹⁾ Der Vorgang vollzieht sich in gleicher Weise im U.V.-Licht, wie auch ohne U.V.-Licht, schon allein unter der Wirkung der sichtbaren Strahlen (hinter Chininsulfatfiltern). Das dimere Cinnamalacetylaceton, Schmp. 163°, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine α -Truxillsäure, sondern unter weitgehender Zertrümmerung des Moleküls nur Benzoesäure, Essigsäure und Oxalsäure. Brom reagiert mit dem Dimeren, sowohl im Beisein wie in Abwesenheit von Luft, momentan unter Bildung eines bromhaltigen Harzes. Bei der Reduktion nach Paal mit Palladium als Katalysator nimmt das Dimere nur die für 2 Atome berechnete Menge Wasserstoff recht langsam auf. Während die Bis-cinnamalalonsäure schon bei trockenem Erhitzen auf 80—90°, durch bloßes Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit einer durch möglichst wenig Wasser verflüssigten Trichloressigsäure bei gewöhnlicher Temperatur depolymerisiert wird, ist bei dem dimeren Cinnamalacetylaceton unter gleichen Bedingungen keine Spaltung in das monomere Keton beobachtet worden; es zersetzt sich bei der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck oder im Vakuum fast vollständig zu teerigen Produkten, bleibt aber bei 250 stündiger Bestrahlung mit U.V.-Licht fast völlig unverändert. Dieses Verhalten spricht durchweg gegen die Diänformel II und für die drei Triänformeln VI, VII oder VIII, unter denen bisher keine Entscheidung getroffen werden konnte.

¹⁾ Über dieses zweite Photoprodukt soll später berichtet werden.

3. Wieder anders als bei den eben genannten Phenylbutadiänderivaten verläuft die Dimerisation der farblosen Cinnamalessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$ (Schmp. 166°). Diese Säure verwandelt sich nach Riiber¹⁾ durch Belichtung ihres trockenen Krystallpulvers in eine farblose Bis-cinnamalessigsäure (Dimere A, Schmp. 219°), der wegen ihrer oxydativen Spaltung zu Benzoesäure, Oxalsäure und einer Tricarbonsäure



die Formel IX oder IXa beigelegt wird:



Diese Photosynthese erfolgt hiernach also in der Weise, daß von zwei Molekülen der monomeren Säure einmal die γ, δ -Kohlenstoffatome des einen Moleküls mit den α, β -Kohlenstoffatomen des anderen Moleküls unter Aufrichtung je einer Doppelbindung zu einem Vierringe zusammentreten, und somit also ein Cyclobutanderivat mit zwei ungesättigten Seitenketten (Diänverbindung) entsteht.

Da die von Riiber in Drontheim 1913 bei 20 tägiger Sonnenbestrahlung erzielten Ausbeuten nur 6% des Dimeren betragen und da hier in Leipzig 1911 keine Polymerisationen beobachtet waren²⁾, haben wir die früheren Versuche unter mehrfacher Abänderung wiederholt (vgl. Tabelle S. 133).

Hiernach wird die Cinnamalessigsäure bei der Belichtung an der Luft zur Hauptsache verharzt und nur zu einem geringen Teile dimerisiert. Salzsäure wirkt beschleunigend auf beide Vorgänge. Belichtet man dagegen in Abwesenheit von Luft, so wird die Umsetzung verlangsamt; es tritt kein Polymeres, aber auch weniger Harz auf. Der Sauerstoff hat also zweifellos einen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf.

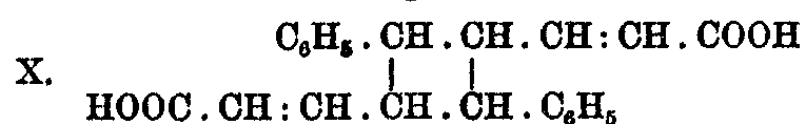
¹⁾ Ber. 46, 335 (1913).

²⁾ Ber. 45, 3402 (1912).

	Licht- quelle	Aggregat- zustand	Gefäße	Dauer	Reaktionsergebnis
1	Direktes Sonnen- licht	Trockenes Krystall- pulver	Evakuierte Glasröhre	31 Tage	75% unveränderte Säure 25 „ Harz
2	Direktes Sonnen- licht	Salzsaure Sus- pension	Geschlosse- ner Glas- kolben	20 Tage	20% unveränderte Säure 12 „ Dimeres 68 „ Harz
3	Diffuses Tages- licht	Salzsaure Sus- pension	Geschlosse- ner Glas- kolben	20 Tage	50% unveränderte Säure 8 „ Dimeres 42 „ Harz
4 ¹⁾	Direktes Sonnen- licht	Trockenes Krystall- pulver	Zwischen Glasplatten	20 Tage	23,5% unveränderte Säure 6,0 „ Dimeres 23,5 „ Oxydations- produkte 47,0 „ Harz

Das Dimere A wird von konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht gelöst und nicht verändert, ebenso wenig durch anhaltende U.V.-Bestrahlung. Erst beim Erwärmen auf 200—250° im Vakuum erfolgt unter starker Verharzung Depolymerisation — ein Verhalten, das der Cyclobutanstruktur dieses Dimeren entspricht.

3a. Schon früher hatte Riiber²⁾ durch Vakuumdestillation der Bis-cinnamalmalonsäure (I) unter Kohlensäureabspaltung eine zweite dimere Cinnamalessigsäure, Schmp. 204°, erhalten, für die ihrer Bildungsweise nach die Formel X

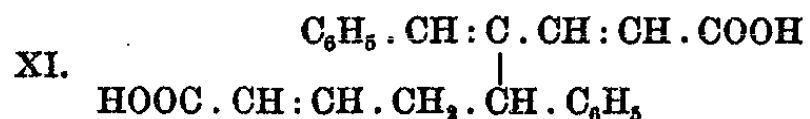


vorauszusehen war. Da dieses Dimere B nun aber bei gemäßigter Oxydation keine α -Truxillsäure, sondern reichliche Mengen Benzoesäure und Oxalsäure lieferte, glaubte Riiber, daß „zugleich mit der Kohlensäureabgabe irgendeine Umlagerung des übrigen Atomkomplexes erfolge“. Eine solche Annahme gewann an Wahrscheinlichkeit, als kurz vorher von

¹⁾ Versuch von Riiber (a. a. O.).

²⁾ Ber. 35, 2414 (1902); 46, 338 (1913).

unserer Seite¹⁾ aus gezeigt worden war, daß dieses Dimere, abweichend vom Photodimeren A, in siedendem Naphthalin oder in der Phenanthrenschmelze bei 250° keine Depolymerisation erleidet, und daß es sich also nach unseren heutigen Erfahrungen wie die oben erwähnten Dimeren mit Triënkonstitution verhält. Wir stellen demgemäß für B die Formel XI



zur Diskussion. Die Entstehung einer solchen Verbindung wäre so zu deuten, daß der Cyclobutankern der Bis-cinnamalonsäure (I) bei der Vakuumdestillation weder erhalten bleibt, noch auch (wie sonst unter anderen oben erwähnten Bedingungen) unter vollständiger Depolymerisation an zwei Stellen gesprengt wird, sondern daß vielmehr eine „Halbdopolymerisation“ erfolgt, bei der sich nur eine Bindung des Vierringes löst und dann notwendigerweise eine weitere Verschiebung der Bindungen erfolgt.²⁾

Das Dimere B addiert langsam Brom unter Bildung einer amorphen Masse, die annähernd die für ein Dibromid erforderliche Menge Brom enthält. Einwirkung von Zink und Eisessig, von amalgamiertem Zink und Salzsäure, Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150° führte ebenso wie Natriumamalgam zu braunen Harzen. Bei der katalytischen Reduktion mit Paladiumsol nach Paal wurde der Wasserstoff von einer alkoholischen Lösung der Säure anfangs sehr schnell aufgenommen; nach 1 Stunde trat jedoch ein Stillstand ein, obgleich noch nicht einmal die für 2 Atome berechnete Menge addiert war. Das Reaktionsprodukt war ein Harz ungesättigten Charakters, in dem einige nicht zu isolierende Kryställchen eingebettet waren. Für einen zweiten Reduktionsversuch wurde eine schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes benutzt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte hier von vornherein sehr langsam, blieb nach 10 Stunden nahezu aus, so daß der Versuch abgebrochen wurde. Beim Ansäuern der Lösung fiel eine leicht zu reinigende Säure (Schmp. 151—152°)

¹⁾ Stobbe, Ber. 45, 3400 (1912).

²⁾ Über andere, weniger gut begründete Deutungen vgl. Walter Simon, Diss. Leipzig 1923, S. 25—27.

aus, die in sodaalkalischer Lösung bei 0° von Permanganat nicht angegriffen wurde. Es war also eine vollständige Hydrierung eingetreten, übereinstimmend mit den Erfahrungen, die Paal¹⁾ und Borsche²⁾ bei der Reduktion zahlreicher Phenylbutadienderivate (z. B. Cinnamalessigsäure, Cinnamal-malonsäure) gemacht hatten. Die Analysenwerte unseres Reaktionsproduktes lagen zwischen den für $C_{22}H_{24}O_4$ oder $C_{22}H_{26}O_4$ berechneten, so daß hiernach ein Zweifel bestehen kann, ob 4 oder 6 Wasserstoffatome von dem Dimeren B aufgenommen worden sind. Unter Berücksichtigung des sonstigen Verhaltens von B neigen wir mehr für eine Hexahydrierung und halten daher auch die Trienformel XI für den gegenwärtig zutreffendsten Ausdruck der Konstitution dieses Dimeren. Voraussichtlich werden die weiteren, durch Materialmangel verzögerten Versuche eine endgültige Klärung dieser Frage bringen.

4. Das nach Diehl und Einhorn³⁾ aus äquimolaren Mengen Zimtaldehyd und Aceton hergestellte Cinnamalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, ist infolge einer geringen Beimengung von Dicinnamalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$, stets schwachgelb. Man kann beide Ketone leicht durch eine Wasserdampfdestillation trennen, wobei das flüchtige Cinnamalaceton in absolut farblosen Krystallen erhalten wird. Dieses reine Keton⁴⁾ bleibt in einer evakuierten Röhre im Dunkeln während 4 Monaten unverändert, wird aber in Gegenwart von Luft schon im Dunkeln, schneller im Licht, zu Brenztraubensäure, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, bzw. Benzoesäure und Zimtsäure autoxydiert. Erfolgt die Bestrahlung im evakuierten Gefäß mit Sonnenlicht oder mit der Quarzquecksilberlampe, so entsteht ein dimeres Cinnamalaceton $(C_{12}H_{12}O)_2$ in Form eines farb- und geruchlosen, knetbaren Harzes. Über die Abhängigkeit der Dimerisationsgeschwindigkeit von der Wellenlänge des Lichtes und von dem Aggregatzustand des Monomeren s. S. 149.

Während von dem monomeren Cinnamalaceton wohl-

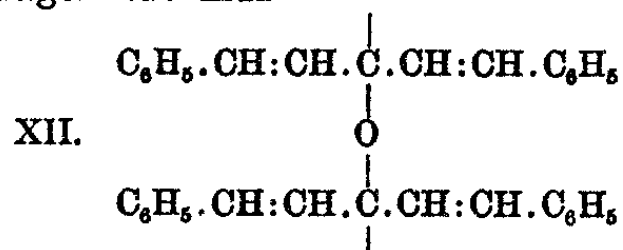
¹⁾ Ber. 45, 2221 (1912).

²⁾ Ber. 45, 620 (1912).

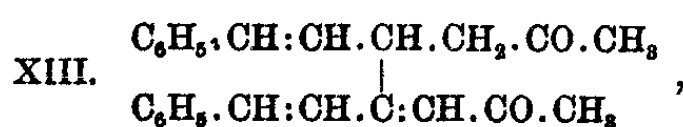
³⁾ Ber. 18, 232 (1885).

⁴⁾ Früher immer als gelb beschrieben.

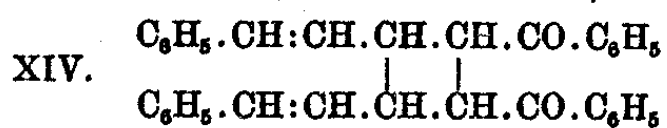
charakterisierte stickstoffhaltige Derivate (Oxim, Semicarbazon) bekannt sind, konnten aus dem Dimeren analoge krystallinische Verbindungen nicht hergestellt werden. Immerhin ergab eine Stickstoffbestimmung des spröden, gelben harzigen Reaktionsproduktes aus dimerem Keton und Hydroxylaminchlorhydrat einen annähernd auf ein Dioxim stimmenden Wert. Eine Polymerisation unter Beteiligung der Carbonylgruppen, wie sie z. B. Herzog und Kreidl¹⁾ bei der pyrochemischen Bildung eines polymeren Dibenzalacetons (XII) annehmen, kommt daher hier nicht Frage. Es muß



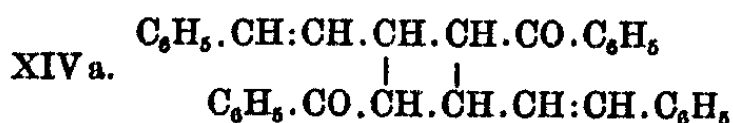
vielmehr bei der Entstehung unseres Photodimeren, wie sonst bei den obigen anderen Cinnamalverbindungen, eine direkte Verkettung zwischen Kohlenstoffatomen zweier Monomeren erfolgt sein. Wie für das dimere Cinnamalacetylaceton (VI, VII oder VIII), wären auch für das dimere Cinnamalaceton zunächst solche Triënformeln, z. B.



zu berücksichtigen, dann aber auch Diënformeln, die denen der Bis-cinnamalmalonsäure (I), der Bis-cinnamalessigsäure (IX oder IXa) und insbesondere der jüngst für das Bis-cinnamal-acetophenon²⁾ (XIV oder XIVa) aufgestellten



oder



nachgebildet sind.

Die Entscheidung fällt zugunsten der Triënformeln (z. B. XIII) aus, weil das dimere Cinnamalaceton, selbst bei vorsichtiger

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 35, 465 (1922).

²⁾ Vgl. Friedrich Kuhrmann, Diss. Leipzig 1923.

Oxydation, niemals α -Truxillsäure oder sonst ein Cyclo-butan-derivat liefert, sondern in saurer Lösung nur zu Benzoesäure, in alkalischer Lösung nur zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Brenztraubensäure gespalten wird. Ferner spricht auch für die Trienformeln die Tatsache, daß das Dimere weder durch 200 stündige Bestrahlung mit U.V.-Licht, noch durch Erhitzen im Vakuum oder in Kohlensäureatmosphäre auf 220 oder 250° depolymerisiert wird. Im letzteren Falle erfolgt sogar eine weitere Polymerisation zu einem durchsichtigen, gelbbraunen spröden Harze, dessen Molekulargewichtsbestimmungen die für ein Trimeres $(C_{12}H_{12}O)_3$ passende Werte lieferten.

Ein Rückblick auf die bisherigen Ausführungen lehrt, daß die Photopolymerisationen der vier Cinnamalverbindungen recht verschieden verlaufen. Die Phenylbutadiäncarbonsäuren (Cinnamalmalon- und Cinnamalessigsäure) dimerisieren sich unter zweifacher Verkettung von vier Kohlenstoffatomen zu Cyclobutanderivaten mit zwei ungesättigten Seitenketten (Dienverbindungen); die Phenylbutadienketone (Cinnamalaceton und Cinnamalacetylaceton) unter einfacher Verkettung und einem dadurch bedingten Platzwechsel eines Wasserstoffatoms zu Trienderivaten, die neben einer vereinzelt stehenden Doppelbindung noch ein konjugiertes System zweier Doppelbindungen enthalten.

Da nun die Dimerisationen zu den sonstigen Additionsreaktionen gehören, liegt es nahe, sie mit anderen derartigen Vorgängen, etwa mit den Anlagerungen von Wasserstoff oder Brom an obige Cinnamalverbindungen zu vergleichen.

Die Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot \overset{(4)}{CH} : \overset{(3)}{CH} \cdot \overset{(2)}{CH} : \overset{(1)}{C}(COOH)_2$, bildet bei der Reduktion mit Natriumamalgam (J. Thiele u. Meisenheimer¹⁾, C. N. Riiber²⁾ von Auwers u. Müller³⁾ leicht die 1,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH)_2$, die nach Riiber bei der Destillation unter vermindertem Druck, beim Kochen mit neutralen, sauren oder basischen Flüssigkeiten, aber auch freiwillig bei längerem

¹⁾ Ann. Chem. 306, 259 (1899).

²⁾ Ber. 37, 3120 (1904).

³⁾ Ann. Chem. 434, 166 (1923).

Aufbewahren zur 3,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(COOH)_2$, isomerisiert wird. Bei der katalytischen Hydrogenisation nimmt die Cinnamalmalonsäure (Borsche¹⁾, Paal²⁾) vier Wasserstoffatome auf unter Bildung der ω -Phenyl-n-propylmalonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$; diese Reaktion geht nach Paal so auffallend leicht vonstatten, daß 1 Mol der Butadienverbindung bei Verwendung von nur 1 Mol Wasserstoff zur Hälfte in das Tetrahydroderivat übergeht, zur anderen Hälfte unverändert bleibt, also keine partielle Hydrogenisation zu einem Dihydroderivat erfolgt. — Bromwasser verwandelt die Cinnamalmalonsäure unter stürmischer Reaktion in ein Dibromid³⁾, dem aus Analogie mit dem von Hinrichsen⁴⁾ und v. Auwers und Müller⁵⁾ ermittelten Bromierungsverlauf des Cinnamalmalonsäure-dimethylesters jedenfalls die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(COOH)_2$ zuzuschreiben ist. Ein Tetrabromid der Cinnamalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr \cdot (COOH)_2$, erhielt Hinrichsen⁶⁾ mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung.

Die Cinnamalessigsäure wird durch Natriumamalgam bei Zimmertemperatur und in schwach alkalischer Lösung glatt zur 1,4-Dihydro-cinnamalessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, reduziert (v. Baeyer u. Jackson⁷⁾, Fittig u. Mayer⁸⁾, Fittig u. Hoffmann⁹⁾, Riiber¹⁰⁾). Diese 1,4-Dihydrosäure ist der Umlagerung meist weniger zugänglich als die eben erwähnte 1,4-Dihydrocinnamalmalonsäure, insofern sie erst durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge und dann auch nur teilweise zur 3,4-Dihydrocinnamalessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$ (Fittig u. Hoffmann¹¹⁾), isomerisiert wird. — Das Tetrahydroderivat, die δ -Phenylvaleriansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ entsteht durch weitere Reduktion der 1,4-Di-

¹⁾ Ber. 45, 622 (1912).

²⁾ Ber. 45, 2223 (1912).

³⁾ Stobbe, Ber. 45, 3406 (1912).

⁴⁾ Ber. 37, 1125 (1904).

⁵⁾ Ann. Chem. 434, 181 (1923).

⁶⁾ Ann. Chem. 336, 191 u. 225 (1904).

⁷⁾ Ber. 13, 122 (1880).

⁸⁾ Ann. Chem. 268, 50 (1892).

⁹⁾ Ann. Chem. 283, 308 (1894).

¹⁰⁾ Ber. 38, 2742 (1905).

¹¹⁾ Ann. Chem. 283, 309 (1894).

hydrosäure mit Eisessig-Jodwasserstoff (v. Baeyer u. Jackson¹⁾), durch längeres Erwärmen der 3,4-Dihydrosäure mit Natriumamalgam (Fittig und Hoffmann²⁾) oder einfacher und rascher aus der Cinnamalessigsäure nach dem katalytischen Verfahren mit Palladiumsol (Borsche³⁾). — Die Einwirkung des Broms auf Cinnamalessigsäure führt nur unter besonderen Bedingungen zu einheitlichen Produkten. So erhielten v. Auwers und Müller⁴⁾ in Chloroformlösung ein 1,2-Dibromid, $C_6H_5.CH:CH.CHBr.CHBr.COOH$, das schon spontan oder auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln Brom oder Bromwasserstoff verliert. Nach Fittig und Mayer⁵⁾ soll die in Schwefelkohlenstoff suspendierte Cinnamalessigsäure (1 Mol.) bei Gegenwart von Brom (2 Atome) zur Hälfte in die δ -Phenyl-tetrabromvaleriansäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CHBr.COOH$, übergehen, zur anderen Hälfte unverändert bleiben.

Das Cinnamalacetylaceton ist unseres Wissens noch nicht reduziert worden. Brom wirkt nach unseren eigenen Versuchen bei Gegenwart von Luft stark verharzend ein. Läßt man hingegen das Halogen (2 Atome) auf 1 Mol. des Ketons in eisgekühlter Chloroformlösung unter ständigem Einleiten von Kohlensäure einwirken, so kann man aus der klebrigen Reaktionsmasse ein krystallinisches Dibromid isolieren. Dieses vereinigt sich unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei weiteren Atomen Brom zu einem Tetrabromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CBr.(CO.CH_3)_2$, das unter spontaner Bromwasserstoffabspaltung ein analysierbares Tribromid liefert. Unter der Annahme, daß diese Reaktionen ebenso verlaufen wie bei der Cinnamalmalonsäure, würde dem Dibromid die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(CO.CH_3)_2$, dem Tribromid die Formel $C_6H_5.CHBr.CHBr.CBr:C(CO.CH_3)_2$ zukommen.

Das Cinnamalaceton ist bisher mit Natriumamalgam nicht reduziert worden, nimmt aber nach Borsche⁶⁾ und nach Paal⁷⁾ sehr leicht 4 Atome Wasserstoff auf unter Bildung des

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ann. Chem. 283, 314 (1894).

³⁾ Ber. 45, 621 (1912).

⁴⁾ Ann. Chem. 434, 167 (1923).

⁵⁾ Ann. Chem. 283, 336 (1894).

⁶⁾ Ber. 44, 2942 (1911).

⁷⁾ Ber. 45, 2223 (1912).

Methyl- δ -phenylbutylketons, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Auch hier tritt wieder, wie bei der Cinnamalmalonsäure, mit ungenügender Menge Wasserstoff keine partielle, sondern nur die totale Hydrogenisation ein unter Intaktbleiben eines Teiles des ursprünglichen ungesättigten Ketons. Wird eine ätherische Lösung des Cinnamalacetons mit Brom bis zur Entfärbung versetzt, so bildet sich nur ein Dibromid, dessen Konstitution jedoch noch nicht ermittelt ist.

Der leichteren Übersicht wegen sind im folgenden die eben erwähnten Tatsachen den für die Photopolymerisationen ermittelten Verkettungsarten schematisch gegenübergestellt.

	Hydrogenisation an	Bromierung an	Photopoly- merisation an
$C_6H_5 \cdot \overset{(4)}{CH} : \overset{(3)}{CH} \cdot \overset{(2)}{CH} : \overset{(1)}{C}(COOH)_2$	1,4- oder 1,2,3,4-Stellung	3,4- oder 1,2,3,4-Stellung	3,4- mit 3,4-Stellung
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$	1,4- oder 1,2,3,4-Stellung	1,2- oder 1,2,3,4-Stellung	1,2- mit 3,4-Stellung
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO \cdot CH_3)_2$	—	3,4- oder 1,2,3,4-Stellung	2-Stellung
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$	1,2,3,4-Stellung	Dibromid	2-Stellung

Man erkennt, daß die Dihydrogenisationen zwar immer in der 1,4-Stellung, die Dibromierungen dagegen teils an der 1,4-, teils an der 1,2-Stellung erfolgen. Hieraus haben bereits Hinrichsen¹⁾ und von Auwers²⁾ im Gegensatz zu Thiele³⁾ gefolgert, daß der Verlauf dieser Reaktionen nicht allein abhängig ist von der Natur der Addenden (Wasserstoff oder Brom), sondern auch von der Natur des Acceptors (Cinnamalverbindung). Überträgt man diese Folgerung auf die Dimerisationen, so werden diese, bei der Gleichheit von Addend und Acceptor, natürlich auch je nach der Natur der monomeren Verbindung verschieden verlaufen. Es fragt sich nur, ob irgendwelche Beziehungen zwischen dem Hydrogenisierungs-, Bromierungs- und

¹⁾ Ann. Chem. 336, 184 (1904).

²⁾ Ann. Chem. 434, 147 und 173 (1923).

³⁾ Ann. Chem. 306, 87 (1899).

Polymerisationsverlauf einer bestimmten Cinnamalverbindung bestehen.

Die Cinnamalmalonsäure polymerisiert sich unter Aufrichtung der 3,4-Doppelbindungen der beiden monomeren Moleküle (Formel I); sie bildet ein 3,4-Dibromid, ein 1,4-Dihydroderivat, das freiwillig in das 3,4-Dihydroderivat übergeht. Immer also eine direkte oder indirekte Betätigung der Partialvalenzen an den 3- oder 4-Kohlenstoffatomen, so daß diese bei allen drei Reaktionen der Cinnamalmalonsäure doch wohl als bevorzugte Additionszentren (größte Anhäufung von Restaffinitätsanteilen) zu gelten haben.¹⁾

Ganz anders die Cinnamalessigsäure. Diese polymerisiert sich unter Aufrichtung der 3,4-Doppelbindung des einen und der 1,2-Doppelbindung des anderen monomeren Moleküls (Formel IX oder IXa); sie wird an den 1- und 2-Kohlenstoffatomen dibromiert und in 1,4-Stellung zu einer verhältnismäßig beständigen Verbindung dihydrogenisiert. Bei den Anlagerungsreaktionen der Cinnamalessigsäure sind also (im Gegensatz zur Cinnamalmalonsäure) die 1,2- und die 3,4-Kohlenstoffatome als gleichwertige Additionszentren anzusehen.

Obwohl hiernach für jede dieser beiden Säuren eine gewisse Parallelität hinsichtlich des Verlaufs der drei Reaktionen zu bestehen scheint, so sind wir doch weit davon entfernt, aus zwei solchen Einzelfällen etwaige Gesetzmäßigkeiten ableiten zu wollen. Diese Beobachtungen sollen vielmehr nur als ein Anlauf für die Behandlung unseres, speziell für die Polymerisationen aufgerollten Problems betrachtet werden.

Für die beiden Ketone, Cinnamalacetylaceton und Cinnamalaceton, können ähnliche Ableitungen wegen der Spärlichkeit und Unsicherheit des vorhandenen Beobachtungsmaterials noch nicht gemacht werden. Nur soll zum Schluß noch hervorgehoben werden, daß bei allen hier behandelten

¹⁾ Auf einen prinzipiellen Unterschied des Anlagerungsmechanismus dieser Reaktionen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Dimerisationen zu Cyclobutan-derivaten ohne Spaltung der sich addierenden Moleküle verlaufen, während bei den anderen Anlagerungen von Wasserstoff, Brom usw. erst eine vorherige Spaltung des Addendenmoleküls in einwertige Atome oder Atomkomplexe erfolgt.

Phenylbutadiänderivaten die vier Kohlenstoffatome des konjugierten Systems unter besonderen Bedingungen leicht zur Aufnahme von je vier Atomen Wasserstoff oder Brom befähigt sind, im Gegensatz zu den Photopolymerisationen, bei denen sich nur zwei oder gar nur eins der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der monomeren Verbindungen beteiligen.

Beschreibung der Versuche.

Dimeres Cinnamalacetylaceton, Schmp. 163° (VI, VII oder VIII).

Photosynthese des Dimeren. a) Eine alkoholische Lösung von 0,5 g monomeren Cinnamalacetylaceton (Schmp. 103°) wird nach 2 Stunden Sonnenbelichtung braun unter Abscheidung hellgelber Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol das farblose Dimere (Schmp. 163°) liefern. Aus der braunen Mutterlauge konnte nur ein braunes Harz isoliert werden.

b) Das zwischen zwei Glasplatten gepreßte monomere Cinnamalacetylaceton hellt sich nach einer Sonnenbelichtung von 2 Stunden auf. Bei weiterer Bestrahlung tritt wiederum Gelbfärbung auf; die Substanz beginnt unter Entwicklung saurer Dämpfe zu verharzen. Die ätherische Lösung des Belichtungsproduktes wird mit Sodalösung geschüttelt, wobei ein beträchtlicher Teil in Lösung geht. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Benzoesäure und Essigsäure gehen über, während eine braune harzige Säure zurückbleibt. Das nach dem Verdunsten der mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösung zurückbleibende Harz liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther neben derben, weißlichen Krystallen (Schmp. 125°) die etwas leichter löslichen feinen Nadeln des Ruhemannschen Dimeren; Trennung durch mechanisches Auslesen. Das Dimere kann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol von einem anhaftenden Harze befreit werden; es schmilzt bei 163° (Ruhemann 158—159°). In den gesammelten Mutterlaugen befindet sich noch unverändertes monomeres Keton und ein braunes Harz.

c) Belichtungen in salzsaurer Suspension und hinter Chininsulfatfiltern führten zu denselben Ergebnissen.

Oxydation des dimeren Cinnamalacetylacetons. Eine wäßrige Methylacetatlösung von 0,7 g Dimerem und 1 g Natriumcarbonat wird unter Eiskühlung und Rührung allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 1,4 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und nach dem Verjagen des Methylacetats wird Wasserdampf durchgeleitet. Das Destillat entwickelt den scharfen Geruch der Ameisensäure, reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, zeigt aber nach Zusatz von frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht das typische Verhalten einer Mercuriformiatlösung. Benzoesäure und Essigsäure sind im Destillate enthalten. In dem nichtflüchtigen Anteile war Oxalsäure nachzuweisen.

Brom (4 Atome) reagiert auf eisgekühlte Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösungen des Dimeren (1 Mol.) bei An- und Abwesenheit von Luft momentan unter Bildung von Harzen.

Reduktion des Dimeren. Einleiten von Wasserstoff in eine alkoholische Lösung von 0,1079 g Substanz bei Gegenwart von Palladium, das auf frisch gefälltem Magnesiumoxyd niedergeschlagen war. Die Addition erfolgte sehr langsam; Verbrauch: 6,2 ccm Wasserstoff innerhalb 1½ Stunden (18° bei 759 mm).

Berechnet für $(C_{14}H_{16}O_2)_2$:	Gefunden:
H 0,000540 g	0,0005439 g.

Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieb ein braunes Harz.

Versuche zur Depolymerisation des Dimeren.

a) Durch trockene Destillation: Sowohl unter gewöhnlichem als auch unter vermindertem Druck starke Zersetzung unter Bildung teeriger Produkte. Im Destillat ein gelbbraunes Öl, das nicht erstarrte. b) Durch Licht: Je 0,1 g Dimeres 250 Stunden in Glas-, Uviol- oder Quarzgefäßen an der Quarzquecksilberlampe belichtet. In allen drei Fällen nur schwache oberflächliche Bräunung der Präparate. Monomeres Keton nicht beobachtet.

Bromierungen des monomeren Cinnamalacetylacetons.

a) Das Dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(CO \cdot CH_3)_2$?
Zu einer eisgekühlten Chloroformlösung von 2 g Keton (1 Mol.)

wird unter ständigem Einleiten von Kohlensäure eine 10 prozentige Chloroformlösung von 1,5 g Brom (2 Atome) getropft. Nach dem Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit hinterbleibt eine braune klebrige Masse, aus der durch Petroläther (Sdp. 50°) oder durch Schwefelkohlenstoff die farblosen, sechseckigen groben Tafeln des Dibromids, Zersetzungspunkt 106°, isoliert werden können.

0,1723 g gaben 0,1735 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Br_2$:
Br 42,76

Gefunden:
42,85 %.

Arbeitet man nicht in Kohlensäureatmosphäre, sondern im Beisein von Luft unter sonst gleichen Bedingungen, so erfolgt anfangs schwere, später leichtere Addition. Die braune Reaktionsflüssigkeit hinterließ beim Absaugen des Chloroforms im Vakuum ein braunes Harz, aus dem krystallinische Produkte nicht zu gewinnen waren.

b) Das Tribromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr : C(CO \cdot CH_3)_2$?
Zu einer eisgekühlten Chloroformlösung von 2 g Keton (1 Mol.) wird unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure eine 10 prozentige Chloroformlösung von 3 g Brom (4 Atome) gefügt. Nach Zugabe der Hälfte des Broms beginnt bei weiterem Zusatz eine starke Bromwasserstoffentwicklung. Aufarbeitung wie unter a). — Farblose, in der Längsrichtung zu parallelen Büscheln zusammengewachsene Nadeln. Zersetzungspunkt 116° (aus Ligroin).

0,1624 g gaben 0,1997 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2Br_3$:
Br 52,94

Gefunden:
52,85 %.

Bis-cinnamalmalonsäure (I).

Zu ihrer Darstellung werden in Anlehnung an das Verfahren von Kohler¹⁾ je 30 g monomerer gelber Cinnamalmalonsäure in 4—5 Liter salzsäurehaltigem Wasser suspendiert und unter dauerndem Rühren an der Sonne belichtet. Quantitative Dimerisation schon nach 6—7 Stunden. Schmp. 195° unter starker Zersetzung (aus Eisessig). Reinigung durch Extraktion mit siedendem Chloroform nicht zu empfehlen, da dabei schon Depolymerisation erfolgte.

¹⁾ Am. 28, 240 (1902).

Die photodimere Cinnamalessigsäure A, Schmp. 219°
(IX oder IXa).

Darstellung: Suspension, erhalten durch Ansäuern (Salzsäure) einer Sodalösung von 4 g monomerer Säure¹⁾, auf 2 Liter aufgefüllt und in einem möglichst verschlossenen Glaskolben unter andauerndem Rühren 20 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Belichtungsprodukt (3,4 g) mit 140 ccm Benzol bei 40° ausgeschüttelt. Ungelöster Rückstand enthält die weiße dimere Säure A (0,4 g), die aus Methylalkohol in mikroskopisch kleinen Nadeln (Schmp. 219°) krystallisiert. Aus den benzolischen Mutterlaugen fielen beim Eindunsten zunächst 0,7 g monomere Säure, schließlich ein sodalösliches Harz aus.

Bei einem zweiten Versuch 10 g monomere Säure unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch im diffusen Tageslicht belichtet. Aus 8 g Belichtungsprodukt gewonnen: 0,65 g dimere und 4 g monomere Säure.

Die dimere Cinnamalessigsäure B, Schmp. 204° (XI).

Darstellung nach Riiber (a. a. O.) durch Vakuumdestillation der Cinnamalmalonsäure.

Oxydationen: 1. 5 g Dimeres und 17 g Kaliumbichromat in 350 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. In dem mehrere Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Reaktionsgemische keine α -Benzal- β -phenyl-glutarsäure (Schmp. 185°), sondern nur Benzoesäure beobachtet. — 2. 2 g Dimeres in Soda gelöst und dazu unter Eiskühlung eine 4 prozent. Lösung von 6,4 g Kaliumpermanganat unter fortwährendem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins angesäuert und ausgeäthert. Rückstand der ätherischen Lösung ein klebriges Harz (1 g), aus dem durch Wasserdampf 0,7 g Benzoesäure (d. i. 1 Mol. Benzoesäure aus 1 Mol. Dimeren) übergetrieben wurden; im Kolben hinterblieben 0,3 g eines spröden Harzes. — 3. Ätherische Lösung von 1 g Dimerem unter gleichen Bedingungen wie unter 2. mit einer wäßrigen Lösung

¹⁾ Trans-trans-Cinnamalessigsäure (Schmp. 166°), dargestellt nach Döbner [Ber. 35, 2137 (1902)] und Hinrichsen [Ann. Chem. 336, 197 (1904)].

von 3,2 g Kaliumpermanganat geschüttelt. In der ätherischen Lösung Benzaldehyd und Benzoesäure, in der wäßrigen, vom Braunstein abfiltrierten Lösung Oxalsäure in Form des Calciumsalzes nachgewiesen. — 4. 1 g Dimeres und 3,2 g Kaliumpermanganat in Eisessiglösung auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Im Reaktionsgemisch viel unverändertes Dimeres neben Benzoesäure. — Bei keinem der vier Oxydationsverfahren Truxill- oder Truxinsäuren beobachtet.

Bromierungsversuche. 1. Dimeres B (1 Mol.) und Brom (4 At.) wirken in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur weder im Dunkeln noch im Licht aufeinander ein. — 2. In Eisessiglösung unter sonst gleichen Verhältnissen Entfärbung nach 24 Stunden. Bildung eines Harzes und Rückgewinnung von unverändertem Dimeren. — 3. 3 g Dimeres (1 Mol.) in 30 ccm Wasser suspendiert, verwandeln sich bei tropfenweisem Zusatz von Brom (4 At.) in eine knetbare Paste, die nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Auskochen mit Benzol 1,7 g unverändertes Dimeres hinterläßt. Aus dem Benzolextrakt fällt Petroläther amorphe weiße Flocken, die im evakuierten Exsiccator in ein sprödes Harz übergehen. — 4. Eine Chloroformlösung von 1 Mol Dimerem und 4 At. Brom wird nach achttägigem Stehen im diffusen Tageslicht gelb. Sie hinterläßt beim Eindunsten ein gelbes Öl, dessen ätherische Lösung zur Entfernung überschüssigen freien Broms zunächst mit angesäuerter Kaliumjodidlösung und darauf zur Beseitigung des Jods mit Thiosulfat ausgeschüttelt wird. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung ist eine hellgelbe plastische Masse, die kein ursprüngliches Dimeres enthält (vollkommen in Benzol löslich) und zur Hauptsache wohl aus einem Dibromid bestanden hat.

0,2048 g gaben 0,1269 g AgBr.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4Br_2$:

Br 32,19

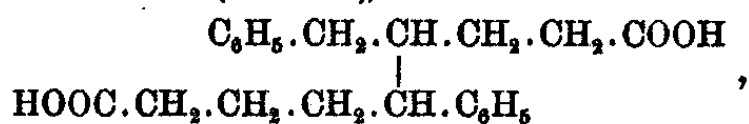
Gefunden:

26,39 %.

Hydrogenisierungsversuche: Durch Natriumamalgam wird das Dimere B in seiner Eisessig- oder alkoholisch-essigsauren Lösung nicht verändert; desgleichen nicht bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit amalgamiertem Zink und roher Salzsäure nach Clemmensen.¹⁾ — Natriumamalgam

¹⁾ Ber. 46, 1888 (1913).

erzeugt in einer wäßrig-alkalischen Lösung der dimeren Säure eine knetbare Masse, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150° ein braunes Harz, aus dem ein krystallinisches Produkt nicht zu isolieren war. — Bei dem katalytischen Verfahren nach Paal mit einem auf Magnesiumoxyd niedergeschlagenen Palladium bildet sich in der alkoholischen Lösung des Dimeren B ein Harz ungesättigten Charakters, aus dem ein einheitliches Produkt nicht gewonnen werden konnte. — 1,06 g Natriumsalz des Dimeren (entsprechend 1 g freier Säure) wurden in wäßriger Lösung mit einem auf Tierkohle niedergeschlagenen Palladium langsam hydrogenisiert. In 2 1/2 Stunden waren 68,4 ccm, in den darauf folgenden 7 1/2 Stunden 58,2 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ber. für 4 Atome H = 128 ccm. Von diesem Zeitpunkte an war der Verbrauch an Wasserstoff so gering (in einer halben Stunde nur Bruchteile eines ccm), daß der Versuch abgebrochen wurde. Beim Ansäuern der vom Katalysator abfiltrierten Lösung fiel eine graue amorphe Masse nieder. Sie wurde mit Benzol ausgezogen und der Extrakt freiwillig verdunstet. Hierbei bildeten sich benzolhaltige Krystalle (Schmp. 60° bzw. 135—140°), die aus wäßrigem Alkohol in Nadeln (Schmp. 151—152°) ausfielen, und die wahrscheinlich das Hexahydroderivat (aus XI),



sind.

0,1050 g gaben: 0,2878 g CO₂ und 0,0679 g H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₄ O ₄ :	C ₂₂ H ₂₆ O ₄	Gefunden:
C	74,97	74,54	74,75 %
H	6,87	7,40	7,24 „

Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Versuche zur Depolymerisation der dimeren Säuren A und B. 1. Durch Erhitzen der Dimeren in knieförmig gebogenen Röhrchen bei 14 mm Druck auf 200—250°. Bei beiden starke Verharzung, ohne daß etwas überdestillierte. Werden die alkoholischen Lösungen mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so fällt beim Abkühlen aus dem Produkt von B wieder das unveränderte B nieder, aus dem Produkt von dem Dimeren A ein Gemenge eines Harzes

mit einigen bei 162° schmelzenden Kryställchen, die als identisch mit der monomeren Cinnamalessigsäure (Schmp. 166°) erkannt wurden (Krystallform, Gelbfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure). Hiernach wird nur A, nicht aber B depolymerisiert. — 2. Durch Bestrahlung mit U. V.-Licht: Krystallpulver der beiden Dimeren 300 Stunden dem Lichte der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Beim Dimeren A hatte sich der Schmelzpunkt infolge einer minimalen Harzbildung nur unwesentlich geändert. Beim Dimeren B weit stärkere Verharzung. Monomere Cinnamalessigsäure in beiden Fällen nicht beobachtet.

Monomeres Cinnamalaceton.

Darstellung des reinen Ketons: Man unterwirft das nach Diehl und Einhorn¹⁾ bei 48 stündiger Rührung gewonnene Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, filtriert das übergegangene Keton ab, löst es in Alkohol von 35—40°, gibt dazu Wasser von gleicher Temperatur, bis die eingetretene Trübung eben bestehen bleibt und läßt etwa 12 Stunden stehen. Hierbei bilden sich vollkommen farblose Nadeln des Ketons (Schmp. 68°). Ausbeute 60%.

Autoxydation im Dunkeln. 10 g Keton verwandeln sich in einer nicht luftdicht verschlossenen, vor Licht geschützten Flasche bei viermonatlicher Aufbewahrung in ein sowohl stechend als auch nach Benzaldehyd und Zimtaldehyd riechendes Öl. Der wäßrige Extrakt des Öles enthielt Oxalsäure (nachweisbar durch das Kalksalz) und Brenztraubensäure (nachweisbar durch ihr Phenylhydrazon). Der wasserunlösliche Teil des Öles wurde mit Wasserdampf behandelt. Der nicht flüchtige Anteil war ein Harz; im Destillate Benzaldehyd. Benzoessäure und Zimtsäure in bekannter Weise nachgewiesen.

Dimeres Cinnamalaceton.

Bei der Belichtung des monomeren Cinnamalacetons entstehen in Abwesenheit von Luft keine Aldehyde oder Säuren, sondern nur ein Dimeres, das von etwa noch unverändertem Monomeren durch Überleiten von Wasserdämpfen befreit wird. Versuche, das Dimere durch Umlösen mit Benzol, Petroläther,

¹⁾ A. a. O.

Photodimere von Cinnamalverbindungen. 149

Eisessig, Chloroform oder Methylal in krystalliner Form zu erhalten, schlugen fehl. Das Dimere bleibt ein farbloses Harz.

0,1042 g gaben 0,3190 g CO₂ und 0,0585 g H₂O.
 0,1144 g „ 0,3511 g CO₂ „ 0,0710 g H₂O.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol (K = 5,1):

0,1233 g in 21,83 g Benzol, Δ = 0,094°.
 0,2566 g in 21,83 g Benzol, Δ = 0,193°.

Berechnet für (C ₁₂ H ₁₂ O) ₂ :		Gefunden:	
C	83,68	83,49	83,70 %
H	7,03	6,28	6,95 „
M.-G.	344	306,4	310,6 .

Um den Einfluß der Wellenlänge des Lichtes und des Aggregatzustandes auf die Polymerisation zu ermitteln, wurde das monomere Keton teils in fester trockener Form, teils in Suspensionen, in evakuierten Glas-, Uviolglas- oder Quarzglasgefäßen mit Sonnenlicht oder mit der Quarzquecksilberlampe so lange bestrahlt, bis die letzten Krystalle des Ausgangsmaterials verschwunden waren. In allen Fällen entstanden Harze, aus denen das Dimere wie oben isoliert wurde. Die gleichzeitig mit Lösungen ausgeführten Versuche bilden eine Ergänzung hierzu.

Aggregatzustand des Monomeren	Lichtquelle	Evakuierte Gefäße aus	Belichtungs-dauer	Prozentgehalt an Dimerem
Trockene Krystalle	Sonne	Glas	2 Monate	100 %
„	U. V.-Lampe	Glas	120 Stunden	100 „
„	U. V.-Lampe	Uviolglas	90 „	100 „
„	U. V.-Lampe	Quarzglas	90 „	100 „
Neutrale wäßrig-alkohol. Suspension	Diffuses Tageslicht	Glas	1 Monat	50 % Dimeres u. 50 „ Monomeres
Salzsaure wäßrig-alkohol. Suspension	Diffuses Tageslicht	Glas	1 „	50 „ Dimeres u. 50 „ Monomeres
Salzsaure wäßrig-alkohol. Suspension	U. V.-Lampe	Quarzglas	400 Stunden	90 „ Dimeres u. 10 „ Monomeres
Benzolische Lösung	Diffuses Tageslicht	Glas	1 Monat	100 % Dimeres
Alkohol. Lösung	Diffuses Tageslicht	Glas	1 „	100 „ Dimeres
Trockene Krystalle	Dunkelheit	Glas	4 Monate	Nur unverändertes Monomeres

Während hiernach die trockenen Krystalle des Cinnamalacetons in einem evakuierten Gefäße nach 4 Monaten unverändert bleiben, entstehen nach zweimonatlicher Insolation in einem Glasrohr (durch Strahlen bis hinab zu $\lambda = 330 \mu\mu$) unter sonst gleichen Bedingungen 100 % Dimeres. Im kürzerwelligen U.V.-Licht vollzieht sich diese Reaktion mit noch größerer Geschwindigkeit. Da im Uviolglas (durchlässig für Strahlen bis hinab zu $\lambda = 270 \mu\mu$) und im Quarzglas (durchlässig bis $\lambda = 180 \mu\mu$) in gleicher Zeit das Maximum der Dimerisation erreicht wird, ist anzunehmen, daß dem U.V.-Gebiet von mittlerer Wellenlänge etwa von $\lambda = 330-270 \mu\mu$ die Hauptwirkung zuzuschreiben ist. Mit zunehmender Harzbildung nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab, so daß die letzten Krystalle des Monomeren nur sehr langsam verschwinden.

In den Suspensionen ist, im Vergleich zu dem Verhalten der trockenen Krystalle, keine nennenswerte Beschleunigung der Lichtpolymerisation zu erkennen. Das Licht der Quarzquecksilberlampe wirkt naturgemäß intensiver als diffuses Tageslicht. Einschränkend muß zu diesen Versuchen bemerkt werden, daß sich das suspendierte Keton mit fortschreitender Harzbildung zusammenballt und zu Boden setzt. Aus diesem Grunde erklärt sich wohl der geringe Unterschied zwischen dem Verhalten der trockenen und der suspendierten Krystalle.

In Lösungen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bedeutend größer als unter den eben beschriebenen Bedingungen. Zwischen den benzolischen und alkoholischen Lösungen hat sich kein Unterschied ergeben.

Verhalten des dimeren Cinnamalacetons gegen Amine. 1. Gegen Phenylhydrazin: 1 g Dimeres in alkoholischer Lösung mit der für 1 Mol berechneten Menge Phenylhydrazin in 50prozent. Essigsäure versetzt. Sofort Ausscheidung von gelben Flocken, die sich nach einer halben Stunde zu einem Harzkuchen zusammenballen. Das Harz wird nach dem Abpressen auf Ton spröde und pulverisierbar. Krystallisationsversuche schlugen fehl. 2. Gegen Semicarbazid. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Dimerem eine wäßrige Lösung von 1,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,4 g Natriumacetat hinzugegeben. Nach 12 Stunden keine Ausscheidung. Auf

Zusatz von Wasser Abscheidung eines farblosen, stickstoffhaltigen, amorphen Pulvers. Krystallisationsversuche mißlingen.
 3. Gegen Hydroxylamin. Eine Lösung von 1 g Dimerem in 70 ccm Alkohol mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Soda in 5 ccm Wasser versetzt. Reaktionsflüssigkeit nach 12 Stunden in Wasser gegossen und ausgeäthert. Rückstand der ätherischen Lösung ein Harz, das bis zum Ausbleiben der Chlorionenreaktion mit heißem Wasser ausgezogen wird. Das chlorfreie Harz war spröde.

0,1688 g gaben 9,6 ccm N bei 17° und 754 mm.
 0,1645 g „ 9,6 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für	$C_{24}H_{25}O_4N$:	$C_{24}H_{26}O_4N_2$:	Gefunden:
N	4,91	7,48	6,66 6,77 %.

Oxydation des dimeren Ketons. 1. Mit Kaliumpermanganat: Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g Dimerem in 50 ccm Methylacetat bei halbstündigem Rühren 2 g Kaliumpermanganat und 1 g Soda in 100 ccm Wasser zugetropft. Nach 12 Stunden vom Braunstein, der noch etwas Dimeres enthielt, abfiltriert. Das Filtrat nach Abdampfen des Methylacetats angesäuert und ausgeäthert. Rückstand des Extraktes roch nach Benzaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, lieferte beim Erhitzen ein Sublimat von Benzoesäure, enthielt Brenztraubensäure (nachweisbar als Phenylhydrazon). Oxalsäure nicht gefunden. 2. Mit Chromsäure: Eine Eisessiglösung von 2 g Dimerem und 2,5 g Chromsäureanhydrid auf 35—40° bis zur Grünfärbung erwärmt, dann in Wasser gegossen und die abgeschiedenen Produkte mit Sodalösung extrahiert. Beim Ansäuern dieses Auszuges fiel ein Öl aus, in dem nur Benzoesäure nachzuweisen war.

Depolymerisationsversuche. 1. Durch U.V.-Strahlen: 1 g Dimeres gleichmäßig in dünner Schicht ausgebreitet und 200 Stunden dem Licht der Quarzquecksilberlampe ausgesetzt. Kein Monomeres nachzuweisen. 2. Durch Erhitzen: 1 g Dimeres unter 18 mm Druck im Metallbad auf 250° erhitzt. Zu Anfang gingen einige Tropfen einer schweren Flüssigkeit über. Im Kolben hinterblieb ein dunkelbraunes, sprödes Harz. Monomeres Keton weder im Destillat noch im Rückstand nachzuweisen.

Polymerisation des Cinnamalacetons durch Erhitzen.¹⁾

1. 1,5 g Keton im Kohlendioxidstrom 6 Stunden auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein sprödes, braungelbes durchsichtiges Harz, das zur Entfernung etwa noch vorhandenen monomeren Ketons mit Wasserdämpfen destilliert wird. Kein Cinnamalaceton beobachtet. Ätherische Lösung des nicht flüchtigen Harzes in Petroläther eingetrofft. Das hierbei gefällte Harz auf sein Molekulargewicht untersucht.

Kryoskopische Bestimmung in Benzol (K = 5,01):

0,1795 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0,099^\circ$.

0,3034 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0,165^\circ$.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}O)_3$:

M.-G. 516

Gefunden:

524 532.

2. 1 g monomeres Keton, 24 Stunden unter gleichen Bedingungen wie bei 1. erhitzt, verwandelt sich in ein etwas dunkleres, aber sonst gleiches Produkt wie oben.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol (K = 5,01).

0,2279 g in 17,64 g Benzol, $\Delta = 0,110^\circ$.

Berechnet für $(C_{12}H_{12}O)_3$:

M.-G. 516

Gefunden:

599.

¹⁾ Vgl. Herzog u. Kreidl, a. a. O., ferner auch S. 137.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der
Universität Marburg.

Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe.
(3.—5. Mitteilung.¹⁾)

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Die nachstehenden 3 Arbeiten bringen in erster Linie neues Tatsachenmaterial. Wie sich die festgestellten Erscheinungen am zweckmäßigsten deuten lassen, und welche theoretischen Schlüsse sich aus den Beobachtungen ergeben, soll erst nach Abschluß weiterer Untersuchungen im Zusammenhang erörtert werden, wenn auch einzelne Fragen bereits jetzt kurz berührt werden müssen.

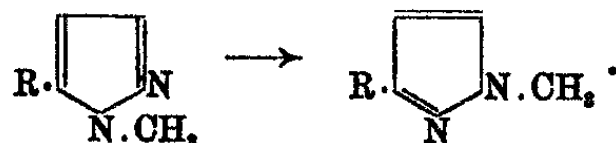
Ein Teil der für diese Arbeiten erforderlichen Mittel wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür ich ergebensten Dank sage.

III. Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol und seine Alkylderivate.

Von

K. v. Auwers und F. Niemeyer.

H. Broche und der eine von uns²⁾ haben seinerzeit festgestellt, daß 1,5-Dimethyl-pyrazole ohne weitere Substituenten unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort in die isomeren 1,3-Derivate umlagern.



¹⁾ 1. und 2. Mitteilung: Ber. 55, 3880 (1922); 58, 528 (1925).

²⁾ Ber. 55, 3880 (1922).

Die Vermutung, daß dies allgemein für einfache 1,5-Dialkylpyrazole gilt, ist zwar noch nicht experimentell geprüft worden, darf aber als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

Noch vor der Veröffentlichung jener Versuche erschien eine Arbeit von Rojahn¹⁾, aus der hervorging, daß der Eintritt eines Chloratoms in den Kern des Pyrazols die Stabilitätsverhältnisse der alkylierten Pyrazole anscheinend tiefgreifend verändert. Rojahn fand nämlich, daß aus dem Natriumsalz des bereits von Michaelis und Lachwitz²⁾ dargestellten 3-Methyl-5-chlor-pyrazols (I) und Jodmethyl nicht das erwartete, bereits bekannte 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol (II) entsteht, sondern eine neue Verbindung, die kaum etwas anderes als das isomere 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (III) sein konnte.



Die gleiche Struktur — nach III — nahm Rojahn auch für das in analoger Weise gewonnene Äthyl- und Benzyl-derivat des Methyl-chlor-pyrazols an. Wurde die Methylierung des Natriumsalzes nicht durch Jodmethyl, sondern durch Toluol-p-sulfosäure-methylester bewirkt, so trat zwar die bekannte 1,3-Dimethylverbindung im Reaktionsgemisch auf, aber das neue Isomere bildete doch bei weitem das Hauptprodukt.

Besonders bemerkenswert war die Angabe von Rojahn, daß ein quartäres Diäthyl-chlor-pyrazolium-bromid, dem die Formel IV zugeschrieben wird, durch Abspaltung von Bromäthyl in ein Äthyl-methyl-chlor-pyrazol übergeht, das vermutlich nach III gebaut ist.

Wie man sieht, stehen diese Beobachtungen in starkem Gegensatz zu dem Verhalten der nicht-chlorierten Dialkylpyrazole und widersprechen vor allem der seinerzeit neben anderen Möglichkeiten in Betracht gezogenen Annahme, daß die Nichtexistenz der einfachen 1,5-Dialkylpyrazole auf einer Abstoßung der elektrochemisch gleichartigen Substituenten beruhen könne.

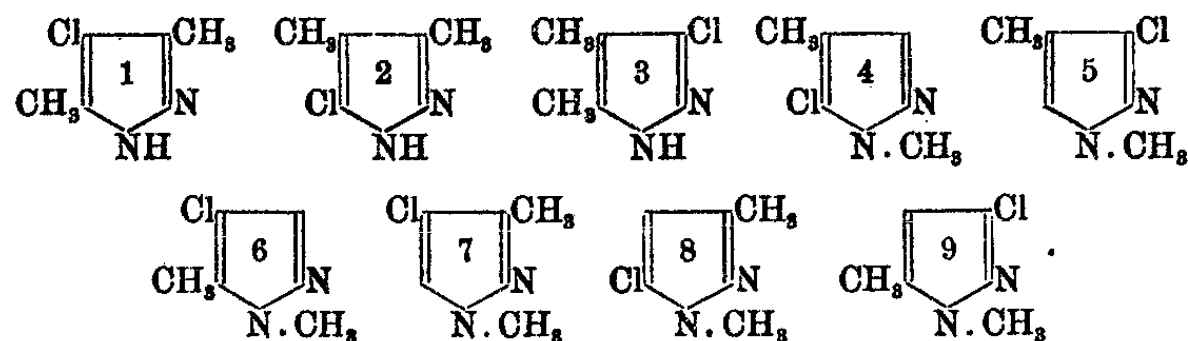
¹⁾ Ber. 55, 2959 (1922).

²⁾ Ber. 43, 2106 (1910).

Es war daher erforderlich, die Struktur der Rojahnschen Dialkyl-chlor-pyrazole einwandfrei festzustellen und ihr gesamtes Verhalten genau zu untersuchen; eine Aufgabe, der wir uns im Einverständnis mit Hrn. Rojahn unterzogen haben.

Dimethyl-chlor-pyrazole.

Rojahns Beweis für die Konstitution seines neuen Dimethyl-chlor-pyrazols ist indirekter Art, denn er beruht darauf, daß von den Formeln der 9 möglichen Strukturisomeren, die man unter Beibehaltung des üblichen Schemas für den Pyrazolring konstruieren kann, 8 nicht in Betracht kommen, so daß nur eine übrig bleibt, die als richtig angenommen wird.



Die ersten 3 Formeln scheiden aus, weil die betreffenden Verbindungen alkalilöslich sein müßten, die fragliche Substanz aber alkaliunlöslich ist. Die folgenden 4 sind abzulehnen, weil das Rojahnsche Pyrazol sich leicht bromieren und nitrosieren läßt, nach allen Erfahrungen in der Pyrazolchemie demnach in 4-Stellung nicht substituiert sein kann. Pyrazol Nr. 8 ist bekannt und seine Struktur bewiesen. Also muß dem neuen Pyrazol die Formel 9 = III erteilt werden.

Man wird diesen Schluß als begründet und wahrscheinlich richtig, aber nicht als zwingend ansehen. Den Einwand, daß in dem fraglichen Körper der Pyrazolring anders als gewöhnlich gebaut sein könne, wird man allerdings kaum erheben, da alle bisherigen Untersuchungen entschieden gegen das Vorhandensein eines Dreirings in irgendwelchen Pyrazolderivaten sprechen. Ebenso wenig kann nach der ganzen Sachlage eine andere Strukturformel ernstlich in Frage kommen. Aber die Möglichkeit einer Raumisomerie durfte angesichts mancher Beobachtungen bei anderen Pyrazolderivaten und der noch ungeklärten Isomerieverhältnisse bei den Acylderivaten der Ind-

azole nicht von vornherein als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden.

Der theoretisch einfachste Weg, um die Frage nach der Struktur des Rojahn'schen Dimethyl-chlor-pyrazols zu entscheiden, war der, in Anlehnung an die Methoden zur Synthese von 1-Phenyl-3-pyrazolonen das 1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) darzustellen und dieses dann auf bekannte Weise in das entsprechende 3-Chlor-pyrazol umzuwandeln. Alle Versuche, durch Kondensation von sym. Diformyl-methyl-hydrazin mit Acetessigester zu dem gewünschten Pyrazolon zu gelangen, scheiterten jedoch und sollen nicht im einzelnen geschildert werden.

Da somit der direkte Weg nicht gangbar war, mußte man suchen, auf dem Umweg über die aus den alkylierten Chlor-pyrazolen entstehenden quartären Salze zum Ziel zu gelangen. Für das zuerst von Hadank¹⁾ erhaltene flüssige, bei 157° siedende Dimethyl-chlor-pyrazol steht die Formel II fest, denn der Körper kann aus einem Dimethyl-pyrazolon gewonnen werden, das bei der Kondensation von Acetessigester mit Methylhydrazin entsteht, also das 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) ist.²⁾ Liegt in dem Rojahn'schen Isomeren die Verbindung III vor, so war mit großer Wahrscheinlichkeit, wenn auch nicht völliger Sicherheit, zu erwarten, daß durch Anlagerung von Jodmethyl beide Pyrazole ein und dasselbe Trimethyl-chlor-pyrazolium-jodid von der Formel V



liefern würden, in dem beide Stickstoffatome mit Methyl verbunden sind. Es entstand in der Tat aus beiden Pyrazolen das gleiche Salz, und es galt nun, die Stellung der Methylgruppen in ihm festzustellen. Zu diesem Zweck behandelte man das Jodid vorsichtig mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali und erhielt dabei einen Körper, der die Eigenschaften des 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5)³⁾, des sogen. „1-Methyl-anti-

¹⁾ Inaug.-Diss., Rostock 1908, S. 51.

²⁾ Knorr, Ann. Chem. 279, 236 (1894); Hadank, a. a. O., S. 35.

³⁾ Hadank, a. a. O., S. 49; Michaelis u. Lachwitz, a. a. O., S. 2109; Knorr, Ber. 39, 3267 (1906).

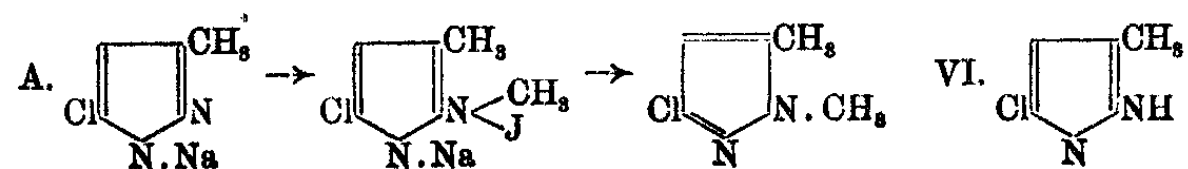
pyrins“ besaß. Zur Sicherheit wurden Vergleichspräparate durch Methylierung sowohl des 3-Methyl- wie des 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) dargestellt, mit deren Hilfe die Identität unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte. Daß aber im Trimethyl-pyrazolon beide Stickstoffatome mit Methylgruppen beladen sind, beweist die von Knorr (a. a. O.) angeführte Spaltung der Verbindung durch Alkali, bei der sym. Dimethylhydrazin erhalten wurde.

Man könnte gegen die Beweiskraft dieses Versuches einwenden, daß bei ihm das Dimethylhydrazin nur in wenig befriedigender Ausbeute entsteht, und Reaktionen, die durch starkes Alkali bei der hohen Temperatur von 190° bewirkt werden, für Konstitutionsbestimmungen überhaupt nicht geeignet sind. Wir haben daher umgekehrt das „1-Methyl-antipyrin“ aus Acetessigester und sym. Dimethylhydrazin aufgebaut, wobei man nur auf dem Wasserbad gelinde zu erwärmen braucht, molekulare Umlagerungen also ausgeschlossen erscheinen. Auch das auf diesem Wege erhaltene Produkt erwies sich mit den anderen identisch.

Endlich wurde noch das quartäre Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt und der gleiche Körper aus dem Trimethyl-pyrazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Beide Präparate entsprachen im wesentlichen der Beschreibung, die Michaelis und Lachwitz von dem Körper geben.

Durch diese Versuche ist die Struktur dieser quartären Salze völlig sichergestellt, und daraus ergibt sich weiter, daß die beiden Dimethyl-chlor-pyrazole strukturisomer in dem bereits von Rojahn vertretenen Sinne sind.

Nicht so geklärt ist dagegen die Konstitution des als Ausgangsmaterial dienenden Monomethyl-chlor-pyrazols und seiner Salze. Michaelis und Lachwitz haben dem Körper ohne nähere Begründung die Formel I gegeben, und Rojahn hat sie übernommen. Er formuliert das Natriumsalz entsprechend und ist geneigt, die Entstehung des 1,5-Dimethylderivats durch einen Anlagerungs- und Abspaltungsprozeß nach dem Schema A



zu erklären. Man kann jedoch dem Stammpyrazol mit demselben Recht die Formel VI zuschreiben und von ihr das Natriumsalz ableiten. Die Entstehung der Rojahn'schen Verbindung bei der Methylierung wäre dann ein einfacher Substitutionsvorgang, während das Hadank'sche 1,3-Derivat das Produkt einer andersartigen Umsetzung wäre.

Ohne uns schon jetzt auf eine Erörterung dieser schwierigen Frage einzulassen, teilen wir folgende Tatsachen mit:

In der Regel entstehen bei der Methylierung beide Isomere nebeneinander. Da ihre Siedepunkte um fast 50° auseinander liegen, läßt sich selbst bei kleinen Mengen durch sorgfältige fraktionierte Destillation eine recht weitgehende Trennung erzielen, so daß dieses Verfahren regelmäßig an erster Stelle zu empfehlen ist. Eine andere Scheidung beruht auf der ungleichen Basizität der beiden Pyrazole. Das 1,3-Derivat ist, ebenso wie seine Homologen, eine stärkere Base als das 1,5-Isomere und bleibt daher gelöst, wenn man eine Lösung des Isomerengemisches in starker Salzsäure mit Wasser verdünnt, während die schwächere Base sich ausscheidet. Man kann auch umgekehrt das Gemisch mit einer Salzsäure schütteln, die gerade stark genug ist, um das 1,3-Derivat aufzunehmen. In beiden Fällen trennt man das Öl von der salzsauren Lösung durch wenig Äther und arbeitet dann die ätherische und die salzsaure Lösung in bekannter Weise auf. Eine vollständige Scheidung der Isomeren läßt sich jedoch auf diesem Wege nicht erzielen. Am besten trennt man die Basen, wenn es sich um kleine Mengen oder die letzte Reinigung handelt, über ihre Perchlorate. Fügt man zu einer Lösung des Basengemisches in viel Chloroform eine Mischung von 1 Tl. Überchlorsäure und 10 Tln. Essigsäureanhydrid und verdünnt dann vorsichtig mit Äther, so fällt das Perchlorat des flüssigen Pyrazols, das bei $148-149^{\circ}$ schmilzt, aus. Man filtriert schnell, saugt aus dem Filtrat Äther und Chloroform im Vakuum bis auf einen kleinen Rest ab, nimmt den Rückstand in Aceton auf und scheidet nunmehr durch erneuten Zusatz von Äther das isomere Perchlorat vom Schmp. $173-174^{\circ}$ ab.

Pikrate liefern die Dimethyl-chlor-pyrazole nicht.

Nachdem diese Trennungsmethoden ausgearbeitet waren, konnte das Mengenverhältnis festgestellt werden, in dem die

someren Basen bei den verschiedenen Methylierungsversuchen entstanden.

Rojahn erhielt aus dem Natriumsalz des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols und Toluol-p-sulfosäure-methylester in ätherischer Lösung etwa 70% 1,5- und 30% 1,3-Dimethylderivat. Noch etwas mehr zugunsten der 1,5-Verbindung war das Verhältnis verschoben, als wir das Pyrazol mit wäßriger Lauge und Dimethylsulfat methylierten. Aus dem Silbersalz des Pyrazols, das in irgendeiner Form freies Pyrazol — vielleicht als Doppelverbindung — beigemischt enthielt, wurden die beiden Isomeren etwa zu gleichen Teilen gewonnen. Ebenso entstanden beide Basen nebeneinander, als man auf eine ätherische Lösung des Methyl-chlor-pyrazols Diazomethan einwirken ließ.¹⁾

Diese Ergebnisse erwecken den Eindruck, daß bei der Methylierung des Pyrazols unter allen Umständen beide Isomere gebildet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall; denn als wir unter genauer Befolgung der Rojahn'schen Vorschrift das Natriumsalz des Pyrazols in absolutem Äther mit Jodmethyl erhitzten, erhielten wir ausschließlich das 1,5-Derivat; das Isomere konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Führte man dagegen den Versuch mit feuchtem Äther aus, so entstand neben dem gleichen Hauptprodukt eine kleine Menge des 1,3-Isomeren. Da das Natriumsalz des Methyl-chlor-pyrazols schon durch geringe Mengen von Wasser hydrolytisch gespalten wird, war bei dem letzten Versuch neben dem Salz auch das freie Pyrazol vorhanden. Aus der Gesamtheit der Versuche geht also hervor, daß bei der Methylierung von freiem Methyl-chlor-pyrazol regelmäßig beide Dimethylverbindungen — in wechselndem Mengenverhältnis — auftreten, während das Natriumsalz bei genügendem Ausschluß von Feuchtigkeit nur das 1,5-Derivat liefert. Fraglich bleibt noch, wie sich das reine Silbersalz des Pyrazols unter den gleichen Bedingungen verhält.

Erwähnt sei noch, daß alle Versuche, in den Dimethyl-chlor-pyrazolen das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, scheiterten, ebenso wie es Rojahn nicht gelang, das Chlor gegen Hydroxyl auszutauschen. An sich ist es ja nicht ver-

¹⁾ Versuch von Hrn. H. Mauss.

wunderlich, daß Chlor in einem heterocyclischen „aromatischen“ Ring festhaftet, doch bestehen in dieser Beziehung offenbar Unterschiede bei verwandten Verbindungen, denn Sarasin¹⁾ konnte gechlorte Alkyl-imidazole durch Natrium und Alkohol ohne Schwierigkeit zu den Stammsubstanzen reduzieren.

Auch die Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5) führt je nach den Arbeitsbedingungen zu verschiedenen Produkten. Erhitzt man das Pyrazolon mit Jodmethyl allein im Rohr auf 100°, so entstehen nebeneinander das schon lange bekannte 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 117° und das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5). Das von Rojahn entdeckte 1,5-Dimethylderivat scheint sich bei dieser Arbeitsweise nicht zu bilden; wenigstens konnten wir es in keinem Falle nachweisen. Umgekehrt erhielten wir bei der Nacharbeitung eines Rojahn'schen Versuches²⁾ aus dem Pyrazolon, Jodmethyl und Natriummethylat, wie Rojahn, neben dem Trimethyl-pyrazolon nur das 1,5-Dimethylderivat vom Schmp. 173° oder 174°, kein 1,3-Dimethyl-pyrazolon. Alkali scheint also auch in diesem Falle die Bildung von 1,5-Dimethylderivaten zu begünstigen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Aufarbeitung der Reaktionsgemische bei diesen Versuchen und die Isolierung der einzelnen Produkte in reinem Zustande viel schwieriger sind als bei der Methylierung des Methyl-chlor-pyrazols; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß bei den einzelnen Versuchen kleine Mengen der vergeblich gesuchten Isomeren doch vorhanden waren, sich aber der Beobachtung entzogen. Der von Rojahn einmal erhaltene Körper vom Schmp. 181—182°, in dem er ein unbekanntes Dimethyl-pyrazolon vermutet, trat nicht auf.

Um den Überblick über die im Vorstehenden besprochenen Körper und ihren genetischen Zusammenhang zu erleichtern, geben wir in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der teils von anderen Forschern, teils von uns ausgeführten Versuche, aus denen sich die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zueinander und ihre Konstitution ergeben.

¹⁾ Helv. 6, 375 (1923).

²⁾ A. a. O., S. 2968.

Äthyl-methyl-chlor-pyrazole.

Für die Gewinnung quartärer Pyrazoliumsalze mit ungleichen Substituenten an den beiden Stickstoffatomen, die zu den weiter unten zu besprechenden Versuchen dienen sollten, wurden Äthyl- und Benzyl-derivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols dargestellt.

Die Bereitung der äthylierten Pyrazole gelang ohne Schwierigkeit. Wenn man das Ausgangsmaterial in wäßriger Lauge oder in alkoholischer Natriumäthylatlösung mit Bromäthyl behandelte, entstanden regelmäßig das 1,3- und das 1,5-Äthyl-methyl-derivat nebeneinander und konnten durch sorgfältige Fraktionierung getrennt werden. Beide Verbindungen sind farblose Öle; ihren Siedepunkten nach darf man das bei 167° siedende Isomere als das 1,3-Derivat, das bei 217° siedende als das 1,5-Derivat ansehen, womit auch der Unterschied in der Basizität im Einklang steht. Ferner stimmt dazu die Tatsache, daß Rojahn¹⁾ aus dem Natriumsalz bei Ausschluß von Feuchtigkeit, wie bei der Methylierung, nur das hochsiedende Isomere erhielt, während bei unseren Versuchen beide Basen in ungefähr gleichen Mengen gebildet wurden.

Pikrate geben auch diese Verbindungen nicht, wohl aber Perchlorate, deren verschiedene Löslichkeitsverhältnisse (vgl. experim. Teil), wie bei den Dimethyl-chlor-pyrazolen, zur Trennung der beiden Isomeren benutzt werden können. Jedoch wirkt die große Empfindlichkeit der Salze gegen Feuchtigkeit — an der Luft zerfließen sie sofort — hierbei störend; nur bei raschem Arbeiten und möglichstem Ausschluß feuchter Luft gelingt die Trennung in befriedigender Weise. Das Perchlorat des niedrig siedenden Isomeren schmilzt bei 99°, das des hochsiedenden bei 138—139°.

Benzyl-methyl-chlor-pyrazole.

Zur Benzylierung des Methyl-chlor-pyrazols erhitzte man dieses zunächst mit Benzylchlorid allein ohne irgendwelchen Zusatz auf 100° oder 130—140°. Es entstanden regelmäßig Gemische, in denen ein niedriger siedender Bestandteil

¹⁾ A. a. O., S. 2966.

(Sdp.₁₈ = 146°) bedeutend überwog; das höher siedende Isomere (Sdp.₁₈ = 177—180°) bildete sich nur in geringer Menge. Da die Verbindungen weder Pikrate noch Perchlorate lieferten, trennte man die Isomeren zunächst nach Möglichkeit durch oft wiederholte fraktionierte Destillation. Die völlige Reinigung geschah dann über die Chlorhydrate. Aus absolut ätherischer Lösung fällt nämlich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Salz des niedriger siedenden Pyrazols als festes, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliches krystallinisches Pulver aus, während sich das Chlorhydrat des Isomeren unter gleichen Umständen als dickes Öl abscheidet. Setzt man aus den Salzen die Basen in Freiheit und wiederholt mit jeder diese Operationen 3—4 mal, so erhält man schließlich Präparate, die keine Beimengungen mehr erkennen lassen.

Nimmt man die Benzylierung des Methyl-chlor-pyrazols in Gegenwart von Alkali, sei es in alkoholischer, sei es in ätherischer Lösung, vor, so entsteht umgekehrt fast ausschließlich das hoch siedende Benzylderivat neben sehr geringen Mengen des Isomeren.

Beide Verbindungen sind farblose, ziemlich dickflüssige Öle von sehr schwach basischem Charakter; selbst von konzentrierter Salzsäure werden sie nur wenig und von starker Bromwasserstoffsäure nur mäßig gelöst und fallen bei geringem Wasserzusatz sofort wieder ans.

Ein Benzyl-methyl-chlor-pyrazol ist bereits von Bosz¹⁾ in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen worden. Später hat Rojahn (a. a. O.) dieselbe Substanz bei der Benzylierung des Natriumsalzes vom Methyl-chlor-pyrazol erhalten. Daß diese Verbindung identisch ist mit dem hochsiedenden Bestandteil unseres Isomerengemisches, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Sdp.	t	d ₄ ^t	d ₄ ²⁰
Präparat von Bosz. . .	299—300°	23°	1,1664	1,170
Hochsied. Benzylderivat .	177—180° (18'')	21,4°	1,1716	1,173
Niedrigsied. Benzylderivat	146° (18'')	21,1°	1,1597	1,161

Bestätigt wird dies durch das Verhalten bei der Bromierung, denn unser hochsiedendes Isomeres lieferte ein 4-Bromderivat vom Schmp. 62—63°, das einem von Bosz²⁾

¹⁾ Inaug.-Diss., Rostock 1909, S. 31.

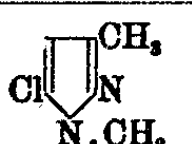
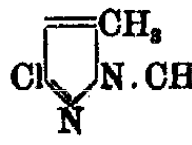

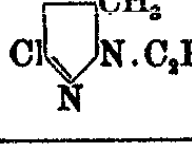
²⁾ A. a. O., S. 34.

erhaltenen Bromierungsprodukt vom Schmp. 60,5° entspricht, während das 4-Bromderivat unserer niedrigsiedenden Verbindung ölig blieb.

Bosz faßt sein Benzylierungsprodukt als das 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol auf, hat aber vermutlich die Formulierung als 1-Benzyl-5-methyl-chlor-pyrazol gar nicht in Erwägung gezogen, da die hier in Frage kommenden Isomerieverhältnisse damals noch nicht bekannt waren. Rojahn hat bereits die Richtigkeit der von Bosz gewählten Formel angezweifelt und betrachtet die Verbindung als ein Gegenstück zu dem von ihm aufgefundenen neuen Dimethyl-chlor-pyrazol, d. h. als das 1,5-Benzyl-methylderivat, ohne allerdings einen Beweis dafür zu erbringen.

Nachdem jetzt 3 Paare isomerer Dialkyl-chlor-pyrazole bekannt und ihre physikalischen Eigenschaften etwas genauer erforscht sind, kann man schon allein aus den Konstanten dieser Verbindungen ihre Struktur mit hinreichender Sicherheit erkennen. Zum Beweis diene die folgende Tabelle II, der wir zum Vergleich in Tab. III eine Zusammenstellung der $E\Sigma$ -Werte dieser Substanzen beifügen.

Tabelle II.

Formel	Siedep.	t	d_4^t	n_{He}^t	d_4^{20}	n_{He}^{20}
	157-158°	17,6°	1,1367	1,48765	1,134	1,487
	210-212°	99,2°	1,0823 ¹⁾	1,46482 ¹⁾	[1,160] ²⁾	[1,501] ²⁾
	167-168°	17,2°	1,0984	1,48263	1,091	1,481
	217°	17,0°	1,1201	1,49448	1,117	1,493

¹⁾ Werte bei höherer Temperatur sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

²⁾ Eingeklammerte Werte sind unsicher.

Tabelle II (Fortsetzung).

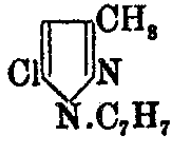
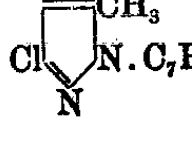
Formel	Siedep.	t	d_4^t	n_{He}^t	d_4^{20}	n_{He}^{20}
 N.C ₇ H ₇	146° (13')	21,1°	1,1597	1,55514	1,161	1,556
 N.C ₇ H ₇	177-180° (13'')	21,4°	1,1716	1,56182	1,173	1,563

Tabelle III.

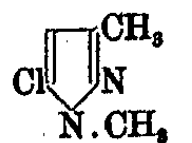
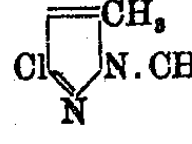

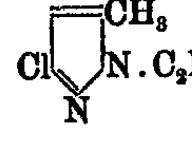

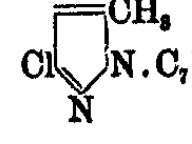
Formel	t	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$	$E \Sigma_D^{20}$
 N.CH ₃	17,6°	-0,27	-0,30	-12 %	-13 %	-0,3
 N.CH ₃	99,2°	-0,07	-0,08	-12 %	—	-0,35
 N.C ₂ H ₅	17,2°	-0,21	-0,24	-12 %	-13 %	-0,25
 N.C ₂ H ₅	17,0°	-0,30	-0,33	-13 %	-13 %	-0,35
 N.C ₇ H ₇	21,1°	-0,16	-0,18	-2 %	-2 %	-0,2
 N.C ₇ H ₇	21,4°	-0,18	-0,19	-2 %	-2 %	-0,2

Tabelle III zeigt, daß man aus den spezifischen Exaltationen der Verbindungen keine Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen kann, was bereits frühere Beobachtungen in der Pyrazolreihe gelehrt hatten.¹⁾ Dagegen sind Siedepunkt,

¹⁾ Auwers u. Kohlhaas, Ann. Chem. 437, 54 (1924).

Dichte und Brechungsindex bei den Isomeren charakteristisch verschieden; man kann daher aus Tabelle II ohne weiteres entnehmen, daß das hochsiedende Benzylderivat entgegen der Annahme von Bosz die 1-Benzyl-5-methylverbindung ist.

Um trotzdem womöglich noch einen chemischen Beweis für die Struktur der beiden Benzyl-methyl-chlor-pyrazole zu erbringen, versuchte man sie vom 3-Methyl-pyrazolon aus synthetisch zu gewinnen. Als man zu diesem Zweck zunächst das Pyrazolon in Gegenwart von Alkali benzylierte, erhielt man ein Gemisch verschiedener Produkte, das noch weit schwerer zu zerlegen war als die Mischung der Benzyl-chlor-pyrazole. Denn die beiden Substanzen, um die es sich im wesentlichen handelte, waren in Säuren, Ätzalkalien, Soda und Ammoniak gleichermaßen löslich und waren sich auch im übrigen sehr ähnlich. Schließlich gelang es, durch passende Behandlung mit Alkohol eine leidliche Trennung zu erzielen. Der in diesem Mittel löslichere Körper erwies sich durch seinen Schmp. 174—175° als das bereits bekannte 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5); überdies wurde seine Identität durch direkten Vergleich mit einem Präparat bestätigt, das nach der Methode von Curtius und Schneiders¹⁾ aus Acetessigester und Benzylhydrazin gewonnen worden war. Erhitzen mit Phosphoroxchlorid verwandelte diese Substanz in ein Benzyl-methyl-chlor-pyrazol, das unter 13 mm Druck bei 148° bis 150° siedete und bei 20° die Dichte 1,165 besaß, mithin das niedrigsiedende Isomere des auf anderem Weg erhaltenen Gemisches von Benzylderivaten darstellte. Die höher-siedende Substanz muß darnach die 1,5-Benzyl-methylverbindung sein.

Für das schwer in Alkohol lösliche isomere Benzyl-methyl-pyrazolon, das bei 224—226° schmilzt — Bosz gibt für ein unreines Präparat den Schmp. 199° an — bleibt darnach nur die Formel des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) übrig. Die Überführung in das entsprechende Chlor-pyrazol gelang leider nicht, da beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid entweder keine Einwirkung stattfand oder die Masse verkohlte, wie überhaupt die Umwandlung der 3-Pyrazolone in Chlor-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 50 (1912).

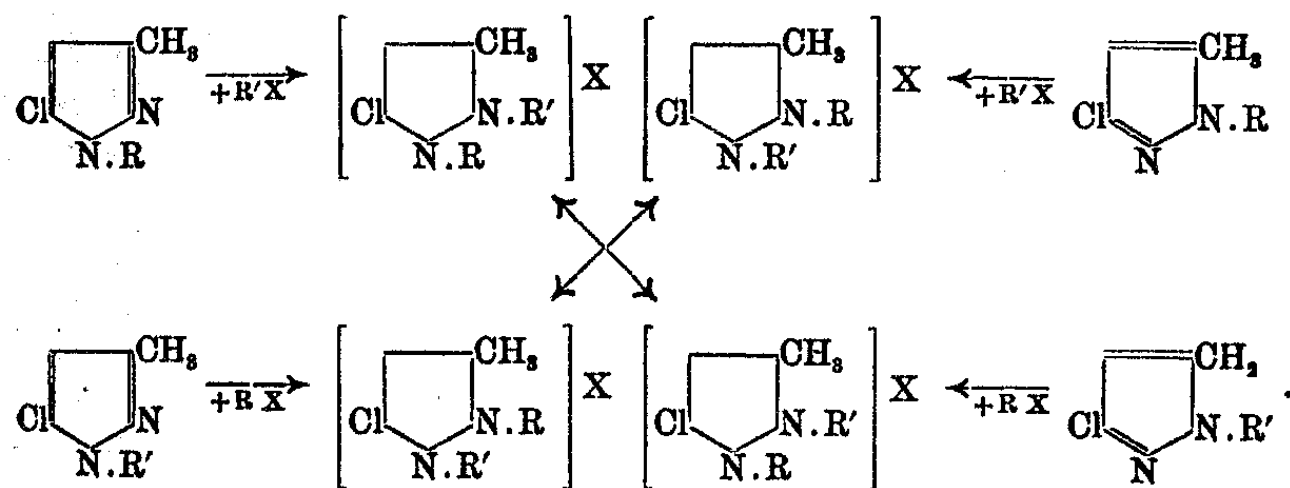
pyrazole bekanntlich schwieriger ist, als die der 5-Pyrazolone. Auch erlaubte die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge keine systematischen Versuche.

Erwähnt sei noch, daß beim Erhitzen des 3-Methylpyrazolons mit Benzylchlorid ohne Alkali keiner der beiden eben besprochenen Körper entstand, sondern zwei neue alkalilösliche Verbindungen, von denen die eine bei 142—143°, die andere bei 154—155° schmolz. Die Substanzen wurden bis jetzt nicht untersucht.

Bildung und Spaltung quartärer Salze.

Um den im ersten Teil dieser Arbeit für die Konstitution der hier behandelten Dialkyl-chlor-pyrazole erbrachten Beweis durch einen zweiten zu ergänzen und gleichzeitig Erfahrungen über die Haftfestigkeit der Alkyle in diesen Verbindungen zu sammeln, stellten wir auf verschiedenen Wegen durch Anlagerung von Halogenalkyl an jene tertiären Basen quartäre Salze dar und untersuchten ihre Isomerieverhältnisse und die Art ihrer Spaltung.

Ist in den quartären Salzen, wie nach neueren Anschauungen anzunehmen, das Halogen nicht an ein bestimmtes Stickstoffatom, sondern ionogen an den ganzen Komplex gebunden, so kann man für die Bildung der Pyrazoliumsalze folgendes allgemeine Schema aufstellen (X = Halogen):



Durch Anlagerung des gleichen Halogenalkyls an strukturiomere Pyrazole sollten also strukturverschiedene, durch Anlagerung passender ungleicher Halogenalkyle dagegen sozusagen „über Kreuz“ identische quartäre Salze entstehen,

wie dies in ähnlicher Weise bei den entsprechenden Indazol-derivaten der Fall ist.¹⁾

Die experimentelle Ausführung dieses Gedankens gestaltete sich erheblich schwieriger und das Ergebnis zunächst weniger beweiskräftig, als man erwartet hatte.

Erstens war es in vielen Fällen nicht leicht, die gewünschten Pyrazoliumsalze in den für die Untersuchung erforderlichen Mengen zu gewinnen. Die Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren N-Methyl- und N-Äthyl-derivate verlief allerdings glatt, blieb aber bei den entsprechenden Benzylverbindungen selbst bei tagelanger Dauer des Versuchs sehr unvollkommen. Bei der umgekehrten Reaktion, der Anlagerung von Jodäthyl und Jodbenzyl an die beiden Dimethyl-chlor-pyrazole kam, abgesehen von dem langsamen Verlauf auch dieser Anlagerungen, der Übelstand hinzu, daß leicht eine mehr oder weniger weitgehende Verdrängung von Methyl durch die schwereren Radikale stattfand. Es mußte daher jeweils erst die passende Temperatur ausgeprobt werden, bei der einerseits die Addition noch stand, andererseits keine Verdrängungsgefahr bestand. Übrigens durfte auch bei der Anlagerung von Jodmethyl an die Benzyl-derivate nicht zu hoch erhitzt werden, da das quartäre Salz leicht wieder zerfiel. Versuche darüber, ob bei diesen Umsetzungen Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol günstig oder schädlich für den Verlauf der Reaktion ist, fielen nicht eindeutig aus; denn einerseits konnte festgestellt werden, daß beispielsweise Alkohol allein bei 100° aus den Dimethyl-chlor-pyrazolen Methyl nicht zu verdrängen vermag, andererseits verstärkte überschüssiger Alkohol die verdrängende Wirkung von Jodäthyl auf die gleichen Verbindungen. Aus dem Verlauf dieser und ähnlicher Versuche läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß eine Verdrängung eines ursprünglich vorhandenen Alkyls bei diesen Substanzen nur erfolgt, wenn sich zuvor ein Molekül Halogenalkyl an das jenes Alkyl tragende Stickstoffatom angelagert hat. In gleicher Weise hat bereits Rojahn²⁾ einen von ihm, allerdings bei

¹⁾ Auwers u. Düesberg, Ber. 53, 1186 (1920).

²⁾ A. a. O., S. 2964.

weit höherer Temperatur, beobachteten Verdrängungsprozeß zu erklären versucht. Einzelheiten über unsere Beobachtungen finden sich im experimentellen Teil.

Eine weitere, noch größere Schwierigkeit bot die Entscheidung, ob jeweils zwei auf verschiedenen Wegen dargestellte Pyrazoliumsalze identisch oder isomer waren. Während die analogen Verbindungen anderer Körpergruppen, beispielsweise der Indazole, in der Regel durch bestimmte Schmelzpunkte gut charakterisiert sind und strukturisomere Salze sich durch verschiedene Schmelzpunkte unterscheiden, ist dies bei diesen Methyl-chlor-pyrazoliumsalzen nicht der Fall. Vielfach erhält man auch durch noch so häufiges Umkrystallisieren oder Umfällen keine Präparate von konstantem und scharfem Schmelzpunkt, da das Schmelzen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens früher oder später eintritt. Ferner schmelzen manche dieser Salze im offenen Röhrchen beträchtlich höher als im geschlossenen, während bei anderen dieser Unterschied kaum oder gar nicht besteht. Diese Erscheinungen hängen damit zusammen, daß alle diese quartären Salze bei höherer Temperatur in tertiäres Salz und Halogenalkyl zerfallen, und die Neigung zu diesem Zerfall bei den einzelnen Substanzen verschieden stark ausgeprägt ist. Noch schlimmer ist, daß in der Regel strukturisomere Salze dieser Gruppe praktisch gleiche Schmelzpunkte besitzen und in Mischung keine Depressionen aufweisen. So schmelzen z. B. das 1-Methyl-2-äthyl- und das 1-Äthyl-2-methyl-derivat beide für sich und gemischt im offenen Röhrchen bei 184—185°, im geschlossenen bei 182—183°, und für die beiden strukturisomeren Methylbenzylverbindungen und ihre Mischungen sind 215—216° (offen) und 214° (geschlossen) die Schmelzpunkte. Das Gesagte gilt in erster Linie für die Jodide, aber bei den Bromiden sind, soweit unsere vereinzeltten Beobachtungen reichen, die Verhältnisse nicht anders. Mitunter fallen auch die Schmelzpunkte homologer Salze fast zusammen, denn beispielsweise schmilzt das Diäthyl-methyl-chlor-pyrazolium-jodid bei 184—186°, also bei der gleichen Temperatur wie die Methyläthyl-derivate. Man kann daher bei Verdrängungsversuchen, bei denen die eine oder die andere dieser Substanzen entsteht, nur auf analytischem Wege entscheiden, welche jeweils vorliegt.

In anderen Körpergruppen lassen sich meist derartige quartäre Haloide leicht in schwer lösliche, gut charakterisierte Pikrate umwandeln, deren Schmelzpunkte man in Zweifelsfällen zur Entscheidung benutzen kann. Pikrate lassen sich aber aus den gechlorten Pyrazoliumsalzen nicht herstellen. Perchlorate sind allerdings erhältlich und da isomere Pyrazolium-perchlorate in den von uns untersuchten Fällen einigermaßen verschiedene Schmelzpunkte besitzen, so könnte man mit ihrer Hilfe allenfalls Identitätsfragen entscheiden. Indessen pflegen die Perchlorate recht luftempfindlich zu sein, so daß es schwer ist, sie auf einen sicheren und konstanten Schmelzpunkt zu bringen. Auch weisen Gemische isomerer Perchlorate keine Schmelzpunktserniedrigung auf, sondern schmelzen bei einer mittleren Temperatur. So bilden auch diese Perchlorate kein zuverlässiges Hilfsmittel, und es ergibt sich mithin der Schluß, daß die Schmelzpunkte aller dieser quartären Salze für den Zweck, zu dem diese Verbindungen dargestellt wurden, kaum einen Wert besitzen.

Wir haben dann versucht, auf krystallographischem Wege die Frage: Identität oder Isomerie zu lösen, wobei wir dem Direktor des hiesigen mineralogischen Instituts, Herrn O. Weigel, für freundliche Hilfe zu bestem Dank verpflichtet sind. In der Tat ließen sich z. B. bei den Jodmethylaten der isomeren Äthyl-methyl-chlor-pyrazole gewisse Unterschiede der Krystalle feststellen. Beide Krystallarten sind optisch zweiachsig, aber ihre optischen Achsenwinkel sind verschieden groß, auch ist anscheinend der Charakter der Doppelbrechung beim Jodmethylat des Pyrazols vom Sdp. 167° negativ, beim isomeren Jodmethylat des bei 217° siedenden Körpers dagegen positiv. Da es jedoch trotz aller Bemühungen nicht gelang, von diesen quartären Salzen gut ausgebildete Krystalle von genügender Größe zu züchten, konnte die krystallographische Untersuchung nicht mit der nötigen Schärfe durchgeführt werden, und die aus ihr gezogenen Schlüsse blieben mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Ein unzweideutiges Ergebnis brachte schließlich die Spaltung der Pyrazoliumsalze. Man erhitzte die Salze in einem kleinen Siedekölbchen mit hochgestelltem Ablaufrohr, bis das Jodalkyl vollkommen abgespaltet war, und destillierte dann die

zurückgebliebenen tertiären Basen unter gewöhnlichem Druck über. In allen Fällen verlief die Zersetzung glatt und nur nach einer Richtung, d. h. es entstand jeweils neben dem Jodalkyl nur eine Spaltbase; etwas Schwierigkeiten bereiteten nur die Zersetzungsprodukte des abgespalteten Jodbenzyls.

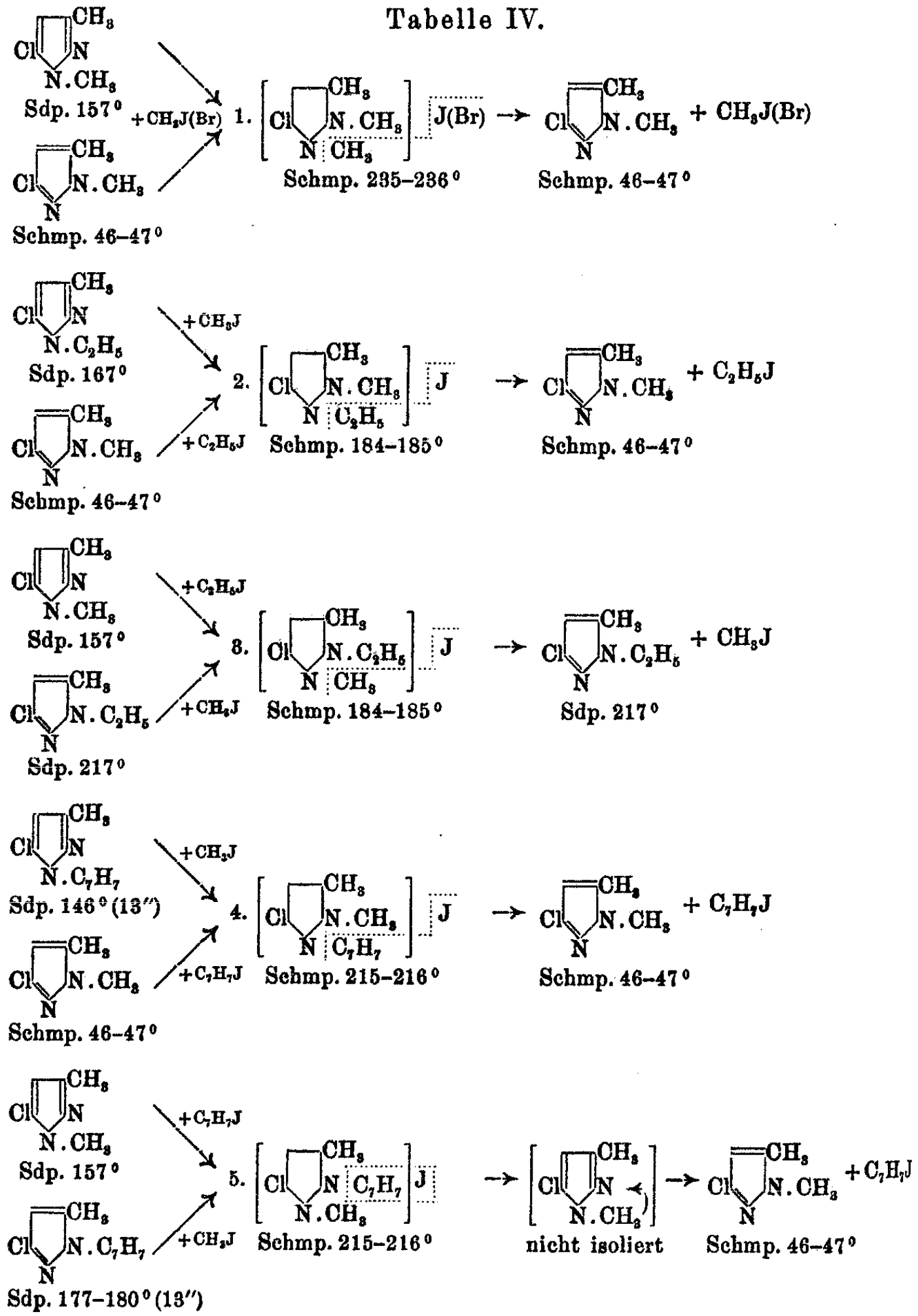
Das Ergebnis der Spaltversuche ist in der folgenden Tabelle (S. 172) zusammengestellt.

Aus der Tabelle ersieht man zunächst, daß man aus dem Verlauf der Spaltung in der Regel ohne weiteres entnehmen kann, ob zwei quartäre Salze identisch oder isomer sind. Denn z. B. die „über Kreuz“ dargestellten Präparate des 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodids: das Jodmethylat des 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols und das Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols, erweisen ihre Identität dadurch, daß sie beide unter Abspaltung von Jodäthyl das feste 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazol liefern. Umgekehrt geht beispielsweise von den Jodäthylaten der beiden Dimethylderivate das eine unter Abspaltung von Jodäthyl in das gleiche Dimethyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 46–47° über, während das andere Jodmethyl verliert und zum hochsiedenden 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol wird. Die Isomerie der durch ihre physikalischen Eigenschaften kaum zu unterscheidenden Substanzen ist damit bewiesen.

Weiter ergibt sich aus der Tabelle, daß die nunmehr mit Sicherheit erkannten Isomerieverhältnisse dieser Pyrazoliumsalze in vollem Einklang stehen mit der zu Anfang dieses Abschnittes aufgestellten Hypothese, so daß über die Natur der einzelnen Alkylierungsprodukte des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols kein Zweifel mehr besteht, und man nunmehr auch die Struktur weiterer analoger Verbindungen von vornherein feststellen kann.

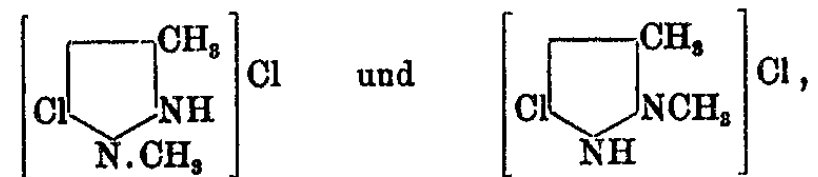
Von besonderem Interesse sind die Haftfestigkeitsverhältnisse der einzelnen Alkyle, die sich aus der Tabelle ergeben. Die Tatsache, daß bei der Zersetzung des Trimethyl-chlor-pyrazolium-jodids — übrigens auch des entsprechenden Bromids und des in 4-Stellung bromierten Bromids — ausschließlich das in Nachbarstellung zum Chlor befindliche Methyl austritt, das andere neben dem kernständigen Methyl aber

Tabelle IV.



bleibt, steht in schroffem Widerspruch zu der Annahme, daß der elektrochemische Charakter der verschiedenen Substituenten in Pyrazolderivaten von entscheidendem Einfluß auf die Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen sein könne. Denn sonst müßte von den beiden Isomeren die Form mit Nachbarstellung von positivem Methyl und negativem Chlor die beständigere sein.

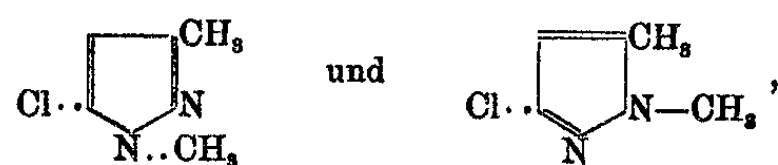
Zu einer Erklärung für den Spaltungsverlauf gelangt man, wenn man sich der verschiedenen Basizität der isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole erinnert. Die Pyrazole sind trotz ihrer beiden Stickstoffatome nur einsäurige Basen; Träger des basischen Charakters wird daher die stärker positive oder basische Gruppe sein. Nun wird von den beiden Chlorhydraten



wie oben mitgeteilt, das zweite leichter hydrolytisch gespalten, das Wasserstoffatom seiner Imidogruppe ist also lockerer gebunden als der Imidowasserstoff im isomeren Salz. Dasselbe wird für Methylgruppen in den gleichen Stellungen gelten, d. h. das N-Methyl der Dimethyl-chlor-pyrazole haftet im 1,3-Derivat weniger fest als im 1,5-Isomeren, und deswegen tritt bei der Zersetzung der dreifach methylierten quartären Salze gerade dieses Methyl aus. Der Unterschied in der Haftfestigkeit der beiden Methyle ist verständlich, denn im allgemeinen gilt die Regel, daß ein Alkyl um so leichter abgespalten wird, je saurer oder negativer der Rest oder das Element ist, mit dem es verbunden ist. Das Chlor wird den Charakter des ihm benachbarten Stickstoffatoms in diesem Sinne beeinflussen, und darum lösen sich Wasserstoff und Alkyle von diesem Stickstoffatom leichter ab.

Will man nicht mit den hier etwas zweifelhaften Begriffen „positiv“ und „negativ“ arbeiten, so kommt man zu demselben Ergebnis, wenn man die verschiedene Valenzbeanspruchung von Wasserstoff und Chlor in Betracht zieht. Über den Affinitätsverbrauch des Chlors ist zwar Sicheres noch nicht bekannt, doch kann man aus zahlreichen Tatsachen entnehmen, daß dieses Element von der Affinität eines mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms weniger verbraucht als Wasserstoff oder ein

Alkyl. Die Valenzverteilung in den Molekülen der isomeren Dimethylderivate läßt sich also, soweit sie hier in Frage kommt, etwa durch folgende Schemata veranschaulichen:



woraus sich derselbe Schluß ergibt wie bei der ersten Betrachtungsweise.

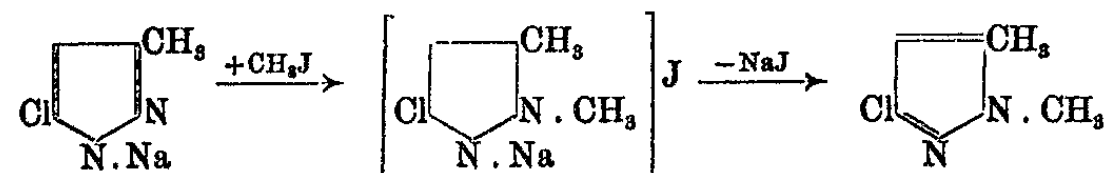
Wendet man diese Ausführungen auf die Stammsubstanz, das Methyl-chlor-pyrazol, an, so wird man von den beiden Formen:



die für diesen Körper in Betracht kommen, die zweite als die begünstigtere ansehen. Ist diese Form in einem Salz, wie z. B. dem Natriumsalz, festgelegt, so werden bei „normalem“ Verlauf der Alkylierung ausschließlich 1,5-Derivate entstehen, was, wie oben hervorgehoben wurde, für die Methylierung unter Feuchtigkeitsausschluß tatsächlich zutrifft. Die Alkylierung ohne Alkali wird vermutlich primär stets in einer Anlagerung des Halogenalkyls bestehen. Findet diese gleichzeitig, wenn auch in verschiedenem Ausmaß, am tertiären Stickstoff und an der Imidogruppe statt, oder stellt das Methyl-chlor-pyrazol in flüssigem Zustand ein Gleichgewicht beider Formen dar, so werden Gemische strukturisomerer Dialkylderivate entstehen, bei denen das Mengenverhältnis jeweils von den äußeren Versuchsbedingungen und von der Natur der einzelnen Alkyle, vor allem wohl ihrer Raumerfüllung, abhängen wird. Dem entsprechen die Beobachtungen; diese Anschauung ist also geeignet, den unterschiedlichen Verlauf der einzelnen Alkylierungsprozesse, insbesondere den Einfluß von Alkali und Wasser, verständlich zu machen.

Gegen die vorstehenden Betrachtungen und Schlüsse läßt sich der Einwand erheben, daß nach bekannter Regel für das elektropositive Natrium das Stickstoffatom neben dem Chloratom der gegebene Ort sei. Aber jene Regel gilt nicht streng, und der Unterschied im Grade der Positivität oder Negativität

der beiden Stickstoffatome dürfte verhältnismäßig gering sein. Eine Reaktion nach dem Schema:



möchten wir auch deshalb für weniger wahrscheinlich halten, weil die Anlagerung von Halogenalkylen an das Methyl-chlor-pyrazol ziemlich langsam erfolgt.

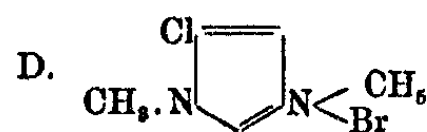
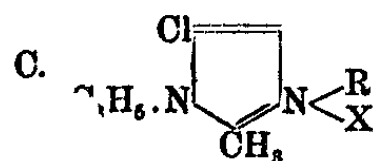
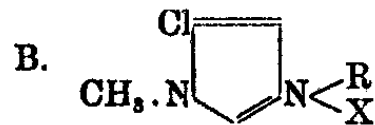
Es war fraglich, ob die Spaltung von Pyrazoliumsalzen mit verschiedenen Alkylen an den beiden Stickstoffatomen genau in derselben Weise vor sich gehen würden wie die der einheitlich methylierten Substanzen. Denn bei der Zersetzung jener Salze kommen zwei Faktoren ins Spiel: erstens der durch die verschiedene Natur der beiden Stickstoffatome bedingte Unterschied in der Festigkeit der Bindung und zweitens die ungleiche Affinitätsbeanspruchung der einzelnen Radikale, Einflüsse, die sich gegenseitig verstärken oder abschwächen können. Es war von vornherein klar, daß beispielsweise aus dem 1-Methyl-2-äthylderivat (Tab. IV, 3) nur das 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol entstehen würde, da Äthyl nach den bisherigen Beobachtungen fester am Stickstoff haftet als Methyl und sich überdies in diesem Fall in der begünstigsten Stellung befindet. Und mit noch größerer Sicherheit durfte man bei der Zersetzung des 1-Benzyl-2-methylderivates (IV, 4) ausschließlich 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol erwarten, da in diesem Salz das durch geringe Affinitätsbeanspruchung ausgezeichnete Benzyl an den weniger fest haltenden Stickstoff gebunden ist.

Dagegen ließ sich der Verlauf der Spaltung des 1-Äthyl-2-methylderivates (IV, 2) nicht mit Sicherheit voraussagen. Die glatte Bildung des 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazols beweist, daß geringe Unterschiede in der Valenzbeanspruchung zurücktreten gegenüber der verschiedenen Bindekraft der beiden Stickstoffatome.

Am meisten Interesse bietet die Zersetzung des 1-Methyl-2-benzylderivates (IV, 5). Erwartet wurde, wie nicht weiter begründet zu werden braucht, ein Gemisch von 1,3-Dimethyl- und 1-Benzyl-5-methyl-chlor-pyrazol. Es entstand aber keine

der beiden Verbindungen, sondern ausschließlich 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol. Es war also zunächst das leicht bewegliche Benzyl als Benzyljodid ausgetreten, obwohl es sich an günstiger Stelle befand, dann aber war sofort das Methyl vom Nachbarstickstoff an seine Stelle gerückt. Derartige Wanderungen sind, wie am Anfang dieser Abhandlung bemerkt wurde, bei chlorfreien dialkylierten Pyrazolen bereits beobachtet worden; der Unterschied ist aber der, daß bei diesen Verbindungen die 1,5-Derivate nach den bisherigen Untersuchungen überhaupt nicht existieren, jene Umlagerung daher zwangsläufig eintreten muß, wenn bei irgendeiner Reaktion ein solches Gebilde vorübergehend entsteht. Die 1,3-Dialkyl-5-chlor-pyrazole sind jedoch in fertigem Zustand ganz beständige Verbindungen, die sich selbst bei höherer Temperatur, z. B. bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, nicht verändern. Die Umlagerung des 1,3-Dimethylderivates bei der Zersetzung jenes quartären Salzes ist daher ein neuer bemerkenswerter Beweis dafür, daß organische Körper im Entstehungszustand zu Umwandlungen fähig sind, die man bei den fertigen Substanzen auch durch Zwang nicht mehr hervorrufen kann.

Mit unseren Beobachtungen über das Verhalten der chlorierten Pyrazoliumsalze berühren sich z. T. Untersuchungen von Sarasin¹⁾ über quartäre Salze aus einfachen und chlorierten Imidazolen. Sarasin stellte erstens fest, daß die Jodalkylate des 1-Methylimidazols, deren Struktur nach ihm dem Schema A entsprechen soll, beim Erhitzen unter



vermindertem Druck in der Regel zwei verschiedene Jodalkyle abspalten und dementsprechend in ein Gemisch homologer Imidazole übergehen; beispielsweise erhält man aus dem Jodäthylat des 1-Methylimidazols diese Base selbst und

¹⁾ Helv. 6, 370 (1923); 7, 723 (1924).

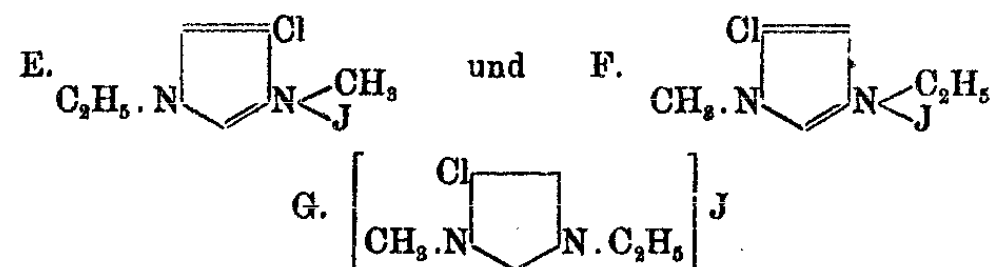
1-Äthyl-imidazol. Nur das Brombenzylat zerfällt einseitig in seine Bestandteile Brombenzyl und die ursprüngliche Base. Der Unterschied im Verhalten dieser Salze und der von uns untersuchten chlorierten Pyrazoliumverbindungen ist ohne weiteres verständlich, denn in diesen Imidazolen und ihren quartären Salzen haben die beiden Stickstoffatome einen gleichartigen Charakter; solange die mit ihnen verbundenen Radikale sich nicht sehr in ihrer Valenzbeanspruchung unterscheiden, wird aus einem Teil der Moleküle das eine, aus einem anderen Teil das andere austreten. Angaben über das Mengenverhältnis der Spaltprodukte finden sich bei Sarasin nicht, doch wird man ohne Zweifel annehmen dürfen, daß es dem ungleichen Affinitätsverbrauch der einzelnen Alkyle entspricht. Daher wird aus dem Methyl-benzyl-imidazolium-bromid praktisch nur das Benzyl abgespaltet, da seine Haftfestigkeit weit unter der rein aliphatischen Alkyle liegt.¹⁾

Tritt ein Chloratom in den Kern der Imidazole ein, so ändern sich die Verhältnisse und werden denen gleich, die wir bei den chlorierten Pyrazolen festgestellt haben. Denn in den Halogenalkylaten des 1-Methyl-5-chlor-imidazols und des 1-Äthyl-2-methyl-5-chlor-imidazols, denen Sarasin — nach anfänglich anderer Auffassung — die Formeln B und C erteilt, übt das Chloratom auf den benachbarten Stickstoff die gleiche Wirkung aus wie in den gechlorten Pyrazolen, und daher löst sich bei der Spaltung der quartären Salze in der Regel nur das an diesem Stickstoffatom befindliche Alkyl los. Nur wenn die Valenzbeanspruchung des am anderen Stickstoff haftenden Radikals sehr gering ist, wird dieses abgespaltet. Das ist vor allem wieder beim Benzyl der Fall, aber auch Allyl erwies sich im Einklang mit anderen Beobachtungen als sehr locker gebunden, denn Sarasin fand, daß bei der Spaltung des 1-Methyl-3-allyl-5-chlor-imidazolium-bromids (D) nicht ausschließlich Allylchlor-imidazol, sondern auch etwas Methyl-chlor-imidazol entsteht.

Wir haben bei der Besprechung der Sarasinschen Arbeiten die von ihm für die quartären Salze gewählte For-

¹⁾ Über entsprechende Beobachtungen an Indazoliumsalzen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

mulierung beibehalten, stimmen ihr aber nicht zu. Um die Identität der aus dem 1,4- und 1,5-Dimethyl-imidazol hervorgehenden Jodmethylate oder die Identität des Jodmethylates vom 1-Äthyl-4-chlor-imidazol (E) mit dem Jodäthylat des 1-Methyl-5-chlor-imidazols (F):



bei seiner Auffassung dieser Salze zu erklären, nimmt Sarasin an, daß die Doppelbindungen im Kern oszillieren und das Jodatome zwischen den beiden Stickstoffatomen hin- und herpendele. In den Chlor-imidazolen soll dagegen das Jodatome durch den Einfluß des Chlors an dem von diesem Element weiter entfernten Stickstoffatome festgehalten werden. Sarasin hat selber erkannt, daß seine ursprünglichen Annahmen z. T. unzutreffend sind, hält aber, auch nachdem er die Konstitutionsformeln der chlorierten Imidazole richtig gestellt hat, an seiner Formulierung der Salze fest. Statt dessen wird man diese Imidazoliumderivate ebenso wie die hier behandelten Pyrazoliumsalze, zweckmäßig als Verbindungen mit ionogen gebundenem Halogen ansehen, denn bei dieser Schreibweise der Formeln (vgl. G) verschwinden alle Schwierigkeiten, die sich bei der älteren Auffassung ergeben. Man kann geradezu die Isomerie- und Identitätsverhältnisse dieser Pyrazolium- und Imidazoliumsalze als einen Beweis für die Richtigkeit der modernen Anschauungen ansehen. Daß dies auch für die entsprechenden Indazoliumderivate gilt, wurde bereits früher bemerkt.¹⁾

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial, das 3-Methyl-pyrazolon-(5), stellte man in Anlehnung an die Vorschrift von Curtius und Jay²⁾ in der Weise dar, daß man eine konzentrierte wäßrige

¹⁾ Auwers, Buschmann u. Heidenreich, Ann. Chem. 434, 293 (1923).

²⁾ Dics. Journ. [2] 39, 52 (1889).

Lösung von Hydrazin auf Acetessigester einwirken ließ, bis die alkalische Reaktion eben bestehen blieb. Die Ausbeute betrug regelmäßig 90—100% der Theorie. Den Schmelzpunkt fanden die genannten Autoren bei 215°; Thiele und Stange¹⁾ geben 216° an, v. Rothenburg²⁾ 219°, Bosz³⁾ 220,5°. Der höchste von uns beobachtete Schmelzpunkt lag bei 218—219°; in der Regel wurden Präparate vom Schmp. 215° verarbeitet.

Zur Überführung in das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol erhitzen Michaelis und Lachwitz (a. a. O.) das Pyrazolon mit der 1½-fach molekularen Menge Phosphoroxychlorid 6 Stunden auf 150° und erzielten dabei Ausbeuten von 65—70%. In noch besserer Ausbeute — bis zu 80% der Theorie — entsteht nach unseren Erfahrungen die Substanz, wenn man jenes Gemisch 5—6 Stunden im Xylofen erhitzt.⁴⁾ Neutralisiert man die durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser erhaltene Lösung mit fester Soda, so scheidet sich die Hauptmenge des Pyrazols bereits in fester Form ab; der unbedeutende Rest kann dem Filtrat durch Äther entzogen werden. Zur Reinigung destilliert man am besten das getrocknete Rohprodukt unter vermindertem Druck im Sichelkolben, wobei es sofort konstant — beispielsweise bei 138° unter 15 mm Druck — übergeht. Diese Art der Reinigung ist dem Umkrystallisieren aus Petroläther + Ligroin entschieden vorzuziehen. Den Schmelzpunkt fanden wir meist, wie Michaelis und Lachwitz, bei 116°, wiederholt jedoch auch bei 118° und 119°; die letzte Angabe stimmt mit der Beobachtung von Bosz überein.

Das Chlorhydrat des Methyl-chlor-pyrazols scheidet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung der Base als weißes Pulver aus. Es schmilzt bei 137°; gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und zerfällt leicht wieder in seine Bestandteile.

Bosz erhielt gelegentlich in geringer Menge eine Verbindung der Base mit Silbernitrat von der Formel $C_4H_5N_2Cl \cdot AgNO_3$; in der Hauptsache aber entstanden regelmäßig Produkte

¹⁾ Ann. Chem. 283, 32 (1894).

²⁾ Ber. 27, 790 (1894).

³⁾ Diss., S. 22.

⁴⁾ Bosz (a. a. O., S. 25f.) stellte durch eine große Zahl von Versuchen fest, daß die günstigste Temperatur 144° ist; bei 12 stündigem Erhitzen auf diese Temperatur erreichte er eine Ausbeute von 81,8%.

von wechselndem Silbergehalt, die Gemische darstellten. Auch uns ist die Darstellung des reinen Silbersalzes $C_4H_4N_2ClAg$ nicht geglückt; die Analysen unserer Substanz deuten darauf hin, daß dem Salz etwas freie Base oder die Boszsche Doppelverbindung beigemischt war. (Gef. Ag 45,4%, statt ber. für $C_4H_4N_2ClAg$ 48,2%.)

Methylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

a) Mit Dimethylsulfat und Alkali. Methyl-chlor-pyrazol¹⁾ wurde in mäßig starkem Alkali gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Dimethylsulfat durchgeschüttelt, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach dem Erkalten nahm man das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch, trocknete über Natriumsulfat, dampfte ein und destillierte den Rückstand. Aus dem, was zwischen 155° und 170° übergegangen war, wurden bei erneuter Rektifikation 1,5 g 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol vom Sdp. 157° gewonnen. Die Fraktionen von 170—220° erstarrten größtenteils zu derben Krystallen, die man aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisierte. So erhielt man 4 g reines 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol vom Schmp. 46—47°.

b) Methylierung des Silbersalzes mit Jodmethyl. 5 g Silbersalz (1 Molg.) wurden mit 4 g Jodmethyl ($\frac{5}{4}$ Molg.) und etwas Äther 24 Stunden im Schüttelofen auf 100° erhitzt. Das Methylierungsprodukt, das in annähernd quantitativer Ausbeute gewonnen wurde, erwies sich bei der Aufarbeitung als ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der beiden isomeren Dimethyl-derivate.

c) Methylierung des Natriumsalzes mit Jodmethyl. Der Versuch wurde in der von Rojahn angegebenen Form einmal mit völlig trockenem und einmal mit feuchtem Äther durchgeführt. Im ersten Fall erhielt man bei raschem Arbeiten ausschließlich das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol. Allerdings wollte das Reaktionsprodukt anfangs nicht recht krystallisieren und erstarrte nicht vollkommen. Aber die geringen öligen Beimengungen, die man durch Waschen mit Benzin von

¹⁾ Die angewandte Menge ließ sich nicht mehr feststellen, vermutlich 7,5 g.

den Krystallen abtrennte, lieferten ein Perchlorat, das sofort den richtigen Schmelzpunkt 173° des Salzes vom 1,5-Dimethyl-derivat zeigte. Die isomere Base war demnach nicht vorhanden. Bei dem Versuch in feuchtem Äther erhielt man dagegen neben dem festen Dimethyl-chlor-pyrazol eine kleine Menge des flüssigen Isomeren vom Sdp. 157° , das auch als Perchlorat — Schmp.: $148-149^{\circ}$ — nachgewiesen wurde.

d) Methylierung mit Diazomethan.¹⁾ Eine ätherische Lösung von 5 g Methyl-chlor-pyrazol und der nötigen Menge Diazomethan ließ man bei Zimmertemperatur stehen. Erst nach $3\frac{1}{2}$ Tagen war die Flüssigkeit völlig entfärbt. Man schüttelte darauf mit Natronlauge durch, verdampfte den Äther und rektifizierte im Vakuum. Die erste Fraktion, von $150-170^{\circ}$, ging bei erneuter Destillation bei $155-160^{\circ}$ über und gab ein Perchlorat, das bei $145-146^{\circ}$ schmolz. Die zweite Fraktion, von $170-220^{\circ}$, erstarrte nach einigen Tagen. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei $44-46^{\circ}$. Es waren also wieder beide Isomere entstanden.

1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol aus 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5).

Das 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) ist zuerst von Knorr²⁾ aus Methylhydrazin und Acetessigester gewonnen worden, jedoch nicht in reinem Zustande; auch konnte Knorr aus Mangel an Material den Körper nicht näher untersuchen. Dies ist später durch Hadank³⁾ geschehen, der zur Darstellung der Verbindung 80 Prozent Methylhydrazin und Acetessigester zusammenbrachte und das Reaktionsgemisch direkt erst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck fraktionierte. Wir fanden folgende Arbeitsweise zweckmäßiger: Man versetzt eine heiße wäßrige Lösung von schwefelsaurem Methylhydrazin mit der nötigen Menge aufgeschlämmten Bariumhydroxyds, dekantiert vom abgeschiedenen Bariumsulfat, wäscht es einmal nach und erwärmt die so erhaltene wäßrige Lösung von freiem Methylhydrazin mit Acetessigester bis zur Beendigung der Umsetzung. Dann zieht man mit Chloroform aus, trocknet, ver-

¹⁾ Versuch von Herrn H. Mauss.

²⁾ Ann. Chem. 279, 236 (1894).

³⁾ Diss., S. 34.

jagt das Chloroform und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck im Sichelkolben. Das Pyrazolon geht sofort rein über, denn es schmilzt bei 117° , während Hadank für sein durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat 116° fand.¹⁾ Der Siedepunkt der Substanz liegt unter 19 mm Druck bei 130° . Der von Hadank gegebenen Beschreibung der Eigenschaften des Körpers fügen wir hinzu, daß er nicht nur basisch, sondern auch sauer ist, denn er löst sich in wäßrigen Laugen. Sein Pikrat schmilzt bei 206° ; Hadank gibt 198° an.

Zur Umwandlung in das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol verfuhr man nach der Hadankschen Vorschrift (a. a. O., S. 51), indem man das Pyrazolon mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid 10 Stunden im Rohr auf $140\text{--}150^{\circ}$ erhitzte. Die Ausbeuten betragen $57\text{--}60\%$ der Theorie. Etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial wurde durch Schütteln der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge entfernt. Das erhaltene gechlorte Pyrazol siedete konstant bei 157° und wurde auch durch sein Perchlorat mit den durch Methylierung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols gewonnenen Präparaten identifiziert.

1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol.

In Zeitschriften ist diese Verbindung vor der Rojahn'schen Arbeit noch nicht beschrieben worden; das von Rojahn gegebene Zitat (Ann. Chem. 352, 172; Chem. Zentralbl. 1907, I, 1048) beruht auf einem Versehen. Hadank hebt hervor, daß dieses Pyrazol verhältnismäßig leicht in Wasser löslich ist, ein Umstand, der vermutlich dazu beiträgt, daß diese Base aus ihrer Lösung in konzentrierter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser nicht ausgeschieden wird. Das Perchlorat ist ein hygroskopisches, weißes, krystallinisches Pulver und schmilzt bei $148\text{--}149^{\circ}$. Aus Aceton und Chloroform, in denen es schon in der Kälte leicht löslich ist, kann es durch Ligroin oder absolutem Äther ausgefällt werden. Beim Kochen mit Ligroin zersetzt es sich.

Die physikalischen Konstanten der freien Base folgen hier.

¹⁾ Das Knorrsche Präparat schmolz bereits bei $106\text{--}109^{\circ}$.

3,5-Methyl-chlor-pyrazol und Derivate. 183

Sdp. = 157—118° (F. i. D.). — $d_4^{17,6} = 1,1367$. — $d_4^{20} = 1,134$. — $n_D = 1,48406$, $n_{He} = 1,48765$, $n_B = 1,49640$, $n_Y = 1,50402$ bei 17,6°. — $n_{He}^{20} = 1,4866$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_7N^{II} N=N=C\text{Cl}\bar{F}$ (130,53)	33,21	33,45	0,81	1,31
Gef.	32,86	33,06	0,71	1,14
EM	-0,35	-0,39	-0,10	-0,17
EΣ	-0,27	-0,30	-12%	-13%

Das 4-Bromderivat hat schon Hadank (S. 56) durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Base in Eisessig erhalten. Da die Substanz auf Zusatz von Wasser ölig ausfällt und dann mitunter schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, kühlt man besser nach beendeter Reaktion das Gemisch stark ab, worauf das bromwasserstoffsäure Salz des Bromderivates ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Äther, zersetzt das Salz mit verdünntem Ammoniak und krystallisiert die in festem Zustande abgeschiedene Base einmal aus verdünntem Alkohol um. Schmp.: 35—36°; Hadank gibt 36,5° an. Ausbeute: wechselnd.

1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

Den Angaben Rojahn's (S. 2964) über diese Substanz fügen wir hinzu, daß schon ein geringer Zusatz von Wasser zur Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure genügt, um diese zur Abscheidung zu bringen. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Rojahn, bei 46—47°, den Siedepunkt bei 210—212°; Rojahn: 208—210°.

$d_4^{20,2} = 1,0823$; daraus $d_4^{20,6} = 1,0819$. — $n_D = 1,46128$, $n_{He} = 1,46482$, $n_B = 1,47285$ bei 20,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_9N^{II} N=N=C\text{Cl}\bar{F}$ (130,53)	33,21	33,45	0,81
Gef.	33,12	33,34	0,71
EM	-0,09	-0,11	-0,10
EΣ	-0,07	-0,08	-12%

Das Perchlorat ähnelt äußerlich dem Isomeren und verändert sich gleichfalls an der Luft. Es schmilzt bei 173—174°; ein Gemisch der isomeren Salze verflüssigt sich bei etwa 120°. Dieses Perchlorat ist ebenfalls in Chloroform und Aceton leicht löslich, wird aber nur aus dem zweiten Mittel durch Ligroin oder Äther gefällt.

Das 4-Bromderivat der Base wurde nach der Vorschrift von Rojahn in quantitativer Ausbeute gewonnen; die Angaben über die Eigenschaften der Verbindung, insbesondere den Schmp. 56°, fanden wir bestätigt.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Um zu einem Jodmethylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols zu gelangen, kochte Rojahn die Base zunächst mit Dimethylsulfat, zerstörte das überschüssige Sulfat, gab in Jodkaliumlösung, neutralisierte mit Soda, dampfte zur Trockne, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällte mit Äther. So erhielt er ein Produkt, das zum größten Teil bei 184° schmolz; ein kleiner Teil, der sich bei etwa 240° zersetzte, wurde von ihm als das Jodmethylat des isomeren 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols angesehen.

Wir haben die Jodmethylate in der üblichen, auch von Michaelis und Lachwitz (a. a. O., S. 2108) befolgten Weise dargestellt, indem wir je 5 g der beiden Pyrazole mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl und einigen Tropfen Methylalkohol 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzen. In beiden Fällen stellte das Reaktionsprodukt eine weiße, krystallinische Masse dar. Man spülte sie mit wenig Wasser aus den Röhren heraus, dampfte die Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockne, wusch die Rückstände mit Äther und krystallisierte schließlich 3—4 mal aus absolutem Äther um. Hierbei blieb viel Material in den Mutterlaugen, so daß die Endausbeute nur 30—35% der Theorie betrug.

Beide Jodmethylate schmolzen im offenen Röhrchen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 235—236° oder zwischen 243° und 247°, im geschlossenen bei 208—210° oder ungefähr 10° höher. Irgendwelche Unterschiede waren zwischen beiden Präparaten nicht zu bemerken; ebenso veränderten sie ihre Schmelzpunkte beim Mischen nicht. Auch ein Jodmethylat, das direkt aus dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol gewonnen war, indem man dieses mit 2 Molekülen Jodmethyl einen Tag im Rohr auf 100° erhitze, verhielt sich beim Schmelzen in genau der gleichen Weise. Da auch keine Unterschiede in der Krystallform zu entdecken waren, lag kein Grund vor, an der

Identität der drei Proben zu zweifeln. Bemerkte sei noch, daß Michaelis und Lachwitz 240° als Schmelzpunkt für die Substanz angeben.

Zur Prüfung auf Reinheit wurden die beiden Hauptpräparate auch analysiert.

0,2016 g (Sdp. 157°) verbrauchten 7,4 ccm n/10-AgNO₃.
0,2791 g (Schmp. 46°) „ 10,23 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₆ H ₁₀ N ₂ ClJ:		Gefunden:	
J	46,6	46,6	46,5 %.

Anlagerung von Brommethyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Je 3 g der Pyrazole wurden mit der zweifach molekularen Menge Brommethyl (2,25 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 8—9 Stunden hatten sich in beiden Röhren reichliche Mengen weißer Krystalle abgeschieden, jedoch verlief die Anlagerung beim flüssigen Pyrazol ersichtlich schneller. Zur Sicherheit erhitzte man beide Röhren noch 1/2 Tag; bei der Aufarbeitung ergab sich, daß bei dem Versuch mit dem 1,3-Dimethylderivat nur noch Spuren von Ausgangsmaterial vorhanden waren, während dessen Menge bei dem anderen Versuch größer war. Die Krystalle des Anlagerungsproduktes aus dem flüssigen Pyrazol waren im allgemeinen derber und kürzer als die des anderen, mehr nadelförmigen Präparates, jedoch zeigten ausgesuchte einzelne Krystalle beider Proben den gleichen Habitus.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Brommethyls nahm man den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällte mit Äther. Beide Präparate schmolzen sowohl im offenen wie im geschlossenen Röhrchen je nach der Art des Erhitzens ein wenig unter oder über 240°, und bei der gleichen Temperatur lag auch der Mischschmelzpunkt. Bei wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther sanken die Schmelzpunkte um 1—2 Grad. Den hohen Schmelzpunkt 276°, den Lachwitz¹⁾ für den Körper angibt, haben wir nie beobachtet.

¹⁾ Inaug.-Diss., Rostock 1908, S. 35.

Anlagerung von Brommethyl an die Bromderivate der isomeren Pyrazole.

Die oben besprochenen 4-Bromderivate der beiden Dimethyl-chlor-pyrazole erhitzte man mit der 2—3 fachen Menge Brommethyl und wenig Methylalkohol im Rohr auf 100°. Nach 1 Tag war aus dem 1,3-Derivat eine kleine Menge von Krystallen entstanden, dagegen aus dem Isomeren noch keine Spur. Nach 2 Tagen war das Bild das gleiche; erst nach dem dritten fanden sich auch in dem Rohr mit der 1,5-Verbindung einige Krystalle, und in dem anderen Rohr hatte die Ausscheidung zugenommen. Als man nun noch $\frac{1}{2}$ Tag im Xyloföfen erhitzte, waren die aus dem 1,3-Derivat entstandenen Krystalle zum großen Teil verschmiert, und in der anderen Röhre hatten sich zwei deutlich getrennte ölige Schichten gebildet. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung erhielt man in beiden Fällen nur sehr geringe Mengen Brommethylat; vermutlich hatte die zum Schluß angewandte höhere Temperatur schädlich gewirkt. Das Produkt aus dem 1,3-Dimethylderivat schmolz bei 199° (offenes Röhrchen) bzw. 198° (geschlossenes Röhrchen), das andere Präparat bei 201—203° bzw. 200—201°; der Mischschmelzpunkt lag bei 199° bzw. 198°. Nach dem ganzen Verhalten und Aussehen der Substanzen hatte man den Eindruck, daß sie identisch waren.

Umwandlung der 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazolium-haloide in das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5).

a) 0,5 g des oben beschriebenen Jodmethylates erwärmte man mit 0,5 g Ätzkali (5% Überschuß) in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, dampfte zur Trockne ein und zog den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb in quantitativer Ausbeute das sogen. 1-Methyl-antipyrin, das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5). Sein Pikrat schmolz, ebenso wie das Pikrat eines Vergleichspräparates (s. unten), bei 215°, und ein Gemisch beider Proben zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

b) Dasselbe Jodmethylat digerierte man mit etwa der 8 fachen Menge frisch gefällten Chlorsilbers, filtrierte nach beendeter Umsetzung, dampfte das Filtrat zur Staubtrockne

ein, nahm in absolutem Alkohol auf und fällte mit trockenem Äther. Das so in vortrefflicher Ausbeute erhaltene Trimethylchlor-pyrazolium-chlorid schmolz bei 225—230°; Michaelis und Lachwitz geben für die wasserhaltige Substanz 230°, für die wasserfreie 252° als Schmelzpunkt an.

Dieses Chlormethylat behandelte man in der gleichen Weise wie das Jodid mit Kalilauge und destillierte den Rückstand des Chloroformauszuges im Vakuum. Unter 15 mm Druck ging konstant bei 175° ein Öl über, das an der Luft Wasser anzog und dabei zu Krystallen erstarrte, die ohne weitere Reinigung bei 36—38° schmolzen. Reines „1-Methyl-antipyrin“ mit 3 Mol Krystallwasser schmilzt nach Michaelis und Lachwitz bei 40,5°; ein Gemisch des aus dem Chlorid erhaltenen Körpers mit einem Vergleichspräparat (s. unten) schmolz bei 37—38°. Außerdem wurde die Identität der beiden Substanzen durch den Vergleich ihrer bei 215° schmelzenden Pikrate bestätigt. Mitunter wurde auch der von Knorr angegebene Schmp. 212° beobachtet.

Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5).

a) Ohne Alkali. 3-Methyl-pyrazolon-(5) wurde mit der 2 $\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge Jodmethyl 2 Tage im Rohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nach dem Erkalten eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die sich nach längerem Stehen in zwei Schichten sonderte. Die untere Schicht bestand zum größten Teil aus Jodmethyl; die obere versetzte man mit 20 Prozent Natronlauge und zog darauf die alkalische Flüssigkeit ausgiebig mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen destillierte man das Chloroform ab und rektifizierte den Rückstand. Unter einem Druck von 16—20 mm ging bei 166—169° ein dickes, farbloses Öl über, das beim Stehen an der Luft erstarrte und sich als das 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) erwies. Es schmolz nicht ganz scharf bei 40°.

Die alkalische Flüssigkeit wurde alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrfach mit Chloroform ausgekocht. Dieser Auszug hinterließ beim Verdunsten nur eine geringe Menge einer stark jodhaltigen Schmiere. Nun löste man den ausgekochten Rückstand in wenig Wasser, säuerte mit Essigsäure an, gab Natriumacetat zu, dampfte ein und

kochte abermals mit Chloroform aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms destillierte man den Rückstand im Vakuum und nahm das Destillat in einem Gemisch von Benzol und Benzin auf. Beim Erkalten schied sich zunächst ein dunkles Öl ab, das aber nach einiger Zeit zu fast farblosen, kugeligen Krystallaggregaten erstarrte. Man preßte die Substanz auf Ton ab, löste sie in Benzol und fällte mit Ligroin. So erhielt man ein schwach rosa gefärbtes Pulver vom Schmp. 117° , das ein bei 206° schmelzendes Pikrat lieferte. Aus der Mutterlauge jenes Pulvers schieden sich beim Stehen dicke, viereckige Platten aus, die man in Benzol aufnahm. Auf Zusatz von Ligroin fiel ein feinkrystallinischer weißer Niederschlag, der gleichfalls bei 117° schmolz; das Pikrat schmolz wiederum bei 206° . Ein Vergleich mit 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5), das durch Kondensation von Acetessigester mit Methylhydrazin gewonnen worden war, ergab die Identität der Präparate. Ebenso stimmten die Pikrate in ihren Eigenschaften überein; Hadank¹⁾ fand den Schmelzpunkt dieses Salzes etwas tiefer, nämlich bei 198° .

Ein isomeres Pyrazolon, das 1,5-Dimethylderivat, konnte nicht gefunden werden.

b) Mit Alkali. Die Methylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit Toluol-p-sulfosäuremethylester und Natriummethylat wurde genau in der von Rojahn (S. 2968) angegebenen Weise durchgeführt. Außer dem Trimethyl-pyrazolon wurde nur das von Rojahn entdeckte 1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) vom Schmp. $172-173^{\circ}$ erhalten. Dieser Körper löst sich in Ätzalkalien, Soda und Säuren; in Wasser ist er mäßig, in heißem Alkohol leicht löslich und läßt sich aus beiden Mitteln umkrystallisieren. Sein Pikrat schmilzt bei 192° und scheidet sich aus Wasser in kleinen, säulenförmigen Krystallen ab. Durch Sublimation konnte der Schmelzpunkt des Pyrazolons auf 174° gebracht werden; einer Substanz vom Schmp. 181° bis 182° sind wir dagegen nicht begegnet; auch das isomere 1,3-Dimethyl-pyrazolon war bei dieser Versuchsanordnung anscheinend nicht entstanden.

¹⁾ Dissert., S. 37.

Synthese des 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) aus Acetessigester.

Acetessigester und freies sym. Dimethyl-hydrazin, das nach der Vorschrift von Thiele¹⁾ bereitet wurde, reagieren unter lebhafter Erwärmung miteinander. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzte man das Gemisch auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 100°. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt, wobei unverbrauchter Acetessigester zurückblieb; die wäßrige Lösung dampfte man ein, zog den Rückstand mit Chloroform aus und verjagte dann das Chloroform. Das hinterbliebene Trimethyl-pyrazolon schmolz roh bei 30—35°, gab aber ohne weitere Reinigung ein richtig bei 215° schmelzendes Pikrat.

Zum Vergleich wurde der Körper nach Hadanks Vorschrift (S. 49) aus 1,3-Dimethyl-pyrazolon mittels Dimethylsulfat bereitet und die Identität der beiden Präparate festgestellt.

Um das „1-Methyl-antipyrin“ in das 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazolium-chlorid zu verwandeln, erhitzte man es mit der 1½-fach molekularen Menge Phosphoroxychlorid 1—2 Stunden auf 140°, gab das Reaktionsprodukt in Eiswasser, neutralisierte mit Soda, dampfte zur Trockne und zog mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb ein Öl zurück, das beim Reiben erstarrte. Man nahm die Substanz in absolutem Alkohol auf und versetzte mit trockenem Äther. Es fiel ein weißes Krystallpulver aus, das bei 252° schmolz. Das ist derselbe Schmelzpunkt, den Michaelis und Lachwitz für das „1-Methyl-antipyrin-chlorid“ angeben.

Äthylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

Äthylierung in wäßriger Lauge. Eine Lösung des Pyrazols in etwa 16 Prozent. Natronlauge wurde mit der 1½-fach molekularen Menge Bromäthyl unter Quecksilberverschluß längere Zeit gekocht. Das Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, entfernte durch mehrfaches Durchschütteln mit Lauge unverändertes Ausgangsmaterial, trocknete über

¹⁾ Ber. 42, 2577 (1909).

Natriumsulfat, verjagte den Äther und trennte das entstandene Gemisch der Isomeren durch sorgfältige Fraktionierung. 1,3- und 1,5-Äthyl-methyl-derivat waren in ungefähr gleicher Menge entstanden.

Äthylierung in alkoholischem Natriumäthylat. Der Versuch wurde in entsprechender Weise durchgeführt. Die Ausbeute an Rohprodukt war in diesem Fall quantitativ. Wieder hatten sich die Isomeren zu etwa gleichen Teilen gebildet.

Äthylierung ohne Alkali. Um Jodäthyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole anzulagern, erhitzte man je 5 g der beiden Basen mit je $\frac{5}{4}$ Molg. Jodäthyl und 1—2 ccm Äthylalkohol 12 Stunden im Rohr auf 100°. Als man die in beiden Fällen entstandenen schönen, weißen Krystalle, wie üblich, mit Wasser herauspülen wollte, zerflossen sie zu Ölen. Es lagen somit nicht die erwarteten quartären Salze, sondern jodwasserstoffsäure Salze tertiärer Basen vor, und die Rektifikation der Produkte zeigte, daß die beiden Äthyl-methyl-chlor-pyrazole entstanden waren, die an ihren Siedepunkten erkannt wurden.

Um zu prüfen, ob die hier beobachtete Verdrängung von Methyl durch Äthyl auch durch Alkohol allein bewirkt werden kann, erhitzte man 1 g des 1,3-Dimethyl-derivates mit der 4—5 fachen Menge Alkohol einmal für sich, das andere Mal unter Zusatz von einigen Tropfen starker Jodwasserstoffsäure 12 Stunden im Rohr auf 100°. Im ersten Fall blieb nach dem Verdunsten des Alkohols das ursprüngliche Pyrazol unverändert zurück; im anderen war sein bei 184—185° schmelzendes jodwasserstoffsäures Salz entstanden. Man setzte die Base in Freiheit und identifizierte sie, wie in dem Parallelversuch, durch ihren Siedepunkt 157° und den Schmelzpunkt ihres Perchlorats, der bei 148—149° lag.

1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

Farbloses, leicht bewegliches Öl von charakteristischem Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Sdp.: 167° (F. i. D.). Bildet kein Pikrat, dagegen ein Perchlorat vom Schmp. 99°. Das farblose Salz ist äußerst hygroskopisch und löst sich leicht in Aceton und Chloroform,

3,5-Methyl-chlor-pyrazol und Derivate. 191

mäßig in Benzol, schwer in Benzin. Aus diesen Mitteln, ausgenommen Aceton, wird die Substanz durch absoluten Äther in feinkristallinischer Form ausgefällt.

Analysen und Konstanten der Base:

0,0582 g gaben 9,9 ccm N bei 18° und 749 mm.
0,1310 g verbrauchten 9,1 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₆ H ₆ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	19,4	19,3 %
Cl	24,5	24,6 „

$d_4^{17,2} = 1,0934$. — $d_4^{20} = 1,0906$. — $n_D = 1,47923$, $n_{He} = 1,48263$,
 $n_B = 1,49091$, $n_\gamma = 1,49804$ bei 17,2°. — $n_{He}^{20} = 1,4814$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₆ H ₆ N ^{II} N=N=C F (144,55)	37,80	38,07	0,88	1,43
Gef.	37,50	37,73	0,78	1,25
EM	-0,30	-0,34	-0,10	-0,18
EΣ	-0,21	-0,24	-12 %	-13 %

1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

Wurde bereits von Rojahn dargestellt und beschrieben. Sdp. 217° (F. i. D.); Rojahn 216—218°. Gibt gleichfalls kein Pikrat. Das Perchlorat ähnelt dem Isomeren, schmilzt bei 138—139°, löst sich in Aceton und kann daraus durch Äther ausgespritzt werden. In Benzol, Benzin und Ligroin ist das Salz unlöslich.

0,0752 g gaben 12,8 ccm N bei 19° und 749 mm.
0,1918 g verbrauchten 13,25 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	19,4	19,2 %
Cl	24,5	24,5 „

$d_4^{17,0} = 1,1201$. — $d_4^{20} = 1,117$. — $n_D = 1,49093$, $n_{He} = 1,49443$,
 $n_B = 1,50289$, $n_\gamma = 1,51020$ bei 17,0°. — $n_{He}^{20} = 1,4931$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₈ H ₈ N ^{II} N=N=C F (144,55)	37,80	38,07	0,88	1,43
Gef.	37,37	37,60	0,77	1,24
EM	-0,43	-0,47	-0,11	-0,19
EΣ	-0,30	-0,33	-13 %	-13 %

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Äthylmethyl-chlor-pyrazole.

Je 2 g der beiden Isomeren wurden ohne Zusatz von Methylalkohol mit der äquivalenten Menge Jodmethyl 24 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Bei dem Versuch mit dem Körper vom Sdp. 217° war bereits nach 12 Stunden fast alle Flüssigkeit verschwunden, während bei dem Parallelversuch noch etwa die Hälfte des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens vorhanden war. Entsprechend betrug die Ausbeute an Jodmethylat der Verbindung vom Sdp. 167° nur ungefähr den dritten Teil der Ausbeute an der isomeren Verbindung, die, abgesehen von der Bildung von etwas Perjodid, so gut wie quantitativ war.

Die Aufarbeitung geschah in der gewöhnlichen Weise. Zum Schluß wurden die Salze aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert, wobei mit Eis gekühlt und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde.

Das Jodmethylat des Körpers vom Sdp. 167°, das 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid bildet kleine, weiße Nadelchen und schmilzt im offenen Röhrchen bei 184° bis 185°, im geschlossenen bei 182—183°.

0,0941 g verbrauchten 3,30 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₁₁ N ₂ ClJ:	Gefunden:
J 44,3	44,5 %.

Das Perchlorat erhält man, wenn man zu einer Lösung des Jodids in Alkohol oder Eisessig eine Mischung von Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid fügt und dann mit trockenem Äther versetzt. Gibt man die Perchlorsäuremischung zu einer Aufschlammung des Jodids in Benzol, so findet die Umwandlung in das Perchlorat gleichfalls statt, und man braucht keinen Äther hinzuzufügen. Das Salz schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 191° und 194°.

Das Jodmethylat des Körpers vom Sdp. 217°, das 1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid, sieht wie das Isomere aus und schmilzt auch bei der gleichen Temperatur. Bei Gemischen wurde eine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet, jedoch nicht regelmäßig.

3,5-Methyl-chlor-pyrazol und Derivate. 193

0,3516 g verbrauchten 12,3 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ N ₂ ClJ:		Gefunden:
J	44,3	44,4 %.

Das Perchlorat wird auf die gleiche Weise gewonnen wie das Isomere und schmilzt bei 208—213°. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen lag bei etwa 200°.

Anlagerung von Jodäthyl an die isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole.

Je 1,5 g der beiden Pyrazole wurden mit je 1 Molg. Jodäthyl und einigen Tropfen Äthylalkohol in geschlossenen Röhren mehrere Tage auf eine konstante Temperatur von etwa 60° erhitzt, die durch siedendes Chloroform hergestellt wurde. Nach 4 Tagen hatten sich in dem Rohr mit der 1,3-Verbindung weißliche Krystalle in geringer Menge abgeschieden, die mit dunkelbraunem Perjodid durchsetzt waren; der Inhalt der anderen Röhre war dagegen noch klar. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man die gesuchten Jodäthylate in mäßiger Ausbeute. Sie war beim 1,3-Dimethylderivat besser, doch hatte sich viel Perjodid als Nebenprodukt gebildet; bei dem Parallelversuch wurde eine ziemlich beträchtliche Menge des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Der Schmelzpunkt des aus dem festen Dimethyl-chlor-pyrazol gewonnenen Jodäthylats, des 1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodids, wurde im offenen Röhrchen bei 187—188°, im geschlossenen bei 184—185° gefunden. Das Isomere, das 1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazolium-jodid, schmolz regelmäßig bei 184—186°. Die Mischschmelzpunkte beider Präparate lagen zwischen 160° und 170°.

0,0386 g (aus festem Pyrazol) verbrauchten 1,35 ccm n/10-AgNO₃.
0,0111 g (aus flüssigem Pyrazol) verbrauchten 0,39 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ N ₂ ClJ:		Gefunden:
J	44,3	44,4 44,6 %.

Daß die beiden Substanzen „über Kreuz“ identisch sind mit den Jodmethylaten der beiden Methyl-äthyl-chlor-pyrazole, wurde im allgemeinen Teil dargelegt.

1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid.

Diese Verbindung ist bereits von Michaelis und Lachwitz durch Erhitzen von 3-Methyl-5-chlor-pyrazol mit der $1\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge Jodäthyl und etwas Alkohol auf 100° gewonnen worden.¹⁾ Rojahn erhielt die Substanz, als er das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol mit überschüssigem Bromäthyl 12 Stunden auf $180\text{--}200^{\circ}$ erhitze. Die Verdrängung des am Stickstoff haftenden Methyls durch Äthyl findet jedoch schon bei niedrigerer Temperatur statt. So erhielten wir dieses quartäre Salz glatt, als wir je 1 Molg. der isomeren Dimethylchlor-pyrazole mit $\frac{5}{4}$ Molg. Jodäthyl und etwas Alkohol auf $140\text{--}150^{\circ}$ erhitzen. Der Schmelzpunkt des aus dem flüssigen Dimethylderivat gewonnenen Präparates lag bei $187\text{--}191^{\circ}$; das Präparat aus dem festen Isomeren schmolz bei $184\text{--}185^{\circ}$; die Schmelzpunkte von Gemischen fanden wir bei $186\text{--}188^{\circ}$.

Daß Verdrängung von Methyl und Anlagerung von Jodäthyl stattgefunden hatte, beweisen die folgenden Analysen.

0,0497 g (aus flüssigem Derivat) verbrauchten 1,67 ccm n/10-AgNO₃.
0,1425 g (aus festem Derivat) verbrauchten 4,76 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ N ₂ ClJ:		Gefunden:	
J	42,2	42,6	42,3 %.

Benzylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

Benzylierung ohne Alkali. a) 2 g 3-Methyl-5-chlor-pyrazol (1 Molg.) und 4 g Benzylchlorid ($1\frac{1}{2}$ Molg.) erwärmte man 6—7 Tage auf dem Wasserbade, versetzte darauf das Gemisch mit viel konzentrierter Salzsäure und trieb die Hauptmenge des überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf ab. Da auch etwas Benzylierungsprodukt mit übergerissen wird, empfiehlt es sich, die Wasserdampfdestillation zu wiederholen. Nach Zusatz von Alkali nahm man das im Kolben zurückgebliebene Öl in Äther auf, verdampfte und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Der Verlauf der Destillation zeigte an, daß ein Gemisch von etwas Benzylchlorid, unverändertem Ausgangsmaterial und zwei Benzylderivaten vorlag. Da sich das Methylchlor-pyrazol durch wäßrige Lauge nur schwer restlos ent-

¹⁾ Lachwitz, Diss. S. 41.

fernen läßt, behandelte man das gesamte Destillat in Petroläther mit Claisenscher Lauge und konnte nunmehr durch sorgfältige Fraktionierung die noch vorhandenen Substanzen voneinander trennen. Die Hauptmenge bestand aus einem niedriger siedenden benzylierten Pyrazol, ein kleiner Teil aus dem höher siedenden Isomeren. Die Gesamtausbeute an beiden Substanzen betrug nur 40—45% der Theorie.

b) Bei einem zweiten Versuch erhitzte man das Gemisch von Pyrazol und Benzylchlorid zunächst zum gelinden Sieden, hielt nach Beendigung der sichtbaren Salzsäureentwicklung die Temperatur noch $\frac{1}{2}$ Tag auf 180° und arbeitete dann in der beschriebenen Weise auf. Das Mengenverhältnis der entstandenen beiden Benzyl-pyrazole war das gleiche geblieben, die Ausbeute aber auf 60—70% der Theorie gestiegen.

Benzylierung mit Alkali. a) Bei dem ersten Versuch arbeitete man, wie Bosz (S. 31), in Gegenwart von Natriumäthylat. Man löste 12 g 3-Methyl-chlor-pyrazol in absolutem Alkohol auf, gab in kleinen Anteilen 5,5 g Natrium hinzu, wobei sich das Natriumsalz des Pyrazols als weiße, schleimige Masse ausschied, versetzte mit 14,5 g = 1,1 Molg. Benzylchlorid und erhitzte das Ganze etwa $\frac{1}{2}$ Tag im Ölbad zum gelinden Sieden. Nach Beendigung der Reaktion saugte man vom Kochsalz ab, wusch mit Alkohol nach, destillierte den Alkohol möglichst ab, versetzte den Rückstand mit Äther, schüttelte mit Wasser durch, verdampfte nach dem Trocknen den Äther, nahm den Rückstand in Petroläther auf und schüttelte so oft mit Claisenscher Lauge durch, bis eine Probe der Lauge nach dem Ansäuern auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung mehr gab. Beim Verdampfen der getrockneten petrolätherischen Lösung blieb ein Rückstand, der bei der Fraktionierung im Vakuum einen Vorlauf von Benzyläthyläther lieferte; dann folgten wieder die beiden Benzyl-pyrazole, die durch wiederholte Rektifikation unter vermindertem Druck voneinander getrennt wurden. Den Hauptbestandteil bildete diesmal das höher siedende Isomere, neben dem nur wenig von dem anderen entstanden war. Die Ausbeute war wegen der reichlichen Bildung des genannten Äthers nicht befriedigend.

b) Die Umsetzung des Natriumsalzes vom Methyl-chlor-pyrazol mit Benzylchlorid in ätherischer Lösung nach der

Rojahnschen Arbeitsweise verlief dagegen sehr glatt. In dem Reaktionsgemisch überwog das hochsiedende Benzylderivat bei weitem; von dem Isomeren waren nur sehr geringe Mengen vorhanden.

Für die Gewinnung vollkommen reiner Präparate der Benzyl-methyl-chlor-pyrazole genügt die Trennung durch fraktionierte Destillation nicht; sie gelingt aber auf dem Wege über die salzsauren Salze. Leitet man in eine absolut ätherische Lösung der beiden Substanzen, die sich in einer starken Kältemischung befindet, vorsichtig trockenen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich das Salz des niedriger siedenden Isomeren als feste, weiße Krystallmasse aus, die sehr luftempfindlich ist. Setzt man aus dem scharf abgesaugten Salz die Base in Freiheit und wiederholt die ganze Operation 3—4 mal, so erhält man das Salz rein. Es schmilzt konstant bei 106—107° und die aus ihm gewonnene Base siedet gleichfalls konstant.

Das salzsaure Salz des isomeren Benzylderivates scheidet sich dagegen aus dem Äther als schweres Öl aus, das man im eisgekühlten Scheidetrichter abtrennt. Auch hier muß man die Base 3—4 mal in das salzsaure Salz verwandeln, bis man ein Präparat bekommt, das beim Zersetzen mit Alkali eine Base von scharfem Siedepunkt liefert.

1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

Farbloses, dickliches, geruchloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 146° siedet. Salzsaures Salz fest.

0,2712 g gaben 32,8 ccm N bei 16° und 752 mm.

0,1223 g verbrauchten 5,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	13,6	13,9 %
Cl	17,2	16,7 „

$d_4^{21,1} = 1,1597$. — $d_4^{20} = 1,161$. — $n_D^{20} = 1,55026$, $n_{He}^{20} = 1,55514$,
 $n_D^{21,1} = 1,56717$, $n_D^{21,1} = 1,57782$ bei 21,1°. — $n_{He}^{20} = 1,5556$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N ^{II} N=N ^C Cl (206,57)	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.	56,77	57,18	1,43	2,33
EM	-0,34	-0,37	-0,03	-0,04
EΣ	-0,16	-0,18	-2 %	-2 %

3,5-Methyl-chlor-pyrazol und Derivate. 197

Das 4-Bromderivat der Base erhält man, wenn man zu ihrer eisessigsäuren Lösung mit Eisessig verdünntes Brom bis zur bleibenden schwachen Färbung gibt, wobei sich das Bromierungsprodukt als schweres, hellgelbes Öl abscheidet. Man trennt im Scheidetrichter, schüttelt die ätherische Lösung des Öles mit Wasser, trocknet, verdampft den Äther und rektifiziert im Vakuum. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz siedet unter 13 mm Druck scharf bei 188°.

0,1656 g verbrauchten 12,1 ccm n/10-AgNO₃, statt ber. 11,6 ccm.
0,1848 g gaben 0,2168 g AgCl + AgBr.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ ClBr:	Gefunden:
Cl + Br 40,4	40,8 %.

1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol.

Der Körper ist bereits von Bosz und von Rojahn (S. 2966) beschrieben worden. Sdp.₁₃ 177—180° (F. i. D.).

0,1420 g verbrauchten 6,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 17,2	16,9 %.

$d_4^{21.4} = 1,1716$. — $d_4^{20} = 1,173$. — $n_D = 1,55674$, $n_{He} = 1,56182$,
 $n_B = 1,57889$, $n_Y = 1,58466$ bei 21,4°. — $n_D^{20} = 1,5625$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N ₂ N=N=C(Cl)F ₄ (206,57)	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.	56,74	57,16	1,43	2,32
EM	-0,37	-0,39	-0,03	-0,05
EΣ	-0,18	-0,19	-2 %	-2 %

Das 4-Bromderivat gewinnt man in gleicher Weise wie das Isomere. Es scheidet sich zunächst auch als Öl ab, wird aber beim Waschen mit Wasser fest, wenn das Ausgangsmaterial genügend rein war. Bleibt es ölig, so kann es durch Verreiben mit verdünntem Alkohol fest erhalten werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Präparat bei 62—63°; Bosz: 60,5°. Sdp.₁₃: 195°.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Benzyl-methyl-pyrazole.

Je 0,5 g der beiden Benzyl-methyl-chlor-pyrazole wurden mit etwas weniger als der äquimolekularen Menge Jodmethyl —

um einer Verdrängung von Methyl durch Benzyl vorzubeugen — 3—4 Tage im Rohr auf die Temperatur des siedenden Alkohols erhitzt. Die Anlagerung vollzog sich sehr langsam und blieb so unvollkommen, daß die geringen Mengen der erhaltenen quartären Salze kaum zur Untersuchung ausreichten.

Das Jodmethylat des 1,3-Benzyl-methylderivates schmolz unter teilweiser Sublimation je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 200° und 210°; die isomere Verbindung aus dem 1,5-Derivat zersetzte sich dagegen schon bei 160° unter lebhaftem Aufschäumen. Da ein auf dem umgekehrten Weg — durch Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazol — dargestelltes Präparat weit höher schmolz (s. unten), muß jenes Produkt noch unrein gewesen sein, doch erlaubte die geringe Menge keine weiteren Reinigungsversuche. Übrigens fand Bosz (S. 37 f.), der die Substanz gleichfalls aus 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol und Jodmethyl gewann, den Schmelzpunkt noch wesentlich niedriger, nämlich bei 138°. Aus den eingehenden Versuchen, die Bosz mit dem Körper anstellte, geht hervor, daß er in besonderem Maße zur Zersetzung neigt, und hierauf sind aller Wahrscheinlichkeit nach die weit auseinandergehenden Schmelzpunktsbefunde zurückzuführen.

Anlagerung von Jodbenzyl an die isomeren Dimethylchlor-pyrazole.

Je 5 g der beiden Isomeren wurden mit der äquivalenten Menge Jodbenzyl (3 g) im Rohr auf 100° erhitzt. Nach 6 Stunden war das 1,3-Derivat bereits zu etwa einem Drittel in das quartäre Salz verwandelt, während sich im anderen Fall noch keine Krystalle gebildet hatten. Im ganzen erhitzte man 2 Tage und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Die Ausbeute an den reinen Salzen war wieder sehr gering, immerhin aber besser als bei den eben besprochenen umgekehrten Versuchen.

Das aus dem festen Dimethylderivat gewonnene Jodbenzylat schmolz bei verschiedenen Versuchen zwischen 212° und 214° oder bei 215—216°, das Isomere verhältnismäßig scharf und konstant bei 214—215°. Die Schmelzpunkte von Mischungen schwankten zwischen 211° und 216°.

3,5-Methyl-chlor-pyrazol und Derivate. 199

0,0428 g (aus festem Dimethyl-der.) verbr. 1,2 ccm n/10-AgNO₃.
0,1047 g (aus flüssigem Dimethyl-der.) verbr. 3,0 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ N ₂ ClJ:		Gefunden:	
J	36,4	35,6	36,4 %.

Gemische des Jodbenzylates vom 1,5-Dimethyl-derivat mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-derivates, also identischer Produkte, die als 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid bezeichnet werden können, schmolzen bei 213°. Mischte man das isomere Jodbenzylat, das sich vom 1,3-Dimethyl-derivat ableitete, mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-derivates zusammen, also gleichfalls identische Produkte, die das 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid vorstellen, so fand man die Schmelzpunkte bei 198°, obwohl, wie oben bemerkt, der eine Bestandteil des Gemisches für sich bereits bei 160° schmolz. Aber auch bei Gemischen aus den isomeren Salzen waren keine Schmelzpunkts-erniedrigungen zu beobachten, denn es schmolzen beispielsweise ein Gemisch des Jodmethylates vom 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit dem Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols bei 212° und ein Gemisch aus dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols mit dem Jodbenzylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols bei 196°; zwischen den Schmelzpunkten der Gemische von Präparaten identischer und isomerer Substanzen war also praktisch kein Unterschied.

Benzylierung des 3-Methyl-pyrazolon-(5).

Ohne Alkali. Das Pyrazolon wurde mit der etwa 1½-fach molekularen Menge Benzylchlorid im Ölbad zuerst auf 180—200° und nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung noch einige Zeit auf 220—240° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete das Reaktionsgemisch eine harte, glasige Masse, die beim Verreiben mit Äther krystallinisch wurde. Krystallisationsversuche scheiterten, auch erwies sich eine Vakuumdestillation als undurchführbar. Bei der Behandlung mit Natronlauge blieb ein Teil ungelöst, der sich aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Der Körper, der kleine Stäbchen vom Schmp. 142—143° bildet, enthält anscheinend

drei Benzylgruppen, jedoch ist die Untersuchung der Substanz noch nicht abgeschlossen.

Aus der Lauge schied sich beim Ansäuern mit Essigsäure eine Verbindung ab, die in Soda unlöslich war, dagegen löslich in Ammoniak und in Mineralsäuren. Aus mäßig verdünntem Alkohol krystallisierte sie in filzig verwachsenen, weichen, kleinen Nadelchen vom Schmp. 154—155°. Die Untersuchung dieses Körpers steht noch aus.

Mit Alkali. Zu einer Lösung von 5 g 3-Methyl-pyrazolon gab man 8,8 g staubfeines Natrium ($1\frac{1}{2}$ Atg.), worauf beim Schütteln sich das Natriumsalz des Pyrazolons in schleimiger Form ausschied, fügte $7\frac{1}{2}$ g Benzylchlorid ($1\frac{1}{2}$ Molg.) hinzu, erwärmte zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbad, filtrierte vom Kochsalz ab und dampfte das Filtrat zur Trockne. Den festen Rückstand, der innerhalb weiter Grenzen schmolz, verrieb man mit Alkohol, saugte vom Ungelösten scharf ab, verdunstete den Alkohol und destillierte das hinterbliebene Produkt im Vakuum. Der Körper ging unter 14 mm Druck bei 192—194° über und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie ein zum Vergleich nach Curtius (a. a. O.) aus Acetessigester und Benzylhydrazin dargestelltes Präparat, bei 174—175°; Curtius: 175—176°. Auch die Schmelzpunkte der salzsauren Salze (120°) und der Isonitrosoderivate (149° in rohem Zustand, statt 152°) stimmten überein. Der Körper war demnach das 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5).

Der nicht in Alkohol hineingegangene Teil des Reaktionsproduktes wurde durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und schmolz dann bei 224—226°. Die Analyse ergab, daß in ihm ein isomeres Benzylderivat des Methyl-pyrazolons vorlag.

0,0266 g gaben 3,6 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N 14,9	15,3 %.

Da der Körper in Laugen, Soda und Säuren löslich ist und mit salpetriger Säure eine grünlich-gelbe Nitrosoverbindung gibt, die allerdings wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden konnte, muß in ihm die 4-Stellung unbesetzt sein; die Verbindung kann daher nur das isomere 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) sein. In unreinem Zustand ist

diese Substanz bereits von Bosz (S. 30) erhalten worden. Pikrate geben beide N-Benzyl-pyrazolone im Gegensatz zu den entsprechenden N-Alkylverbindungen nicht.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die isomeren Benzyl-methyl-pyrazolone.

Als man das niedriger schmelzende Benzyl-methyl-pyrazolon in bekannter Weise mit Phosphoroxychlorid einen Tag im Rohr auf etwa 140° erhitzte, erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung eine chlorhaltige Verbindung, die nicht nur im Siedepunkt (148—150° unter 13 mm), sondern auch in der Dichte ($d_4^{20} = 1,165$, statt 1,161) mit dem 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol genügend übereinstimmte, um an der Identität der beiden Substanzen keinen Zweifel zu lassen.

Die Umwandlung des isomeren Benzyl-methyl-pyrazolons in ein Chlor-pyrazol gelang nicht, denn bei 145—150° trat noch keine Umsetzung mit dem Phosphoroxychlorid ein, bei 200—210° aber verkohlte das Gemisch gänzlich. Da 3-Pyrazolone sich allgemein schwerer in gechlorte Pyrazole überführen lassen als die 5-Isomeren, spricht auch dieses Verhalten für die oben angenommene Konstitution der Verbindung.

Spaltung der quartären Salze.

Die Verbindungen sind im folgenden der größeren Deutlichkeit halber entsprechend ihrer Darstellungsweise benannt.

Als die Jodmethylate der isomeren Dimethyl-chlor-pyrazole im Luftbad unter gewöhnlichem Druck über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurden, spaltete sich Jodmethyl ab und darauf folgte in beiden Fällen ein Öl, das bereits im Abflußrohr erstarrte; nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz für sich und mit 1,5-Dimethyl-chlor-pyrazol gemischt bei 45—47°. Das Perchlorat zeigte sofort den richtigen Schmp. 173—174°.

Die Brommethylate ließen sich unter gewöhnlichem Druck glatt destillieren; im Vakuum fand dagegen Abspaltung von Brommethyl statt, und man erhielt wieder in beiden Fällen das 1,5-Dimethylderivat.

Aus dem Jodäthylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-

pyrazols und aus dem Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols entstand bei der Zersetzung unter gewöhnlichem Druck ein Öl, das bei 215—217°, unter 18 mm Druck bei 100—102° konstant übergang und sich dadurch als einheitliches 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol erwies. Bestätigt wurde dies durch den Schmelzpunkt der Perchlorate, der im ersten Fall ohne weitere Reinigung bei 138—139°, im zweiten bei 136—138° lag. Gemische mit reiner Vergleichssubstanz schmolzen in beiden Fällen bei 138—139°.

Das Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols lieferte dagegen bei der Spaltung unter gewöhnlichem Druck ein Pyrazol, das zum größten Teil erstarrte. Einige Krystalle, die man auf Ton abgepreßt und mit Ligroin gewaschen hatte, schmolzen für sich und gemischt mit 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol bei 44—45° und gaben ein Perchlorat vom Schmp. 172—173°. Es lag also das eben genannte Pyrazol vor. Die öligen Bestandteile des Destillates wurden nach Möglichkeit abgetrennt und gleichfalls mit Überchlorsäure versetzt. Das ausfallende Salz schmolz anfänglich bei 140°, nach einmaligem Umfällen bei 165°. Das bei 99° schmelzende Perchlorat des noch in Betracht kommenden 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols konnte in den Mutterlaugen nicht nachgewiesen werden; auch die nicht erstarrten Anteile des Destillates waren also im wesentlichen 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol.

Für die Spaltung des Jodmethylates vom 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol stand nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung. Das Destillat erstarrte zu einer Krystallmasse, die ungereinigt bei 43° schmolz und ein Perchlorat vom Schmp. 160—162° lieferte. Der Mischschmelzpunkt des Salzes mit einem reinen Vergleichspräparat lag bei 166—168°. Das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol war also auch in diesem Fall neben Jodäthyl das einzige nachweisbare Spaltprodukt.

Bei der Spaltung des Jodbenzylates vom 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol und des Jodmethylates vom 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol entstand glatt das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Perchlorat identifiziert wurde.

Das Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols hätte nach der Regel durch Abspaltung von Jodbenzyl in das flüssige 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol übergehen sollen. Statt dessen erhielt man als einziges Reaktionsprodukt das 1,5-Dimethylderivat vom Schmp. 46—47°, das durch molekulare Umlagerung aus jenem entstanden war. Bei einem Kontrollversuch mit dem — identischen — Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols ließ sich die Natur des entstandenen Spaltproduktes leider nicht mit völliger Sicherheit feststellen, da der Versuch nur mit einer äußerst geringen Substanzmenge ausgeführt werden konnte.

IV. Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acyl-derivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols.

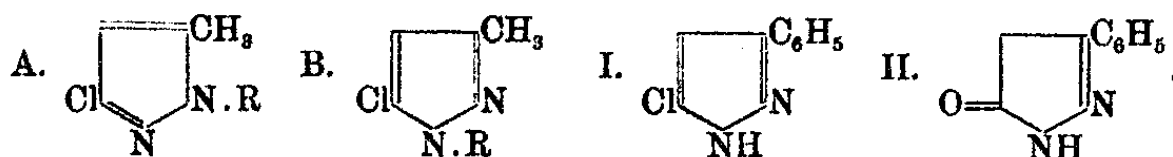
Von

K. v. Auwers und H. Mauss.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

I. Alkylderivate.

In der voranstehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen einfachen 1,5-Dialkyl-pyrazolen ihre Chlorderivate vom Typus A nicht nur beständig sind, sondern sogar im Vergleich zu den Isomeren vom Schema B begünstigte Formen darstellen.

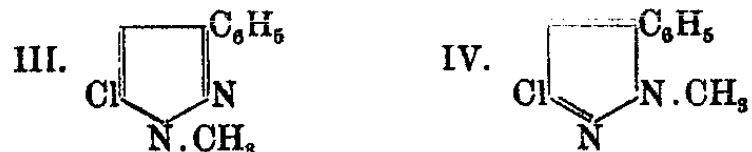


Es war nunmehr zu prüfen, wie sich die Isomerie- und Beständigkeitsverhältnisse gestalten, wenn das am Kern haftende „positive“ Methyl durch das „negative“, mehr Raum und Affinität beanspruchende Phenyl ersetzt wird. Diese Untersuchung war auch deswegen notwendig, weil nach den Angaben in der Literatur mehr N-Methyl-derivate des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols (I) und des entsprechenden 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (II) existieren sollten, als die Strukturtheorie voraussehen läßt.

Michaelis und Dorn¹⁾ erhielten aus dem 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), über dessen Konstitution kein Zweifel besteht (s. unten), durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid ein Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 62°, das nach seiner Herkunft das 1,3,5-Derivat (III) sein muß. Derselbe Körper wurde auch gewonnen, wenn man 3-Phenyl-5-chlor-

¹⁾ Ann. Chem. 352, 169 ff. (1907).

pyrazol und Jodmethyl auf 100° erhitzte. Dagegen entstand eine isomere, bei 76° schmelzende Verbindung, wenn die Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols in Gegenwart von Alkali vorgenommen oder aus dem „Isoantipyrin-chlorid“, dem 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-chlorid, Chlor-methyl abgespalten wurde. Michaelis¹⁾ vermutete in diesem Körper das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (IV), hielt jedoch diese Struktur nicht für sicher erwiesen.



Außerdem geben Michaelis und Dorn an, daß bei der Destillation des Isomeren vom Schmp. 62° ein Produkt entsteht, das bei 47° schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Ligroin aber seinen Schmelzpunkt wieder auf 62° erhöht. Über die Natur dieser Substanz äußern sich die genannten Chemiker nicht.

Verwickelt werden die Verhältnisse durch Beobachtungen von Rojahn.²⁾ Dieser Forscher erhielt bei der Methylierung des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Toluol-p-sulfosäuremethylester und Natriummethylat zwei Methyl-phenyl-pyrazolone: das eine schmolz bei 165° und lieferte mit Phosphoroxychlorid das Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 62°; das andere schmolz bei 96° und verharzte bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid. Nun war aber bereits ein bei 207° schmelzendes Methyl-phenyl-pyrazolon bekannt, das sich unter anderem durch Kondensation von Benzoylessigester mit Methylhydrazin gewinnen läßt und daher das 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) ist. Dieses Pyrazolon wird durch Phosphoroxychlorid gleichfalls in das gechlorte Pyrazol vom Schmp. 62° übergeführt, was nicht ohne weiteres verständlich ist. Und ebenso unerklärlich war zunächst, daß Rojahn bei der Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols zu einem Methyl-phenyl-chlor-pyrazol gelangte, daß trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus verschiedenen Mitteln den konstanten

¹⁾ A. a. O., S. 153.

²⁾ Ber. 55, 2961, 2963 (1922).

Schmp. 43° beibehielt. Darnach schienen je drei verschiedene N-Methyl-phenyl-pyrazolone und N-Methyl-chlor-pyrazole zu bestehen.

Unsere Nachprüfung hat folgendes ergeben:

Methyliert man das 3-Phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmelzpunkt 236° in Gegenwart von Alkali mit Jodmethyl, so entstehen drei isomere Verbindungen, zwei alkalilösliche und eine alkaliunlösliche. Von den ersteren ist die eine das bekannte 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 207°, die andere ein neues, bei 161° schmelzendes Pyrazolon, in dem nur das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazolon-(3) vorliegen kann. Denn die Verbindung wird durch Erhitzen mit Jodmethyl und darauffolgende Behandlung mit Alkali in das gleiche „Isoantipyrin“ übergeführt, das auf entsprechende Weise aus dem isomeren Pyrazolon vom Schmp. 207° gewonnen wird. Außerdem gibt das neue Pyrazolon mit salpetriger Säure eine grünlich-gelbe Nitrosoverbindung, was bekanntlich charakteristisch für 3-Pyrazolone ist. Durch Phosphoroxychlorid wird das neue Pyrazolon in das gechlorte Pyrazol vom Schmp. 76° umgewandelt, wodurch dessen Konstitution nunmehr eindeutig festgestellt ist.

Da vor Durchführung der eben besprochenen Versuche an die Möglichkeit gedacht werden konnte, daß bei der Methylierung des Phenyl-pyrazolons auch ein 4-Methylderivat entstanden sein könne, hatte man diese Verbindung, das 3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5), aus Methyl-benzoylessigester und Hydrazin dargestellt. Der Körper schmilzt bei 213—214,5° und ist alkalilöslich. Der Körper vom Schmelzpunkt 138°, den v. Rothenburg¹⁾ bei der Methylierung des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) in winziger Menge erhielt und ohne Beweis für das genannte 4-Methylderivat erklärte, ist keinesfalls diese Substanz, sondern wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen gewesen.

Das alkaliunlösliche Methylierungsprodukt, das bei 106° bis 106,5° schmolz, erwies sich als 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol, denn als O-Äther ließ er sich durch Salzsäure zum 3-Phenyl-pyrazolon-(5) verseifen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 35 (1895).

Nach diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß Rojahn's Körper vom Schmp. 165° keine einheitliche Substanz gewesen ist, sondern ein Gemisch von Pyrazolon (207°) und dem Isomeren (161°), in dem das erstere stark überwog, da das Produkt mit Phosphoroxychlorid das Chlorpyrazol (62°) lieferte. Wir halten diese Vermutung für wahrscheinlich, weil die Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Methylierungsprodukte ziemlich mühsam ist. In der bei 96° schmelzenden Substanz von Rojahn könnte der O-Methyläther des Pyrazolons — in nicht ganz reinem Zustand — vorgelegen haben, was auch Rojahn in Erwägung zieht, jedoch steht dieser Auffassung die Angabe entgegen, daß das Produkt alkalilöslich gewesen sei.

Leichter ließen sich die Verhältnisse der methylierten Phenyl-chlor-pyrazole klären, denn es stellte sich bald heraus, daß nur die beiden von Michaelis beschriebenen Verbindungen (62° und 76°) selbständige Individuen sind, Rojahn's bei 43° schmelzendes Produkt dagegen ein Gemisch jener beiden gewesen ist. Bei der Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols entstehen nämlich häufig Gemische der beiden isomeren Methylderivate, deren Schmelzpunkte mit der Zusammensetzung wechseln, aber immer unter 60° liegen. Da diese Verbindungen sich weder in ihren Siedepunkten noch in ihren Löslichkeitsverhältnissen nennenswert unterscheiden, ist ihre Trennung mit physikalischen Hilfsmitteln äußerst schwierig. Nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther erhält man schließlich nebeneinander zwei verschiedene Arten von Krystallen: glänzende, weiße Blättchen und feine, büschelförmig verwachsene Nadelchen. Trennt man sie mechanisch und krystallisiert sie für sich weiter um, so wird der Schmelzpunkt der Blättchen bei 62° , der der Nadeln bei 76° konstant, d. h. man hat aus dem Gemisch die beiden bekannten Isomeren isoliert.

Sehr glatt lassen sich dagegen derartige Gemische auf chemischem Wege zerlegen. In der voranstehenden Arbeit wurde mitgeteilt, daß das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol eine stärkere Base als das 1,5-Dimethylderivat ist und das gleiche für die Homologen gilt. Dieser Unterschied ist bei den N-Methylphenyl-chlor-pyrazolen noch schärfer ausgeprägt, denn von

diesen Basen, die schwächer sind als die Dialkyl-chlor-pyrazole, vermag nur die 1,3-Methyl-phenylverbindung mit Chlorwasserstoff — unter Ausschluß von Feuchtigkeit — ein Salz zu bilden. Leitet man daher in eine absolut ätherische Lösung der beiden Basen trockenen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich das Chlorhydrat der Verbindung vom Schmp. 62° aus, während das Isomere in Lösung bleibt. Auch in Benzol oder Ligroin läßt sich die Trennung auf diese Weise durchführen. Meist löste man das Basengemisch in der 5—6fachen Menge Äther, saugte den pulverigen Niederschlag ab, wusch mit Äther nach und verdunstete das Filtrat. Das luftempfindliche Salz schied beim Verreiben mit Wasser die Verbindung (62°) ab; der Rückstand aus dem Filtrat war das Isomere. In der Regel waren beide Substanzen bereits so gut wie rein und brauchten höchstens noch einmal umkrystallisiert zu werden.

Ebenso leicht und glatt gelingt die Trennung der entsprechenden Äthyl- und Benzylderivate.

Es wurde oben erwähnt, daß Michaelis und Dorn durch Destillation des Körpers (62°) ein Produkt vom Schmp. 47° erhielten. Als wir den Versuch wiederholten, beobachteten wir ähnliches, denn das erstarrte Destillat schmolz bei $48—50^{\circ}$. Schon die Angabe der genannten Autoren, daß jenes Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 62° schmolz, spricht gegen die an sich naheliegende Vermutung, daß bei der Destillation eine partielle Umlagerung erfolgt sei. In Übereinstimmung damit ließ sich in unserem destillierten Präparat nach der Salzsäuremethode keine Spur des höher schmelzenden Isomeren nachweisen. Das Sinken des Schmelzpunktes ist daher entweder die Folge einer geringen Zersetzung, oder es bildet sich vielleicht bei der Destillation eine allotrope Modifikation des Körpers (62°), die sich beim Umkrystallisieren alsbald wieder in die beständige Form verwandelt. Wir haben uns jedoch mit dieser Frage nicht weiter beschäftigt. Der Schmelzpunkt des höher schmelzenden Isomeren wird durch Destillation der Base nicht verändert.

Von einer Umlagerung des einen Methylderivates in das andere haben wir auch bei anderen Gelegenheiten nichts bemerkt, wie überhaupt eine Verschiebung von Alkylen an den

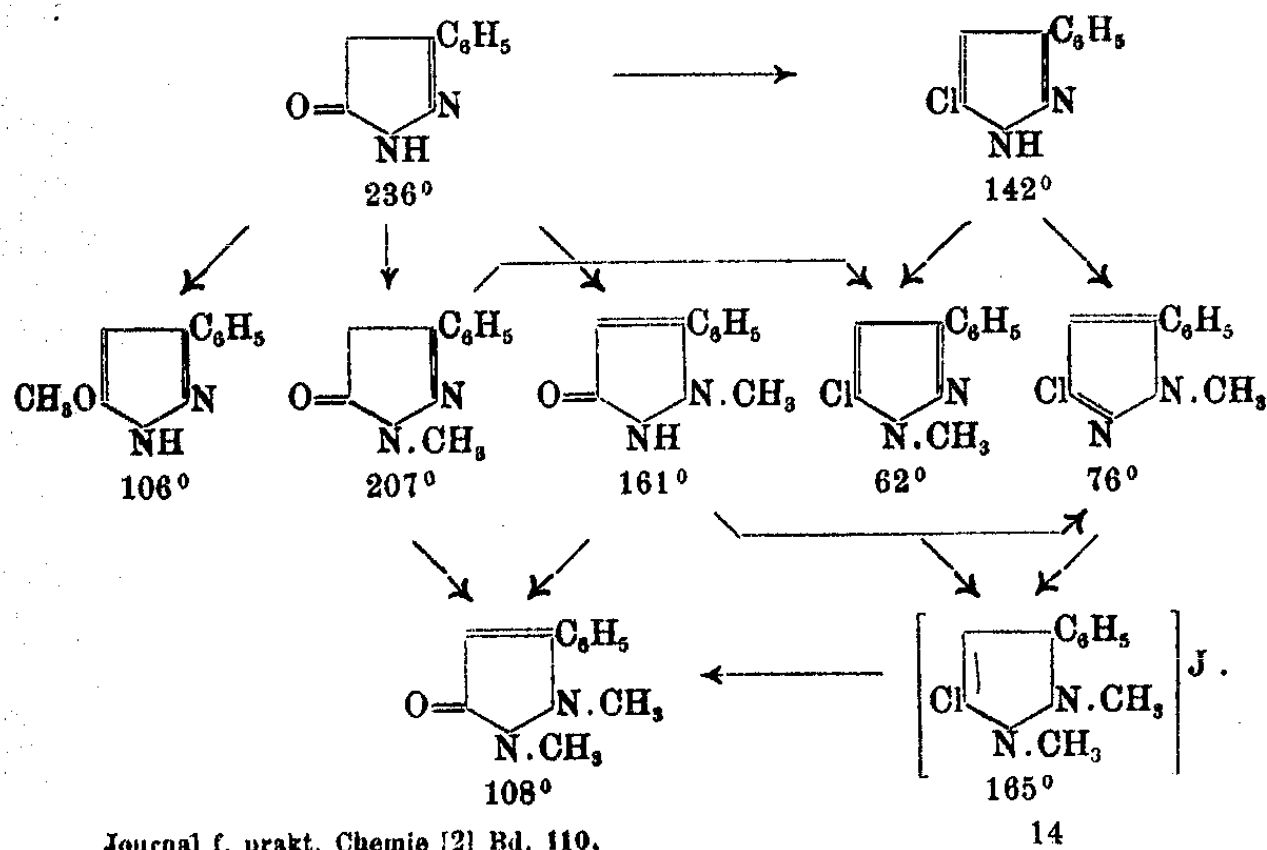
Stickstoffatomen von Pyrazolen und Indazolen bisher in keinem Fall beobachtet worden ist.

Erhitzt man die beiden Methylverbindungen mit Jodmethyl auf 100°, so erhält man aus beiden das gleiche Jodmethylat vom Schmp. 165° (Michaelis und Dorn: 167°). Die Identität des „Antipyrens“ und des „Thiopyrens“, die aus den Präparaten verschiedener Darstellung gewonnen werden können, ist schon von Michaelis und Dorn erkannt worden, während Michaelis die Jodmethylate als verschieden im Sinne der Formeln A und B ansah und dementsprechend verschiedene



„Antipyrine“ aus ihnen erwartete. Die Isomerie verschwindet, wenn man, wie in analogen Fällen, dem Salz die moderne Formel C gibt; die Betrachtungen, die Michaelis (a. a. O.) bei dieser Gelegenheit über gewisse Isomeriemöglichkeiten bei Antipyrinen anstellt, haben heute keine Bedeutung mehr.

Die Isomerieverhältnisse und gegenseitigen Beziehungen der im vorstehenden besprochenen Pyrazolone und Chlorpyrazole sind in der folgenden Übersicht nochmals klargelegt.



Im Besitz der oben geschilderten Trennungsmethode haben wir den Verlauf der Methylierung des Phenyl-chlor-pyrazols unter verschiedenen Bedingungen etwas näher untersucht. Führt man die Methylierung ohne Alkali durch, indem man das Pyrazol mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat auf 100° erhitzt, so erhält man ausschließlich das Isomere vom Schmp. 62°. Ebenso ausschließlich entsteht umgekehrt das Methylderivat vom Schmp. 76°, wenn man das Natriumsalz des Pyrazols unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, z. B. in trockenem Toluol, mit Jodmethyl umsetzt. Methyliert man in Gegenwart von Alkali und Wasser, so bilden sich beide Isomere nebeneinander, und zwar ungefähr 2 Teile des Körpers (62°) auf 1 Teil Körper (76°). Es macht dabei keinen wesentlichen Unterschied, ob man das Pyrazol in methylalkoholischer Lösung von Natrium-methylat mit Jodmethyl oder Toluol-p-sulfosäuremethylester oder in wäßriger Lauge mit Dimethylsulfat behandelt. Auch bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl und bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Pyrazol entstehen beide Verbindungen; das Mengenverhältnis war bei unseren Versuchen ungefähr 1:1.

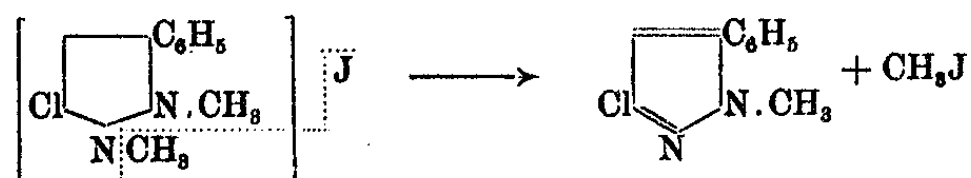
Ganz ähnliches ist über die Äthylierung und Benzylierung des Phenyl-chlor-pyrazols zu sagen. In Anwesenheit von Alkali bilden sich regelmäßig Gemische je zweier Isomeren, die sich mit Hilfe von Salzsäure glatt voneinander trennen lassen, während man durch Erhitzen des Pyrazols mit Jod-äthyl oder Benzylchlorid ohne Alkali ausschließlich oder fast ausschließlich die stärker basischen Isomeren erhält. Bei dem Benzylierungsversuch war daneben eine sehr geringe Menge der anderen Form entstanden, doch mag der Grund hierfür darin liegen, daß in diesem Fall die Versuchstemperatur wesentlich höher war.

Die beiden Äthylderivate sind Öle; von den Benzylverbindungen schmilzt die eine bei 53—54°, die andere bei 67—68°. Über die Zugehörigkeit der einzelnen Substanzen zur Reihe der 1,3- oder der 1,5-Derivate kann auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Salzsäure kein Zweifel bestehen. Auch die spektrochemischen Konstanten erlauben hier — anders wie bei den Dialkyl-chlor-pyrazolen —

eine Entscheidung, worüber in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Die Absicht, quartäre Salze der besprochenen drei Paare von Isomeren herzustellen und ihre Spaltung in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies mit den entsprechenden Salzen der Dialkyl-chlor-pyrazole geschehen war, mußte wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Substanzen aufgegeben werden. Selbst die Bildung des einfachsten dieser Salze, des 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodids, erfolgt, wie schon Michaelis und Dorn fanden, nur bei tagelangem Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100°, und bei den Homologen versagt das Verfahren so gut wie ganz. Besonders erschwert die Phenylgruppe die Anlagerung von Halogenalkyl, denn während beispielsweise das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (76°) im Laufe von 2 Tagen annähernd quantitativ in sein Jodmethylat überging, war bei der isomeren 1,3-Verbindung (62°) nach der doppelten Zeit die Anlagerung von Jodmethyl noch nicht vollständig. Entsprechend war aus dem 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol und Jodmethyl nach 4 Tagen noch keine Spur eines Jodmethylates entstanden, während aus der isomeren 1,5-Verbindung wenigstens geringe Mengen eines Anlagerungsproduktes entstanden waren.

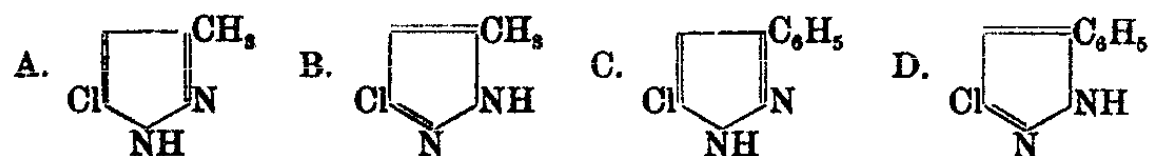
Michaelis und Dorn haben bereits festgestellt, daß das sogenannte Isoantipyrinchlorid in der Hitze in Chlormethyl und das Methyl-phenyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 76° zerfällt. Die Wiederholung dieses Versuches mit dem entsprechenden Jodid (165°) ergab, daß bei ihm die Spaltung im gleichen Sinn verläuft und zwar ausschließlich, denn das Reaktionsprodukt lieferte bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff keine Spur eines Salzes. Aus dem Schema:



folgt, daß auch in diesen Verbindungen das Chloratom die Bindekraft des benachbarten Stickstoffs so stark herabsetzt, daß vermutlich regelmäßig das an dieser Stelle gebundene Radikal abgespalten werden wird. Daß die Phenylgruppe nicht eine ähnliche Wirkung ausübt, ist verständlich, denn da

sie ein Radikal von großer Valenzbeanspruchung ist, so bleibt dem Kohlenstoff 3 nur ein verhältnismäßig geringer Affinitätsbetrag zur Bindung des benachbarten Stickstoffatoms, und dieses kann daher das Methyl um so fester an sich fesseln.

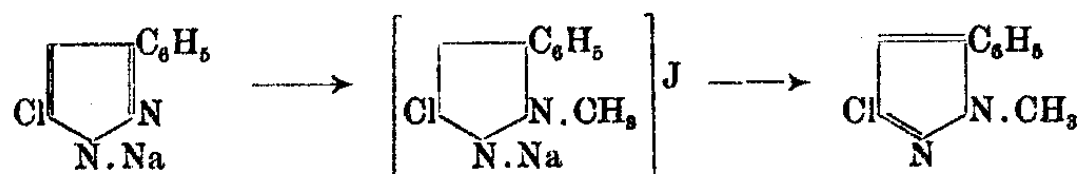
In der voranstehenden Arbeit ist dargelegt worden, daß dem Methyl-chlor-pyrazol von den beiden Formeln A und B vermutlich die zweite zukommt, und sich von ihr das Natriumsalz ableitet. Weiter wurde die Ansicht ausgesprochen, daß die Umsetzung des Natriumsalzes mit Halogenalkylen eine „normale“ Austauschreaktion sei, während bei der Alkylierung ohne Alkali nebeneinander eine Anlagerung des Halogenalkyls in wechselndem Betrag an das eine und das andere Stickstoffatom stattfindet. Die hier besprochenen Versuche mit dem Phenyl-chlor-pyrazol bestätigen diese Schlußfolgerungen in erwünschter Weise und machen für diese Verbindung von den beiden Formeln C und D ebenfalls die zweite wahrschein-



lich. Besonders fällt ins Gewicht, daß bei diesem Pyrazol die Alkylierung ohne Alkali nicht zu Gemischen, sondern zu einheitlichen 1,3-Derivaten führt. Daß die Phenylgruppe infolge ihrer Raumerfüllung oder aus sonstigen Gründen Anlagerungen aller Art zu erschweren vermag, ist allgemein bekannt. So findet in diesem Fall eine Anlagerung von Halogenalkyl nur statt, wenn Moleküle vom Typus D vorliegen, während der Austausch eines Natriumatoms gegen ein Radikal trotz der Nachbarschaft des Phenyls vor sich gehen kann. Daß in Gegenwart von Alkali und Wasser beide Reaktionen nebeneinander verlaufen können, bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Ebenso braucht kaum besonders betont zu werden, daß die beobachteten Erscheinungen keineswegs die Annahme ausschließen, daß das Phenyl-chlor-pyrazol in flüssigem Zustand aus Molekülen beider Art besteht, wofür man das Verhalten gegen Diazomethan anführen könnte. Wieweit diese Frage auf physikalischem, insbesondere spektrochemischem Wege geklärt werden kann, soll noch geprüft werden.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Schwierigkeit, mit der sich die Anlagerung von Halogenalkylen an das Phenyl-chlor-pyrazol vollzieht, das Reaktionsschema:



noch weniger wahrscheinlich macht als im Falle des Methyl-chlor-pyrazols, und dementsprechend das Symbol D für das freie Pyrazol und sein Natriumsalz an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

II. Acylderivate.

Während bekanntlich Indazole bei der Acylierung in der Regel paarweise isomere Verbindungen liefern, von denen die eine Form mehr oder weniger labil ist und in die andere umgewandelt werden kann, sind bisher weder bei den Tetrahydro-indazolen¹⁾ noch bei den Pyrazolen ähnliche Isomerieerscheinungen beobachtet worden. Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß bei den Alkylderivaten gechlorter Pyrazole Isomerien möglich sind, die sich bei einfachen Pyrazolen noch nicht nachweisen ließen, war es nicht ausgeschlossen, daß auch hinsichtlich isomerer Acylderivate die Verhältnisse bei den gechlorten Pyrazolen günstiger liegen. Wir haben deshalb das 3(5)-Methyl- und 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazol daraufhin untersucht.

Ein N-Acetylderivat des Methyl-chlor-pyrazols ist bereits von Michaelis und Rojahn²⁾ gewonnen worden, indem sie das Natriumsalz des Pyrazols in einem Gemisch von absolutem Äther und Benzol mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° erhitzen. Sie beschreiben die Verbindung als ein Öl, das bei 201—202° siedet und in einer Kältemischung erstarrt. Den Schmelzpunkt der Substanz fanden sie bei +15°.

Wir erhielten die gleiche Substanz, als wir Acetylchlorid unter denselben Bedingungen auf die freie Base einwirken ließen, oder eine ätherische Lösung des Natriumsalzes auf

¹⁾ Auwers, Buschmann und Heidenreich, Ann. Chem. 434, 277 (1923).

²⁾ Ber. 50, 752 (1917); Inaug.-Diss., Rostock 1916, S. 47.

dem Wasserbade mit Acetylchlorid digerierten, oder das Silber-
salz mit dem Chlorid umsetzten, oder endlich die Acetylierung
in Pyridin vornahmen. Unsere Präparate siedeten meist bei
198—200°; der Schmelzpunkt eines aus Petroläther umkry-
stallisierten Präparates lag bei 20—21°.

Als wir aber das Pyrazol mit überschüssigem Acetyl-
chlorid ohne ein Verdünnungsmittel auf dem Wasser-
bade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht
hatten, ging das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck
bereits bei 135—136° über, zeigte jedoch bei der Rektifikation
den gewöhnlichen hohen Siedepunkt 198—200°. Anscheinend
war also ursprünglich ein labiles Acetylderivat entstanden,
das sich bei der zweiten Destillation in die stabile Form um-
lagerte. Die Wiederholung dieses Versuches lieferte ein Pro-
dukt, das bei der ersten Destillation innerhalb weiter Grenzen,
bei der zweiten wiederum bei 198—200° übergang. Es wurde
also der Eindruck erweckt, als ob diesmal die Umlagerung
bereits während der ersten Destillation allmählich vor sich
gegangen wäre. Bei allen weiteren Versuchen entstand dagegen
von vornherein das Acetylderivat mit dem hohen Siedepunkt;
alle Versuche, das vermutliche oder vermeintliche „labile“
Isomere wieder zu erhalten, blieben erfolglos. In der Annahme,
daß bei dem ersten Versuch die Beschaffenheit des Acetyl-
chlorids den abweichenden Reaktionsverlauf verursacht habe,
verwendete man nacheinander gewöhnliches Chlorid oder frisch
über Dimethylanilin destilliertes, salz- und essigsäurefreies
Chlorid; das eine Mal schloß man sorgfältig Feuchtigkeit aus,
das andere Mal gab man etwas Eisessig oder Chlorwasserstoff
zu; man ließ im offenen Gefäß sieden oder erhitze im Rohr
auf 100°; man destillierte das Rohprodukt im Vakuum oder
unter gewöhnlichem Druck usw., jedoch waren alle diese Ab-
änderungen ohne jeden Einfluß.

Unwillkürlich wird man an ähnliche Erscheinungen er-
innert, die seinerzeit bei den labilen Formen des 5-Chlor- und
5-Brom-indazols beobachtet wurden¹⁾, jedoch erscheint es frag-
lich, ob die damals zur Erklärung herangezogene „Keimtheorie“
hier gleichfalls anwendbar ist. Selbstverständlich haben wir

¹⁾ Auwers u. Lange, Ber. 55, 1149 (1922).

auch eingehend geprüft, ob die einmalige Beobachtung eines niedrigeren Siedepunktes auf irgendeinem Irrtum oder Versehen beruhen könne, glauben jedoch diesen Verdacht ausschließen zu dürfen, zumal, wie bemerkt, bei einem zweiten Versuch auch nicht sofort ein konstant bei 198—200° siedendes Produkt erhalten wurde. So müssen wir einstweilen lediglich den Tatbestand verzeichnen, gedenken aber, unter veränderten Verhältnissen die Versuche nochmals aufzunehmen.

Ein N-Benzoylderivat des 3(5)-Methyl-pyrazols ist gleichfalls schon von Michaelis und Rojahn (a. a. O.) dargestellt worden, und zwar aus dem Natriumsalz des Pyrazols und Benzoylchlorid. Wir haben diesen Versuch nachgearbeitet und ferner das Säurechlorid auch mit dem Silbersalz und mit der freien Base zur Umsetzung gebracht. In allen Fällen erhielten wir eine Verbindung, die sich durch ihren Siedepunkt 300—302° als das bereits bekannte Benzoylderivat erwies; Anzeichen für die Bildung eines Isomeren wurden niemals beobachtet. Der bisher als Öl beschriebene Körper kann übrigens auch in festem Zustande gewonnen werden und schmilzt bei 36—37°.

Ähnlich verliefen Versuche mit *m*- und *o*-Nitrobenzoylchlorid, bei denen gleichfalls jeweils nur ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 125—125,5° bzw. 139—140° erhalten wurde. Besonders bei den Versuchen mit der ortho-Verbindung wurde sorgfältig nach einem etwaigen Isomeren geforscht, da die labilen Formen der *o*-Nitrobenzoyl-indazole durch verhältnismäßig große Beständigkeit ausgezeichnet sind; es wurde jedoch nichts beobachtet, was auf die Existenz einer Nebenform hingedeutet hätte.

Nach diesen Mißerfolgen gelang es fast wider Erwarten, beim Phenyl-chlor-pyrazol in einigen Fällen die gesuchten Isomeren aufzufinden. Bei der Acetylierung dieses Pyrazols entstand regelmäßig ein Gemisch zweier Isomere, mochte man Acetylchlorid auf die Base in Äther oder Pyridin oder auf ihr Silber- oder Natriumsalz einwirken lassen. Bemerkenswerterweise erhielt man auch dann ein solches Gemisch, wenn man mit dem Natriumsalz unter Ausschluß von Feuchtigkeit arbeitete, also unter Bedingungen, unter denen die Alkylierung zu einheitlichen Produkten führt. Da ein chemisches Ver-

fahren zur Trennung der Isomeren nicht aufgefunden werden konnte, und die beiden Substanzen in ihren Siedepunkten und Löslichkeitsverhältnissen kaum einen Unterschied aufweisen, blieb nichts anderes übrig, als sie immer von neuem aus niedrigsiedendem Petroläther umzukristallisieren, bis man einerseits rhombisch geformte Plättchen vom konstanten Schmelzpunkt $69-70^{\circ}$ und feine Nadelchen vom ebenso konstanten Schmelzpunkt $75-76^{\circ}$ erhielt. Gemische ungefähr gleicher Mengen beider Substanzen schmolzen zwischen 52° und 62° , und innerhalb dieser Grenzen pflegten auch die Schmelzpunkte der bei den einzelnen Acetylierungsversuchen erhaltenen Rohprodukte zu liegen. Wegen der unvollkommenen Trennungsmethode läßt sich über das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren jeweilig entstanden, nichts Sicheres sagen, doch hatte man den Eindruck, als ob bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit Acetylchlorid das niedriger schmelzende Isomere erheblich überwog.

Ganz im Gegensatz zur Acetylierung verlief die Benzoylierung des Phenyl-chlor-pyrazols bei den bisherigen Versuchen nur in einer Richtung, denn wenn man die freie Base mit Benzoylchlorid verschieden hoch erhitzte, oder das Silbersalz mit dem Chlorid umsetzte, entstand stets als einziges Reaktionsprodukt eine Benzoylverbindung vom Schmp. $89-90^{\circ}$.

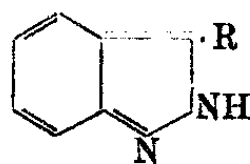
Isomerie trat dagegen wieder bei dem *o*-Nitrobenzoylderivat auf, und hier ließen sich auch die beiden Substanzen infolge ihrer ungleichen Löslichkeit in Alkohol ohne Schwierigkeit voneinander scheiden. Auch ist hier die Verschiedenheit der Schmelzpunkte recht groß, denn das eine Isomere schmilzt bei $111-113^{\circ}$, das andere bei $188-189^{\circ}$. Auch in diesem Falle erhielten wir aus dem Natriumsalz in trockenem Toluol beide Verbindungen, davon die niedriger schmelzende überwiegend; aus dem Silbersalz entstand diese Substanz auffallenderweise sogar allein.

Die Frage, welche Formeln den einzelnen Acylderivaten des Phenyl-chlor-pyrazols zukommen, bietet große Schwierigkeiten. Ein Konstitutionsbeweis durch Synthese, wie bei den Alkylverbindungen, erscheint vorläufig ausgeschlossen, denn wenn sich auch vielleicht das eine oder andere entsprechende Pyrazolon darstellen lassen würde, so ist doch die Umwandlung dieser Substanzen in die zugehörigen Chlor-pyrazole auf dem

üblichen Wege nicht möglich, weil die Acylverbindungen zu leicht verseifbar sind. Spektrochemische Bestimmungen an den beiden Acetylderivaten könnten darauf hindeuten, daß das Isomere vom Schmp. 69—70° das 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol und der Körper vom Schmp. 75—76° das 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol ist, doch kann dieser Schluß noch keineswegs als sicher gelten, und es soll daher erst später, wenn mehr Material vorliegt, auf diese Bestimmungen näher eingegangen werden. Zu der gleichen Auffassung gelangt man auch auf Grund der ungleichen Beständigkeit der beiden Acetylverbindungen. Die höher schmelzende bleibt nämlich auch bei andauerndem Kochen mit Xylol unverändert, während der Schmelzpunkt der anderen mehr und mehr sinkt. Als ein derartig verändertes Produkt aus Ligroin umkrystallisiert wurde, beobachtete man neben den derben Rhomben der ursprünglichen Substanz feine Nadelchen, wie sie das Isomere bildet, jedoch konnte vorläufig wegen der Schwierigkeit der Substanzbeschaffung nicht entschieden werden, ob tatsächlich der Körper vom Schmp. 75—76° gebildet war. Dagegen konnten die beiden Benzoylderivate $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200° erhitzt werden, ohne sich im geringsten zu verändern.

In der nachstehenden Arbeit wird gezeigt, daß das 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid sich mit größter Leichtigkeit in das strukturisomere 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid verwandeln läßt. Ob die Veränderung des niedrigschmelzenden Acetyl-phenyl-chlor-pyrazols auf einer analogen Verschiebung beruht, die sich jedoch, bezogen auf den kernständigen Kohlenwasserstoffrest, in umgekehrter Richtung vollzieht, und ob ferner die gleiche molekulare Umlagerung bei dem o-Nitrobenzoylderivat aus irgendeinem Grunde nicht oder nur schwer möglich ist, sind Fragen, zu deren Beantwortung weitere Versuche erforderlich sind. Ähnliche Unterschiede in der Beständigkeit findet man bekanntlich bei den als raumisomer angesehenen Acyl-indazolen, doch zwingt dies nicht zu dem Schluß, daß die Natur der Isomerie bei beiden Körpergruppen die gleiche ist. Denn neben mancher Ähnlichkeit bestehen auch Unterschiede zwischen den beiden Arten von Acylverbindungen. Es sei z. B. daran erinnert, daß Substitution

am Kohlenstoffatom des Pyrazolrings der Indazole die sonst so leichte Bildung von isomeren Acylderivaten sehr erschwert, denn bei Indazolen der Form



ist diese Isomerie trotz zahlreicher Versuche nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden.¹⁾ Ferner fehlt bei den isomeren Acyl-pyrazolen anscheinend ein Unterschied, der für die isomeren Acyl-indazole charakteristisch ist: bei diesen lassen sich nämlich die labilen Formen durch Chlorwasserstoff in trockenem Äther sehr leicht verseifen, während die stabilen Isomeren widerstandsfähiger sind; die isomeren Acyl-pyrazole erweisen sich dagegen nach unseren, allerdings nur vereinzelt Versuchen entweder als gleich leicht verseifbar, wie die Acetylphenyl-chlor-pyrazole, oder als gleich beständig, wie die entsprechenden Benzoylderivate.

Auf die Schwierigkeiten, die sich für die Formulierung der einzelnen Acyl-pyrazole aus ihrer Entstehung bei den verschiedenen Acylierungsversuchen ergeben, wollen wir vorläufig nicht eingehen. Da bei den erwähnten Carbonamiden des Methyl-pyrazols Strukturisomerie als sicher festgestellt gelten darf, liegt es am nächsten, auch die in dieser Arbeit behandelten Isomeriefälle auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Wo eine Acylverbindung bisher nur in einer Form erhalten wurde, muß die Frage nach ihrer Konstitution vorläufig offen gelassen werden; wo Isomere vorliegen, soll aus gewissen Analogiegründen bis auf weiteres das weniger beständige bzw. niedriger schmelzende als das 1-Acyl-3-phenyl-derivat betrachtet werden. Wir bemerken jedoch ausdrücklich, daß wir diese Formeln nur als vorläufige ansehen, über deren Berechtigung weitere Versuche zu entscheiden haben werden.

¹⁾ Auwers u. Lohr, dies. Journ. [2] 108, 297 (1924).

Experimenteller Teil.

I. Methylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Das Ausgangsmaterial, das 3-Phenyl-pyrazolon-(5), wurde nach der Vorschrift von Michaelis und Rassmann¹⁾ aus Benzoylessigester und Hydrazinhydrat dargestellt. Wie die Autoren angeben, war schon das Rohprodukt rein und die Ausbeute fast quantitativ. Schmp.: 236°.

Methylierung mit Jodmethyl ohne Alkali. Erhitzt man das Pyrazolon nach den Angaben von Michaelis und Dorn²⁾ mit überschüssigem Jodmethyl 8 Stunden im Rohr auf 100° und arbeitet nach der gegebenen Vorschrift auf, so erhält man das 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 207°, jedoch in schlechter Ausbeute.

Methylierung mit Dimethyl-sulfat ohne Alkali. Weit besser sind die Ausbeuten, wenn man nach der Vorschrift der gleichen Autoren das Pyrazolon mit der dreifachen Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist dies, wie auch Michaelis und Dorn fanden, das empfehlenswerteste Verfahren. Den Schmelzpunkt des Isonitrosoderivates fanden wir, wie angegeben, bei 162°.

Zur Kontrolle des Konstitutionsbeweises, den Hadank³⁾ durch eine Synthese des Körpers aus Benzoylessigester und Methylhydrazin erbrachte, wiederholten wir auch diesen Versuch und erhielten glatt das gleiche Methyl-phenyl-pyrazolon vom Schmp. 207°.

Methylierung in Gegenwart von Alkali. Zur Nacharbeitung des von Rojahn⁴⁾ angestellten Versuches löste man 1,2 g Natrium in 50 ccm und 8 g Phenyl-pyrazolon nebst 9,3 g Toluol-p-sulfosäuremethylester in 25 ccm Methylalkohol, gab zusammen und erhitzte das Ganze auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Verdampfen des Alkohols verrieb man die zurückgebliebene Masse mit Natronlauge und schüttelte mit Äther durch. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdunsten eine Substanz, die unter 18 mm Druck

¹⁾ Ann. Chem. 352, 158 (1907).

²⁾ Ann. Chem. 352, 163 (1907).

³⁾ Ann. Chem. 352, 165 (1907).

⁴⁾ Ber. 55, 2970 (1922).

bei 185—190° übergang und aus kochendem Wasser in schönen, langen, farblosen Nadeln krystallisierte. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Petroläther, unlöslich in Natronlauge. Schmp.: 106—106,5°. Die Ausbeute war gut.

0,1082 g gaben 0,2788 g CO₂ und 0,0567 g H₂O.
0,0718 g „ 10,3 ccm N bei 16° und 744 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ :		Gefunden:
C	69,0	69,0 %
H	5,8	5,9 „
N	16,1	16,3 „

Um zu beweisen, daß in der Verbindung das 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol vorlag, erhitzte man sie mit wenig Alkohol und ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Rohr auf 150—160°. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch Alkalilöslichkeit, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als das 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Die alkalische Lösung, die man bei dem oben beschriebenen Versuch erhalten hatte, neutralisierte man genau mit Salzsäure und schüttelte mehrfach mit Chloroform durch, wobei ein Rückstand blieb. Durch Eindunsten des Chloroformauszuges gewann man eine Substanz, die roh bei 158—160° schmolz. Man nahm sie nochmals in Natronlauge auf, fällte durch Kohlensäure und krystallisierte schließlich mehrfach aus siedendem Wasser um. Nunmehr schmolz die Verbindung konstant bei 161°. Ihre Löslichkeit in organischen Mitteln ist ähnlich der des isomeren Methyläthers. Die Ausbeute an diesem Körper, dem 1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon, war gering. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Base färbte sich die Flüssigkeit grünlichgelb; zur Isolierung des Nitrosoderivates reichte die geringe Menge nicht aus.

0,1040 g gaben 0,2620 g CO₂ und 0,0538 g H₂O.
0,0620 g „ 8,9 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ :		Gefunden:
C	69,0	68,7 %
H	5,8	5,8 „
N	16,1	16,0 „

Aus dem in Chloroform unlöslichen Rückstand ließ sich neben unverändertem Ausgangsmaterial 1-Methyl-3-phenyl-

pyrazolon-(5) isolieren; zur Trennung diente Alkohol, in dem sich das Methylderivat leichter löst als die Stammsubstanz. Salpetrige Säure fällt aus der Lösung dieses Pyrazolons in Salzsäure sofort die schwer lösliche, rotgelbe Isonitrosoverbindung aus. Ein in 4-Stellung methyliertes Produkt wurde nicht beobachtet.

Zur Überführung in das bekannte 1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), das sog. „Isoantipyrin“, erhitzte man eine kleine Menge des 3-Pyrazolons mit Jodmethyl und einigen Tropfen Methylalkohol 6 Stunden im Rohr auf 100°. Um die entstandenen jodwasserstoffsäuren Salze zu zersetzen, kochte man den Rohrinhalt mit Wasser, nahm das Isoantipyrin in Chloroform auf, verdampfte und identifizierte den Rückstand durch das bei 142° schmelzende Pikrat und die schön grün gefärbte Nitrosoverbindung vom Schmp. 215°.

3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5). Ein Gemisch von 6 g Methyl-benzoyl-essigester, 1 g 90 prozent. Hydrazinhydrat und wenig Alkohol erhitzte man auf dem Wasserbade und verdampfte den Alkohol. Beim Kratzen mit einem Glasstab fiel das Pyrazolon in weißen Krystallen aus, die roh bei 209° bis 210°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 213° bis 214,5° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Xylol, schwerer in Benzol; löslich in Laugen und Soda, sowie in verdünnter Salzsäure. Der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren 5-Pyrazolon lag bei etwa 180°.

0,1909 g gaben 0,4816 g CO₂ und 0,1039 g H₂O.

0,1188 g „ 16,0 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ :		Gefunden:
C	69,0	68,8 %
H	5,8	6,1 „
N	16,1	16,2 „

II. Alkylderivate des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols.

Bei der Darstellung des Phenyl-chlor-pyrazols hielt man sich genau an die Vorschrift von Michaelis und Rassmann¹⁾, nur fand man es bequemer, größere Mengen durch Destillation statt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser zu reinigen. Sdp.₁₂: 183—186°. Das Destillat pflegte nicht

¹⁾ A. a. O., S. 159.

ganz scharf bei 140° zu schmelzen; für die völlig reine Substanz geben Michaelis und Rassmann 142° als Schmelzpunkt an. Die Ausbeuten betragen bei unseren Versuchen, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen dieser Autoren, nicht mehr als 40% des angewandten Pyrazolons.

Den Schmelzpunkt des Chlorhydrats fanden wir, wie angegeben, bei 131°. Der Silbergehalt des Silbersalzes war regelmäßig etwas zu niedrig, was gleichfalls mit den Erfahrungen der genannten Chemiker übereinstimmt.

1. Methylderivate.

1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol aus dem 5-Pyrazolon. Die Darstellung des Körpers geschah nach der Vorschrift von Michaelis und Dorn¹⁾, deren Angaben über die Eigenschaften der Verbindung wir in allen Punkten bestätigen können.

1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol aus dem 3-Pyrazolon. Das oben beschriebene neue Pyrazolon vom Schmp. 161° erhitze man mit Phosphoroxychlorid 8 Stunden in einem Ofen, der durch siedendes Nitrobenzol geheizt wurde. Man goß das Reaktionsgemisch in Wasser, neutralisierte genau mit Soda, zog mit Äther aus und verdampfte nach dem Trocknen den Äther. Der Rückstand war fast reines 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol, denn er schmolz bei 74—75°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 30—50° erhöhte den Schmelzpunkt auf 76°. Die charakteristische Art, in Büscheln feiner, weißer Nadeln zu krystallisieren, und der unveränderte Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat bewiesen die Natur des Körpers.

Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazolons in neutraler Lösung. a) In Wiederholung eines Versuches von Michaelis und Rassmann erhitze man äquimolekulare Mengen des Pyrazols und Jodmethyls 4 Stunden im Rohr auf 100° und arbeitete nach der gegebenen Vorschrift auf. Es wurde reines 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol vom Schmp. 62° gewonnen.

b) 2 g Phenyl-chlor-pyrazol (1 Molg.) erhitze man mit

¹⁾ A. a. O., S. 169.

4–5 g Dimethylsulfat (3 Molg.) auf dem Wasserbade, bis alles gelöst war, zerstörte dann mit Ammoniak das überschüssige Sulfat, zog mit Äther aus, schüttelte die ätherische Lösung mehrfach mit Natronlauge durch, um Ausgangsmaterial zu entfernen, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte. Das Produkt ging bei 295–296° (Lit.: 296–297°) über, erstarrte schnell und schmolz anfangs bei 47–48°, doch stieg der Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Petroläther auf 61° bis 62°. Die Ausbeute betrug 1,5 g.

Methylierung in alkalischer Lösung. a) Eine Lösung von 3 g Phenyl-chlor-pyrazol in 20 ccm völlig trockenem Toluol kochte man mit 0,39 g staubfeinem Natrium so lange unter Rückfluß, bis alles Metall verschwunden war, und das Natriumsalz sich als eine, das Ganze gleichförmig durchziehende Gallerte abgeschieden hatte. Dann gab man 2,4 g = 1 Molg. Jodmethyl hinzu und erwärmte das Gemisch unter Quecksilberschluß bis zur neutralen Reaktion. Man verdampfte darauf das Toluol, nahm den öligen Rückstand in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch, trocknete, verdampfte und destillierte im Vakuum. Die Substanz ging unter 17 mm Druck bei 158–160° über, erstarrte schnell und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 76°. Es lag also das 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol vor. Ausbeute: 1,4 g. Von dem bei 62° schmelzenden Isomeren ließ sich bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure keine Spur nachweisen.

b) Die Methylierung des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols mit Jodmethyl und Natriumäthylat wurde genau in der von Michaelis und Dorn angegebenen Weise durchgeführt. Das Reaktionsprodukt schmolz anfangs zwischen 42° und 48°. Durch mühevoll fraktionierte Krystallisation aus Petroläther vom Sdp. 30° bis 50° ließen sich aus dem Gemisch kleine Mengen der beiden Isomeren vom Schmp. 76° und 62° in reinem Zustande gewinnen. Bei einem späteren Versuch, der ebenso verlief, trennte man die Isomeren mit Hilfe von Salzsäure.

c) Ferner wiederholte man den von Rojahn¹⁾ beschriebenen Versuch, der statt Jodmethyl Toluol-p-sulfosäure-methylester anwandte. Das Rohprodukt schmolz in diesem Falle

¹⁾ A. a. O., S. 2967.

zwischen 35° und 43° . Nach häufigem Umkrystallisieren aus Petroläther gelang es, eine geringe Menge des Methylderivates vom Schmp. 76° rein zu isolieren. Auch diesen Versuch führte man zum zweitenmal aus und konnte dabei nach der Salzsäuremethode beide Isomeren voneinander trennen.

d) Eine Lösung von 3 g Phenyl-chlor-pyrazol und 1 g Ätznatron in 20 ccm Wasser versetzte man mit 5 g Dimethylsulfat und führte die sofort eintretende Umsetzung auf dem Wasserbade zu Ende. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt vom unscharfen Schmelzpunkt $43-52^{\circ}$, das unter 12 mm Druck bei $146-150^{\circ}$ überging und dann bei $45-54^{\circ}$ schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation oder besser durch Salzsäure konnte man die beiden isomeren Methyl-derivate rein erhalten.

Methylierung des Silbersalzes vom Phenyl-chlor-pyrazol. 2 g Silbersalz wurden in 20 ccm Äther aufgeschlämmt und mit 0,6 g Jodmethyl auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Umsetzung erwärmt. Das Filtrat vom Jodsilber hinterließ nach dem Eindunsten ein Produkt, das zwischen 42° und 54° schmolz und sich mit Salzsäure in die Isomeren (62°) und (76°) zerlegen ließ.

Methylierung mit Diazomethan. 2 g Phenyl-chlor-pyrazol in Äther versetzte man mit der berechneten Menge einer ätherischen Lösung von Diazomethan und ließ bei Zimmertemperatur stehen. Nach 12 Stunden war die Flüssigkeit entfärbt. Man entfernte unverändertes Ausgangsmaterial durch Natronlauge und erhielt ein Rohprodukt, das zwischen 41° und 55° schmolz. Die Trennung durch Salzsäure lieferte schließlich 0,15 g reinen Körper vom Schmp. 62° und 0,12 g des Isomeren vom Schmp. 76° . Die Ausbeuten waren so gering, weil die Umsetzung bei weitem nicht vollständig gewesen war.

1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodid. Als das Methylderivat vom Schmp. 76° mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt wurde, war nach 2 Tagen die Umwandlung in das Jodmethylat nahezu vollständig, während man den entsprechenden Versuch mit dem Isomeren (62°) noch mehrere Tage länger gehen lassen mußte. In beiden Fällen entstand eine Verbindung, die, langsam erhitzt, bei 165° schmolz; Michaelis und Dorn: 167° . Beide Präparate lieferten mit

Kaliumsulfhydrat ein Thiopyrin vom Schmp. 176—177° (M. u. K.: 178°) und ein Isoantipyridin, dessen Pikrat bei 142°, und dessen Nitrosoderivat bei 209—210° schmolz. Die Identität der Jodmethylate ist damit bewiesen.

Um die Ausbeute bei der Darstellung des Jodmethylates aus dem Körper vom Schmp. 62° zu verbessern, erhitzte man ihn mit Jodmethyl auf etwa 140°. Hierbei entstand jedoch ein anderes Salz, das gelblich-weiße Krystalle bildete und bei 189—190° schmolz. Eine Bestimmung des ionogen gebundenen Jods der Substanz ergab, daß in ihr das 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid vorlag. Bei der höheren Temperatur war also das Chlor des Kerns durch Jod ersetzt worden.

0,1522 g verbrauchten 3,6 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ J.J:	Gefunden:
J 29,8	30,0 %.

Das gleiche beobachteten Michaelis und Pasternack¹⁾, als sie das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit überschüssigem Jodäthyl auf 150° erhitzen.

Bei der trockenen Destillation spaltete das Jodmethylat vom Schmp. 165° Jodmethyl ab und ging glatt in das bei 76° schmelzende Methyl-phenyl-chlor-pyrazol über.

Umlagerungsversuche. Man hielt die beiden isomeren Methyl-derivate längere Zeit im Sieden. Nach dem Erkalten zeigte das höher schmelzende Isomere den unveränderten Schmelzpunkt 76°, der des anderen Körpers war auf 46—48° gesunken, stieg aber beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder auf 61—62°. Phenyl-chlor-pyrazol oder das Isomere vom Schmp. 76° ließen sich in dem Produkt nicht nachweisen.

Längeres Erhitzen auf dem Wasserbade oder Stehenlassen im Sonnenlicht waren ohne Einfluß auf die Methylverbindungen. Bei der trockenen Destillation des Chlorhydrates vom 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol wurde unter Abspaltung von Salzsäure diese Base zurückgebildet.

3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol. 5 g des oben beschriebenen 3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) wurden mit 6,5 g Phosphoroxchlorid und 2 ccm Benzol 10 Stunden im Rohr

¹⁾ Ber. 32, 2408 (1899).

auf die Temperatur des siedenden Nitrobenzols erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man einen Körper, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ, jedoch leicht harzig herauskam. Aus Ligroin vom Sdp. 60—70° fiel er als rein weißes Krystallpulver aus und schmolz konstant bei 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin. Von Natronlauge und ebenso von Salzsäure wird die Substanz nur schwer aufgenommen. Aus absolut ätherischer Lösung fällt trockener Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz, das sehr zersetzlich ist und unscharf zwischen 140° und 150° schmilzt.

0,1308 g gaben 0,2972 g CO₂ und 0,0572 g H₂O.
 0,0778 g „ 10,25 ccm N bei 21° und 748 mm.
 0,1668 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ N ₂ Cl:		Gefunden:
C	62,3	62,0 %
H	4,7	4,9 „
N	14,6	14,8 „
Cl	18,4	18,6 „

2. Äthyl-derivate.

Äthylierung des Phenyl-chlor-pyrazols in neutraler Lösung. 3 g des Pyrazols und 2,6 g Jodäthyl erhitzte man 1 Tag im Rohr auf 100° und arbeitete in der üblichen Weise auf. Das Rohprodukt ging unter 16 mm Druck bei 158—160° über. Aus absolut ätherischer Lösung fällte trockenes Salzsäuregas ein Chlorhydrat aus, das sich bei 88—90° verflüssigte, jedoch wurde die Schmelze erst bei 92° klar. Im Filtrat war keine isomere Base nachzuweisen.

Die freie Base, das 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol, ist ein Öl und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol; in Wasser und Natronlauge ist sie unlöslich. Sdp.₁₈: 160—161°. Beim Versetzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure fällt ein Bromhydrat aus.

0,2037 g gaben 23,9 ccm N bei 16° und 745 mm.
 0,1176 g verbrauchten 5,65 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	13,6	13,3 %
Cl	17,2	17,0 „

Äthylierung in alkalischer Lösung. 5 g Phenylchlor-pyrazol (1 Molg.), 1,3 g Natrium (2 Atg.) und 8,7 g Jodäthyl (2 Molg.) in 30 ccm absolutem Alkohol erhitzte man auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion, arbeitete in der üblichen Weise auf und destillierte das ölige Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei es unter 14 mm Druck bei 153—155° überging. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung schied sich das Chlorhydrat vom Schmp. 88—90° in schönen Krystallen aus. Das daraus in Freiheit gesetzte 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol siedete unter 14 mm Druck bei 152—153°.

Der nach dem Verdunsten des Äthers aus dem Filtrat hinterbliebene Rückstand destillierte genau bei der gleichen Temperatur, bildete aber weder ein Chlor- noch ein Bromhydrat. Im übrigen gleicht die Verbindung, das 1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol, vollkommen dem Isomeren.

0,1211 g gaben 14,5 ccm N bei 16° und 758 mm.

0,1672 g verbrauchten 8,2 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C₁₁H₁₁N₂Cl:

N 13,6
Cl 17,2

Gefunden:

18,9 %
17,4 „

Versuche zur Darstellung von Jodmethylaten. Als man die beiden Äthylderivate mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl 4 Tage im Rohr auf 100° erhitzte, blieb das 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol unverändert, während aus dem Isomeren in sehr geringer Menge ein Körper entstanden war, dessen Zersetzungspunkt bei 194—195° lag. Auf eine Untersuchung mußte verzichtet werden.

3. Benzyllderivate.

Benzylierung des Phenylchlor-pyrazols in neutraler Lösung. Bei Wasserbadtemperatur wirkte Benzylchlorid auf das Pyrazol nicht ein. Man erhitzte daher 2 g des Pyrazols und 2,1 g Benzylchlorid (1½ Molg.) am Steigrohr auf 140°, wo starke Salzsäureentwicklung eintrat, und dann im Laufe einer Stunde weiter bis auf 170°. Das Reaktionsgemisch goß man in Wasser, vertrieb das unverbrauchte Benzylchlorid mit Wasserdampf und ließ erkalten. Das rasch erstarrende Produkt schmolz unscharf bei 52—56° und änderte

beim Umkrystallisieren aus Petroläther seinen Schmelzpunkt nur wenig. Da auch andere Lösungsmittel nichts nützten, behandelte man die Substanz in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff. Es fiel ein Chlorhydrat vom Schmp. 107—108° aus, das ebenso empfindlich gegen Feuchtigkeit war wie die analogen Salze. Die aus ihm gewonnene Base wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz nunmehr scharf bei 53—54°.

Aus dem ätherischen Filtrat konnte man Spuren einer Verbindung vom Schmp. 63—64° isolieren; Gemische von etwa gleichen Teilen beider Substanzen schmolzen bei etwa 37—38°. Aus den angeführten Daten geht hervor, daß unter diesen Versuchsbedingungen fast ausschließlich der niedriger schmelzende Körper entsteht.

Diese Verbindung, das 1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol krystallisiert in feinen Nadelchen und ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich; nur von Petroläther wird es etwas schwerer aufgenommen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylderivaten ist es in Laugen unlöslich.

0,1024 g gaben 9,45 ccm N bei 15° und 754 mm.

0,1282 g verbrauchten 4,85 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	10,4	10,7 %
Cl	13,2	13,4 %

Benzylisierung in alkalischer Lösung. 3 g Phenylchlor-pyrazol, 0,4 g Natrium und 2,2 g Benzylchlorid in 20 ccm Alkohol kochte man auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion, blies das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf ab, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit Natronlauge durch und dunstete ein. Der Rückstand begann bei 34—36° zu sintern und war bei 57—58° klar geschmolzen. Unter 22 mm Druck ging das Produkt bei 234° bis 238° über. Die Behandlung mit Chlorwasserstoff lieferte leicht das bei 53—54° schmelzende Benzylderivat; aus der vom salzsauren Salz abfiltrierten Mutterlauge gewann man diesmal in reichlicherer Menge das Isomere vom Schmp. 67° bis 68°.

Das 1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol besitzt die

gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere, krystallisiert aber in perlmutterglänzenden Blättchen.

0,1021 g gaben 9,8 ccm N bei 18° und 747 mm.

0,1293 g verbrauchten 4,8 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	10,4	10,6 %
Cl	13,2	13,2 „

III. Acylderivate des 3-Phenyl-5-chlor-pyrazols.

1. Acetyl-derivate.

5 g Phenyl-chlor-pyrazol und 2,5 g Acetylchlorid wurden 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man spülte den Rohrinhalt mit Äther heraus, verdampfte und erhielt als Rückstand ein Produkt, das unscharf bei 50—53° schmolz. Beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther blieb unverändertes Ausgangsmaterial ungelöst; den Verdunstungsrückstand des Filtrates krystallisierte man oftmals aus Petroläther vom Sdp. 30—40° um. So erhielt man schließlich einerseits feine, lange Nadeln, andererseits rhombische Plättchen, die durch Auslesen getrennt werden konnten und für sich noch so oft umkrystallisiert wurden, bis sich ihre Schmelzpunkte nicht mehr veränderten.

Als man das Silbersalz des Pyrazols in ätherischer Aufschlammung mit Acetylchlorid unter Kühlung behandelte, blieb nach dem Eindunsten des ätherischen Filtrates gleichfalls ein Gemisch der beiden isomeren Acetyl-derivate zurück, das zwischen 50° und 56° schmolz und in gleicher Weise in seine Bestandteile zerlegt werden konnte.

Schließlich ließ man noch die berechnete Menge Acetylchlorid unter guter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß zu dem Natriumsalz des Phenyl-chlor-pyrazols in Toluol tropfen. Nachdem das Toluol unter vermindertem Druck verdampft war, hinterblieb wiederum ein Gemisch der Isomeren, das zwischen 46° und 55° schmolz und in der üblichen Weise zerlegt wurde. Schätzungsweise war von dem niedriger schmelzenden Acetyl-derivat ungefähr doppelt so viel entstanden als von dem anderen.

Zu demselben Ergebnis führte eine Acetylierung in eiskaltem Pyridin.

Der in Rhomben krystallisierende Körper, der im reinen Zustand bei 69—70° schmilzt, ist als das 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol zu betrachten. Es ist, wie das Isomere, in allen gebräuchlichen Mitteln, außer Wasser, leicht löslich und wird, wie jenes, durch verdünnte Alkalien und Säuren leicht zum Phenyl-chlor-pyrazol verseift.

0,1180 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ ON ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 16,1	16,2 %.

Die feinen Nadeln stellen vermutlich das isomere 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol dar, dessen Schmelzpunkt bei 75—76° liegt.

0,1824 g verbrauchten 6,05 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ ON ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 16,1	16,2 %.

Um die Beständigkeit der isomeren Acetylverbindungen zu prüfen, wurden Proben von ihnen je 1 Stunde mit Benzol, Toluol und Xylol gekocht. Nach dem Eindampfen der Lösungen zeigten die Rückstände folgende Schmelzpunkte:

Nach 1 stündigem Kochen in Benzol:	68—69°	74—76°
" 1 " " " Toluol:	68—69°	74—76°
" 1 " " " Xylol:	56—64°	74—76°
" 5 " " " " "	42—48°	74—76°.

Die Analyse des Produktes mit dem erniedrigten Schmelzpunkt ergab, daß seine chemische Zusammensetzung sich nicht geändert hatte.

0,1197 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₁ H ₉ ON ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 16,1	16,3 %.

Beim Umkrystallisieren dieses Präparates aus Petroläther konnte man deutlich feine Nadeln neben derberen rhombischen Krystallen unterscheiden, doch erlaubten die geringen Mengen keine Trennung und Identifizierung.

2. Benzoylderivate.

N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlor-pyrazol. Äquimolekulare Mengen von Benzoylchlorid und dem Pyrazol wurden 1 Tag auf 100° erhitzt. Man verriech das Reaktions-

gemisch mit Petroläther, wobei etwas Ausgangsmaterial oder dessen Chlorhydrat ungelöst blieb, dunstete das Filtrat ein und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um. Der Körper schmilzt bei 89—90° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, aus dem er durch Wasser ausgespritzt werden kann. Ein Isomeres konnte bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden.

0,1160 g verbrauchten 4,15 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ ON ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 12,5	12,7 %.

Als der Versuch bei 180° wiederholt wurde, erhielt man wieder nur das gleiche Benzoylderivat.

Das Silbersalz des Pyrazols setzte sich in der Kälte mit Benzoylchlorid schlecht um. Als man auf dem Wasserbade erwärmte, entstand wiederum in guter Ausbeute der Körper vom Schmp. 89—90°.

Isomere o-Nitrobenzoyl-derivate des Phenyl-chlor-pyrazols. 3 g Phenyl-chlor-pyrazol und 3,12 g o-Nitrobenzoylchlorid erhitzte man zusammen auf 130° und steigerte im Lauf von 4 Stunden die Temperatur allmählich auf 170°, bis die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hatte. Das Reaktionsprodukt, das bei 147° zu sintern begann und bei 176° klar geschmolzen war, ließ sich durch Alkohol unschwer in zwei Substanzen zerlegen. Der in Alkohol leicht lösliche Teil wurde zunächst aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und dann aus einem Gemisch von Ligroin und wenig Benzol umkrystallisiert; er schmolz konstant bei 111—113°. Der Körper, der in Chloroform sehr leicht, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist, kann mit Vorbehalt als das 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlor-pyrazol betrachtet werden.

0,1188 g gaben 13,3 ccm N bei 11° und 746 mm.

0,1281 g verbrauchten 3,95 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl:	Gefunden:
N 12,8	13,0 %
Cl 10,8	10,9 „

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil wurde aus Aceton umkrystallisiert. Diese Verbindung, in der vermutlich das 1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlor-pyrazol vor-

liegt, bildet kleine Nadelchen, schmilzt bei 188—189° und ist in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin schwer löslich.

0,1661 g gaben 18,9 ccm N bei 12° und 742 mm.

0,1279 g verbrauchten 3,95 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O ₃ N ₂ Cl:		Gefunden:
N	12,8	13,1 %
Cl	10,8	11,0 „

Leitete man Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung der Benzoylderivate, so war keine Veränderung zu beobachten, und beim Eindunsten erhielt man die Ausgangssubstanzen zurück. Ebenso veränderte sich das hochschmelzende Isomere nicht, als man es $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200° erhitzte.

Erwähnt sei noch, daß Mischungen von etwa gleichen Teilen der Isomeren schon bei etwa 105—107° schmelzen.

Als man o-Nitrobenzoylchlorid auf eine ätherische Aufschlammung des Silbersalzes vom Phenyl-chlor-pyrazol einwirken ließ, erhielt man nur die Verbindung vom Schmp. 111° bis 113°.

Dagegen entstanden wieder beide Isomere nebeneinander, als man das Natriumsalz in Toluol mit o-Nitrobenzoylchlorid zur Umsetzung brachte, und zwar etwa 2 Teile Körper (111° bis 113°) auf 1 Teil Körper (188—189°).

Um die Beständigkeit der beiden Verbindungen zu prüfen, erhitzte man sie beide im Schwefelsäurebad $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200°. Die Schmelzpunkte beider Proben blieben dabei völlig unverändert.

IV. Acylderivate des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols.

1. Acetylderivat.

Aus der freien Base. a) Methyl-chlor-pyrazol und Acetylchlorid wurden in einem Gemisch von Benzol und Äther 1 Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Bei der Rektifikation ging unter gewöhnlichem Druck bei 200° ein farbloses Öl über, das in einer Kältemischung erstarrte. Aus Petroläther vom Sdp. 30° bis 40° ließ sich der Körper umkrystallisieren und schmolz dann bei 20—21°. Michaelis und Rojahn¹⁾ fanden den

¹⁾ Ber. 50, 752 (1917).

Schmelzpunkt eines nicht umkrystallisierten Präparates ihres N-Acetyl-methyl-chlor-pyrazols bei 15°.

Als man in eine absolut ätherische Lösung der Acetylverbindung Chlorwasserstoff einleitete, fiel nach einiger Zeit ein weißes Salz aus, das bei 135—137° schmolz und beim Verreiben mit Wasser das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol lieferte. Das Acetylderivat war also verseift worden.

b) 5 g Methyl-chlor-pyrazol erhitzte man mit 10,2 g Acetylchlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Nach 1½ Stunde hörte die Salzsäureentwicklung auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging bei 135—136° ein Öl über; bei der Rektifikation lag der Siedepunkt dagegen bei 198—200°. Alle Versuche, das niedrig siedende Öl wieder zu erhalten, schlugen fehl (s. allgem. Teil).

Aus dem Natriumsalz. Zu einer aus 5 g Methyl-chlor-pyrazol bereiteten ätherischen Lösung des Natriumsalzes gab man unter guter Kühlung 3,4 g Acetylchlorid. Die Umsetzung war kurz und stürmisch. Man dunstete das Filtrat vom Kochsalz ein und destillierte den Rückstand, der sofort bei 198° bis 200° übergang.

Aus dem Silbersalz. Man schlammte das Salz in Äther auf und fügte unter guter Kühlung Acetylchlorid zu. Auch hier fand eine heftige Umsetzung statt, deren Ergebnis die Acetylverbindung vom Sdp. 198—200° war.

In Pyridin. Man löste 5 g des Pyrazols in 20 g Pyridin und ließ unter Eiskühlung 3,4 g Acetylchlorid zutropfen. Nach 2 stündigem Stehen versetzte man mit eiskalter 5 prozent. Schwefelsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete, verdampfte und rektifizierte. Das Produkt ging, wie gewöhnlich, bei 198—200° über.

2. Benzoylderivate.

N-Benzoyl-derivat des 3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazols. Der Körper wurde zuerst nach der von Michaelis und Rojahn (a. a. O.) gegebenen Vorschrift dargestellt, indem man eine ätherische Lösung des Natriumsalzes vom Pyrazol mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmte. Das Reaktionsprodukt ging, wie angegeben, bei 300—305° — genauer 300—302° — über, erstarrte aber dann, während

jene Forscher die Substanz nur als Öl erhielten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 36—37°.

In ähnlicher Weise gewannen wir denselben Körper aus dem Silbersalz.

Drittens wurde ein Gemisch von Methyl-chlor-pyrazol (3 g) und Benzoylchlorid (3,5 g) erst auf 140° und dann auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war wiederum die Verbindung vom Sdp. 300—305°.

N-[m-Nitrobenzoyl]-derivat. Aus 5 g Methyl-chlor-pyrazol bereitete man das Natriumsalz und erwärmte dessen ätherische Lösung mit 8 g m-Nitrobenzoylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad. Darauf dampfte man ein, laugte den Rückstand mit Wasser aus und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 125—125,5°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Alkohol und Benzol.

0,1245 g gaben 17,0 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_3Cl$:		Gefunden:
N	15,8	15,8 %.

N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Ein Gemisch von 3 g Methyl-chlor-pyrazol und 4 g o-Nitrobenzoylchlorid wurde auf 130—160° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Rohprodukt schmolz bei 132—136°; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle lag der Schmelzpunkt der schönen, weißen Krystalle bei 139—140°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der meta-Verbindung.

0,1114 g verbrauchten 4,2 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,4	13,4 %.

3 g Methyl-chlor-pyrazol verwandelte man in das Natriumsalz und gab zu dessen absolut ätherischer Lösung unter Kühlung 4,8 g o-Nitrobenzoylchlorid, das mit Äther verdünnt war. Man verdunstete den Äther, zog den Rückstand mit Wasser aus und trocknete das Produkt. Es schmolz bei 137—139°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 139—140°. Ein Isomeres wurde nicht gefunden.

V. Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen.

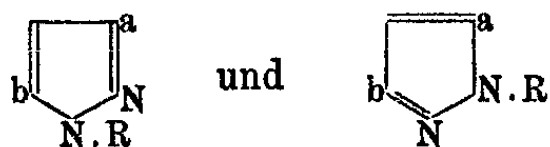
Von

K. v. Auwers und W. Daniel.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

I. Alkylderivate.

In der ersten von diesen drei Mitteilungen wurde gezeigt, daß durch Anlagerung ein und desselben Halogenalkyls R'X an isomere Pyrazole vom Schema

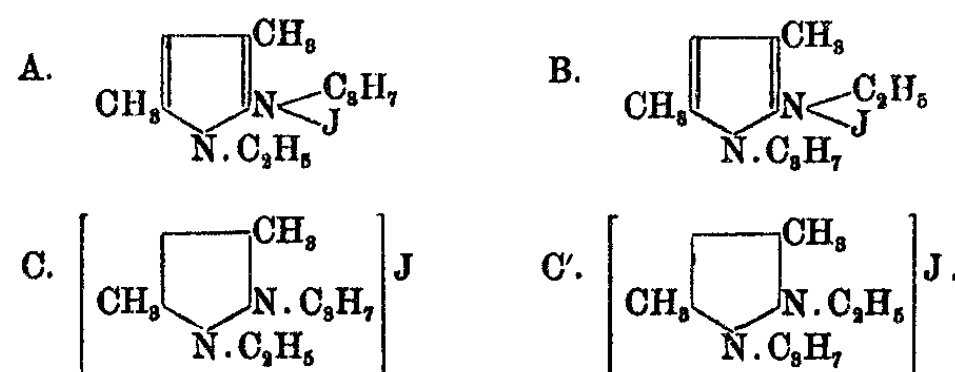


voneinander verschiedene quartäre Salze entstehen, daß dagegen die Anlagerungsprodukte



identisch seien, und in dieser Tatsache ein Beweis dafür liege, daß in diesen Pyrazoliumsalzen das Halogenatom ionogen an den gesamten Komplex gebunden sei.

Aus dieser Auffassung folgt weiter, daß bei der schrittweisen doppelten Alkylierung eines symmetrisch gebauten Pyrazols an beiden Stickstoffatomen durch verschiedene Halogenalkyle die Reihenfolge der Einführung der einzelnen Radikale keinen Einfluß auf die Natur der Endprodukte haben darf. Beispielsweise sollen das Jodpropylat des 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazols und das Jodäthylat des 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazols nicht verschieden im Sinne der Formeln A und B sein, sondern die identischen Verbindungen C und C' darstellen:



Um dies experimentell zu prüfen, stellte man die eben genannten Substanzen nach bekannten Methoden dar. Das 1-Äthyl- und das 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol sind farblose Öle, die bei 172—173° bzw. 189—191° sieden. Wie nach den früheren Erfahrungen bestimmt zu erwarten war, entstehen neben ihnen keine Isomeren. Die Anlagerung von Jodpropyl bzw. Jodäthyl an die Basen führte in jedem Falle zu einem quartären Salz vom Schmp. 107—108°. Gemische der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate schmolzen bei der gleichen Temperatur, doch ist dies, wie in der ersten dieser drei Abhandlungen dargelegt wurde, kein Beweis für die Identität der Produkte. Wichtiger ist in dieser Hinsicht, daß beide ein Perjodid vom Schmp. 70—71° liefern und auch die Präparate dieser Verbindung in Mischung keine Schmelzpunktserniedrigung aufweisen. Ebenso verhalten sich die Salze bei der Spaltung gleich, so daß an ihrer Identität kein Zweifel besteht.

Da nach den bisher vorliegenden Beobachtungen Äthyl und Propyl sich in ihrer Haftfestigkeit nicht bedeutend voneinander unterscheiden, und die beiden Stickstoffatome im 3,5-Dimethyl-pyrazol gleichwertig sind, war vorauszusehen, daß bei der Zersetzung des Salzes Äthyl- und Propyl-jodid nebeneinander austreten würden. In der Tat konnte mit Hilfe der Pikrate nachgewiesen werden, daß bei der Spaltung ein Gemisch von 1-Äthyl- und 1-Propyl-dimethyl-pyrazol entstand, in dem letzteres allem Anschein nach überwog. Dies läßt auf eine festere Bindung von Propyl schließen, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt.

Ursprünglich war beabsichtigt worden, eine Reihe ähnlicher gemischter quartärer Salze darzustellen, um aus dem Mengenverhältnis ihrer Spaltbasen Aufschluß über die relative

Haftfestigkeit der Alkyle zu gewinnen. Leider ließ sich jedoch die Trennung dieser Basen über ihre Pikrate nicht mit der nötigen Schärfe durchführen, da die Löslichkeitsunterschiede dieser Salze im allgemeinen weit geringer sind, als die der entsprechenden Indazolderivate, die zum Vorbild gedient hatten. Da somit auf sicher vergleichbare Werte nicht gerechnet werden konnte, und überdies in der Inflationszeit das Arbeiten mit größeren Mengen von Jodalkylen — die Bromalkyle waren weniger brauchbar — ausgeschlossen war, wurde auf die Durchführung jener Versuche verzichtet.

In Ergänzung früherer Untersuchungen wurden darauf einige Versuche über die Spaltung von Pyrazoliumsalzen mit locker haftenden Substituenten angestellt. Es ist seinerzeit¹⁾ berichtet worden, daß beim Erhitzen des 1-Benzyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodids das durch seinen geringen Affinitätsverbrauch ausgezeichnete Benzyl als Jodid austritt, das neben ihm zu erwartende 1,5-Dimethyl-pyrazol jedoch sich sofort in das isomere 1,3-Derivat umlagert, so daß nur dieses als Spaltbase bei der Reaktion auftritt. Es wurde nun untersucht, wie sich das in seiner Valenzbeanspruchung dem Benzyl ähnliche Allyl verhält.

Zu diesem Zweck stellte man das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol dar, das gleichfalls ein farbloses Öl ist und bei 174° bis 175° siedet. Das beim Erhitzen mit Jodmethyl entstehende quartäre Salz konnte nicht in festem Zustande erhalten werden und wurde daher als Rohprodukt der Spaltung unterworfen. Es war denkbar, daß die Spaltung nach zwei Richtungen verlaufen und zu einem Gemisch von 1-Allyl-3-methyl-pyrazol und 1,3-Dimethyl-pyrazol führen würde, jedoch konnte nur das letztere nachgewiesen werden. Der Unterschied in der Haftfestigkeit von Allyl und Methyl ist also so groß, daß ausschließlich Allyl abgespaltet wird, worauf wiederum molekulare Umlagerung des 1,5-Dimethylderivates stattfindet:



¹⁾ Auwers u. Broche, Ber. 55, 3887 (1922).

Um die Haftfestigkeit der beiden Radikale Allyl und Benzyl noch auf andere Weise zu vergleichen, lagerte man an das bekannte 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol Allyljodid an und spaltete das so gewonnene 1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid, das bei 153—154° schmilzt, durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Mit Hilfe der Pikrate ließ sich nachweisen, daß das entstandene Basengemisch der Hauptsache nach aus 3-Methyl-pyrazol bestand, daneben war in geringerer Menge 1-Allyl-3-methyl-pyrazol vorhanden. Der größte Teil der Moleküle des quartären Salzes hatte demnach beide Radikale verloren, von denen das eine vermutlich in Form eines Kohlenwasserstoffs ausgetreten war; nur in einem kleinen Teil der Moleküle war Allyl von dem einen Stickstoff zum anderen gewandert. Einen bestimmten Schluß betreffs der Haftfestigkeit der beiden Radikale möchten wir aus diesem vereinzelt Versuch nicht ziehen.

Pyrazole mit zwei verschiedenen Alkylen in 3- und 5-Stellung sind bis jetzt noch nicht auf ihre Fähigkeit zur Bildung isomerer N-Alkylderivate untersucht worden. Um das Verhalten dieser Substanzen und ihrer quartären Salze kennen zu lernen, haben wir einige Verbindungen darzustellen versucht, hatten aber dabei bis jetzt wenig Erfolg. Erwähnt sei nur das 3(5)-Methyl-5(3)-[n-pentyl]-pyrazol, das wir aus dem n-Pentyl-acetyl-acetylen, $C_5H_{11}.C:C.CO.CH_3$, und Hydrazinhydrat gewannen. Die Darstellung dieser Base, eines bei 260—265° siedenden Öles, bot keine Schwierigkeiten. Dagegen gelang es nicht, ein festes Derivat, das zur Abscheidung der Base aus Gemischen und zu ihrer Identifizierung geeignet gewesen wäre, zu erhalten, denn weder ein Pikrat, noch ein Perchlorat, noch ein brauchbares Chlorhydrat konnten hergestellt werden. Ähnliches stellten wir bei dem, gleichfalls öligen, bei 238—240° siedenden 1,3-Dimethyl-5-pentyl-pyrazol fest, das aus dem oben genannten Keton und Methylhydrazin entstand. Da somit keine Aussicht bestand, die Isomerieverhältnisse der Alkylderivate des Methyl-pentyl-pyrazols auf die gewohnte Art zu erforschen, wurden diese Versuche eingestellt.

Bemerkt sei, daß aus Pentyl-acetyl-acetylen und Semicarbazid ein Körper vom Schmp. 89—90° entsteht, der als ein Semicarbazon jenes Ketons, nicht als ein durch Ringschluß

gebildetes Pyrazol-carbonamid, aufzufassen ist. Denn die Verbindung liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Öl, das den charakteristischen Geruch jenes Ketons besitzt und mit p-Nitrophenylhydrazin wie jenes ein öliges Nitrophenylhydrazon bildet. Aus einem Carbonamid hätte dagegen das Methyl-pentyl-pyrazol entstehen müssen.

Moureu und Delange¹⁾ sind geneigt, die Verbindungen, die sie aus Amyl-, Hexyl- und Phenyl-propionaldehyd mit Semicarbazid erhielten, als Carbonamide der entsprechenden Pyrazole anzusehen. Ob dies für die ersten beiden Substanzen zutrifft, läßt sich aus den Angaben jener Forscher nicht mit Sicherheit entnehmen und bleibt bis auf weiteres fraglich; daß aus dem Phenyl-propionaldehyd und Semicarbazid kein Pyrazol-derivat, sondern ein Gemisch isomerer Semicarbazone entsteht, soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

II. Acylderivate.

Läßt man N-Carbonsäureester des Indazols unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck sieden, so spalten sie Kohlendioxyd ab und gehen entweder in die entsprechenden Alkylindazole über oder zerfallen in Indazol und den betreffenden Alkohol oder ein Phenol. Um zu prüfen, ob sich die N-Carbonsäureester von Pyrazolen ebenso verhalten, untersuchte man den Äthyl- und den i-Amyl-ester der 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure. Beide Verbindungen sind leicht erhältliche, farblose Öle, die weder feste Pikrate noch Perchlorate geben und, wie die Indazol-N-carbonsäureester, durch Alkali selbst in der Kälte zur carboxylfreien Base verseift werden.

Beide Ester verlieren bei längerem Sieden unter Atmosphärendruck Kohlendioxyd, und zwar der Äthylester leichter als der Amylester. Aus dem Äthylester entsteht ein Gemisch von 3-Methylpyrazol und dessen 1-Äthylderivat, aus dem Amylester nur die erste Base. Danach scheint im allgemeinen die Bildung von N-Alkylderivaten bei diesem Zerfall in der Pyrazolreihe weniger leicht einzutreten als bei den Indazolen. Da ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Spaltung und der Natur des Esterradikals in der Indazolreihe

¹⁾ Bl. [3] 31, 1338 (1904).

bisher nicht festgestellt werden konnte, und bei den Pyrazolen die Verhältnisse ähnlich zu liegen scheinen, wurde von einer weiteren Ausdehnung dieser Versuche abgesehen.

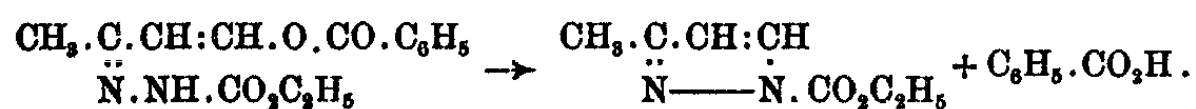
Daß bei der Darstellung der besprochenen Pyrazol-carbonsäureester keine Anzeichen für das Auftreten von Isomeren beobachtet wurden, ist nicht überraschend, da die entsprechenden Abkömmlinge des Indazols bisher gleichfalls nur in je einer Form gefaßt werden konnten. Dagegen war es denkbar, daß andere Acyl-derivate von Pyrazolen, ähnlich wie die Acyl-indazole, in struktur- oder stereo-isomeren Modifikationen bestehen könnten.

Versuche zur Gewinnung derartiger Isomere wurden zunächst mit dem Acetyl-derivat des 3(5)-Methyl-pyrazols angestellt. Man bereitete zuerst die „stabile“ Form dadurch, daß man das Pyrazol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhitzte. Man erhielt dabei regelmäßig eine Substanz, die anfangs ölig war, beim Abkühlen aber erstarrte und konstant bei 30—31° schmolz. Um ein „labiles“ Isomeres zu gewinnen, ließ man unter starker Kühlung Acetylchlorid entweder auf eine ätherische Lösung der freien Base oder auf das Silbersalz oder auf eine Lösung der Base in Pyridin einwirken. Trotz mehrfacher Wiederholung aller dieser Versuche wurde niemals eine andere Substanz erhalten als die Acetylverbindung vom Schmp. 30—31°, die sich in allen Fällen glatt bildete.

Da sich unter den labilen Acyl-indazolen die o-Nitrobenzoylderivate als besonders widerstandsfähig erwiesen hatten, wurde die Umsetzung vom Methyl-pyrazol mit o-Nitrobenzoylchlorid untersucht. Wieder stellte man zunächst in der Wärme ein „stabiles“ Vergleichspräparat dar, das bei 119—121° schmolz, und suchte dann nach den angegebenen Methoden bei tiefer Temperatur zu einem „labilen“ Isomeren gelangen, jedoch mit ebensowenig Erfolg.

Es hat demnach den Anschein, daß von den theoretisch denkbaren 1,3- und 1,5-Acyl-methyl-pyrazolen nur die eine Art existenzfähig ist, so wie es für die entsprechenden Dialkylpyrazole bereits mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen ist. Es blieb nun noch die Frage zu lösen, ob auch bei den Acylverbindungen die 1,3-Formen die begünstigten sind.

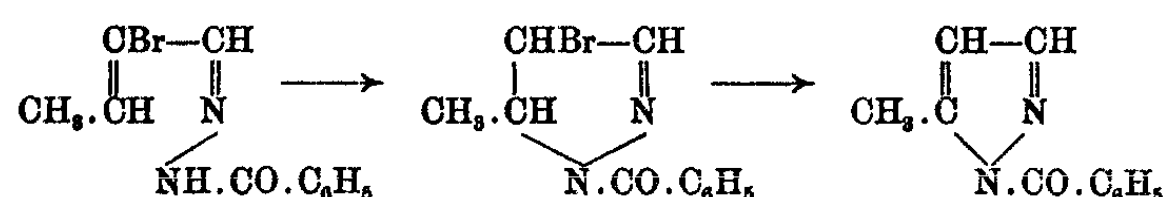
Man gedachte den Konstitutionsbeweis für diese Substanzen in ähnlicher Weise zu führen, wie seinerzeit für die alkylierten Pyrazole, indem man Acylderivate des Hydrazins mit passenden Ausgangsmaterialien kondensierte. Einige Vorversuche verliefen günstig, denn es konnte festgestellt werden, daß sich der Hydrazin-carbonsäure-äthylester mit Ketonen verschiedener Art leicht umsetzt und beispielsweise mit Acetyl-aceton denselben, bei 37—38° schmelzenden 3,5-Dimethyl-1-carbonsäure-äthylester liefert, der auch aus Dimethyl-pyrazol und Chlorameisensäureäthylester entsteht. Wider Erwarten gelang es aber nicht, das Oxymethylen-aceton und dessen Derivate ebenso glatt mit dem Hydrazin-carbonsäureester zu kondensieren. Als man das Natriumsalz des Oxymethylen-acetons in wäßriger Lösung mit dem Chlorhydrat des Esters und Natriumacetat zusammenbrachte, erhielt man nur Methyl-pyrazol; offenbar war in der alkalisch reagierenden Flüssigkeit der vermutlich primär gebildete Methyl-N-carbonsäureester trotz starker Kühlung verseift worden. Bei einer Wiederholung des Versuchs in essigsaurer Lösung trat weitgehende Verharzung ein, und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich wiederum nur Methyl-pyrazol isolieren. Besonders bemühte man sich, den Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons mit dem Hydrazin-carbonsäureester zu kondensieren, denn bei normalem Verlauf der Umsetzung sollte hierbei aus dem primären Reaktionsprodukt ein Pyrazol von bestimmter Struktur, der 3-Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester-(1) entstehen.



Leider gelang es nicht, das Zwischenprodukt zu isolieren, denn trotz aller Vorsichtsmaßregeln wurde unter Abspaltung von Benzoesäure sofort das Pyrazolderivat gebildet. Die Struktur dieser Verbindung ist daher durch diesen Versuch nur wahrscheinlich gemacht worden, aber nicht scharf bewiesen, zumal die Ausbeute nicht befriedigend war und auch mit der Möglichkeit einer Verschiebung der Carboxäthylgruppe gerechnet werden mußte.

Keinen besseren Erfolg hatten wir mit Versuchen, ein

N-Benzoyl-methyl-pyrazol von bestimmter Konstitution synthetisch aufzubauen. Die erste Schwierigkeit bestand darin, daß Benzoyl-hydrazone von ungesättigten Aldehyden und Ketonen im Gegensatz zu den entsprechenden Alkyl- und Aryl-hydrazone keine Neigung zum Ringschluß zeigen. Während z. B. das Methyl-hydraxon des Crotonaldehyds und das Phenylhydraxon des Zimtaldehyds leicht in die betreffenden Pyrazoline übergeführt werden können, blieben die Benzoyl-hydrazone der beiden Aldehyde bei allen Umlagerungsversuchen (s. exper. Teil) unverändert, soweit nicht etwa der Benzoylrest abgespaltet wurde oder gänzliche Verseifung eintrat. Es gelang daher z. B. auch nicht, das Benzoyl-hydraxon des α -Brom-crotonaldehyds nach bekannten Vorbildern in das 1-Benzoyl-5-methyl-pyrazol zu verwandeln.

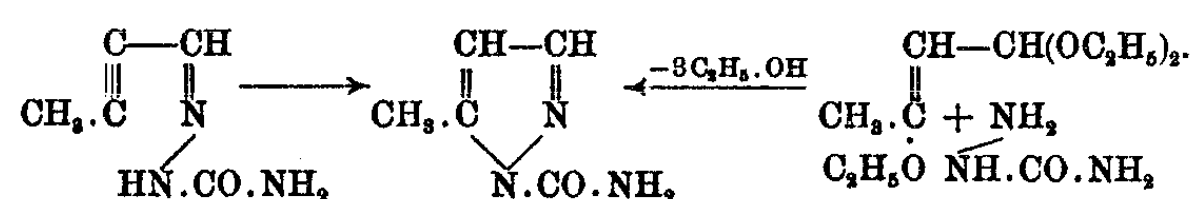


Man erhielt zwar ein bromhaltiges Zwischenprodukt, aber bei der Behandlung mit Natriumacetat und darauf folgender Destillation im Vakuum verharzte der größte Teil des Reaktionsgemisches.

Erwähnt sei noch, daß bei der Kondensation von Benzoylhydrazin mit dem Benzoesäureester des Oxymethylenacetons ein sehr veränderliches Produkt entstand, das nicht rein erhalten werden konnte, weil auch bei vorsichtigem Umkrystallisieren regelmäßig freie Benzoesäure auftrat. Bei den Versuchen, diese Substanz in ein Pyrazolderivat zu verwandeln, erhielt man zwar stets ein N-Benzoyl-methyl-pyrazol, das identisch war mit dem Produkt der direkten Benzoylierung des 3(5)-Methylpyrazols, daneben bildete sich aber regelmäßig ein Körper vom Schmp. 205—207°, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Da somit auch in diesem Fall der Reaktionsverlauf nicht klar zu übersehen war, ließ sich kein Schluß auf die Struktur des erhaltenen Benzoyl-methyl-pyrazols ziehen.

Ein brauchbares Ergebnis wurde schließlich bei den N-Carbonamiden des Methyl-pyrazols erzielt.

Ein Carbonamid dieses Pyrazols ist bereits bekannt. Viguiier¹⁾ erhielt diese, bei 127—128° schmelzende Verbindung erstens durch Umlagerung des Semicarbazons vom Tetrolaldehyd und zweitens durch Kondensation des Diäthylacetals vom β -Äthoxy-crotonaldehyd. Nach beiden Darstellungsweisen sollte die Substanz das 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid sein:



Es galt nunmehr, das isomere 1,3-Derivat darzustellen. Die Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf das Natriumsalz des Oxymethylen-acetons ist bereits von Wallach²⁾ untersucht worden. Er erhielt ein Disemicarbazon vom Schmp. 232°, das er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das 3(5)-Methyl-pyrazol verwandelte. Wiederholungen dieses Versuchs, bei denen wir teils in wäßriger, teils in alkoholischer, teils in eisessigsaurer Lösung arbeiteten, lieferten stets den gleichen Körper (Schmp.: 233°); weder eine isomere Verbindung, noch ein Monoderivat wurde beobachtet. Ließ man das Disemicarbazon in Eisessig bei Zimmertemperatur stehen, so veränderte es sich auch im Laufe von Tagen nicht; fügte man aber 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so schied sich nach einiger Zeit schwefelsaures Semicarbazid ab, und aus dem Filtrat gewann man ein Methyl-pyrazol-carbonamid, das bei 126—128° schmolz, also vermutlich mit dem Viguierschen Körper identisch war. Darnach schien das 1,5-Derivat die begünstigte Form darzustellen.

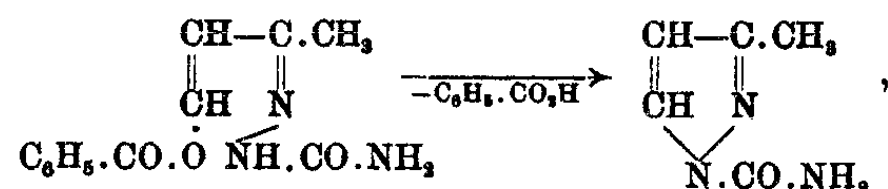
Um die Bildung des 1,3-Isomeren zu erzwingen, kondensierte man nunmehr den Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons mit Semicarbazid. Aus der alkoholischen Lösung fiel nach einiger Zeit eine Substanz aus, die leicht auf den konstanten Schmp. 178—179° gebracht werden konnte, und sich als das gewünschte primäre Reaktionsprodukt, d. h. das Semicarbazon des Esters erwies. Daneben waren etwas

¹⁾ A. ch. [8] 28, 494, 506 (1913).

²⁾ Ann. Chem. 329, 131 (1903).

Disemicarbazon und eine geringe Menge des Carbonamids vom Schmp. 127—128° entstanden. Glatt bildete sich dieses Carbonamid, als man jenes Semicarbazon mit Alkohol und ein paar Tropfen Schwefelsäure schüttelte.

Da aus dem Semicarbazon normalerweise das 1,3-Carbonamid des Methyl-pyrazols entstehen sollte:



so mußten entweder die isomeren Carbonamide zufällig den gleichen Schmelzpunkt besitzen, oder es mußte, falls die Produkte identisch waren, bei einer der besprochenen Reaktionen eine Verschiebung der CO.NH₂-Gruppe stattgefunden haben.

Um den Viguierschen Körper aus eigener Anschauung kennen zu lernen, versuchten wir zunächst, ihn aus einem Acetal des Tetrolaldehyds über das Semicarbazon zu gewinnen, wobei wir die Viguierschen Versuchsbedingungen genau einhielten; nur wandten wir an Stelle des Diäthyl-acetals das Dimethyl-derivat an, da uns von dieser Substanz dank der Gefälligkeit von Herrn Claisen ein Präparat zur Verfügung stand. Bei mehrfachen Versuchen erhielten wir jedoch stets nur sehr geringe Mengen des Semicarbazons; auch als wir darauf das Dimethyl- durch das Diäthyl-acetal ersetzten, verliefen weitere Versuche ebenso unbefriedigend. Einen Grund für diesen Mißerfolg vermögen wir nicht anzugeben. Da die Menge des, noch dazu ziemlich unreinen, Semicarbazons zur weiteren Verarbeitung ungenügend war, wandten wir uns der zweiten Methode zur Darstellung der Viguierschen Verbindung zu, indem wir, wiederum uns streng an die gegebene Vorschrift haltend, auf das β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthyl-acetal Semicarbazid einwirken ließen. In diesem Fall verlief die Reaktion, wie in der Literatur beschrieben, jedoch schmolz das in reichlicher Menge entstandene Rohprodukt trotz seines guten Aussehens auffallend tief, nämlich bei 115—116°. Da sich das Carbonamid vom Schmp. 127—128° durch Ausspritzen seiner Lösung in Chloroform mit Petroläther gut reinigen läßt, wandten wir hier das gleiche Verfahren an. Dabei fiel sogleich

auf, daß sich das fragliche Produkt erheblich schwerer in Chloroform löste als das bekannte Carbonamid, auch schied sich die Substanz in stark glänzenden Schuppen ab, während das alte Carbonamid unter den gleichen Bedingungen regelmäßig feine, farblose Nadelchen bildete. Vor allem aber konnte der Schmelzpunkt des Präparates trotz mehrfachen Umfällens nicht über $116\text{--}118^\circ$ erhöht werden, und ein Gemisch mit dem Carbonamid ($127\text{--}128^\circ$) schmolz bei $98\text{--}100^\circ$. Eine vollständige Analyse ergab, daß der neue Körper dieselbe empirische Zusammensetzung besitzt wie der bekannte; es war mithin an Stelle des Viguierschen Körpers ein Isomeres entstanden. Ein Zufall lag nicht vor, denn fünf weitere Versuche lieferten gleichfalls in guter Ausbeute die neue Verbindung, ohne daß auch nur bei einem von ihnen eine Andeutung für die Anwesenheit des alten Isomeren zu beobachten gewesen wäre.

Da nach ihren Bildungsweisen der Körper ($127\text{--}128^\circ$) das 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid, das Isomere ($116\text{--}118^\circ$) aber das 1,5-Derivat sein muß, lag die Vermutung nahe, daß auch bei Viguiers Versuch ursprünglich die niedrig schmelzende Verbindung entstanden war, bei der Aufarbeitung und Reinigung aber eine Umlagerung erlitten hatte. Wir prüften daher die Stabilitätsverhältnisse der beiden Substanzen und stellten folgendes fest:

Als man etwas größere Mengen der Isomeren 5 Minuten im Schmelzfluß erhielt, schmolzen nach dem Erstarren beide unscharf zwischen 119° und 126° . Das niedriger schmelzende Isomere war also anscheinend zum großen Teil in das höher schmelzende verwandelt; ob das Sinken des Schmelzpunktes der anderen Form auf dem umgekehrten Vorgang oder auf einer geringen Zersetzung — etwa durch das Alkali des Glases — beruhte, blieb zweifelhaft. Ähnliches beobachtete man, als man den Körper ($116\text{--}118^\circ$) einige Zeit in Alkohol kochte. Vollkommen eindeutig verliefen dagegen Umlagerungsversuche in aromatischen Kohlenwasserstoffen: Kochte man eine Lösung des niedrighschmelzenden Isomeren in Toluol oder Xylol, so war die Substanz schon nach 5 Minuten glatt in den Körper ($127\text{--}128^\circ$) verwandelt; in siedendem Benzol war nach $\frac{1}{4}$ Stunde die Umlagerung noch unvollständig, bei längerem Kochen entstand jedoch gleichfalls reines Carbonamid (127°

bis 128°). Dieses selber blieb bei entsprechenden Versuchen vollkommen unverändert.

Bei seinem ersten Versuch dampfte Viguiere die alkoholische Lösung des Rohproduktes auf dem Wasserbade ein und brachte dann den Rückstand durch längeres Kochen mit Benzin allmählich in Lösung; beide Operationen sind geeignet, eine Umlagerung herbeizuführen. Im zweiten Falle krystallisierte er das Rohprodukt aus Benzin oder Petroläther um; vermutlich waren die Siedepunkte dieser Mittel so hoch, daß beim Kochen, zumal wenn es längere Zeit oder wiederholt geschah, sich gleichfalls der labile Körper allmählich umlagerte, bis schließlich reines Carbonamid vom Schmp. 127° bis 128° vorlag.

Um zu beweisen, daß die Verschiedenheit der beiden Carbonamide auf echter „chemischer“ Isomerie beruht, und gleichzeitig ihre Beständigkeit weiter zu prüfen, führte man sie in ihre 4-Bromderivate über. Aus der 1,3-Verbindung entstand eine Substanz vom Schmp. 145—147°, die, wie der Stammkörper, in feinen Nadelchen krystallisiert; das 1,5-Derivat lieferte dagegen eine bei 150—151° schmelzende Verbindung, die gleichfalls die Krystallform ihrer Muttersubstanz, schuppige Blättchen, bewahrte. Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte lag bei 138—142°.

Während in diesem Fall die Isomerie bei einer chemischen Umsetzung erhalten blieb, ging sie verloren, als man versuchte, von den beiden Carbonamiden über die entsprechenden Silbersalze des Methyl-pyrazols zu strukturisomeren o-Nitrobenzoyl-derivaten zu gelangen. Man behandelte zu diesem Zweck die Carbonamide unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung und schüttelte die entstandenen Silbersalze in ätherischer Aufschlämmung unter Eiskühlung mit o-Nitrobenzoylchlorid. In beiden Fällen erhielt man ausschließlich das oben erwähnte N-Nitrobenzoyl-methyl-pyrazol vom Schmp. 119—121°. Ob aus beiden Carbonamiden ein und dasselbe Silbersalz entsteht, die Isomerie also verschwindet, weil an der empfindlichen Stelle des Moleküls eine Substitution stattfindet, oder ob aus isomeren Silbersalzen das gleiche Säurederivat hervorgeht, weil die eine seiner theoretisch möglichen Formen zu unbeständig ist, läßt sich

vorläufig nicht entscheiden, doch sollen weitere Versuche hierüber angestellt werden.

Daß das allein entstandene Nitrobenzoylderivat eine 1,3-Verbindung ist, kann nach dem, was über die Beständigkeit der beiden Carbonamide festgestellt wurde, kaum zweifelhaft sein. Überdies ließ sich in einem Sonderfall für diese Struktur der Acyl-methyl-pyrazole folgender Beweis erbringen: Man leitete in eine ätherische Lösung des Methyl-pyrazols Phosgen ein und behandelte das entstandene Methyl-pyrazol-carbonsäure-chlorid, das bei 115—117° schmilzt, in gleicher Weise weiter mit Ammoniak. Das Reaktionsprodukt war das stabile Carbonamid (127—128°), das man — beiläufig — auch zurückgewann, als man es in das Silbersalz des Methyl-pyrazols verwandelte und auf dieses Harnstoffchlorid einwirken ließ. Da die Überführung des Säurechlorids in das Amid aller Wahrscheinlichkeit nach ohne eine molekulare Umlagerung vor sich geht, beweist die Entstehung des stabilen Carbonamids, daß auch das Säurechlorid eine 1,3-Verbindung ist.

Man kann ohne Bedenken diesen Schluß verallgemeinern, und alle, bisher nur in einer Form erhaltenen Acylverbindungen des Methyl-pyrazols als 1,3-Derivate betrachten. Zu dieser Auffassung passen alle bisherigen Beobachtungen, insbesondere auch die Tatsache, daß der Ringschluß bei Acylhydrazonen von ungesättigten Aldehyden in der Regel unterbleibt, wenn dabei 1,5-Alkyl-acyl-derivate entstehen würden.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Einmal ist durch die Feststellung, daß die beständigen Formen der Acylverbindungen von 3(5)-Alkylpyrazolen 1,3-Derivate sind, erneut bewiesen, daß die Isomerieverhältnisse bei diesen Pyrazolen nicht in erster Linie durch den elektrochemischen Charakter der Substituenten bedingt sind, denn sonst müßten die 1,5-Verbindungen die begünstigten Gebilde sein. Ganz ohne Einfluß mag dieser Faktor allerdings nicht sein, denn während bisher die Darstellung eines 1,5-Dialkyl-pyrazols ohne sonstige Substituenten im Kern in keinem Fall gelungen ist, hat sich das 5-Methyl-1-carbonamid des Pyrazols als eine zwar wenig beständige, aber doch existenzfähige Verbindung erwiesen, obwohl ein Säurerest im allgemeinen leichter wandert als ein Alkyl.

Zweitens ist zum erstenmal mit Sicherheit nachgewiesen worden, daß ein N-Acylderivat eines Pyrazols durch Verschiebung des sauren Restes in eine strukturisomere Verbindung übergehen kann, und zwar mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Die Frage, ob jede Isomerisierung eines Acylpyrazols oder eines verwandten Körpers auf einem derartigen Vorgang beruht, wurde bereits in der voranstehenden Arbeit berührt. Sie ist von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der bei den Acyl-indazolen beobachteten Isomerie, und es sollen daher diese Untersuchungen weitergeführt werden.

Experimenteller Teil.

I. Alkylderivate.

1. Derivate des 3,5-Dimethyl-pyrazols.

Das 3,5-Dimethyl-pyrazol stellte man anfangs nach Knorr und Rosengarten¹⁾ durch Kondensation von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat dar. Da jedoch die Ausbeuten nicht befriedigten, wandte man später das Posnersche Verfahren²⁾ an, indem man zunächst das Diketon durch Semicarbazid in das Carbonamid des Dimethyl-pyrazols überführte und dieses dann mit verdünnter Schwefelsäure zur freien Base verseifte. So erhielt man das reine Pyrazol vom Schmp. 107° leicht in Ausbeuten von 80% der Theorie und mehr.

1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol. a) 5 g Dimethyl-pyrazol wurden mit der 2fach molekularen Menge (11,4 g) Äthylbromid 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt.

b) 7,5 g Dimethyl-pyrazol, 12,8 g Äthylbromid (1½ Molg.) und 2,7 g Natrium (1½ Atg.) in 30 ccm absolutem Alkohol kochte man unter Quecksilberschluß bis zur neutralen Reaktion, wozu ungefähr 8 Stunden erforderlich waren.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man in beiden Fällen ein Reaktionsgemisch, von dem ein Teil zwischen 170° und 175° überging, während ein anderer Teil im Kolben zurückblieb und erstarrte. Dieser Rückstand war unverändertes

¹⁾ Ann. Chem. 279, 237 (1894).

²⁾ Ber. 34, 3980 (1901).

Alkyl- u. Acylderivate von Methylpyrazol. 249

Ausgangsmaterial. Das übergegangene Äthylderivat verwandelte man in ätherischer Lösung in sein Pikrat — schwefelgelbe, flache Nadelchen —, das nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 128—129° schmolz, und setzte daraus die Base mit Ammoniak wieder in Freiheit. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen nur etwa 50% der Theorie.

Das 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol ist ein farbloses Öl vom Sdp. 172—173°.

0,1008 g gaben 19,8 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ N ₂ :	Gefunden:
N 22,6	22,4%.

$d_4^{16.7} = 0,9342$. — $d_4^{20} = 0,931$. — $n_D = 1,46808$, $n_{H_0} = 1,47139$,
 $n_\beta = 1,47950$, $n_\gamma = 1,48639$ bei 16,7°. — $n_{H_0}^{20} = 1,4699$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₇ H ₁₂ N ^{II} N=N=C ^I (124,12)	37,56	37,82	0,86	1,40
Gef.	36,94	37,16	0,77	1,23
EM	-0,62	-0,66	-0,09	-0,17
EΣ	-0,50	-0,53	-10%	-12%

1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol. Ein Gemisch von von 5,4 g Dimethyl-pyrazol (1 Molg.) und 13,9 g Propylbromid (2 Molg.) wurde 10 Stunden auf 140° erhitzt. Nach der Aufarbeitung ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ziemlich scharf bei 189—191° über; zurück blieb ein wenig Ausgangsmaterial. Die Ausbeute betrug 5,41 g = 70% der Theorie. Das Pikrat der Base schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol konstant bei 102—103° und stellte hellgelbe, glänzende Nadeln dar. Die aus dem Salz zurückgewonnene Base besaß den alten Siedepunkt 189—191°.

0,1172 g gaben 21,4 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ N ₂ :	Gefunden:
N 20,3	20,6%.

$d_4^{15.7} = 0,9276$. — $d_4^{20} = 0,924$. — $n_D = 1,47044$, $n_{H_0} = 1,47364$,
 $n_\beta = 1,48165$, $n_\gamma = 1,48862$ bei 15,7°. — $n_{H_0}^{20} = 1,4717$.

	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₈ H ₁₄ N ^{II} N=N=C ^I (138,18)	42,16	42,44	0,93	1,52
Gef.	41,58	41,82	0,85	1,37
EM	-0,58	-0,62	-0,08	-0,15
EΣ	-0,42	-0,45	-9%	-10%

1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazolium-jodid. Äquimolekulare Mengen einerseits von 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol und Propyljodid, andererseits von 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol und Äthyljodid erhitzte man 9—10 Stdn. im Rohr auf 140°. In beiden Versuchen war ziemlich viel Perjodid entstanden; es dürfte sich daher empfehlen, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Man filtrierte vom Perjodid ab, dampfte das Filtrat zur Trockne und krystallisierte den Rückstand aus absolutem Alkohol und Äther um. In beiden Fällen erhielt man feine, farblose Nadelchen, die für sich und gemischt bei 106° schmolzen.

0,1059 g (nach I) verbrauchten 3,61 ccm n/10-AgNO₃.

0,3072 g (nach II) gaben 0,2456 g AgJ.

Berechnet für C₁₀H₁₉N₂J:

J 43,2

Gefunden:

43,3 43,2 %.

Gab man zu alkoholischen Lösungen beider Präparate Jod im gleichen Mittel und ließ verdunsten, so hinterblieben dunkle, glänzende Nadelchen eines Perjodids, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator bei 70—71° schmolzen. Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol schwer löslich.

Zur Spaltung wurden die beiden Präparate des quartären Salzes unter einem Druck von 15—20 mm über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Nachdem sich das abgespaltete Jodalkyl verflüchtigt hatte, ging zwischen 70° und 80° ein Basengemisch über, das in die Pikrate verwandelt wurde. Die Rohprodukte schmolzen bei ungefähr 95°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol, in dem das Pikrat des Äthyl-dimethyl-pyrazols schwerer löslich ist als das des Propylderivates, ließen sich die Gemische einigermaßen zerlegen, jedoch war eine scharfe Trennung der Bestandteile nicht möglich. In beiden Fällen durfte aus den Löslichkeitsverhältnissen der Produkte geschlossen werden, daß sie überwiegend aus der propylierten Base bestanden.

2. Derivate des 3(5)-Methyl-pyrazols.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol. Ein Gemisch von 10 g Methyl-pyrazol (1 Molg.), 18,3 g Allylbromid ($\frac{5}{4}$ Molg.) und 3 g Natrium (1,1 Atg.) in 30 g absolutem Alkohol wurde auf dem Wasserbade unter Quecksilberschluß erwärmt. Es trat eine heftige Umsetzung ein und nach 1 Stunde reagierte die Flüssig-

keit neutral. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen unter Atmosphärendruck bei 172—176° 9,3 g rohes Allyl-methylpyrazol über; dann folgte ein Nachlauf von unverändertem Ausgangsmaterial. Die Reinigung des Rohproduktes über das Pikrat erwies sich in diesem Falle als weniger empfehlenswert. Zwar konnte das Salz durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol vom Pikrat des Methylpyrazols getrennt werden, jedoch nur mit ziemlich großen Verlusten. Größer war der Löslichkeitsunterschied der beiden Salze gegen Wasser, indessen trat hierbei zum Teil hydrolytische Spaltung ein, wodurch die Reindarstellung des Pikrats der allylierten Base erschwert wurde. Es schmilzt bei 106—108° und bildet gelbe, flache, glänzende Nadeln.

Zweckmäßiger kocht man die Rohbase kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, nimmt in Äther auf und schüttelt die Lösung mehrmals mit eiskalter verdünnter Salzsäure durch: das als tertiäre Base unverändert gebliebene Allyl-methylpyrazol geht in die Säure hinein, während das Acetylderivat des Methylpyrazols im Äther zurückbleibt. Aus dem Salz gewinnt man dann durch Alkali die konstant siedende reine Base.

Das 1-Allyl-3-methylpyrazol ist ein farbloses Öl vom Sdp. 174—175°.

0,1872 g gaben 27,8 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:

N 22,9

Gefunden:

23,0 %.

1-Allyl-2,3-dimethylpyrazoliumjodid. 3 g Allyl-methylpyrazol und 3,5 g Jodmethyl erhitzte man 8 Stunden im Rohr auf 100°. Das entstandene Jodmethylat stellte eine braune, schmierige Masse dar, die sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen ließ. Man nahm daher das Ganze in wenig Wasser auf, entfärbte mit einigen Tropfen Natronlauge, dunstete das Wasser unter vermindertem Druck ab und destillierte den Rückstand unter gewöhnlichem Druck. Konstant bei 146—147° ging ein Öl über, dessen Pikrat nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171—172° schmolz und gemischt mit reinem 1,3-Dimethylpyrazolpikrat vom Schmp. 172,5° keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. In der Mutterlauge fand sich nur etwas Pikrinsäure; weder das Pikrat vom 1-Allyl-3-methylpyrazol, noch das eines isomeren

Dimethyl-pyrazols konnten nachgewiesen werden. Somit war bei der Spaltung lediglich 1,3-Dimethyl-pyrazol entstanden.

1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid. Äquimolekulare Mengen 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol¹⁾ und Allyljodid wurden 7 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine braunefärbte krystallinische Masse, wurde erst in gewöhnlichem Alkohol aufgenommen und schließlich zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 153—154°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

0,2420 g gaben 0,1656 g AgJ.

Berechnet für C₁₄H₁₇N₂J:

N 87,8

Gefunden:

87,0%.

Als das Salz durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt wurde, ging ein Öl über, das ein Rohpikrat vom Schmp. 90—92° lieferte. Durch Verreiben mit Benzol bei 8° konnte das Produkt in einen löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegt werden. Das Ungelöste schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 143° und erwies sich auch durch den Mischschmelzpunkt als das Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols. Das ursprüngliche Filtrat dunstete man ein, zog den Rückstand erneut mit kaltem Benzol aus und wiederholte dieses Verfahren so oft, bis schließlich reines Pikrat vom 1-Allyl-3-methyl-pyrazol vorlag. Genau konnte das Mengenverhältnis der beiden Spaltbasen nicht festgestellt werden, jedoch überwog die Menge des Methyl-pyrazols bei weitem.

3. 3-Methyl-5-amyl-pyrazol.

n-Pentyl-acetyl-acetylen. Dieses Keton, das als Ausgangsmaterial diente, ist zuerst von Moureu und Delange²⁾ aus dem Natriumsalz des Heptins und Acetylchlorid in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie gewonnen worden. Wir verwendeten die bei 102—106° siedende Fraktion eines technischen Heptins und Acetylbromid statt des Chlorids. Die anfangs sehr unbefriedigenden Ausbeuten besserten sich, als das Natriumsalz durch das Kaliumsalz ersetzt wurde. Ferner erwies es sich als zweckmäßig, jede Erwärmung zu vermeiden. Man ließ daher nach dem Zugeben der berechneten Menge Acetylbromid

¹⁾ Ber. 55, 3901 (1922).

²⁾ Compt. rend. 131, 170 (1900).

Alkyl- u. Acylderivate von Methylpyrazol: 253

zur absolut ätherischen Aufschlammung des Kaliumsalzes 4 Stdn. in einer Kältemischung, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und schüttelte schließlich, statt zu erhitzen, 2 Stunden auf der Maschine. Trotzdem ließen sich die Ausbeuten nicht über etwa 20% der Theorie erhöhen. Moureu und Delange fanden $\text{Sdp}_{18} = 91-95^\circ$; wir beobachteten in befriedigender Übereinstimmung damit $\text{Sdp}_{13} = 84-85^\circ$.

$d_{12,8}^{20} = 0,8789$. — $d_{12,8}^{20} = 0,878$. — $n_D = 1,44896$, $n_{He} = 1,45210$, $n_D = 1,45970$, $n_D = 1,46609$ bei $12,8^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4489$.¹⁾

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O''$ (188,11)	41,58	41,77	0,74	1,16
Gef.	42,14	42,40	0,87	1,89
EM	+0,61	+0,63	+0,13	+0,23
EΣ	+0,44	+0,46	+18%	+20%

Aus dem Keton und essigsauerm Semicarbazid bildete sich in alkoholisch-wäßriger Lösung über Nacht eine Substanz, die durch Lösen in lauwarmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser auf den konstanten Schmelzpunkt $89-90^\circ$ gebracht wurde. Kleine, farblose Schuppen; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Daß der Körper als das normale Semicarbazon des Ketons aufzufassen ist, wurde bereits im allgemeinen Teil dargelegt.

0,1525 g gaben 0,3413 g CO_2 und 0,1224 g H_2O .
0,0839 g „ 15,8 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
C	61,5	61,1%
H	8,8	9,0 „
N	21,5	21,6 „

3-Methyl-5-amyl-pyrazol. 4 g Pentyl-acetyl-acetylen gab man in ätherischer, etwas Alkohol enthaltender Lösung mit 1,2 g Hydrazinhydrat in einer Kältemischung zusammen, worauf nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaktion eintrat. Nach dem Verjagen des Alkohols und Äthers ging unter gewöhnlichem Druck bei $260-265^\circ$ eine ölige Base über; bei der Rektifikation siedete sie unter 11 mm Druck bei 152° .

0,0999 g gaben 15,7 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{16}N_2$:		Gefunden:
N	18,4	18,2%

¹⁾ Bestimmungen von Frl. W. Ernst.

II. Acylderivate.

1. N-Carbonsäureester des 3-Methyl- und 3,5-Dimethyl-pyrazols.

3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureäthylester. 3 g Methyl-pyrazol (1 Molg.) und 13,2 g Chlorameisensäure-äthylester (2 Molg.) erhitzte man zusammen 3 Stunden im Kochsalzbad unter Rückfluß, übersättigte nach dem Erkalten mit überschüssiger Soda, nahm in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit Wasser durch, trocknete und rektifizierte. Unter 12 mm Druck ging der Ester bei 102—104° als wasserhelles Öl über. Ausbeute: etwa 90% der Theorie.

0,1540 g gaben 0,3075 g CO₂ und 0,0925 g H₂O.

0,1083 g „ 17,35 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für C ₇ H ₁₀ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	54,5	54,5 %
H	6,5	6,7 „
N	18,2	18,4 „

Als man zu einer alkoholischen Lösung des Esters, die sich in einer Kältemischung befand, eiskalte Natriumäthylat-lösung gab, schied sich sofort Natriumcarbonat ab. Entsprechend verlief ein Versuch, bei dem man wäßrige Kalilauge zu der stark gekühlten alkoholischen Lösung des Esters gab. Im Filtrat wurde bei beiden Versuchen Methyl-pyrazol in Form seines bei 143° schmelzenden Pikrates nachgewiesen. Mit Wasserdampf läßt sich jedoch der Ester unzersetzt übertreiben.

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd erhitzte man den Ester zuerst 2 Stunden unter einem Druck von 23 mm auf 140°, jedoch ging er bei der sich anschließenden Vakuumdestillation unverändert über. Nunmehr wurde er unter gewöhnlichem Druck 5 Stunden im Ölbade auf 200° erhitzt, wobei der Siedepunkt allmählich von 187° auf 150° herabging. Als die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet war, rektifizierte man das Produkt im Vakuum. Die erste Fraktion, die unter 18 mm Druck zwischen 70° und 80° übergang, wurde durch ihr Pikrat als 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol identifiziert; die zweite, von 102—104°, wurde auf gleiche Weise als 3-Methyl-pyrazol erkannt.

Um Jodmethyl an den Ester anzulagern, erhitzte man ein äquimolekulares Gemisch der Komponenten 9 Stunden im Rohr

auf 100°. Beim Öffnen des Rohres machte sich Überdruck bemerkbar, was auf eine Abspaltung von Kohlendioxyd hindeutete. Man spülte mit Wasser heraus, schüttelte mit Äther durch und verdunstete den Auszug. Das zurückbleibende Öl ging unter gewöhnlichem Druck bei 210—220° über und erwies sich bei näherer Untersuchung als unveränderter Ester. Die wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen ein festes Produkt, das aus absolutem Alkohol in feinen, farblosen Nadelchen krystallisierte und je nach der Art des Erhitzens zwischen 252° und 256° schmolz. Dieser Schmelzpunkt und eine Jodbestimmung bewiesen, daß das bekannte 1,2,3-Trimethylpyrazolium-jodid¹⁾ vorlag.

0,1754 g gaben 0,1730 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3J$:
J 53,3

Gefunden:
53,3 %.

Über den Verlauf dieser Verdrängungsreaktion läßt sich nichts sagen, da kein Zwischenprodukt gefaßt wurde.

3 - Methyl - pyrazol - 1 - carbonsäure - isoamylester.
5,15 g Methyl-pyrazol und 18,9 g Chlorameisensäure-amylester wurden 3¹/₄ Stunde im Sieden erhalten. Der entstandene Ester, ein farbloses Öl, ging unter 12 mm bei 135—137° über. Ausbeute: 90% der Theorie.

0,1278 g gaben 16,0 ccm N bei 12° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2N_2$:
N 14,3

Gefunden:
14,4 %.

Verseifungsversuche verliefen wie beim Äthylester.

Als man den Ester unter Atmosphärendruck im Ölbade auf 270° erhitzte, sank der Siedepunkt allmählich von 246° auf 215°, und nach 2 Stunden war die Entwicklung von Kohlendioxyd nur noch ganz schwach. Bei der Rektifikation des Reaktionsproduktes ging unter 17 mm Druck die erste Fraktion der Hauptsache nach bei 109—112°, die zweite im wesentlichen bei 140—143° über; im Kolben blieb ziemlich viel Harz zurück. Die erste Fraktion wurde an ihrem Pikrat als Methylpyrazol erkannt, die zweite bestand aus unverändertem Ester.

3,5 - Dimethyl - pyrazol - 1 - carbonsäure - äthylester.
Wurde durch 5 stündiges Erhitzen von 1 Molg. 3,5-Dimethylpyrazol und 2 Molg. Chlorameisensäure-äthylester im Kochsalz-

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 279, 230 (1894); Ber. 55, 3882 (1922).

bade erhalten. Man filtrierte vom ausgeschiedenen salzsauren Dimethyl-pyrazol ab, schüttelte das mit Äther verdünnte Filtrat mehrfach mit verdünnter Salzsäure durch und rektifizierte zum Schluß. Der Ester ging unter 11 mm Druck konstant bei 106—107° über und erstarrte zum Teil bereits im Abflußrohr; der Rest wurde beim Abkühlen fest. Die Ausbeute war gut. Das erstarrte Produkt schmolz bei 35—36°; aus Petroläther schied sich die Substanz in farblosen Krystallen vom Schmp. 36—38° ab.

0,1095 g gaben 16,5 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,7	16,9 %.

Um den Körper aus Acetyl-aceton und Hydrazin-carbonsäure-äthylester zu gewinnen, gab man zu einer wäßrigen Lösung von 4,62 g salzsaurem Hydrazincarbon säure ester und 4,48 g Natriumacetat 3,29 g Acetyl-aceton in Eisessig und ließ das Gemisch 2 Tage stehen. Als man darauf vorsichtig mit Soda alkalisch machte, schied sich ein fester Körper ab, den man mit eiskaltem Wasser wusch und nach dem Trocknen aus Petroläther vom Sdp. 30—35° umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt 37—38° und der Mischschmelzpunkt erwiesen seine Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat.

0,1376 g gaben 20,1 ccm N bei 16,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,7	16,7 %.

In Äther und kaltem Wasser ist der Ester leicht löslich, in warmem Wasser etwas schwerer.

In gleicher Weise wurde als Vorversuch Acetophenon mit dem Hydrazin-carbonsäureester kondensiert. Beim Vermischen der Lösungen fand gelinde Erwärmung statt und beim Erkalten schied sich bereits das Hydrazon in langen, farblosen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 120—120,5°. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,1450 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,6	13,7 %.

Das für die erwähnten Versuche erforderliche Chlorhydrat des Hydrazin-carbonsäureäthylesters wurde

nach der Vorschrift von Stollé und Benrath¹⁾ dargestellt, nur ließ man den Chlorameisensäureester langsam in die kräftig turbinierte ätherische Lösung des Hydrazinhydrates eintropfen, da anderenfalls reichliche Mengen des symmetrischen Dicarbonsäureesters entstanden. Ganz ließ sich seine Bildung nicht vermeiden; man saugte daher vor dem Einleiten von Chlorwasserstoff ab. Nahm man je 5 g Hydrazinhydrat in Arbeit, so betragen die Ausbeuten 50% der Theorie und mehr; bei Anwendung größerer Mengen sanken sie.²⁾

2. Acetyl- und Benzoyl-derivate.

1-Acetyl-3-methyl-pyrazol. a) 5 g Methyl-pyrazol wurden mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, wobei sich das Gemisch braunrot färbte. Man versetzte unter starker Kühlung mit überschüssiger Natronlauge, um noch vorhandenes Anhydrid zu zerstören, übersättigte dann mit Salzsäure, nahm in Äther auf und rektifizierte. Unter 10 mm Druck ging die Acetylverbindung bei 70—71° über und erstarrte zum großen Teil sofort, der Rest beim Abkühlen, worauf man die Substanz noch einmal aus Petroläther umkrystallisierte.

b) Bequemer und schneller erhält man die Verbindung, wenn man Acetylchlorid mit der 2fach molekularen Menge Methyl-pyrazol unter Rückfluß kocht, vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert und weiter wie oben verfährt.

Weißer Prismen vom Schmp. 29—30°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Wasser und Ligroin.

0,1190 g gaben 23,4 ccm N bei 13° und 743 mm.

Berechnet für $C_6H_8ON_2$:

N

22,6

Gefunden:

22,6%.

1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol. Zu einer stark gekühlten Lösung von 2 g Methyl-pyrazol und 1,93 g Pyridin in trockenem Äther ließ man langsam unter Umschütteln 3,47 g Benzoylchlorid tropfen, saugte vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin ab und arbeitete in der üblichen Weise auf. Das

¹⁾ Dies. Journ. [2] 70, 276 (1904).

²⁾ Auf das bequemere und ausgiebigere Verfahren von Diels [Ber. 47, 2188 (1914)] wurden wir erst später aufmerksam.

Benzoyl-derivat ging unter 14 mm Druck bei 155—157° als leichtbewegliche Flüssigkeit über, die von verdünnten Mineralsäuren nicht aufgenommen wird.

0,1129 g gaben 15,0 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N 15,0	15,0 %.

Aus ätherischer Lösung fiel ein krystallinisches, hygroskopisches Perchlorat, das nach dem Waschen mit Chloroform und Äther bei 161—162° schmolz. Ein Pikrat war nicht zu erhalten.

Über die vergeblichen Versuche zum Aufbau des 1-Benzoyl-3-methyl-pyrazols aus dem Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons und Benzoylhydrazin und die dabei erhaltenen Substanzen finden sich Angaben in der Dissertation des einen von uns.¹⁾

Bei den Vorversuchen wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Benzoylhydrazon des Crotonaldehyds. 5 g Crotonaldehyd gab man mit der äquimolekularen Menge (9,7 g) Benzoylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammen. Auf Zusatz von Wasser fiel das Kondensationsprodukt in guter Ausbeute aus, worauf man es aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Farblose Kryställchen vom Schmp. 158—159°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

0,1891 g gaben 18,4 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N 14,9	14,8 %.

Bei längerem Stehen in Eisessig und beim Kochen mit Alkohol blieb der Körper unverändert; beim Erhitzen mit Alkali wurde der Säurerest abgespaltet.

Benzoyl-hydrazon des α -Brom-crotonaldehyds. Aus der alkoholischen Lösung von 4 g α -Brom-crotonaldehyd und 3,6 g Benzoylhydrazin fiel auf Zusatz von Wasser eine zähe, hellgelbe Schmiere aus, die beim Erkalten krystallin erstarrte. Aus Essigester schied sich der Körper in farblosen Nadelchen ab, die bei 151° schmolzen. An der Luft begann er sich binnen weniger Minuten zu zersetzen und färbte sich dabei gelb bis braun.

¹⁾ Marburg 1925.

Alkyl- u. Acylderivate von Methylpyrazol. 259

0,3007 g gaben 0,2118 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2Br$:
Br 29,9

Gefunden:
30,0 %.

Um die Substanz in Benzoyl-methyl-pyrazol zu verwandeln, ließ man das frisch dargestellte Produkt in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat einige Tage stehen, arbeitete dann auf und destillierte im Vakuum. Hierbei trat jedoch so starke Verharzung und Zersetzung ein, daß man den Versuch abbrach.

Benzoylhydrazon des Zimtaldehyds. Scheidet sich sofort beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der Komponenten in reichlicher Menge aus. Weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp.: 192—194°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

0,1026 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{14}ON_2$:
N 11,2

Gefunden:
11,3 %.

Zur Umlagerung in ein Pyrazolderivat wurde die Substanz längere Zeit in Eisessig gekocht, in alkoholischer Lösung mit etwas Alkali stehen gelassen, im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck destilliert; jedoch blieb bei all diesen Versuchen, die zum Teil mehrfach angestellt wurden, die Verbindung unverändert.

1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol. Äquimolekulare Mengen des Pyrazols und des Säurechlorids¹⁾ kochte man in ätherischer Lösung und krystallisierte das Rohprodukt aus Methyl- oder Äthylalkohol um. Flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 120°. Schwer löslich in Äther.

¹⁾ In der Literatur findet man widersprechende Angaben über das Verhalten des o-Nitrobenzoylchlorids bei der Destillation [vgl. Ber. 12, 351, 1948 (1879); Ann. Chem. 367, 128 (1909)]. Nach unseren Erfahrungen kann man die Substanz auch in größeren Mengen gefahrlos im Vakuum destillieren, wenn man sie durch Erhitzen von o-Nitrobenzoesäure mit der 5fachen Menge Thionylchlorid bereitet und durch 4—5-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unter Durchsaugen eines Luftstromes für vollständige Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids sorgt. Ein solches Präparat ging beispielsweise unter 12 mm Druck bei 148—151° über und erstarrte beim Stehen zu langen, hellgelben Nadeln. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie. Nach 9 Monaten besaß das Präparat, das in einer Flasche mit Glasstopfen aufbewahrt worden war, noch den richtigen Schmp. 24—25°. Geringe Beimengungen von Thionylchlorid bewirken dagegen baldige Braunfärbung und Zersetzung.

0,1130 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 743 mm.		
Berechnet für $C_{11}H_9O_3N_3$:		Gefunden:
N	18,2	18,1 %.

3. Carbonamide des Methyl-pyrazols.

Semicarbazon des Oxymethylen-aceton-benzoates. Zu einer alkoholischen Lösung von 2,5 g des genannten Benzoesäureesters gab man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,47 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,79 g Natriumacetat allmählich unter Kühlung hinzu. Nach 4 Stunden hatten sich 0,7 g einer farblosen Substanz abgeschieden, die bei 176° schmolz. Man saugte ab, verdampfte aus dem Filtrat bei 50° unter vermindertem Druck den größten Teil des Alkohols und versetzte mit Wasser. Es schieden sich weitere 2,5 g der gleichen Verbindung ab, so daß die Ausbeute so gut wie quantitativ war. Zur Reinigung löste man das Rohprodukt bei 50° in Alkohol und spritzte mit Wasser aus. Nach 2 maligem Ausspritzen lag der Schmelzpunkt konstant bei 178° bis 179°. Farblose Nadeln; ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in Benzol, schwer in Wasser, Aceton und Ligroin.

0,0788 g gaben 11,9 ccm N bei 17° und 745 mm.		
Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,0	17,1 %.

3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Man schlammte 3 g des Semicarbazons in 30 ccm Alkohol auf, fügte 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und schüttelte 4 Stunden auf der Maschine. Nach dieser Zeit war fast alles in Lösung gegangen; der geringe Rückstand (0,1 g) schmolz nach dem Verreiben mit Soda und Wasser bei 232—233° und erwies sich auch durch den Mischschmelzpunkt als das Disemicarbazon des Oxymethylenacetons. Aus dem alkoholischen Filtrat saugte man im Exsiccator die Hauptmenge des Lösungsmittels ab, verrieb den Rückstand mit Soda und Wasser und erhielt so in guter Ausbeute ein Rohprodukt vom Schmp. 125°, das sich in Chloroform sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol leicht und in Petroläther vom Sdp. 30—35° mäßig löste. Aus Chloroform fiel der Körper auf Zusatz von Petroläther in feinen, farblosen Nadelchen aus, die bei 127—128° schmolzen. Es lag also das bekannte Carbonamid vor.

Alkyl- u. Acylderivate von Methylpyrazol. 261

Den gleichen Körper erhielt man durch Einwirkung von Ammoniak auf das 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-chlorid. Zur Darstellung dieses Chlorids leitete man, unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit, in eine stark gekühlte Lösung von 5 g Methyl-pyrazol in ungefähr 50 ccm Äther einen langsamen Strom von Phosgen ein. Als das anfangs ausgeschiedene salzsaure Methyl-pyrazol nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bis auf einen kleinen Rest wieder verschwunden war, filtrierte man und saugte den Äther im Exsiccator ab. Das Chlorid schied sich dabei in farblosen, kleinen Kryställchen aus und konnte aus Benzol oder Aceton umkrystallisiert werden. Ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Im geschlossenen Röhrchen schmilzt die Substanz bei 117—119°.

0,1772 g gaben 0,1784 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_6ON_2Cl$:
Cl 24,5

Gefunden:
24,9 %.

5 g des Chlorids löste man in trockenem Äther, leitete Ammoniak ein, laugte den abgesaugten Niederschlag mit kaltem Wasser aus und fällte den Rückstand aus Chloroform durch Petroläther. Die Substanz schmolz für sich und gemischt mit dem ersten Präparat bei 127—128°, war also 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid.

Zu einer alkoholischen Lösung des Carbonamids gab man in der Kälte die äquivalente Menge ammoniakalischer Silberlösung. Nach einiger Zeit fiel in Flocken ein Silbersalz aus; weitere Mengen erhielt man aus dem Filtrat nach längerem Stehen. Man wusch mit Alkohol und trocknete im Exsiccator. Eine Silberbestimmung zeigte, daß das Silbersalz des Methyl-pyrazols vorlag.

0,2481 g gaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_6N_2Ag$:
Ag 57,0

Gefunden:
57,3 %.

Als man dieses Silbersalz in ätherischer Aufschlammung mit Harnstoffchlorid schüttelte, entstand ein festes Produkt, das man absaugte, in Chloroform aufnahm und mit Petroläther ausspritzte. Die Substanz schmolz bei 125—126°, nach nochmaligem Umfällen war das zurückgebildete 1,3-Methyl-carbonamid rein.

Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid erhielt man in gleicher Weise das oben beschriebene Acetyl-derivat vom Schmp. 29—30°; ebenso lieferte das Silbersalz mit o-Nitrobenzoylchlorid die Verbindung vom Schmp. 119—121°.

3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid. In eine Lösung von 1 g Carbonamid (127—128°) in 10 ccm Chloroform, die sich in einer Kältemischung befand, ließ man 10 ccm einer Lösung von 6,4 g Brom in 50 ccm Chloroform tropfen. Gegen Schluß schieden sich bereits weiße Krystalle aus. Nach dem Absaugen des Chloroforms hinterblieb in guter Ausbeute das Bromderivat, das aus Methylalkohol in derben, flachen Prismen krystallisiert. Noch besser zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol, aus dem sich der Körper in winzigen, glänzenden Kryställchen abscheidet. Die Substanz schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 146—147°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

0,1854 g gaben 0,1712 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_6ON_2Br$:
Br 39,2

Gefunden:
39,3 %.

5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid. Das für die Synthese dieses Körpers erforderliche Tetrolaldehyd-diäthylacetal stellte man nach der Vorschrift von Claisen¹⁾ dar. Brachte man diese Substanz oder das entsprechende Dimethylacetal unter den von Viguiere²⁾ angegebenen Bedingungen mit Semicarbazid zusammen, so schieden sich zwar nach einiger Zeit vereinzelt feine, glänzende Nadeln aus, doch ihre Menge nahm nicht zu, und auch beim vorsichtigen Eindunsten der Flüssigkeit, die sich regelmäßig rot färbte, erhielt man nur wenig Krystallinisches. Man verwandelte daher das Diäthylacetal nach Viguiere³⁾ in das β -Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal, das man in einer Ausbeute von rund 70 % der Theorie gewann. Der Siedepunkt des Präparates lag unter 10 mm Druck bei 79—82°; Viguiere gibt $Sdp_{15} = 82—86^\circ$ an.

Erwärmt man das Acetal in wäßrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf dem Wasserbade, so

¹⁾ Ber. 44, 1164 (1911).

²⁾ A. a. O., S. 494.

³⁾ A. a. O., S. 503.

Alkyl- u. Acylderivate von Methylpyrazol. 263

scheidet sich bald das p-Nitro-phenylhydrazon des Tetrolaldehyds aus, das aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiert werden kann. Kleine, gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 157—158°.

0,0989 g gaben 17,3 ccm N bei 12° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,7	20,5 %.

Als Beispiel für die Darstellung des 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamids diene folgender Versuch: Zu einer Lösung von 3,7 g Semicarbazid-chlorhydrat in 40 ccm Wasser, die sich in einer Kältemischung befand, gab man 5,3 g Acetal und schüttelte heftig um. Die öligen Tröpfchen des Acetals verschwanden rasch, und nach kurzer Zeit fielen glänzende Schuppen im Gewicht von 1,1 g aus. Aus der Mutterlauge kam trotz längeren Stehens im Exsiccator nichts mehr heraus. Das Rohprodukt schmolz bei 115—116°; aus Chloroform, in dem es verhältnismäßig schwer löslich war, schied sich die Substanz auf Zusatz von Petroläther in stark glänzenden Blättchen ab, die konstant bei 116—118° schmolzen. Die Schmelzpunkte von Gemischen beider Carbonamide pflegten bei 98—100° zu liegen.

0,1043 g gaben 0,1840 g CO_2 und 0,0542 g H_2O .
0,1111 g „ 33,1 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$:		Gefunden:
C	48,0	48,1 %
H	5,6	5,8 „
N	33,6	33,8 „

5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid. Wurde wie das Isomere dargestellt. Fällt aus einer Lösung in Chloroform beim Ausspritzen mit Petroläther in perlmutterglänzenden Schuppen aus. Schwerer löslich in Chloroform als das Isomere. Schmp. 150—151°.

0,1590 g gaben 0,1462 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6ON_3Br$:		Gefunden:
Br	39,2	39,1 %.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität zu Breslau.

Über die Oxydation der Harnsäureglykole.

Von

Karl Heinrich Slotta.

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

H. Biltz, der am 26. Mai dieses Jahres in voller Schaffenskraft seinen 60. Geburtstag feierte, hat in der Purinchemie, in der J. v. Liebig, A. v. Baeyer und E. Fischer die großen Linien gewiesen hatten, so viele wertvolle Zusammenhänge gezeigt, so mühsame, manchmal so wenig dankbare und doch so notwendige Arbeit getan, daß seine Untersuchungen für alle Weiterarbeit auf diesem Gebiete richtunggebend bleiben werden. Eine seiner wichtigsten Entdeckungen war die Feststellung, daß die „Oxy-7,9-dimethylharnsäure“ Fischers¹⁾ eine Harnsäure ist, die in Stellung 4 und 5 Hydroxyle trägt. Er nannte diesen und entsprechende Körper daher Harnsäureglykole und synthetisierte verschiedene von ihnen aus den Alloxanen und den entsprechenden Harnstoffen.²⁾ Seitdem er noch entdeckt hat, daß man das unsubstituierte Alloxan durch Chlorierung der Harnsäure spielend leicht gewinnen kann, sind das Harnsäureglykol selbst, die in Stellung 9 und die in 7 und 9 alkylierten bequem zugängliche Stoffe geworden.

Wie H. Biltz in einer neueren Arbeit³⁾ zeigte, in der er die verwickelte Oxydation der Harnsäure zusammenfassend an Hand sehr sorgfältiger Experimentaluntersuchungen behandelt

¹⁾ E. Fischer, Ber. 17, 1780 (1884).

²⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1511 (1910).

³⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 108 ff. (1923).

hat, kommen die Harnsäureglykole als Zwischenprodukte bei der Oxydation der Harnsäure nicht in Frage. Die Oxydation der Harnsäure verläuft in schwach alkalischem oder neutralem Mittel, z. B. mit Perhydrol, so, daß über eine hypothetische Oxy-acetylendiureincarbonensäure hin Carbonyldiharnstoff und Cyanursäure gebildet wird.¹⁾ Zwar erhält man auch Oxydationsprodukte der Harnsäure, wenn man Harnsäureglykole oxydiert, aber erst unter wesentlich energischeren Bedingungen. Das beweist, daß der Weg der Harnsäureoxydation nicht über die Glykole gehen kann. Trotzdem aber ist die Oxydation der Harnsäureglykole eine reizvolle Aufgabe, weil die Reaktion geeignet ist, Einblicke in die Haltefestigkeit von substituiertem bzw. unsubstituiertem Stickstoff an Kohlenstoff zu gewähren.

Der Abbau der Harnsäureglykole (I) erfolgt anscheinend immer zuerst so, daß sie zwischen Stellung 3 und 4 zu Oxyhydantoyl-harnstoffen (II) aufspalten. Solch ein Stoff ist z. B. von H. Biltz und E. Topp²⁾ isoliert und untersucht worden; sie erhielten aus 7,9-Diäthyl-harnsäureglykol das 1,3-Diäthyl-oxy-hydantoyl-harnstoff. Dann hydrolysiert der Harnstoff aus Stellung 1, 2 und 3 (in Harnsäurezählung) ab, ein Vorgang, der durch Säuren oder Alkalien sehr beschleunigt wird. Als Beispiel dafür nenne ich nur die Spaltung von Harnsäureglykolen mit alkoholischen Säuren, wobei H. Biltz und M. Heyn³⁾ in 60 Prozent Ausbeute Harnstoffnitrat gewannen. Die dabei entstehenden 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäuren (III) sind zwar so nie rein erhalten worden, aber man muß auf ihr Vorhandensein in den entsprechenden Lösungen schließen; denn aus ihnen sind durch Reduktion Hydantoine und durch Oxydation Parabansäuren (IV und VI) erhalten worden. Fast 30% der theoretischen Ausbeute an Hydantoin haben H. Biltz und M. Heyn³⁾ beim Reduzieren solcher Lösungen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. H. Biltz und H. Schauder⁴⁾ haben die Lösungen, die sie aus der Hydrolyse von 9-Methyl- oder 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol mit Mineralsäuren erhalten haben,

¹⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 139 (1923).

²⁾ H. Biltz u. E. Topp, Ber. 44, 1512 (1911).

³⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 45, 1681 (1912).

⁴⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 162/3 (1923).

mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Dabei wurden die 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäuren zu Methyl- bzw. Dimethylparabansäure oxydiert.¹⁾ Der Weg, den die Oxydation der Harnsäureglykole in mineral-saurer Lösung nimmt, ist also klar. Immer sind Parabansäuren die Endprodukte. Auch in essig-saurer Lösung erhielten H. Biltz und H. Schauder²⁾ mit Kaliumpermanganat aus 4 g 7,9-Dimethyl-harnsäureglykol als Endprodukt 0,2 g Dimethylparabansäure.

Wenn man aber versucht, die Harnsäureglykole in neutraler Lösung zu oxydieren, muß man damit rechnen, daß aus dem zuerst aus Stellung 1, 2 und 3 abhydrolysierenden Harnstoff Ammoniumcarbonat wird. Und diese Ammoniumcarbonat-lösung ist infolge ihrer Basizität schon bei Zimmertemperatur imstande, die sicher auch hier zunächst entstandene Parabansäure aufzuspalten. Nun unterscheiden sich aber die Parabansäure nebst ihren Monoalkylderivaten von den Dialkylparabansäuren in ihrer Aufspaltbarkeit durch schwache Basen sehr scharf.

Schon A. Strecker³⁾ fand, daß „die Parabansäure bei Gegenwart von Ammoniak Oxaluramid, bei Gegenwart von Alkalien oxalursäures Salz bildet“. Auch N. Menschutkin⁴⁾ spricht von dem „leichten Übergang der Parabansäure in Oxalursäure“ und sagt, daß „die wäßrige Lösung des parabansäuren Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Eindampfen in oxalursäures Ammoniak übergeführt wird“. Also wäre es ohne weiteres verständlich, wenn in neutraler Lösung, z. B. aus 9-Methyl-harnsäureglykol, über die Monomethylparabansäure die Methyl-oxalursäure entstehen würde. Aber sogar in essigsaurer Lösung haben H. Biltz und H. Schauder „meistens, aber nicht jedesmal einige Zentigramme einer in Nadelchen krystallisierenden Säure“ erhalten, als sie 9-Methyl-harnsäureglykol mit Kaliumpermanganat oxydierten. Nach dem Gesagten ist nicht zu zweifeln, daß sie sie mit Recht für Methyl-oxalursäure (VII) $\text{NH}_2\text{-CO-N}(\text{CH}_3)\text{-CO-COOH}$ gehalten haben.

¹⁾ Vgl. auch E. Fischer, Ber. 17, 1782 (1884).

²⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 143 (1923).

³⁾ A. Strecker, Ann. Chem. 113, 55 (1860).

⁴⁾ N. Menschutkin, Ann. Chem. 172, 75/6 (1874).

Ganz anders spalten die Dialkyl-parabansäuren in schwach alkalischer Lösung auf. R. Behrend und L. Fricke¹⁾ sagen z. B. darüber, daß „Alkalicarbonate die Dimethyl-parabansäure ganz außerordentlich leicht unter Bildung von symm. Dimethyl-oxamid und Kohlensäure spalten“. Mit Bariumcarbonat ist nach R. Maly und F. Hinteregger²⁾ diese Spaltung vollkommen, „die Krystallisation ist homogen bis auf den letzten Rest der Mutterlauge“. Die durch die Oxydation aus den 7,9-Dialkyl-harnsäureglykolen (I) über die Dialkyl-oxy-hydantoyl-harnstoffe (II) und 1,3-Dialkyl-5-oxy-hydantoin-5-carbonsäuren (III) entstandenen 1,3-Dialkyl-parabansäuren (IV) werden demnach unter dem Einfluß der Ammoniumcarbonatlösung in symm. Dialkyl-oxamide (V) übergehen. Während also H. Biltz und E. Topp aus 1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoylamid bei der Oxydation mit Chromat in schwefelsaurer Lösung Diäthyl-parabansäure erhalten hatten, mußten sie aus 1,3-Diäthyl-oxy-hydantoylamid bei der Oxydation mit ammoniakalischem Perhydrol symm. Diäthyloxamid erwarten und erhalten.³⁾

Dieser Vorgang hat eine sehr schöne Parallele in der Oxydation des Trimethyl-allantoins, des sogenannten Kaffolins, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, wobei E. Fischer⁴⁾ in 22 Prozent Ausbeute (statt 58 %) Dimethyloxamid erhielt. Auch die Oxydationsversuche, die H. Biltz und H. Schauder⁵⁾ mit 1,3-Dimethyl-harnsäure anstellten, muß man in diesem Zusammenhang betrachten. Nach ihrer wohlbegründeten Ansicht über den Verlauf dieser Oxydation mit Kaliumpermanganat in zuerst alkalischer, dann essigsaurer Lösung entsteht dabei eine dimethylierte Oxy-acetylendiurein-carbonsäure, die in das dimethylierte Oxy-acetylendiurein übergeht. Nun entsteht daraus, indem bei einem Teil der methylierte Ring abspaltet, Parabansäure und daraus dann Oxalursäure, und beim anderen Teile, wo der nicht methylierte Ring abspaltet, zunächst Cholestrophan; wie nach dem vorher Gesagten zu erwarten ist, wird daraus, wenigstens zum Teil, symm. Dimethyl-

¹⁾ R. Behrend u. L. Fricke, Ann. Chem. 327, 282 (1903).

²⁾ R. Maly u. F. Hinteregger, Monatsh. 2, 133 (1881).

³⁾ H. Biltz u. E. Topp, Ber. 44, 1522 (1911).

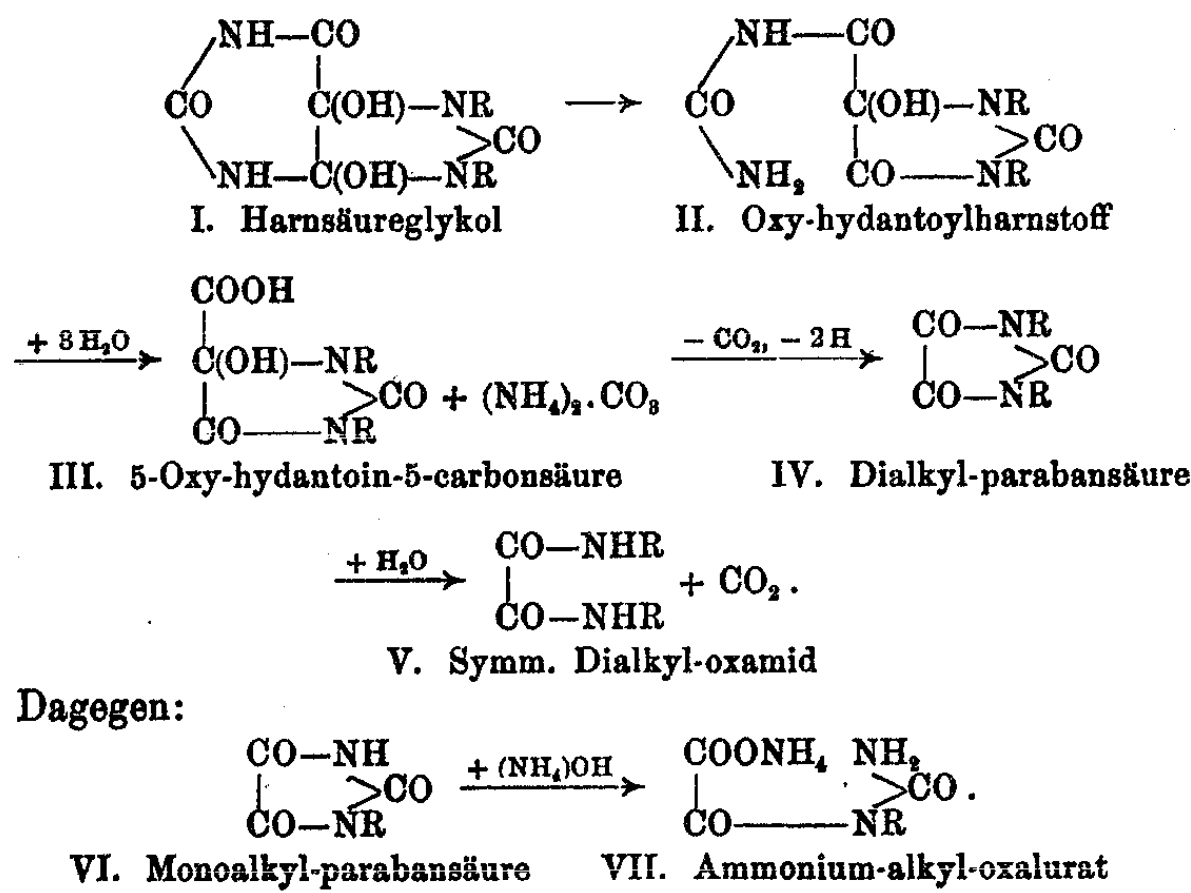
⁴⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 215, 296 (1882).

⁵⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 156 (1923).

oxamid. Aus 10 g 1,3-Dimethylharnsäure waren 1,3 g Oxalursäure, 0,4 g Cholestrophan und 0,3 g Dimethyloxamid entstanden. Also auch hier zeigt es sich, daß die Spaltung der in 1 und 3 alkylierten Parabansäuren ganz anders verläuft als die der unsubstituierten. Durch theoretische Erwägungen über Ladungs- und Koordinationsverhältnisse oder durch Ansichten über Hetero- und Homöopolarität der Bindungen können wir vorläufig noch nicht restlos Klarheit über diese Erscheinung erlangen.

Aber zunächst mußten die wenigen Versuche, die noch dazu unter verschiedenen Bedingungen angestellt worden waren, unter einheitlichem Gesichtspunkte nachgeprüft werden. Ich habe das unsubstituierte, die in 9 alkylierten und die in 7 und 9 dialkylierten Harnsäureglykole mit Perhydrol, d. h. in möglichst neutralem Medium, ohne Erwärmung oxydiert. Zwar wird die Lösung aus den erwähnten Gründen dabei schwach ammoniakalisch, aber das Perhydrol gestattet doch sonst am besten, ohne Gegenwart von störenden Stoffen zu arbeiten. Nach einigen Vorversuchen, die die nötigen Mengen von Perhydrol, sowie die Dauer der Einwirkung klarlegten, und die bewiesen, daß es in keinem Zeitpunkte möglich ist, Zwischenprodukte zu fassen, kam ich zu der unten beschriebenen Arbeitsweise. Meine Versuchsreihe zeigt, daß bei Oxydation von Harnsäureglykolen mit Perhydrol die Abbauprodukte reichlich entstehen, denn 40, 50, ja 75% der Theorie wurden erhalten! Und zwar entstehen die Abbauprodukte, die man erwarten muß, wenn man als Zwischenglieder immer die dem Glyoxalonringe entsprechenden Parabansäuren annimmt. Also ist zu schließen, daß die Parabansäuren wirklich beim Abrollen der Reaktion Zwischenprodukte sind. Dadurch ist in Ergänzung und Erweiterung des H. Biltz und H. Schauderschen Befundes¹⁾ gezeigt, daß der oxydative Abbau der Harnsäureglykole nichts mit dem entsprechenden Abbau der Harnsäure zu tun hat.

¹⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 117 (1923).



Beschreibung der Versuche.

Je 10 g des betreffenden Glykols wurden in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit 80 ccm Perhydrol „Merck“ bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es dauerte bei den verschiedenen Glykolen sehr verschieden lange, bis Lösung eingetreten war. Dann wurde das Wasserstoffsperoxyd durch Zugabe eines haselnußgroßen, sorgfältig abgewaschenen Stückes Braunstein zerstört, wobei unter der Wasserleitung gekühlt wurde, wenn die Temperatur ungefähr 30° überstieg. Die wäßrige Lösung wurde filtriert, auf dem Wasserbade bei 20 mm Druck eingedampft, und der Rückstand je nachdem durch Krystallisation aus Wasser bzw. Methylalkohol oder durch Sublimieren zwischen Uhrgläsern gereinigt. Jeder Versuch wurde mehrmals angestellt.

Harnsäureglykol ergab nach 4 tägiger Einwirkung des Perhydrols aus 10 g einmal 2,2 g und sonst 3,1 g rohes Ammoniumsalz der Oxalursäure = 42% der Theorie (ber. 7,4 g). Die Reaktion verläuft also, da sicher viel Substanz zu Kohlendioxyd und Ammoniak abgebaut wurde, im wesentlichen einheitlich. Die erste, weniger genaue Analyse stammt von einem

solchen Rohprodukt, das sich auch schon bei 242° zersetzte, demnach also fast rein war. Aus Wasser von 80° ließ es sich umkrystallisieren zu zusammengewachsenen Nadelchen, die sich ebenfalls bei 242° zersetzten. Durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Salzsäure ließ sich Oxalursäure erhalten, die bei 210° schmolz und mit einem vorhandenen Präparate verglichen wurde.

Die Analysen des oxalursäuren Ammoniums aus Harnsäureglykol ergaben:

- I. 0,1554 g gaben 0,1345 g CO₂ und 0,0698 g H₂O.
0,1488 g „ 36,7 ccm N bei 16° und 762 mm über 23 prozentiger KOH.
- II. 0,1255 g gaben 0,1118 g CO₂ und 0,0527 g H₂O.
0,0874 g „ 21,8 ccm N bei 16,5° und 757 mm über 23 prozentiger KOH.

	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₄ N ₃	Gefunden:	
		I.	II.
C	24,2	23,6	24,3 %
H	4,7	5,0	4,7 „
N	28,2	28,7	28,2 „

9-Methyl-harnsäureglykol war nach 8 Tagen vollkommen gelöst und ergab aus 10 g 5,6 g (ber. 7,55 g) Ammoniumsalz der Methyloxalursäure NH₂—CO—NCH₃—CO—COOH, d. h. 74 % der Theorie. Schon das Rohprodukt, das aus Alkohol gekommen war, schmolz unter Aufschäumen bei 215° (k. Th.). O. Grohmann¹⁾ gibt den Zersetzungspunkt mit 210 bis 212° an. Aus meinem Produkte ließ sich die freie Säure gewinnen, die sich, wie R. Behrend und E. Dittrich²⁾ angeben, unscharf, stark aufschäumend bei 180—190° zersetzt. Das Ammoniumsalz verliert schon beim Trocknen im Vakuum-exsiccator anscheinend etwas Ammoniak.

- 0,1169 g gaben 0,1262 g CO₂ und 0,0542 g H₂O.
0,1015 g „ 22,0 ccm N bei 19° und 755 mm über 50 Prozent. KOH.

	Berechnet für C ₄ H ₅ O ₄ N ₃ :	Gefunden:	
C	29,8		29,5 %
H	5,5		5,2 „
N	25,7		25,2 „

¹⁾ O. Grohmann, Ann. Chem. 382, 80 (1911).

²⁾ R. Behrend u. E. Dittrich, Ann. Chem. 309, 271 (1899).

Es besteht jetzt kein Zweifel mehr, daß das Ammoniumsalz der Methyloxalursäure, ebenso wie hier, auch bei der Kaliumpermanganatoxydation in essigsaurer Lösung durch H. Biltz und H. Schauder vorgelegen hat.¹⁾

9-Äthyl-harnsäureglykol blähte sich mit Perhydrol so stark auf, daß die feinen, leichten Teilchen wie Seifenschaum den ganzen Kolben erfüllten. Trotz häufigsten Schüttelns vergingen 2—3 Wochen, ehe Lösung eintrat, und dann war die Oxydation anscheinend schon bis zur Zerstörung des Ammoniumsalzes der Äthyloxalursäure vorgeschritten. Nur 0,35 g wurden aus 10 g des Glykols erhalten, abgesehen von den 0,7 g verschmierten Produktes aus der Mutterlauge. Das Ammoniumsalz der Äthyloxalursäure schmolz nach Umkrystallisieren aus 7 ccm Wasser von Wasserbadtemperatur bei 232° unter Zersetzung.

0,1124 g gaben 23,8 ccm N bei 17° und 744 mm über 23 prozent. KOH.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_2$:	Gefunden:
N 23,7	23,4 %.

7,9-Dimethyl-harnsäureglykol wurde genau so wie die bisher beschriebenen Glykole behandelt und aus 20 g mit 160 ccm Perhydrol im Verlaufe von 4 Tagen (nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol) 4,3 g und aus der Mutterlauge noch 0,8 g reines symm. Dimethyloxamid (= 50 % der Theorie) erhalten. Am reinsten wurde es, als es schließlich zwischen Uhrgläsern sublimiert wurde. Die so erhaltenen 3,9 g (= 39 % der Theorie) waren herrliche, glänzende, oft mehrere Zentimeter lange Nadeln, die bei 217° (k. Th.) schmolzen.

0,1346 g gaben 0,2042 g CO_2 und 0,0860 g H_2O .
0,0926 g „ 19,3 ccm N bei 15° u. 750 mm über 50 prozent. KOH.

Berechnet für $C_8H_9O_4N_2$:	Gefunden:
C 41,4	41,4 %
H 6,9	7,1 „
N 24,1	24,4 „

7,9-Diäthyl-harnsäureglykol setzte sich viel schwerer um. Es trat die beim Monoäthylderivat schon beschriebene, lästige Schaumbildung auch hier auf. Nach 2—3 Wochen

¹⁾ H. Biltz u. H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 117 Anm. und 143 (1923).

272 K. H. Slotta: Oxydation der Harnsäureglykole.

endlich war Lösung eingetreten, und ich erhielt aus 10 g des Glykols 2,1 g symm. Diäthyloxamid, das schon als Rohprodukt bei 180° schmolz. Die Schmelzpunkte von Dimethyl- und Diäthyloxamid sind von Mylius¹⁾ und Schiff²⁾ korrigiert worden, nachdem Wallach³⁾ sie um 7° bzw. 4° zu niedrig angegeben hatte. Mein Dimethyloxamid schmolz der Mylius-schen Angabe entsprechend bei 217°; mein Diäthyloxamid bei 180°, während Schiff²⁾ 179° angibt. Daß das Produkt, das nach der Sublimation nochmals aus Alkohol umkrystallisiert worden war, rein war, zeigt die Analyse.

0,1416 g gaben 0,2563 g CO₂ und 0,1056 g H₂O.
 0,1122 g „ 18,7 ccm N bei 17° u. 748 mm über 50prozent. KOH.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	49,6	49,4 %
H	8,9	8,4 „
N	19,8	19,3 „

7,9-Diphenyl-harnsäureglykol darzustellen, um es zu oxydieren, gelang trotz aller Bemühungen nicht.

¹⁾ F. Mylius, Ber. 17, 291 (1884).

²⁾ H. Schiff, Ber. 17, 1034 (1884).

³⁾ O. Wallach, Ann. Chem. 184, 57 (1877).

Über ätherische Öle,
welche durch Extraktion frischer Blüten mit
flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden
(ätherische Blütenextraktöle). II.

Von

H. v. Soden.

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

In einer früheren, schon im Jahre 1904 gemachten Veröffentlichung¹⁾ habe ich über die Gewinnung und Eigenschaften einiger der wichtigsten und kostbarsten ätherischen Öle berichtet, welche damals von mir im Laboratorium der Firma Heine & Co., Leipzig, durch Destillation mit Dampf aus den entsprechenden Blumenextrakten — letztere durch Extraktion der frischen Blüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel (z. B. Petroläther) hergestellt — gewonnen worden waren. Es wurden auf diese Weise die ätherischen Blütenextraktöle aus Veilchen-, Orangen-, Rosen-, Reseda-, Jasmin- und Cassieblüten erhalten.

Zu gleicher Zeit, 1903/5, konnte ich noch ätherische Öle aus anderen selteneren Blumenextrakten im Heineschen Laboratorium auf dieselbe Weise destillieren und deren Eigenschaften bestimmen, worüber nachstehend Mitteilung gemacht werden soll. Diese ätherischen Blütenextraktöle aus Veilchenblättern, Mimosablüten, Jonquilleblüten und den Blüten der gelben Narzisse sind ebenfalls neu. Sie wurden ebenso wie die meisten Öle der I. Abhandlung (a. a. O.) aus den entsprechenden Blumenextrakten bzw. dem Blätterextrakt — hergestellt in der Fabrik von Schmoller und Bompard in Grasse (Alpes maritimes) — gewonnen.

Ätherisches Veilchenblätterextraktöl.

Die Veilchenblüte besitzt neben ihrem spezifischen, in dem blauen Blumenblatt befindlichen Veilchenduft einen eigentüm-

¹⁾ I. Abhandlung: Dies. Journ. [2] 69, 256 (1904).

lichen „krautigen“ Beigeruch, der in dem grünlichen Kelch seinen Sitz hat, hauptsächlich aber in den dunkelgrünen Blättern der Pflanze erzeugt wird. Die Parfümerie verwendet dieses Aroma ebenfalls bei der Bereitung von Veilchenparfüms. In Grasse werden daher ganz bedeutende Mengen frischer Veilchenblätter der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln unterworfen.

Ein so erhaltenes dunkelgrünes Rohextrakt — aus 150 kg Veilchenblätter —, von salbenartiger Beschaffenheit und starkem Blättergeruch, wurde zur Beseitigung geruchloser, in Alkohol schwer löslicher Wachse, Paraffine, Farbstoffe u. dergl., die seine Hauptmasse ausmachen, durch nochmaliges Umlösen aus starkem Spiritus und durch vorsichtiges Abdestillieren des von unlöslichen Anteilen abfiltrierten dunkelgrünen, alkoholischen Auszuges unter vermindertem Druck konzentriert und der Dampfdestillation unterworfen, die ein leicht flüchtiges, grünliches, direktes ätherisches Öl und, durch Ausäthern des Destillationswassers, ein gelbliches Wasseröl lieferte, welche beide vereinigt wurden. Der Endpunkt der Destillation war schwer bestimmbar, weil andauernd kleine Mengen jener Wachse und Paraffine mit übergerissen werden, die das ätherische Öl verunreinigen. Das Rohöl, etwa 11 g, wurde deshalb einer nochmaligen Rektifikation mit Dampf unterworfen, wobei ein grünlichgelber Rückstand im Destillationskolben zurückblieb, und das „direkte Öl“ wurde mit dem „Wasseröl“ wieder vereinigt. Ausbeute 3 g; 1000 kg frische Veilchenblätter gaben demnach 20 g ätherisches Extraktöl.

Eigenschaften des ätherischen Öles. Grünlichgelbes Öl von betäubendem, die Kopfnerven angreifenden Geruch. Spez. Gew. bei 15° = 0,909. Optische Drehung (α_{100}) = +2° 20'. Säurezahl 20, Esterzahl 75. Das Öl gibt mit Pikrinsäure keine rote (Indol-)Reaktion; beim Verseifen mit alkoholischem KOH entsteht eine gelbrote Färbung und ein Geruch nach flüchtigen Basen tritt auf. Das Öl enthielt ferner geringe Mengen freier Säuren und lactonartiger Körper ($>H_2O$) und reagierte unter Erwärmung mit Natriumbisulfitlösung (keine kryst. Ausscheidung), welche mit NaOH zerlegt eine kleine Menge eines aldehydischen Öles ($>H_2O$) ergab, dessen Geruch an Decylaldehyd erinnerte. Schließlich konnten noch durch wiederholtes

Ausschütteln mit 1 $\frac{1}{2}$ Prozent NaOH-Lösung kleine Mengen phenol- und lactonartige Substanzen, sowie Säuren (höhere Fettsäuren?) abgeschieden werden. Die Hauptmenge des Öles blieb jedoch bei dieser orientierenden Untersuchung, die wegen Substanzmangel vorläufig abgebrochen wurde, intakt, so daß die chemische Natur des Veilchenblätteröles in der Hauptsache noch unerforscht ist.¹⁾

Vergleicht man die Eigenschaften des ätherischen Veilchenblätterextraktöles mit denen des ätherischen Veilchenblütenextraktöles (a. a. O.), so fallen, abgesehen von dem total verschiedenen Geruch, zwei bemerkenswerte Unterschiede ins Auge: Das spez. Gew. beim Blätteröl (0,909) ist erheblich niedriger (Blütenöl 0,920) und die optische Drehung, die beim Blütenöl außergewöhnlich hoch ist (+104°), ist beim Blätteröl fast gänzlich verschwunden (+2 $\frac{1}{3}$ °).

Diese Verschiedenheiten rechtfertigen weiter den schon früher (a. a. O.) angedeuteten Schluß, daß der bis jetzt noch nicht isolierte Träger des eigentlichen Duftes der Veilchenblüte eine stark optisch aktive ölige Verbindung ist, die wahrscheinlich zur Gruppe der bekannten sog. Veilchenketone (Jonone) gehört, von denen sie sich eben durch jene optische Aktivität (und in gewissem Sinne daher auch geruchlich) unterscheidet. Im ätherischen Veilchenblätteröl kann dieser Veilchengeruchsträger, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden sein.

Ätherisches Mimosablütenextraktöl.

Aus etwa 500 kg frischen Mimosablüten wurde im Sommer 1904 durch Extraktion und weitere Reinigung ein dickes, gelbes Extrakt von honigartiger Konsistenz gewonnen, welches schwer

¹⁾ Ein an ätherischem Veilchenblätteröl wahrscheinlich verhältnismäßig reiches Präparat scheint die Fabrik von Roure Bertrand fils in Grasse seinerzeit aus Veilchenblätterextrakt dargestellt zu haben, worüber sie in ihrem Semesterbericht II, S. 54 (1905) berichtet, indem sie das Extrakt nach einem besonderen Verfahren von Pflanzenwachsen und Chlorophyll befreit hat.

Es wäre von Interesse, aus diesem unter der Bezeichnung „Essence absolue incolore“ in den Handel gebrachten Produkt das ätherische Öl ebenfalls mit Dampf zu destillieren und dessen Eigenschaften zum Vergleich mit dem hier beschriebenen Blätterextraktöl festzustellen.

in 95 Prozent. Alkohol löslich war. Bei der Destillation desselben mit Dampf, in ähnlicher Weise vollzogen, wie beim Veilchenblätteröl oben beschrieben, geht das ätherische Öl langsam und fast farblos über, die Nachläufe erstarren krystallinisch (Paraffine?), so daß die Destillation eine langwierige ist. Ausbeute, nach der Rektifikation des Rohöles (direktes und Wasseröl vereinigt), berechnet auf 1000 kg frische Mimosa- blüten = 180 g.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Farbe grünlichgelblich, Geruch kräftig nach Mimosablüten, erstarrt in Eis zu einer blättrig-krystallinischen Masse (Paraffin?), die bei $+9^{\circ}$ wieder geschmolzen ist. Spez. Gew. bei $15^{\circ} = 0,816$ (!), optische Drehung (α_{100}) inaktiv oder einige Grade links, Säurezahl 12, Esterzahl $20\frac{1}{2}$. Das Öl fluoresciert nicht in alkoholischer Lösung. Beim Verseifen mit alkoholischem KOH wird zwar der Geruch verändert, das verseifte Öl riecht jedoch noch deutlich mimosaartig; aus der Verseifungslauge ließen sich Säuren, die zum Teil fest wurden, abscheiden.

Ätherisches Jonquilleblütenextraktöl.

Die Jonquilleblüte hat ein eigenartiges Aroma, welches beschränkte parfümistische Anwendung findet. Das aus frischen Blüten gewonnene und gereinigte Extrakt gab bei der Destillation mit Dampf ein ätherisches Öl, das anfangs leichter, dann schwerer als Wasser war. Die Destillation dauert lange, weil neben den riechenden Anteilen und später hinterher immer noch schwer flüchtige, kaum riechende gelbrote Öle ($>H_2O$) übergehen. Bei der Rektifikation erhält man ziemlich viel farbloses Öl, $>H_2O$, und wenig Wasseröl. Gesamtausbeute, auf 1000 kg frische Jonquilleblüten berechnet, 1,577 kg ätherisches Extraktöl.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Frisch destilliert ist das Öl nahezu farblos, wird aber an der Luft rasch gelbbraun (wegen des Indolgehaltes). Die alkoholische Lösung fluoresciert stark blauviolett und gibt mit ätherischer H_2SO_4 in ätherischer Lösung einen etwas rötlich gefärbten weißen Niederschlag, der, mit Sodalösung zerlegt, Anthranilsäuremethylestergeruch und Geruch nach Pyridinbasen entwickelt. Mit Pikrinsäure in benzolischer Lösung tritt gelbrote Färbung

auf und Abscheidung der charakteristischen roten Nadeln von Indolpikrat, dem aber noch andere basische Verbindungen beigefügt scheinen, weil das aus dem Pikrat mit Soda abgeschiedene Öl wohl kräftig nach Indol roch, aber nicht krystallisierte. Beim Abkühlen in Eis erstarrte das ätherische Öl zum Teil unter Ausscheidung kleiner Blättchen (Paraffine?) zu einer breiigen Masse. Spez. Gew. bei 15° = 1,064, optische Drehung (α_{100}) -2° 45', keine Säurezahl, aber Esterzahl 250 (auf Zimtsäuremethylester berechnet = 72%).

Eine Destillation des Öles (27,50 g) im Vakuum bei 2 bis 3 mm (Öl neigt zum Schäumen) ergab nach wiederholter systematischer Durchfraktionierung der einzelnen Fraktionen nebenstehendes Bild.

Die Fraktionen 1—4 sind anfangs farblos; 5—6 sind gelb, die höheren Fraktionen 3—6 außerdem stark lichtbrechend. Fraktion 5 scheidet bei 20—21° Blättchen (Paraffin?) aus.

Aus diesem Befund kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß das äther. Jonquilleblütenextraktöl, neben anderen noch unbekanntem für den Geruch wichtigen Bestandteilen, erhebliche Mengen Methyl- und Benzylbenzoat,

Nr. der Fraktion	Gewicht in %	Kp., 2—3 mm	D ²⁰ =	α_{100}^{20} =	Fluorescenz	Pikratreaktion	Geruch nach:
1	14,20	52—60°	0,944	-11° 21'	Keine	Keine	Linalool, Methylbenzoat
2	1,80	60—80°	—	—	Sehr schwach blau	Gelbfärbung	Ebenso
3	16,—	80—105°	1,043	-0° 48'	Stark blau	Starke Reaktion, rote Nadeln	Zimtsäuremethylester, Indol, Anthranilsäuremethylester
4	5,10	105—137°	—	—	Zieml. stark blau	Ebenso	Ebenso
5	54,50	137—142°	1,107	+0° 6'	Sehr schwach blau	Schwache gelbrote Färbung	Zimtsäureester, Benzylbenzoat
6	3,—	142—152°	—	—	Keine	Keine	Benzylbenzoat
Verlust usw.	5,40	—	—	—	—	—	—

278 H. v. Soden: Ätherische Blütenextraktöle.

Indol, Anthranilsäuremethylester, Ester der Zimtsäure, insbesondere Methylester, und wohl auch Linalool enthält.

Ätherisches Extraktöl der gelben Narzisse.

Das (Frühjahr 1905) gewonnene, stark gelbrot gefärbte und intensiv riechende, kleine glänzende Krystalle ausscheidende Extrakt von breiiger Konsistenz gibt zunächst bei der ebenfalls lang dauernden Dampfdestillation wenig direktes Öl ($<H_2O$) und verhältnismäßig viel Öl aus dem Destillationswasser. Beide vereinigt gaben bei der Rektifikation ein anfangs ziemlich farbloses Destillat, das aber an der Luft bald eine gelbrote Farbe annimmt. Ausbeute an rektifiziertem ätherischen Extraktöl, auf 1000 kg frische gelbe Narzissenblüten berechnet = 68 g.

Eigenschaften des ätherischen Extraktöles. Der Geruch ist betäubend narzissenartig und verursacht Kopfschmerzen und Schwindel. Bei wärmerer Temperatur ist das Öl halbflüssig, erstarrt bei $20-22^{\circ}$ unter Auscheidung kleiner Blättchen, ähnlich dem Rosenöl. Spez. Gew. bei $25^{\circ} = 0,985$, optische Drehung wahrscheinlich einige Grade rechts (schwer erkennbar). Säurezahl 7, Verseifungszahl 202. Bei Zugabe von alkoholischem KOH zum Zwecke der Verseifung tritt Essigäthergeruch auf.

Bayrisch Gmain bei Bad Reichenhall, Villa Daheim,
April 1925.

13-026

Apparatives aus dem Laboratorium.

Von

Hanns John und Viktor Fischl.

[Aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Nachstehend folgt die Beschreibung dreier Apparate, deren Zusammensetzung einfach und leicht ist und deren Verwendung sicher in allen Fällen eine beträchtliche Ersparnis an Zeit, Mühe und Material bedeutet.

Die Ursache für die Veröffentlichung dieser, der Praxis entstammenden Beobachtungen bildet die Tatsache, daß diese Apparate weder in den verbreitetsten Lehrbüchern der organischen Methodik¹⁾ zu finden sind, noch — soweit sich eben Derartiges darin suchen läßt — in der Literatur bisher erwähnt wurden.

Daß der eine oder andere Apparat — oder auch sämtliche — da oder dort längst in Gebrauch sind, ändert nichts an dem Bestreben, diese Geräte allgemein bekannt zu machen und dadurch möglicherweise an anderen Stellen Hilfe zu leisten oder zumindest Anregung zur Benutzung derselben in skizzierten oder modifiziertem Zustande zu geben.

I.

Bei fortgesetzter Darstellung größerer Mengen Benzalacetone ergab sich einerseits, daß mit der üblichen Anordnung der Wasserdampfdestillation relativ wenig Benzalacetone in der Zeiteinheit überging, andererseits, daß zufolge des Erstarrens des Produktes im unteren Teil des Kühlers eine ständige Über-

¹⁾ H. Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, I. Bd. (1922); Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, I. Bd. (1921); Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, I. Bd. (1908) und Neuauflage.

13-026

wachung der Destillation notwendig war und schließlich, daß das Kühlerrohr, auch wenn es aus Schottglas hergestellt war, nach einer bestimmten Dauer des Gebrauches von selbst zerbrach. Wurde mit überhitztem Dampf gearbeitet, konnte zwar das Benzalaceton rasch übergetrieben werden; es besaß aber immer einen geringen Reinheitsgrad und das Kühlerrohr sprang in noch kürzerer Zeit.

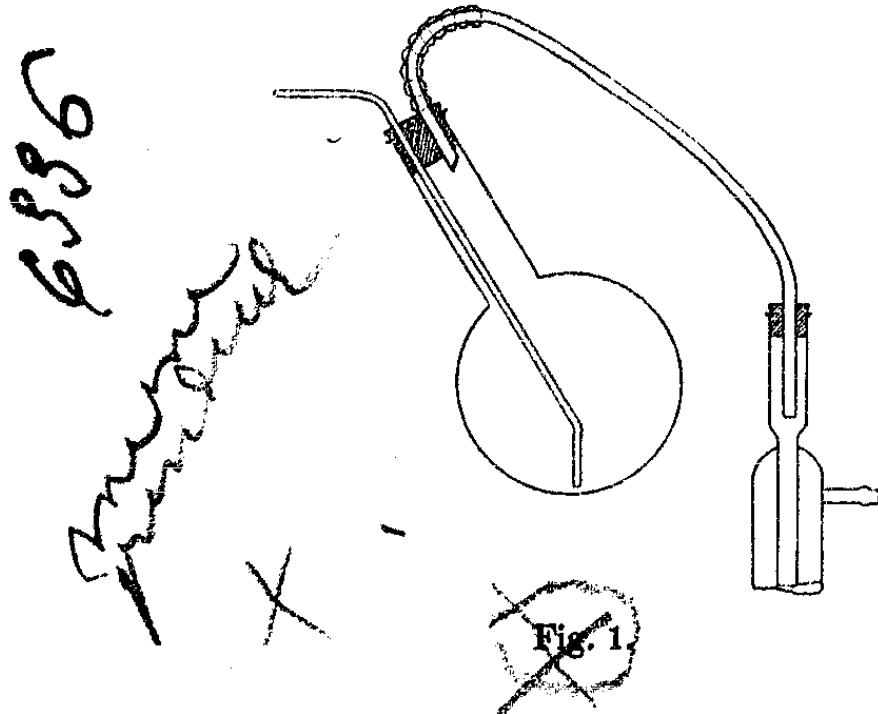
Diese Übelstände wurden durch die aus Fig. 1 ersichtliche Anordnung behoben.

Wesentliche Anforderungen hierbei sind: 1. Daß der Kühlerbogen eine mindest doppelt so große lichte Weite besitzt wie das Dampfeinleitungsrohr. 2. Daß er nach kurzem

Anstieg möglichst scharf nach abwärts biegt und bis zu seinem höchsten Punkt gut mit Asbest oder dergl. umwickelt ist. 3. Daß der Kühler senkrecht steht und der innere Durchmesser des Kühlerrohres größer ist, als der des Kühlerbogens.

Werden diese Bedingungen erfüllt, entstehen folgende Vorteile: 1. Liefert dieser Apparat — wie Kontrollversuche ergaben — ungefähr die dreifache Menge

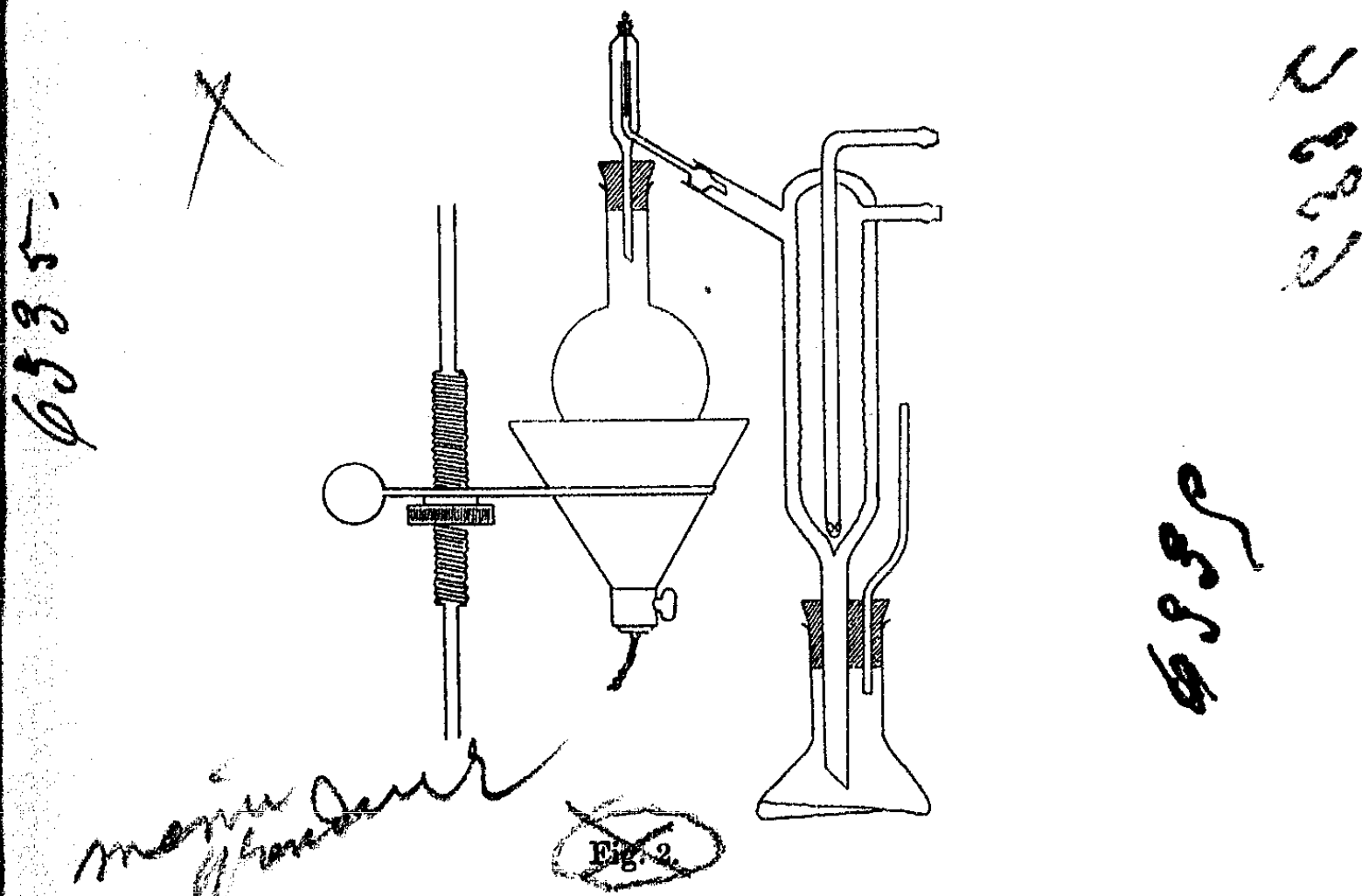
Benzalaceton in der gleichen Zeit. 2. Erübrigt sich die fortwährende Überwachung, da eine einmalige Feststellung der eben zur Kondensation ausreichenden Länge des Kühlers und der Geschwindigkeit des durchfließenden Wassers für den betreffenden Apparat genügt. 3. Ist die Gefahr des Springens des Kühlerrohres von vornherein beseitigt, da dasselbe nun gleichmäßig von der eintretenden Flüssigkeit benetzt wird. 4. Bedeutet zudem der senkrechte Stand des Kühlers eine außerordentliche Raumersparnis. 5. Kann diese Modifikation des Wasserdampfdestillationsapparates mit dem gleichen Erfolg nicht nur zur raschen Reinigung des Benzalacetons, sondern auch zur Entfernung oder Isolierung anderer mit Wasserdampf



flüchtiger Verbindungen benutzt werden, wie eigene Versuche bestätigten.

II.

Die Notwendigkeit, oftmals Äther aus Gefäßen verschiedener Größe mit möglichst geringem Verlust und unter beschränkten räumlichen Verhältnissen abzudestillieren, führte zur Konstruktion des durch Fig. 2 wiedergegebenen Apparates. Bemerkte sei: Auswahl des eben passenden Korkes aus einer Anzahl von verschiedener Größe, aber gleicher Bohrung, er-



möglicht es, mit geringstem Zeitaufwand den Kolben mit dem Destillationsaufsatz zu versehen. Mittels der am Stativ angebrachten Schraube kann man das Lichtbad rasch auf die geforderte Höhe bringen, während alles übrige ein für allemal fest bleibt. Von vielen hierbei geprüften Arten des Kühlers erwies sich die skizzierte am brauchbarsten. Daß der Kahlbaumsche Aufsatz und der Kühler durch Schliff verbunden sind, erspart u. a. das sonst infolge Volumänderung unvermeidliche öftere Auswechseln des Verbindungskorkes.

III.

Wiederholte Reinigung von Phthalimid und Benzoesäure durch Sublimation zeitigte die durch Fig. 3 veranschaulichte Anordnung, welche auf einfache Weise rasches Arbeiten erlaubt.

Hat man kleine Mengen Substanz zu sublimieren, so kann man sich eines Uhrglases und einer Absaugeprouvette bedienen. Soll mehr Produkt auf einmal gereinigt oder isoliert werden, verwendet man eine Porzellanschale, in welche zudem ein durchlöcherter Karton oder ein gleichbeschaffenes Aluminiumblech gelegt wird. Muß fortlaufend sublimiert werden, empfiehlt es sich, nach Fig. 3b die Schale durch eine mehr oder minder stark gewölbte Scheibe aus Eisen- oder Aluminiumblech zu ersetzen. Das Abdichten erfolgt am besten mit vorher befeuchtetem Asbestpapier. Um Verluste durch das Evakuieren zu vermeiden, wird vor die Öffnung der Saugflasche ein wenig Watte gelegt.

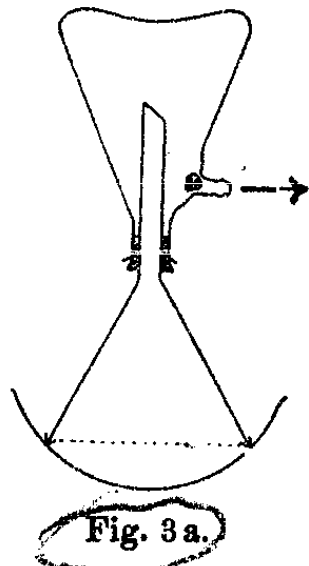


Fig. 3a.

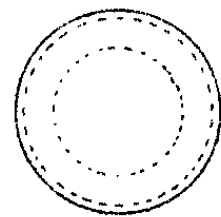


Fig. 3b.

6884

Handwritten notes:
um den
Karton
zu
ersetzen

Handwritten notes:
1
2
3

Neue Isomeren in der Isatinreihe.

Von

Gustav Heller und Rudolph Fuchs.

(VI. Mitteilung.)

[Aus dem Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 19. Mai 1925.)

Die Darstellung des Isatols¹⁾ aus Isatinsilber und Benzoylchlorid in Benzol bei Wasserbadtemperatur war insofern noch verbesserungsbedürftig, als es sich gezeigt hatte, daß neben dem krystallisierten Isatol auch amorphe Substanzen entstanden waren. Es wurde daher versucht, ob die Umsetzung bei niedriger Temperatur sich nicht verwirklichen ließe und dann eine vollständige Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erreicht werden könnte. In der Tat ließ sich die Umsetzung bei Anwendung von kalt dargestelltem Isatinsilber durch 8 tägiges Stehen erzielen, und es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen neben zurückgebildetem Isatin und Isatol (α) ein neues Isomeres entstanden war, welches β -Isatol genannt werden möge. Die Substanz erwies sich als sehr unbeständig und ging beim längeren Erhitzen in Benzol in amorphe Produkte über. (In anderen Lösungsmitteln wurden auch krystallisierte Substanzen erhalten.) Damit war dann der frühere Befund erklärt. Die Reinigung der Verbindung bot einige Schwierigkeiten, sie gelang mittels heißen Essigesters; dabei geht das noch unreine, aber schon krystallisierte Rohprodukt leicht in Lösung und alsbald scheiden sich gut ausgebildete Krystalle ab. Die Substanz ist jetzt schwerer löslich in Essigester; ob bei der Reinigung schon eine Umlagerung stattgefunden hat, ist zweifelhaft.

¹⁾ Ber. 49, 2771 (1916); 53, 1545 (1920).

Das neue Isomere besitzt wie α -Isatol in Phenol das dreifache Molekulargewicht. Die Substanz ist durchgängig leichter löslich und zeigte ihre Verwandtschaft mit der α -Verbindung dadurch, daß sie durch mehrmonatiges Aufbewahren und auch durch Erhitzen mit Alkohol in diese nicht glatt umgelagert wurde. Aber es sind strukturelle Unterschiede vorhanden, denn die β -Verbindung gibt die Indopheninreaktion im Gegensatz zum α -Isatol. Als charakteristisch unterschieden ist ferner der Schmelzpunkt anzugeben, α -Isatol schmilzt bei $194,5^{\circ}$ unter ganz schwacher Gasentwicklung, β -Isatol bei $162\text{--}163,5^{\circ}$ unter lebhaftem Aufschäumen.

Die in verschiedener Weise dargestellten Isatinsilbersalze zeigen, wie schon früher erwähnt¹⁾, keine wesentlichen Unterschiede, doch ergeben sich solche in dem Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte; ferner ist es anscheinend nicht gleichgültig, ob die Umsetzung in Benzol oder Äther vorgenommen wird.²⁾ In den Ansätzen, welche bei niedriger Temperatur gemacht wurden, konnte bei Benzol α -Isatol nachgewiesen werden, während das bei Äther anscheinend nicht der Fall war.

Über die Konstitution des β -Isatols lassen sich zurzeit keine sicheren Angaben machen. Bei der noch immer größer werdenden Kompliziertheit der Materie müssen sie jedenfalls bis zur Erledigung anderer Arbeiten auf diesem Gebiete zurückgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

β -Isatol.

Bezüglich der Darstellung des Isatin-silbersalzes wurde beobachtet, daß der Graustich, welcher dem durch Zusammengeben siedendheißer Lösungen von Isatin in Alkohol

¹⁾ Ber. 54, 2215 (1921).

²⁾ A. Hantzsch, der meist mit wenig Lösungsmittel gearbeitet hat, nimmt eine lebhaftere Reaktionsfähigkeit des nach ihm [Ber. 54, 1242 (1921); 55, 3189 (1922)] dargestellten Isatinsilbersalzes an, obwohl nicht einzusehen ist, welcher wesentlichen Unterschied seine Vorschrift von der G. Hellerschen [Ber. 49, 2770 (1916)] zeigen soll. Es sei noch ausdrücklich zugefügt, daß das Silberacetat in heißem Wasser gelöst werden soll, vgl. Ber. 51, 184 (1918).

und Silberacetat in Wasser entstandenen Präparat anhaftet, schwächer wird, wenn die Lösungen etwas abgekühlt waren, und daß bei der durch doppelte Umsetzung von Isatin-natrium und Silbernitrat bei Zimmertemperatur erhaltenen Substanz die rote Farbe am stärksten und der Graustich am geringsten, aber noch recht deutlich war; das bezieht sich auf die getrockneten Verbindungen.

5 g durch doppelte Umsetzung kalt dargestelltes Isatin-silber¹⁾ wurden mit 15 g wasserfreiem Äther und 2,8 g Benzoylchlorid in dunkler Flasche 8 Tage lang bei etwa 30° stehen gelassen, wobei das dunkle Salz hellgelb wird. Man saugt ab (Äther A) und zieht das gepulverte Gemisch wiederholt mit der 15fachen Menge Benzol aus, wobei jedesmal nur einige Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Die ersten Fraktionen schieden rotgelbe Krystallkörner aus vom Schmp. 146 bis 158°, während aus den späteren Anteilen Isatin krystallisierte. Die vereinigten niedrig schmelzenden Fraktionen in Menge von 1,4 g wurden mit 10 ccm heißen Essigesters unter Umschütteln übergossen, worauf alsbald Lösung erfolgte und dann sofort gelbgefärbte Krystallnadeln sich ausschieden. Sie wurden nach kurzer Zeit abgesogen und in etwa 60 ccm Aceton unter gelindem Erwärmen gelöst; auf Zusatz des halben Volumens Ligroin schied sich β -Isatol in wetzsteinartigen, verwachsenen Formen von orangegelber Farbe ab, welche sich gegen 160° rot färbten und bei 162—163,5° unter lebhaftem Aufschäumen schmolzen. 0,6 g reine Substanz. Sie verliert bei 105—110° 7,16% an Gewicht, für $\frac{1}{2}$ Mol auf die trimolekulare Verbindung berechnen sich 6,17%. Die Farbe wurde durch das Trocknen etwas gelber und der Schmelzpunkt erhöhte sich auf 163—164°.

0,1648 g gaben 0,3958 g CO₂ und 0,0530 g H₂O.
 0,0686 g „ 5,6 ccm N bei 18° und 758 mm.
 0,1292 g „ 10,8 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für C ₈ H ₆ O ₂ N:		Gefunden:	
C	65,29	65,5	— %
H	3,43	3,6	— „
N	9,52	9,55	9,73 „ .

¹⁾ Ber. 40, 1294 (1907).

0,101 g in 22,65 g Eisessig gaben eine Depression von 0,032°.
 0,1502 g, 0,198 g in 25,7 g Phenol gaben eine Depression von
 0,098°, 0,132°.

Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. $3 \times 147 = 441$	547 441 482.

Das ätherische Filtrat A enthielt nach der Wäsche mit Soda im wesentlichen Benzoessäure-anhydrid.

Als der Versuch mit heiß dargestelltem Isatinsilber ausgeführt wurde, konnten nur 0,3 g reines β -Isatol erhalten werden. Die vereinigten und eingedampften Benzol-Mutterlaugen schieden N-Benzoyl-isatin ab, welches durch Vergleich und Überführung in Benzoyl-isatinsäure nachgewiesen wurde. Vielleicht ist der Unterschied im Verhalten der beiden Salze darauf zurückzuführen, daß die verschieden dargestellten Präparate verschieden leicht angreifbar sind und die Reaktion also in einem Falle schneller verläuft.

Die Verbindung ist in heißem Alkohol ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich, welche fast dieselbe Nuance besitzt, wie eine gleich konzentrierte Isatinlösung, in Eisessig orangerot, schwerer in Benzol und Essigester. Von konzentrierten Säuren wird sie nicht merklich aufgenommen. Gegen Alkali verhält sich die Substanz wie α -Isatol; sie ist darin orangerot löslich ohne Farbumschlag und beim Ansäuern fallen gelbe Flocken aus; nach 24 stündigem Stehen der alkalischen Lösung ist Bildung von isatinsaurem Salz erfolgt. Wird die alkalische Lösung erhitzt, so wird die Farbe zunächst etwas lebhafter und verblaßt erst nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute. Die alkoholische Lösung gibt mit heißer Silberacetatlösung rote Flocken, kalt mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung; auch Phenylhydrazin und Essigsäure war ohne Einwirkung. Zinkstaub und Essigsäure reduzieren die alkoholische Lösung, und beim Verdünnen scheiden sich farblose Flocken aus. Die Indopheninreaktion tritt rasch und intensiv ein. Ätherische Diazomethanlösung wirkt lebhaft ein, doch konnte kein krystallisiertes Derivat erhalten werden. Die Substanz ist in Lösungsmitteln unbeständig; während α -Isatol, mit Eisessig längere Zeit gekocht, keine Änderung erfährt, und auf Zusatz von wenig Wasser wieder auskrystallisiert, wird die β -Verbindung sowohl bei längerem Kochen mit Eisessig als auch mit Benzol verändert.

0,46 g Substanz wurden mit der 20fachen Menge Eisessig 1 Stunde erhitzt, wobei Lösung erfolgte. Nach längerem Stehen schieden sich gelbrote Krystallkörner aus, welche bei 177—180° schmolzen. Die Substanz ist aber nicht einheitlich. Mit Essigester ließ sich ein Teil ausziehen, woraus sich gelbe Krystalle vom Schmp. 175—177° (unter Aufschäumen) abschieden; sie lösen sich schwer in konzentrierter Salzsäure, in Alkali orangerot, nach dem Lösen in Aceton schieden sich auf Zusatz von Petroläther dunkelrote Krystalle vom Schmp. 210—211° (Aufschäumen nach vorheriger Dunkelfärbung) ab. Der in Essigester schwerer lösliche Rückstand schmolz unter Dunkelfärbung und Aufschäumen bei 181—184°. Diese sekundäre Reaktion muß noch weiter untersucht werden.¹⁾

Die nahe Beziehung zum α -Isatol wird dadurch gekennzeichnet, daß das β -Isomere bei 2 monatigem Liegen sich zum Teil in die α -Verbindung umlagert und infolgedessen in Alkohol sehr schwer löslich wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylal wurde nahezu reines Isatol erhalten. Auch schon

¹⁾ A. Hantzsch bemüht sich seit Jahren, das Isatol nachzuarbeiten und hat über seine negativen Resultate und anscheinenden Erfolge verschiedentlich Mitteilungen gemacht [Ber. 54, 1249 (1921); 55, 3180 (1922); 56, 2114 (1923)]; er kam schließlich zu dem Resultat [Ber. 58, 685 (1925)], daß beim Arbeiten unter den von ihm gewählten Bedingungen Isatoid entsteht. Wie sich aus oben Mitgeteiltem ergibt, ist das von ihm beschriebene, durch direkte Einwirkung von Eisessig auf das Reaktionsgemisch von Isatinsilber und Benzoylchlorid erhaltene Produkt, das durch sein leichtes Zusammenklumpen, die nicht stimmenden Analysen des Silbersalzes und die mangelnde gute Krystallisationsfähigkeit als unreine Substanz gekennzeichnet ist und bei 178—182° schmilzt, offenbar das sekundäre Umsetzungsprodukt, das keine wesentlichen Mengen β -Isatol mehr enthält, da es keine Indopheninreaktion gibt. Für die Bezeichnung Isatoid ist außer der angegebenen Bimolarität nicht die geringste Berechtigung vorhanden, da keine chemischen Vergleichsprodukte mit dem Methylisatoid gefunden worden sind. Im übrigen kann das von Hantzsch beschriebene Präparat wegen seiner Uneinheitlichkeit keine weitere Diskussion beanspruchen. Ich möchte aber konstatieren, daß A. Hantzsch nach seinen Mißerfolgen mit der Nacharbeitung meiner Untersuchung über die Isatoide [Ber. 53, 1546 (1920); 54, 1221 (1921); 55, 1006 (1922); 56, 200, 1591 (1923)] jetzt wiederum zu einer in experimenteller Hinsicht irreführenden Wiedergabe meiner Arbeiten über das Isatol gekommen ist, die hier ihre Ergänzung finden.

durch längeres Erwärmen mit Alkohol tritt diese Schwerlöslichkeit ein.

Als 5 g kalt dargestelltes Isatinsilber in 15 g Benzol mit Benzoylchlorid, wie oben, stehen gelassen wurden, vollendete sich die Umsetzung bei 50° auch innerhalb 8 Tagen. Nach dem Absaugen schieden sich beim Stehen des Benzols Körner ab, die, wie oben, zuerst mit Essigester behandelt, dann aus Aceton und Petroläther krystallisiert wurden und β -Isatol ergaben. Das Gemisch von Chlorsilber und Reaktionsprodukt wurde mit Benzol fraktioniert ausgezogen. Die erste Fraktion enthielt im wesentlichen β -Isatol, welches in der gleichen Weise gereinigt wurde. Die übrigen Fraktionen gaben teils Krystalle vom Schmp. 192—196°, die in der Hauptsache Isatin waren, teils solche, die bei 179—192° schmolzen. Diese wurden mit der vierfachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, wobei α -Isatol ungelöst blieb; es wurde nochmals mit wenig Alkohol heiß ausgezogen und dann aus Methylal krystallisiert. Die erhaltene Substanz schmolz wie früher bei 194,5° und war nach Mischschmelzpunkt und anderen Eigenschaften identisch mit α -Isatol.

Derselbe Versuch, bei Zimmertemperatur durchgeführt, gab weniger α -Isatol. Bei den Versuchen, die in Äther angesetzt wurden, konnte in keinem Falle α -Isatol, sondern nur die β -Verbindung erhalten werden.

Mitteilung aus dem org.-chemischen Laboratorium
des R. Politecnico Torino.

Über die Konstitution des Benzols
und die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne.

Von

Michele Giua und Rodolfo Petronio.

(Eingegangen am 20. Mai 1925.)

Allgemeiner Teil.

In einer vor etlichen Jahren veröffentlichten Mitteilung¹⁾, in der die von einem von uns zu jener Zeit ausgeführten Untersuchungen über die Substitution der Nitrogruppe in einigen aromatischen Nitroverbindungen zusammengefaßt wurden, findet sich eine Zusammenstellung der wichtigeren Untersuchungen, die sich auf die Konstitution des Benzols beziehen.

Ich habe bei der Gelegenheit einige Einwendungen gegen die damals neue Theorie von Harry Shipley Fry²⁾, die bekanntlich auf die elektronische Auffassung der Valenz von J. J. Thomson gegründet ist, erhoben. Vor 2 Jahren³⁾ kamen wir in aller Kürze auf dieses Problem zurück, wobei die Vorzüge der elektronischen Formel des Benzols von D. Vorländer in den Vordergrund gerückt wurden.

Wir wenden uns nunmehr diesem Gegenstande erneut zu, indem wir zuerst in einem allgemeinen Teil den Versuch zu einer theoretischen Zusammenfassung der verschiedenen bereits mitgeteilten Untersuchungen machen und dabei auch die Ergebnisse der neuen Untersuchungen, die im experimentellen Teile dieser Arbeit mitgeteilt werden sollen, verwerten.

¹⁾ Gazz. chim. 46, II, 256 (1916).

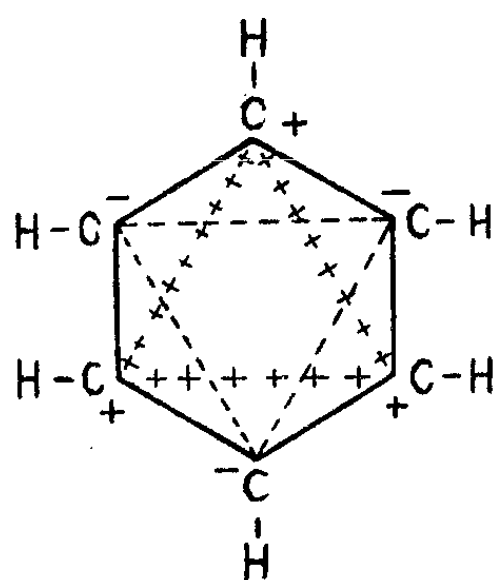
²⁾ Vgl. seine Monographie: The electronic Conception of Valence and the Constitution of Benzene, 1921.

³⁾ Atti del 1° Congresso Nazionale di chimica pura ed applicata, p. 421, Rom 1928.

Der Kürze halber unterlassen wir es, auf die Geschichte der Ansichten auf die Konstitution des Benzols einzugehen, und infolgedessen verzichten wir auch darauf, die Auffassungen der verschiedenen Chemiker, die mit den von uns vorgetragenen irgendwelche Beziehung haben, wiederzugeben. Wir beziehen uns auf die zahlreichen zusammenfassenden Veröffentlichungen, die ein klares Bild des Gegenstandes¹⁾ geben; auf diese sei zum Verständnis einiger der folgenden theoretischen Betrachtungen verwiesen.

Über die Konstitution des Benzols.

In der Sechseckformel des Benzols von Kekulé treten infolge der freien Valenz, die jedes Kohlenstoffatom besitzt, zwischen den sechs Kohlenstoffatomen zwei Kraftsysteme auf;



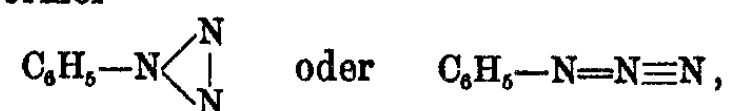
das eine positiv, das andere negativ. Sie ergeben sich aus den Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen in Metastellung, wie das in der nebenstehenden Formel angedeutet ist. Diese zwei Kraftsysteme von entgegengesetztem Zeichen machen das Benzolmolekül besonders beständig, so daß sich sein Kohlenstoffkern sogar gegen den Angriff energischer Oxydationsmittel widerstandsfähig er-

weist; er bleibt bei vielen, auch tiefer greifenden Umwandlungen, die das Benzol erleiden kann, unverändert. Nur die Wasserstoffatome besitzen eine gewisse Unabhängigkeit von diesen zwei Kraftfeldern und können je nach ihrer elektrischen Ladung reagieren.

Das Eintreten eines Substituenten übt auf das Gleichgewicht, das zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzols besteht, keinen großen Einfluß aus, welcher Natur er auch sei, da ihm nur ein Kohlenstoffatom einen Teil seiner Valenz-

¹⁾ Vgl. besonders Henrich, Theorien der organ. Chemie, IV. Aufl., 1921.

affinität abgibt. Dies erklärt uns, warum eine Verbindung, z. B. der Formel



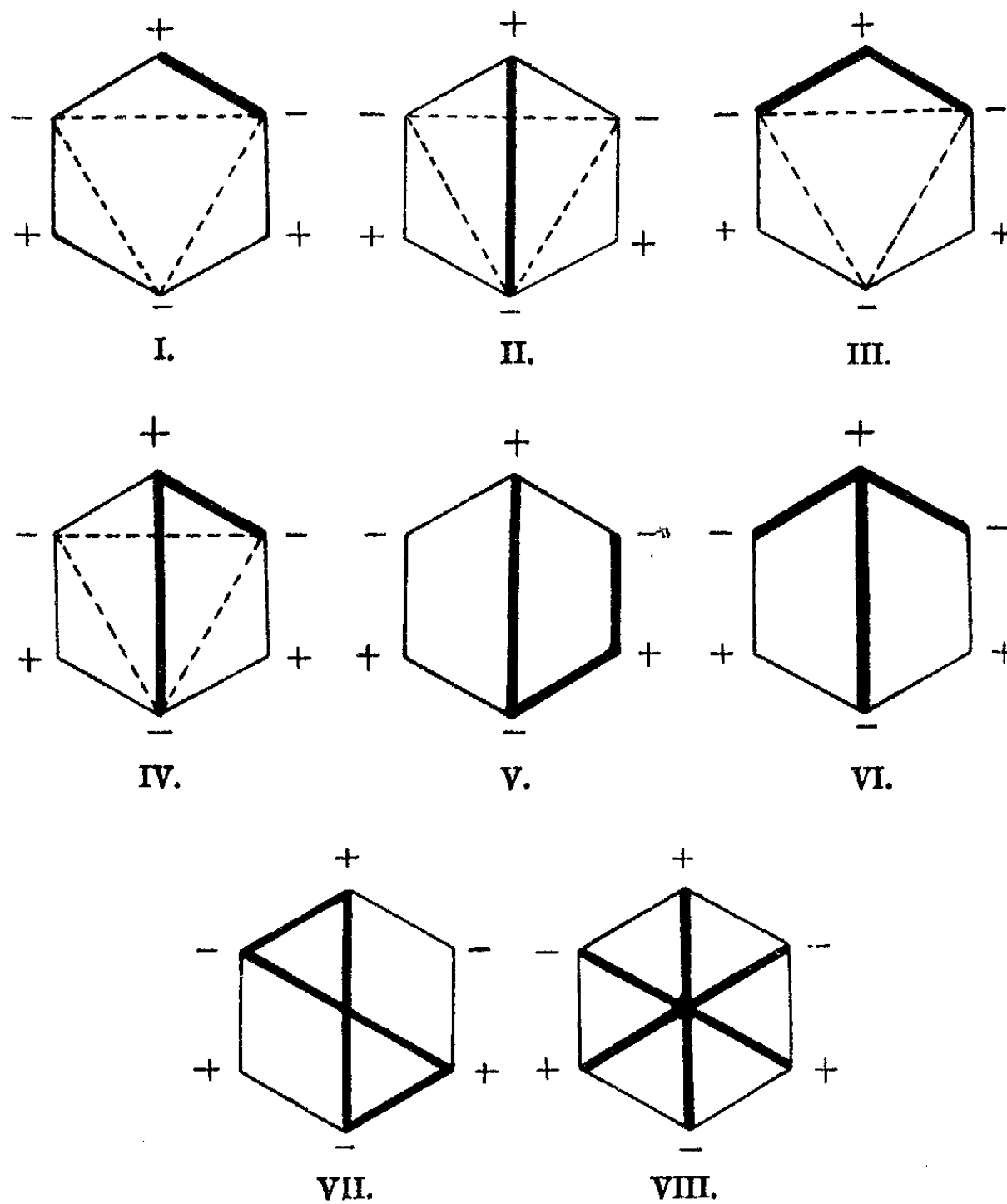
die bei mittlerer Temperatur höchst unbeständig sein müßte, eine gewisse Beständigkeit besitzt, so daß sie bei einem Drucke von 12 mm unzersetzt destilliert.

Die zwei Kraftsysteme des Benzols können jedoch einen wirklichen Bruch erleiden, wenn wenigstens zwei substituierende Atome oder Radikale vorhanden sind. Ein solcher Bruch kann in einem der zwei Valenzfelder infolge der Konzentrierung von positiven oder negativen Ladungen in einem der Kohlenstoffatome erfolgen, das vermöge dieses Überschusses an Ladungen Valenzlinien mit den Kohlenstoffatomen entgegengesetzten Zeichens austauschen muß. Diese Atome befinden sich stets in Ortho- oder in Parastellung (in denen die Atome eine entgegengesetzte elektrische Ladung haben) und nie in Metastellung. Auf diese Weise entsteht das charakteristische ortho-para-Verhalten einiger Derivate des Benzols, das so gänzlich verschieden von dem der meta-Derivate ist. Auf diese Weise kann man, je nach der Zahl der Substituenten im Benzolringe, das Verschwinden einer oder beider meta-Kraftsysteme erreichen, während sich Austausch von ortho-para-Valenzen ergeben müssen. Diese Verbindungen können z. B. durch folgende Schemata (S. 292) dargestellt werden.

Diese Formelbilder erklären leicht das Verhalten der Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen, sowie auch dasjenige der Halogennitrobenzole. Das Schema I erklärt uns ohne weiteres das Verhalten des Orthodinitrobenzols, in dem eine der zwei Nitrogruppen leicht ersetzbar ist; das Schema II stellt das chemische Verhalten des Paradinitrobenzols dar, das, zugleich mit demjenigen des Orthoisomeren, durch die grundlegenden Untersuchungen von Laubenbeiner¹⁾ und von Lobry de Bruyn²⁾ aufgeklärt wurde. Eine noch größere Bedeutung gewinnt dieses Schema, wenn man darauf die von Prof.

¹⁾ Ber. 9, 1828 (1876); 11, 1155 (1878).

²⁾ Rec. trav. chim. 2, 236 (1883); 13, 124 (1894); 18, 41 (1899); 20, 124 (1901); 23, 26 (1904).



A. Angeli¹⁾ gemachten Betrachtungen über das Verhalten einiger Derivate des Benzols und die Analogien, die sie mit den entsprechenden Derivaten der aliphatischen Reihe aufweisen, anwendet.

Angeli zeigte hier „die wichtigen Analogien im Verhalten einiger in Ortho- und Parastellung substituierter Stickstoffderivate des Benzols



¹⁾ Memorie Reale Acc. Lincei 14, 1 (1924).

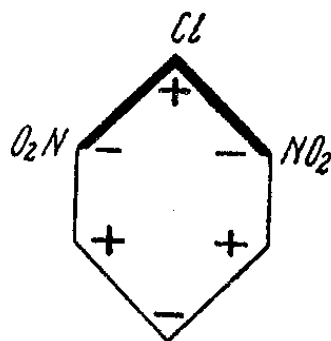
mit denjenigen der entsprechenden Derivate, in denen die gleichen Substituenten unmittelbar verbunden sind:

A—B“.

„Die zwei Reste A und B in den aromatischen Verbindungen können miteinander reagieren, oder mit anderen Substanzen, wie wenn der Benzolring nicht existieren würde,“ also wie wenn Derivate des Hydrazins oder eines Diazohydrats vorlägen.

Das Benzolschema II (ebenso wie I für die Orthoderivate) erklärt die zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 bestehende Bindung, so zwar, daß die elektrischen Ladungen entgegengesetzten Zeichens dieser Atome die von Angeli angeführte „Leitfähigkeit gegenüber den Substituenten“ erzeugen können.

Das Schema III erklärt das Verhalten vieler Derivate des Benzols, als deren Prototyp das vizinale Trinitrobenzol, das kürzlich von Koerner und Contardi¹⁾ erhalten wurde, betrachtet werden kann. In diesem ist die Nitrogruppe in Stellung 2, die eine den beiden zu ihr in ortho stehenden Nitrogruppen entgegengesetzte Ladung besitzt, leicht beweglich. Ein gleichartiges Verhalten zeigt das Chlorodinitrobenzol²⁾:



und andere ν -Halogennitroderivate des Benzols.

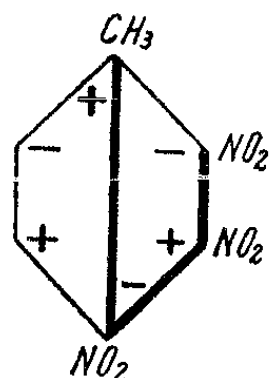
Das Schema IV gilt vollständig für alle *as*-Trinitro-, Dinitrochloro- (oder -bromo-), Dinitrooxyalkylderivate des Benzols, welche die zwei Nitrogruppen in Metastellung und den anderen Substituenten in Ortho- bzw. Parastellung zu den zwei erst genannten Nitrogruppen enthalten. Das charakteristische Ver-

¹⁾ Rend. Acc. Lincei 23, II, 164 (1914).

²⁾ Ostromyslenski, dies. Journ. [2] 78, 261 (1908); Ullmann, Ann. Chem. 366, 110 (1909); Borsche, Ann. Chem. 386, 356 (1911); 402, 81 (1913).

halten des asymm. Trinitrobenzols¹⁾, des 1,2,4-Chlorodinitrobenzols²⁾ usw. ist bekannt.

Das Schema V erklärt ebenfalls das Verhalten vieler Derivate des Benzols. Eine diesem Schema entsprechende Verbindung ist das Trinitrotoluol-2,3,4:



Es zeigt, wie aus den zahlreichen in folgender Tabelle zusammengestellten Untersuchungen hervorgeht, ein chemisches Verhalten, das mit der angegebenen Formel vollkommen übereinstimmt.

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Ammoniak	2,4-Dinitro-m-toluidin	92°	Hepp, Ann. Chem. 215, 366 (1882); Giua, Rend. Acc. Lincei 23, II, 484 (1914); G. 14, I, 347 (1915)
Methylamin	2,4-Dinitro-m-methyltoluidin	81°	Brady u. Gibson, Journ. Ch. Soc. 119, 98 (1921)

¹⁾ Hepp, Ann. Chem. 215, 361 (1882); Lobry de Bruyn, Rend. Acc. Lincei 9, 186 (1890); Hantzsch, Ber. 39, 1096 (1906).

²⁾ Engelhardt u. Latschinow, Z. Chem. 1870, 233; Jahresber. 1870, 520; Clemm, dies. Journ. [2] 1, 170 (1870); Willgerodt, Ber. 9, 978 (1876); 12, 763 (1879); 17, 1765 (1884); Koerner, Gazz. chim. 4, 323 (1874); Leymann, Ber. 15, 1233 (1882); Heim, Ber. 21, 589 (1888); O. Ernst, Ber. 23, 2429 (1890); Nietzki u. Simon, Ber. 28, 2973 (1895); Kym, Ber. 32, 3539 (1899); Reverdin u. Dresel, Ber. 37, 1517 (1904); Bull. [3] 31, 1079 (1904); Reissert u. Goll, Ber. 38, 63 (1905); von Heteren, R. 20, 108 (1901); Lulofs, R. 20, 298 (1901); Holleman u. Wilhelmy, R. 21, 439 (1902); Blanksma, R. 21, 424 (1902); Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 93 (1905); Jaubert, R. 24, 321 (1905); Jouillard, Bull. [3] 33, 1184 (1905); Buguet, Compt. rend. 151, 305 (1910); A. Sanna, Gazz. chim. 34, II, 221 (1904); Giua, Marcellino u. Curti, Gazz. chim. 50, II, 300 (1920).

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Benzalmethylamin	2,4-Dinitro-m-methyltoluidin	81°	Giua, G. 53, 54 (1923)
Hydrazin	2,4-Dinitro-m-tolylhydrazin	170°	Brady, Journ. Ch. Soc. 119, 894 (1921)
Semicarbazid	2,4-Dinitro-m-tolylsemicarbazid	185° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 847 (1923)
o-Aminophenol	2,6-Dinitro-5-methyl-2'-oxydiphenylamin	144—145°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
p-Aminoacetophenon	2,6-Dinitro-5-methyl-4'-acetyldiphenylamin	178°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
Phenylhydrazin	2,6-Dinitro-5-methylhydrazobenzol	137° (unter Zers.)	Giua, G. 48, II, 8 (1918)

Natürlich würde ein ähnliches Schema für das symm. Tetranitrobenzol passen, falls diese Verbindung bekannt wäre; sie müßte zwei labile Nitrogruppen enthalten, und zwar wären es diejenigen in den Stellungen 1,3.

Das Schema VI entspricht dem wohlbekanntem Verhalten des so wichtigen Pikrylchlorids; ein Verhalten, das schon von dem Entdecker dieser Substanz, Pisani¹⁾, bemerkt wurde, noch ehe Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen bekannt gab.

Auch das Schema VII vermag zutreffend das Verhalten von symmetrisch substituierten Tetraderivaten des Benzols darzustellen. Ein sehr überzeugendes Beispiel dafür bildet das Verhalten des γ -Trinitrotoluols, das von dem einen von uns ziemlich eingehend untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Ergebnisse, die durch die Einwirkung von organischen Basen auf das γ -Trinitrotoluol erhalten wurden:

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Hydroxylamin	β -4,6-Dinitro-m-tolylhydroxylamin	106—107° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 657 (1923)
Hydrazin (Hydrat)	4,6-Dinitro-m-tolylhydrazin	194° (unter Zers.)	Giua, G. 49, II, 171 (1919); 53, 849 (1923)

¹⁾ Compt. rend. 39, 852 (1854).

Name der Base	Erhaltenes Derivat	Schmelzpunkt	Literatur
Semicarbazid	4,6-Dinitro-m-tolyl-semicarbazid	237—238° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 846 (1923)
Thioharnstoff	2,4-2',2',4-Tetranitro-5,5'-dimethyldiphenylsulfid	189—190°	Giua, G. 53, 299 (1923)
	2,4-2',4'-Tetranitro-5,5'-dimethyldiphenyl-disulfid	263—265°	Giua, ebenda
o-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-2'-oxydiphenylamin	202—203°	Giua, G. 51, II, 169 (1921)
m-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-3'-oxydiphenylamin	197—198°	Giua, G. 51, II, 170 (1921)
p-Aminophenol	2,4-Dinitro-5-methyl-4'-oxydiphenylamin	194°	Giua, G. 51, II, 171 (1921)
o-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-2'-aminodiphenylamin	195—196°	Giua, G. 53, 49 (1923)
m-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-3'-aminodiphenylamin	160—161°	Giua, G. 53, 50 (1923)
p-Phenylendiamin	2,4-Dinitro-5-methyl-4'-aminodiphenylamin	174—175°	Giua, ebenda
p-Aminoazobenzol	2,4-Dinitro-5-methyl-4'-phenylazodiphenylamin	186—187°	Giua, G. 51, I, 322 (1921)
p-Aminoacetophenon	2,4-Dinitro-5-methyl-4'-acetyldiphenylamin	165—166°	Giua, G. 51, I, 321 (1921)
Phenylhydrazin	2,4-Dinitro-5-methylhydrazobenzol	155° (unter Zers.)	Giua, G. 48, II, 13 (1921)
o-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,4'-dimethylhydrazobenzol	159—160° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 17 (1923)
m-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,3'-dimethylhydrazobenzol	151—152° (unter Zers.)	Giua, G. 53, 172 (1923)
p-Tolylhydrazin	2,4-Dinitro-5,4'-dimethylhydrazobenzol	165—166°	Giua, G. 51, I, 324 (1921)
Methylphenylhydrazin, asymm.	5-Methyl-2,4-dinitromethylhydrazobenzol	141°	Giua, G. 50, II, 329 (1920)

Es zeigt sich also, daß die in 3-Stellung befindliche Nitrogruppe labil ist; natürlich ist die Methylgruppe, die gleichfalls labil sein müßte, ihrer Natur wegen für Substitutionsreaktionen nicht so geeignet, wie die Nitrogruppe. Auch das Bromotrinitrobenzol-1,3,4,6, welches von dem einen von uns kürz-

lich¹⁾ erhalten wurde, zeigt ein chemisches Verhalten, das mit dem angegebenen Schema vollkommen übereinstimmt. In diesem sind sowohl das Bromatom als auch die Nitrogruppe in Stellung 3 labil und können von Ammoniak-, Hydroxylamin-, Hydrazin-, Semicarbazid- usw. Resten substituiert werden.

Das Schema VIII findet in der chemischen Literatur verschiedene Bestätigungen. So sind z. B. im 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlorobenzol die drei Halogenatome labil.²⁾ Und tatsächlich setzt sich diese Verbindung leicht mit Natriumäthylat um, wobei Trinitrophenyläther entsteht. Das gleiche Verhalten zeigt das 1,3,5-Trinitro-2,4,6-tribrombenzol.³⁾

In dieser kurzen Zusammenfassung haben wir nur einige der zahlreichen Beispiele angeführt, die das von uns jetzt vorgeschlagene Benzolschema bekräftigen; sie bilden eine Bestätigung der Deformationen der Linien der sechs freien Valenzen, die dieser Kohlenwasserstoff infolge des Eintretens bestimmter Substituenten in dem Sechsering erleidet.⁴⁾

Experimenteller Teil.

Die in dieser Mitteilung angeführten Untersuchungen beziehen sich auf:

I. Die Einwirkung von Cyanamid auf 1,2,4-Chlorodinitrobenzol, β - und γ -Trinitrotoluol.

II. Die Einwirkung von Semicarbazid und Semioxamazid auf Pikrylchlorid.

III. Die Einwirkung der Benzalalkylamine auf β - und γ -Trinitrotoluol.

I. Einwirkung von Cyanamid auf aromatische Nitroderivate.

Soweit uns bekannt, ist bisher über das Verhalten von Cyanamid zu aromatischen Nitroderivaten nichts veröffent-

¹⁾ Giua, Gazz. chim. 51, I, 307 (1921); 52, I, 316, 346 (1922).

²⁾ Jackson u. Wing, Am. chem. Journ. 9, 354 (1887); Jackson u. Smith, Am. chem. Journ. 32, 171 (1904).

³⁾ Jackson u. Wing, daselbst; Jackson u. Warren, Am. chem. Journ. 13, 189 (1891); 15, 611 (1893).

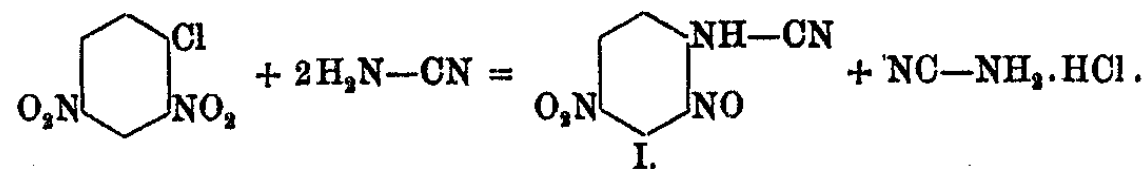
⁴⁾ Vgl. auch J. Kenner, Journ. Chem. Soc. 105, 2717 (1914); 117, 852 (1920); 119, 1047 (1921); 121, 675 (1922).

licht.¹⁾ Wir haben daher die Einwirkung des Cyanamids auf solche Polynitroderivate, die eine labile Nitrogruppe enthalten, sowie auf Halogennitroverbindungen mit labilem Halogenatom studiert. Diese Untersuchungen hatten für uns ein doppeltes Interesse: Erstens stehen sie mit unseren früheren Arbeiten über die Substitutionsprozesse im Benzolringe in Beziehung und ferner gestatteten sie, zu entscheiden, in welcher Form das Cyanamid reagiert. Es ist bekannt, daß dieser wichtigen Substanz nachstehend zwei Formeln zugeschrieben wurden:



und bisher vermag man nicht zu entscheiden, welche von ihnen das Verhalten des Cyanamids²⁾ besser versinnbildlicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in einer Lösung von Cyanamid beide Formen im Gleichgewicht vorhanden sind; die Aminform ist jedoch vorherrschend.

Läßt man eine ätherische oder wäßrige Lösung von Cyanamid auf eine alkoholische Lösung von 1,2,4-Chlorodinitrobenzol einwirken, so reagieren diese Substanzen nach folgendem Schema:



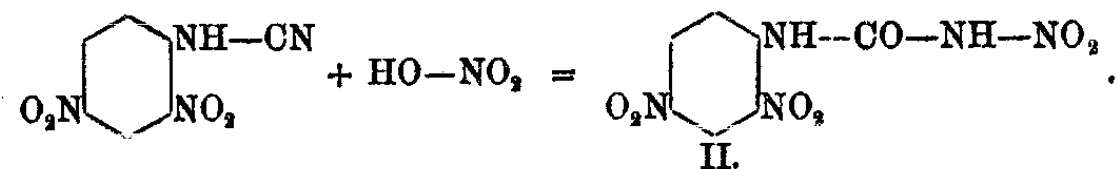
Und zwar bildet sich das bisher noch unbekannte 2,4-Dinitrophenylcyanamid, das ähnliche Eigenschaften wie die von mehreren Autoren³⁾ auf verschiedenen Wegen erhaltenen Mononitrophenylcyanamide aufweist. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Dinitrophenylcyanamids mit konzentrierter Salzsäure wandelt es sich quantitativ in Dinitrophenylharnstoff um. Beim Behandeln des Dinitrophenylcyanamids mit rauchender Salpetersäure geht eine interessante Reaktion vor sich: Vorerst löst sich das Dinitrophenylcyanamid mit einer schönen

¹⁾ Über das Verhalten von Phenylcyanamid gegenüber dem Pikrinsäure- und 2,4-Dinitrophenol siehe M. Busch, G. Blume u. E. Pungs, dies. Journ. [2] 79, 532 (1909).

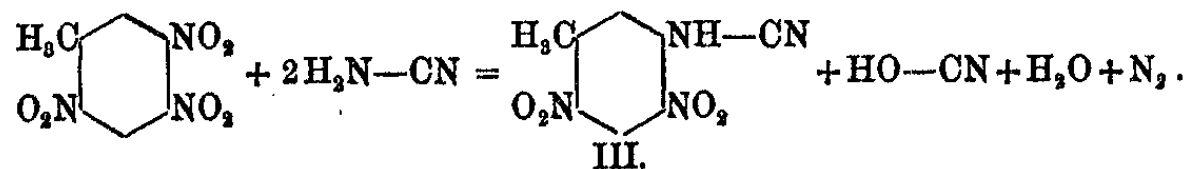
²⁾ Diesbezüglich sind interessante Betrachtungen von E. A. Werner gemacht worden in seiner Monographie *The chemistry of Urea*, S. 82 u. f. (1923).

³⁾ Vgl. Pierron, Bull. [3] 33, 69 (1905).

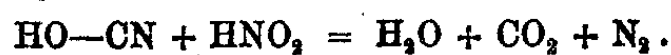
rotviolett Färbung; diese verschwindet jedoch bald und beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich Dinitrophenylnitroharnstoff ab, eine Verbindung, die vor kurzem Rendler¹⁾ durch Nitrieren von Phenylharnstoff mit rauchender Salpetersäure erhalten hat. Das Dinitrophenylcyanamid addiert also ein Salpetersäuremolekül²⁾ nach folgendem Schema:



Wir haben ferner die Einwirkung des Cyanamids auf γ -Trinitrotoluol studiert. Dabei tritt salpetrige Säure auf und die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Die Cyansäure wird dann teilweise von der salpetrigen Säure nach folgender Gleichung weiter oxydiert³⁾:

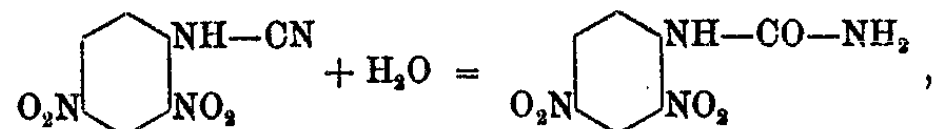


Da aber die Menge der salpetrigen Säure für diese Nebenreaktionen nicht ausreicht, verwandelt sich ein Teil des Cyanamids in Dicyandiamid. Die Eigenschaften des Dinitro-*m*-tolylcyanamids sind mit denen des oben angeführten Dinitrophenylcyanamids identisch.

Ein gleiches Verhalten gegenüber Cyanamid zeigt das β -Trinitrotoluol; aus dem Reaktionsprodukte gelingt es, durch die angeführte Behandlung den Dinitrotolylharnstoff in reinem Zustande zu isolieren, doch bildet sich gleichzeitig in größerer Menge ein unschmelzbarer Körper, der sich über 300° lebhaft zersetzt; er wurde nicht weiter untersucht.

¹⁾ Rec. trav. chim. 33, 35 (1914).

²⁾ Man kann auch annehmen, daß die Säure zuerst hydrolysierend wirkt:



und daß sie dann den gebildeten Dinitrophenylharnstoff nitriert.

³⁾ Vgl. E. A. Werner, Ziet. Oper, S. 57.

In den beschriebenen Versuchen wurde eine wäßrige Lösung von Cyanamid angewendet, wie sie durch Zersetzung des in Wasser aufgelösten und auf 0° abgekühlten Calciumcyanamids mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten wird. Die filtrierte Flüssigkeit wurde sodann nach Perotti¹⁾ analysiert.

So konnte man mit einer gewissen Annäherung den Gehalt der Lösung an Cyanamid feststellen.

2,4-Dinitrophenylcyanamid (Formel I).

10 g 1,2,4-Chlorodinitrobenzol, in 100 ccm 95 prozent. Äthylalkohol gelöst, werden mit 35 ccm einer 12 prozent. wäßrigen Cyanamidlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs grün, später aber schlägt die Färbung ins Gelblichrote um. Nach einigen Stunden filtriert man die Flüssigkeit ab, um etwas unveränderte Substanz, die sich durch den Zusatz der wäßrigen Lösung der Base abgesondert hat, abzutrennen; dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Sofort scheidet eine gelbliche Substanz aus, die aus Alkohol in hellgelben Krystallen vom Schmp. 168—169° krystallisiert.

0,1496 g gaben 35,5 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_4N_4$:		Gefunden:
N	26,69	27,15 %.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, wenig in Äther und Ligroin. Sie löst sich in rauchender Salpetersäure und in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Färbung auf. Wenn man das Dinitrophenylcyanamid in rauchender Salpetersäure auflöst, bis zum Umschlag der Färbung ins Gelbrote stehen läßt und dann mit Wasser verdünnt, erhält man den 2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff, der aus einer Mischung von Aceton und Alkohol in gelblichroten Lamellen, die bei 146—147° unter heftiger Zersetzung schmelzen, krystallisiert.

0,1394 g gaben 31,7 ccm N bei 20,8° und 738 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_7N_5$:		Gefunden:
N	25,84	25,72 %.

¹⁾ Gazz. chim. 35, II, 228 (1905).

Diese Substanz ist, was ihr chemisches Verhalten anlangt, mit dem von Rendler¹⁾ durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylharnstoff erhaltenen Dinitrophenyl-nitroharnstoff identisch; nur im Schmelzpunkt zeigt sich ein geringer Unterschied, da Rendler 142° angibt. Mit siedendem Wasser entsteht 2,4-Dinitroanilin, durch Einwirkung von Ammoniak der von Rendler ebenfalls beschriebene 2,4-Dinitrophenylharnstoff.

Dieser Dinitrophenylharnstoff wird in fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des Dinitrophenylcyanamids mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Beim Abkühlen bilden sich kleine gelbe Nadeln, die bei 178° schmelzen und dabei eine trübe Schmelze geben.

0,1213 g gaben 26,8 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_4$:

N 24,77

Gefunden:

24,85 %.

Die Substanz gibt mit konzentrierter rauchender Salpetersäure keine Färbung.

4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (Formel II).

10 g γ -Trinitrotoluol, in 200 ccm Äthylalkohol gelöst, werden bei etwa 50—55° mit 30 ccm einer wäßrigen, 12 prozent. Lösung von Cyanamid vermischt; der Zusatz dieser Base färbt die alkoholische Flüssigkeit augenblicklich intensiv dunkelgrün, doch schlägt die Färbung gleich ins Dunkelrote um. Man hält die Flüssigkeit etwa 15 Minuten lang auf der angegebenen Temperatur, kühlt sie sodann ab und filtriert sie rasch. Man kühlt das Filtrat mit Eis und säuert es mit verdünnter Salzsäure an; sofort fällt eine gelbe Substanz in reichlicher Menge aus, die gesammelt und nach dem Trocknen aus wasserhaltigem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. So erhält man kleine, goldgelbe Nadeln, die bei 161—162° eine rötlichgelbe, bei höherer Temperatur sich zersetzende Schmelze geben.

0,1822 g gaben 0,2881 g CO_2 und 0,0469 g H_2O .

0,1920 g „ 43,2 ccm N bei 22° und 743 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_4N_4$:

C 43,25

H 2,70

N 25,22

Gefunden:

43,12 %

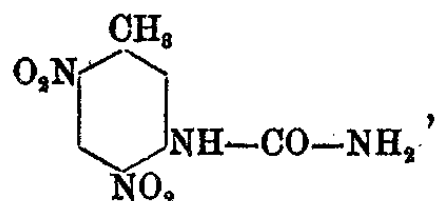
2,86 „

25,42 „ .

¹⁾ Rec. trav. chim. 33, 41 (1914).

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigsäure löslich, in Äthyläther und Petroläther wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Atzkali eine grüne Färbung, die bald darauf ins Rotbraune umschlägt. Diese Substanz löst sich in rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure mit einer schönen carminroten Färbung, die nach kurzem verschwindet und einer goldgelben Färbung Platz läßt.

4,6-Dinitro-m-tolyharnstoff,



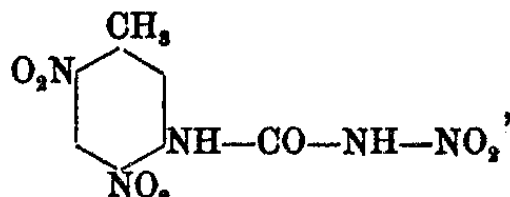
erhält man in sehr guter Ausbeute beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des 4,6-Dinitro-m-tolylcyanamids mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen scheidet sich eine gelbliche Substanz aus, die aus Alkohol oder verdünntem Aceton in kleinen lichtgelben, bei 205—206° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0,1681 g gaben 0,2453 g CO₂ und 0,0541 g H₂O.
0,0817 g „ 16,8 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ N ₄ :		Gefunden:
C	40,00	39,79 %
H	3,33	3,57 „
N	23,33	23,10 „

Die Substanz ist in Aceton, auch in der Kälte, sehr leicht löslich; in der Wärme löslich in Alkohol oder Essigsäure, weniger in Chloroform, Benzol und Petroläther.

4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff,



erhält man beim Auflösen von 1 Teil 4,6-Dinitrotolylcyanamid in 10 Teilen rauchender Salpetersäure und Stehenlassen der Lösung bis zum Verschwinden der intensiven carminroten Färbung. Wenn man die saure Flüssigkeit in Wasser schüttet,

sondert sich eine gelbliche Masse in reichlicher Menge aus, die aus Benzol in kleinen gelben, fleischfarbenen Nadeln, Schmp. 168—169° unter Zersetzung, krystallisiert.

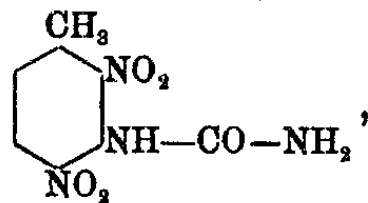
0,0478 g gaben 10,6 ccm N bei 25,5° und 739 mm.
 Berechnet für $C_8H_7O_7N_5$: Gefunden:
 N 24,56 24,65 %.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Äthyläther sehr leicht löslich; in Benzol und Chloroform löslich; wenig löslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Ätzkali eine grüne Färbung. Durch längeres Sieden mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak wandelt sich die Substanz in den vorher beschriebenen Dinitrotolyharnstoff um.

Trinitrotoluol-1,2,3,4 und Cyanamid.

Läßt man eine wäßrige Cyanamidlösung auf eine alkoholische Lösung von β -Trinitrotoluol unter denselben Bedingungen, wie sie für das γ -Isomere beschrieben worden sind, einwirken, so besteht das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus einer gelben, unsmelzbaren Substanz, die sich bei etwa 300° zersetzt, ohne richtig zu schmelzen. Diese Verbindung krystallisiert aus Benzol in kleinen Prismen und ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Petroläther wenig löslich; sie gibt weder mit konzentrierter Schwefelsäure noch mit rauchender Salpetersäure eine Färbung. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Ätzkali schmutzig rot.

2,4-Dinitro-m-tolyharnstoff,



wurde durch starkes Ansäuern der aus Cyanamid und β -Trinitrotoluol erhaltenen Substanz mit konzentrierter Salzsäure bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten. Aus der gelben, noch heiß von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen eine gelbe Substanz aus; sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen lichtgelben Nadeln, die bei 224—225° in eine braunrote Flüssigkeit schmelzen.

0,1447 g gaben 29,4 ccm N bei 17,8° und 748 mm.

0,1210 g „ 24,4 ccm N bei 16° und 749 mm.

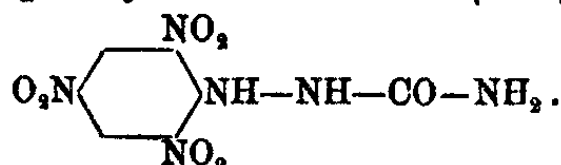
Berechnet für $C_8H_8O_5N_4$:		Gefunden:	
N	23,33	23,40	23,44 %.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löslich, wenig löslich in Petroläther; die alkoholische Lösung gibt mit Ätzkali eine dunkelrote Färbung.

II. Wirkung von Semicarbazid und Semioxamazid auf Pikrylchlorid.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichtete ich über die Einwirkung von Semicarbazid auf β - und γ -Trinitrotoluol sowie auf 1,2,4-Chlorodinitrobenzol. Dabei entstehen die entsprechenden Substitutionsprodukte. Ein gleiches Verhalten zeigen Semicarbazid und Semioxamazid gegenüber Pikrylchlorid, wie im folgenden dargetan wird.

2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemicarbazid),



6,2 g Pikrylchlorid, in 100 ccm Äthylalkohol gelöst, behandelt man mit einer verdünnt alkoholischen Lösung von Semicarbazid (erhalten durch Zersetzung von 5,6 g Chlorhydrat der in wenig Wasser gelösten Base, mit 1,5 g in 25 ccm Alkohol aufgelöstem Natrium). Nach dem Vermischen färbt sich die Flüssigkeit braunrot und scheidet bald darnach in guter Ausbeute eine gelbe Masse aus, die aus Aceton in kleinen seidigen Nadeln krystallisiert und bei 218—219° unter Zersetzung schmilzt.

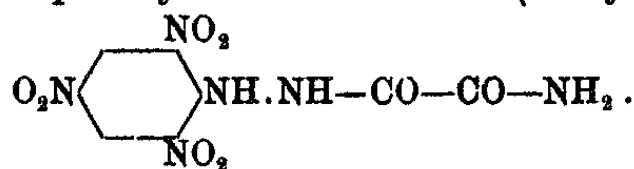
0,1102 g gaben 29,1 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_7N_6$:		Gefunden:	
N	29,37	29,45	%.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Aceton und Essigsäure ausgenommen, wenig löslich; die Lösung gibt mit Alkalilauge eine dunkelrote Färbung.

¹⁾ Giua, Gazz. chim. 53, 844 (1923).

2, 4, 6-Trinitrophenylsemioxamazid (Pikrylsemioxamazid),



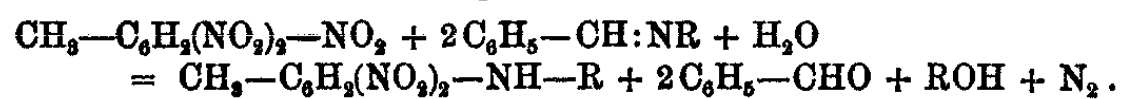
2,5 g Pikrylchlorid, in 30 ccm Äthylalkohol gelöst, werden mit 2 g Semioxamazid versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden gehalten; schon nach wenigen Minuten bildet sich eine reichliche, zitronengelb gefärbte krystallinische Masse, die von der Pumpe abgesaugt und getrocknet 3 g wiegt. Sie krystallisiert aus einer Mischung von Aceton und Alkohol in kleinen gelben, glänzenden Nadeln, Schmp. 249—250° unter Zersetzung.

0,1438 g gaben 34,4 ccm N bei 21,7° und 736,6 mm.
 Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_6$: Gefunden:
 N 26,75 26,73 %

Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit den Alkalilaugen eine rote Färbung.

III. Einwirkung der Benzalalkylamine auf einige aromatische Polynitroderivate.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Benzalmethylamin auf β - und γ -Trinitrotoluol berichtet; inzwischen haben wir die Untersuchung auf das Verhalten des Benzaläthylamins, Benzal-n-propylamins und Benzalisoamylamins ausgedehnt. Auch in diesem Falle geht die Reaktion nach der folgenden Gleichung vor sich:



Man kann daher annehmen, daß die zum erstenmal in der angeführten Mitteilung untersuchte Reaktion der Benzalalkylamine mit solchen aromatischen Polynitroderivaten, die eine labile Nitrogruppe enthalten, durch die neuen Versuche bekräftigt wird und somit allgemeiner Natur ist.

Darstellung des Benzaläthylamins.

Dieses wurde nach der Methode Zaunschirm²⁾ durch Erhitzen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen Äthylamin-

¹⁾ Giua, Gazz. chim. 53, 53 (1923). ²⁾ Ann. Chem. 245, 281 (1888).

lösung erhalten; das Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen, wobei die bei 195—197° übergehende Portion aufgefangen wurde.

β -Trinitrotoluol und Benzaläthylamin.

2 g β -Trinitrotoluol, in 25 ccm 95 prozent. Äthylalkohol gelöst, werden mit 2,5 g Benzaläthylamin vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sofort ist eine Gasentwicklung bemerkbar, während sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt und die Ausscheidung einer krystallinischen, gelben Masse in guter Ausbeute vor sich geht; sehr schöne, glänzende, bei 68—69° schmelzende Nadeln aus Alkohol.

0,1773 g gaben 29,1 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,66	18,50 %.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, sehr leicht löslich. Sie ist das noch nicht bekannte 2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin.

γ -Trinitrotoluol und Benzaläthylamin.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von γ -Trinitrotoluol mit Benzaläthylamin erhält man unter den angegebenen Bedingungen in bester Ausbeute das 4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin¹⁾, das aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisiert und bei 125—126° schmilzt.

0,1704 g gaben 28,1 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_3$:		Gefunden:
N	18,66	18,96 %.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Trinitro-p-xylol und Benzaläthylamin.

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade des in Alkohol suspendierten Trinitro-p-xylols mit Benzaläthylamin erhält man das bei 132—133° schmelzende 3,5-Dinitro-2-äthylamino-

¹⁾ Das durch Wirkung des Benzalmethylamins auf γ -Trinitrotoluol erhaltene 4,6-Dinitro-m-methyltoluidin [Gazz. chim. 53, 54 (1923)] schmilzt bei 172—173° und nicht bei 165°, wie damals angegeben wurde.

1,4-dimethylbenzol, das schon von J. Blanksma¹⁾ beschrieben wurde.

2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure und Benzaläthylamin.

2,7 g 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure²⁾, in 25 ccm Äthylalkohol gelöst, erhitzt man einige Minuten lang auf dem Wasserbade mit 4 g Benzaläthylamin; dann läßt man abkühlen und fügt verdünnte Salzsäure hinzu; sofort scheidet in reichlicher Ausbeute eine gelbliche Substanz aus, die auf Filter gesammelt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird. So erhält man kleine lichtgelbe, glänzende Nadeln, die bei 190—191° schmelzen; bei etwas höherer Temperatur zersetzt sich die Flüssigkeit langsam.

0,1855 g gaben 26 ccm N bei 20,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N_3$:	Gefunden:
N 15,61	15,96 %.

Die 2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

Benzal-n-propylamin und Trinitrotoluol β und γ . Darstellung des Benzal-n-propylamins.

Dieses wurde wie das Benzaläthylamin nach den Angaben von Zaunschirm³⁾ dargestellt; das Reaktionsprodukt siedete bei 216—218° unter normalem Drucke.

β -Trinitrotoluol und Benzalpropylamin.

2,3 g 3-Trinitrotoluol, in 30 ccm Alkohol gelöst, versetzt man mit 2,6 g Benzalpropylamin und erhitzt während etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade; beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe Masse aus, die aus 60 Prozent Alkohol krystallisiert. Schöne lichtgelbe Lamellen, die bei 64—65° schmelzen.

0,0818 g gaben 12,4 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N_3$:	Gefunden:
N 17,57	17,68 %.

¹⁾ Rec. trav. chim. 24, 51 (1905).

²⁾ Gazz. chim. 52, I, 186 (1922).

³⁾ Ann. Chem. 245, 282 (1888).

Das 2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigsäure sehr leicht löslich.

γ -Trinitrotoluol und Benzal-n-propylamin.

Die Reaktion zwischen γ -Trinitrotoluol und Benzal-n-propylamin geht in ähnlicher Weise vor sich; beim Abkühlen erhält man eine gelbe Masse, die aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 106—107° schmelzen, krystallisiert.

0,1520 g gaben 23 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N_3$:	Gefunden:
N 17,57	17,81 %.

Das 4,6-Dinitro-n-isoamyl-m-toluidin ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigsäure löslich.

Benzal-isoamylamin und γ -Trinitrotoluol.

Darstellung des Benzalisoamylamins.

Die Base wurde nach Schiff¹⁾ durch Erhitzen von Benzaldehyd und Isoamylamin in alkoholischer Lösung hergestellt. Das Benzalisoamylamin siedet unter einem Drucke von 748 mm bei 244—245°.

Bei gelindem Erhitzen von 2,3 g in Alkohol gelöstem γ -Trinitrotoluol mit 3,6 g Benzalisoamylamin färbt sich die Flüssigkeit gleich rot, während sich reichlich Stickstoff entwickelt. Beim Abkühlen erhält man eine gelbe Masse, die aus Alkohol in glänzenden Lamellen krystallisiert; Schmp. 87—88°.

0,1207 g gaben 17 ccm N bei 19° und 741,3 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N_3$:	Gefunden:
N 15,73	16,01 %.

Das 4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, leicht löslich.

Läßt man unter denselben Umständen β -Trinitrotoluol und Benzalisoamylamin reagieren, so bildet sich öliges 2,4-Dinitro-m-isoamyltoluidin, das jedoch in reinem Zustande nicht isoliert wurde.

¹⁾ Ann. Chem. 140, 93 (1866).

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze
auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

11. Mitteilung:

Über die Einwirkung des Phenylhydrazin-
Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe.

Von

Hans Th. Bucherer und Fritz Stickel.

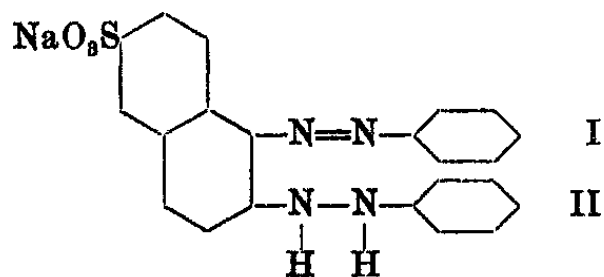
[Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hoch-
schule Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

A. Theoretischer Teil.

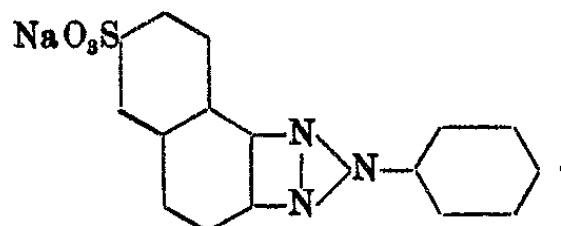
Einleitung.

Bucherer und Zimmermann¹⁾ erhielten bei der Ein-
wirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Croceïnorange
(= Anilindiazo-Schäffersalz) einen gelben krystallinischen Körper,
der, mit Alkali behandelt, einen roten Farbstoff von folgender
Konstitution lieferte:



Sie ließen auf diesen roten Farbstoff Nitrit und Säure ein-
wirken, und es stellte sich hierbei überraschenderweise heraus,
daß der Körper unter Abspaltung von diazotiertem Anilin sich
entfärbte und ein farbloses Produkt hinterließ, das durch
Analyse und Reaktionen als Phenylpseudazimid-sulfonsäure er-
kannt wurde:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 288 (1925).



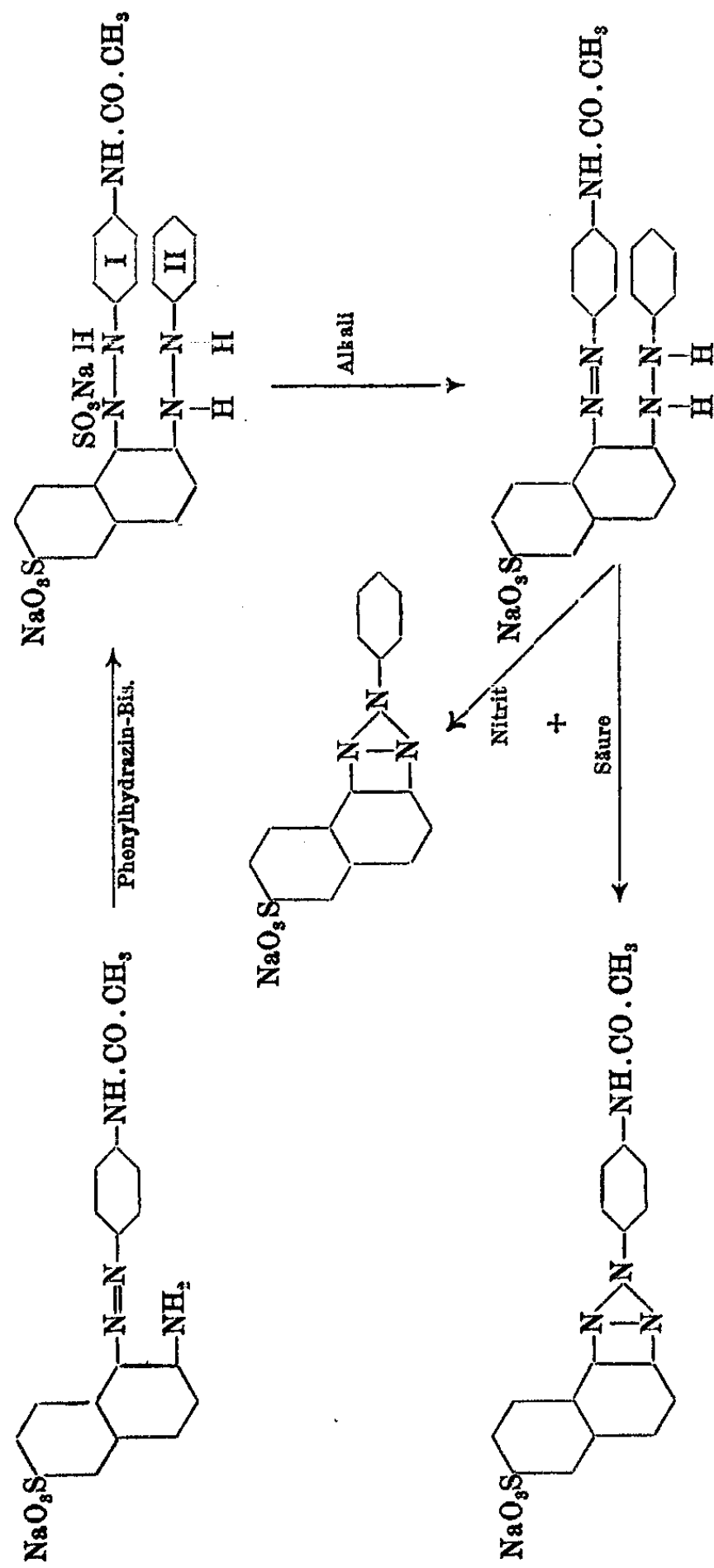
Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so war unter anderem zweifelhaft und nicht aufgeklärt worden, ob das abgespaltene Anilin von dem Phenylkern I oder von dem Kern II stammte.

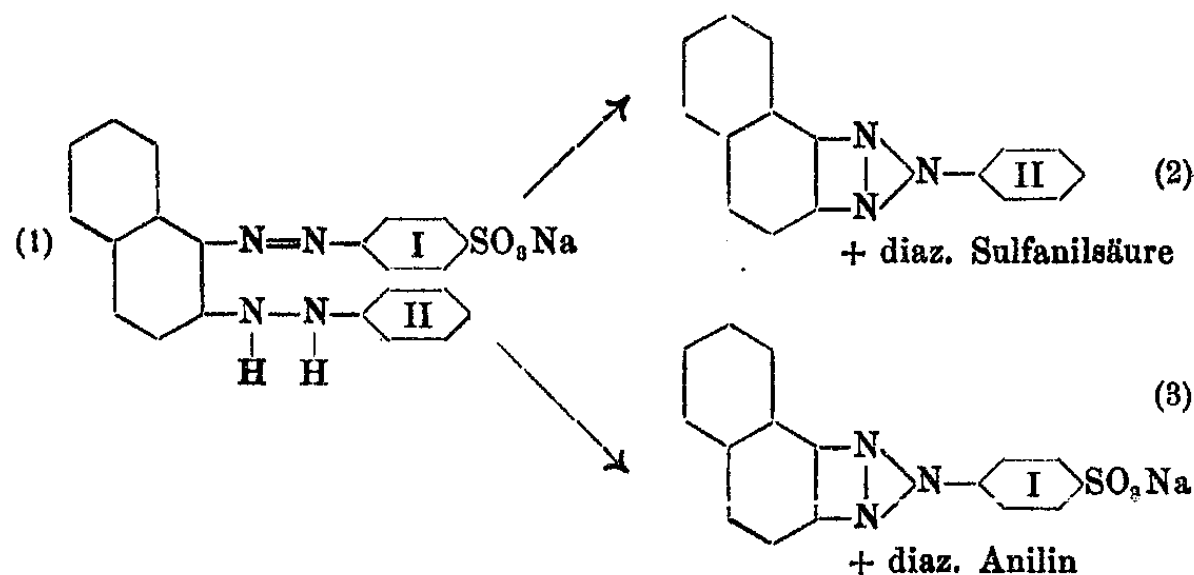
Bucherer und Zimmermann¹⁾ wollten eine Entscheidung über diese Frage dadurch herbeiführen, daß sie den Farbstoff aus p-Aminoacetanilid und Brönnersäure der Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfidgemisches, unter nachfolgender Behandlung mit Alkali, aussetzten und den so entstandenen Hydrazinoazofarbstoff der Einwirkung von Nitrit und Säure unterwarfen (vgl. nebenstehendes Schema S. 311).

Bei diesem Farbstoff hat Kern I eine Acetaminogruppe, und es wäre deshalb ein leichtes gewesen festzustellen, welcher der beiden Kerne durch die Einwirkung der Salpetrigen Säure abgespalten worden wäre. Man würde also einmal Acetaminophenylpseudazimid-sulfonsäure, im anderen Falle Phenylpseudazimid-sulfonsäure erhalten. Die Durchführung scheiterte aber an der leichten Verseifbarkeit der Acetylgruppe durch Alkali, wodurch eine Mischung von verseiftem und unverseiftem Farbstoff erhalten wurde. Um ein einheitliches Produkt zu bekommen, wäre längeres alkalisches Kochen erforderlich gewesen. Sie glaubten aber davon Abstand nehmen zu müssen, weil sie nach ihren bisherigen Beobachtungen annahmen, daß durch die Einwirkung des Alkalis eine weitgehende Zersetzung des Hydrazinoazofarbstoffes einträte.

Wählt man jedoch statt des eben angeführten Bucherer-Zimmermannschen Hydrazinoazokörpers z. B. einen isomeren Farbstoff, bei dem sich die Sulfogruppe statt im Naphthalinkern im Phenylkern (I) befindet, so müßte bei der Einwirkung von Nitrit und Säure entweder diazotiertes Anilin oder diazotierte Sulfanilsäure abgespalten werden [vgl. die Formeln (1), (2) und (3), S. 312].

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 292 (1921).

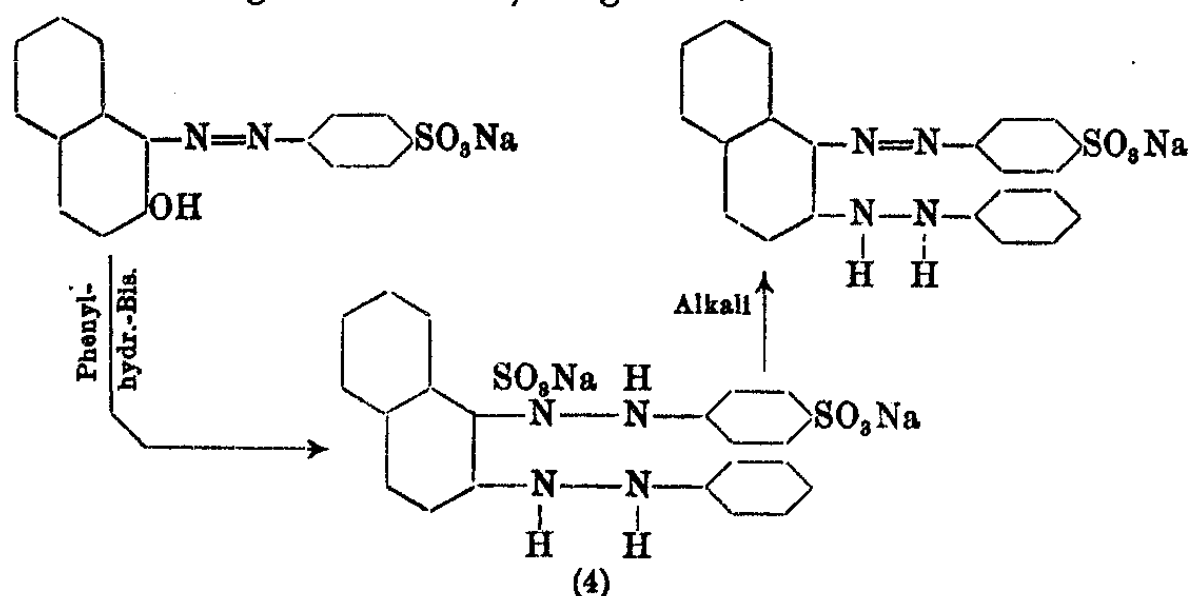




Nach Kupplung der Diazoniumverbindungen mit R-Salz (= 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure) lassen sich die entstandenen Azofarbstoffe leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser bzw. verdünnter Kochsalzlösung unterscheiden.

Andererseits müßte man, wie aus den Formeln (1), (2) und (3) hervorgeht, entweder ein Pseudazimid (2) oder eine Pseudazimid-sulfonsäure (3) erhalten, die ebenfalls leicht zu unterscheiden wären dadurch, daß das Pseudazimid in Wasser unlöslich, aber in Benzol löslich; während umgekehrt die Sulfonsäure in Benzol unlöslich, hingegen in Wasser löslich ist, so daß auch eine Trennung leicht bewirkt werden kann.

Der oben erwähnte Hydrazinoazofarbstoff (1) wird durch Kondensation von Orange II (= Sulfanilsäure-diazo- β -Naphthol) mit dem Phenylhydrazinbisulfitmischung und nachfolgende Behandlung mit Alkali, ganz analog dem von Bucherer und Zimmermann erzeugten Farbstoff, hergestellt:



1. Einwirkung von Nitrit auf den Farbstoff (1).

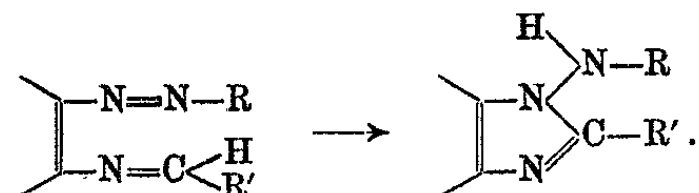
Die angestellten Versuche haben ergeben, daß bei der Spaltung beide Körper, sowohl das Pseudazimid als auch die Sulfonsäure des Pseudazimids, entstehen können, und daß es nur an der Wahl der Reaktionsbedingungen liegt, ob die Reaktion vorwiegend nach der einen Richtung oder nach der anderen Richtung verläuft.

Beide Körper konnten isoliert und durch Analyse und Reaktionen als solche erkannt werden. Während man nämlich mit Nitrit und Salzsäure hauptsächlich eine Abspaltung von diazotiertem Anilin feststellen kann, erhält man mit Nitrit und Essigsäure fast nur diazotierte Sulfanilsäure und auch dementsprechend im ersten Falle die Sulfonsäure des Pseudazimids, die sich leicht in Form des Natriumsalzes aussalzen läßt, im zweiten Falle das Pseudazimid, das mit Benzol ausgeschüttelt und aus diesem krystallisiert erhalten werden kann. Hierzu sei noch bemerkt, daß die Spaltung mit Nitrit und Salzsäure mit wesentlich größerer Geschwindigkeit vor sich zu gehen scheint als die Spaltung mit Nitrit und Essigsäure, bei der nur eine allmähliche Bildung von diazotierter Sulfanilsäure festzustellen war. Wenn man weniger als die dem Nitrit äquivalente Menge Essigsäure verwendet, findet auch nach längerer Zeit keine Abspaltung von diazotiertem Anilin oder diazotierter Sulfanilsäure statt, die Pseudazimidbildung tritt also unter diesen Umständen vollkommen zurück. Das rote Ausgangsmaterial (1) hat sich aber in ein Gelbbraun verwandelt, das übrigens auch dann in erheblichen Mengen, neben der Diazoniumverbindung, auftritt, wenn man an Salzsäure weniger als die dem Nitrit äquivalente Menge anwendet. Wurde zu diesem Gelbbraun nun konzentrierte Salzsäure gegeben, so trat sofort Spaltung ein, falls noch genügend Nitrit vorhanden war.

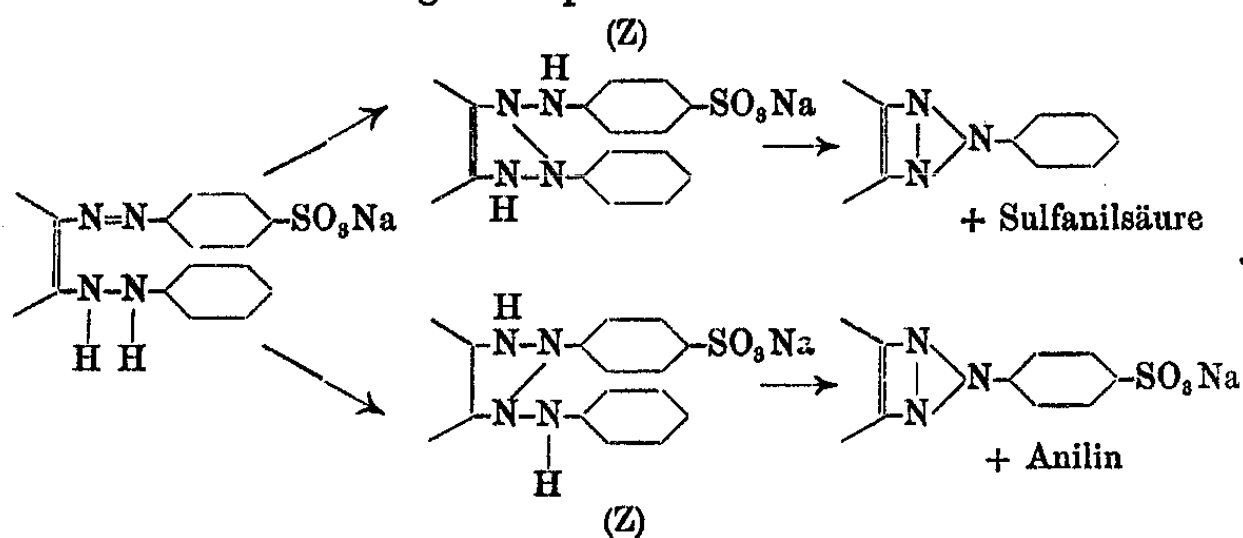
Nach diesem Verhalten konnte man glauben, daß der braune Körper nur ein Zwischenprodukt vom Rot (1) auf dem Wege zur Pseudazimidbildung sei, und daß man es vielleicht mit einer analogen Reaktion zu tun hätte, wie sie O. Fischer¹⁾ beim Übergang der gefärbten Kondensationsprodukte aus

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 105 (1922).

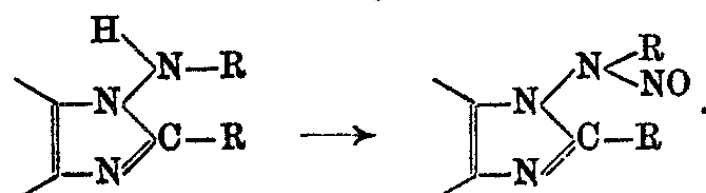
Aldehyden und o-Aminoazokörpern in die farblosen „Triazine“ festgestellt hat. Es handelt sich bei O. Fischer nämlich um den Übergang eines Azoazomethins in ein Anilidoimidazol:



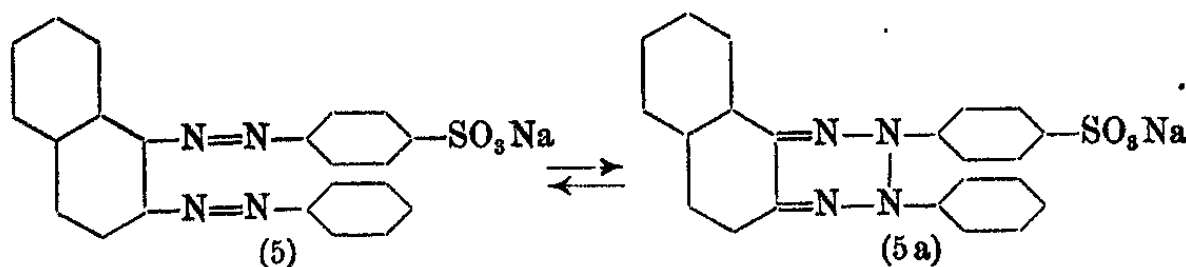
In ganz analoger Weise könnte man sich vorstellen, daß die Umwandlung des roten Körpers (1) in den gelbbraunen Körper den Übergang eines Hydrazinoazofarbstoffes in ein Arylidodihydrophenylpseudazimid (Z) bedeutet, und daß letzteres unter der Einwirkung der Salpetrigen Säure und der Salzsäure die Elemente des Anilins bzw. der Sulfanilsäure in Form der Diazoniumverbindungen abspaltet:



Daß der Zwischenkörper (Z), im Gegensatz zu dem O. Fischerschen Zwischenkörper, Anilin bzw. Sulfanilsäure als Diazoniumverbindungen abspaltet, ist nicht so sehr verwunderlich, weil die beiden o-ständigen Stickstoffatome des Arylido-dihydro-pseudazimidringes die Elemente des Anilins bzw. der Sulfanilsäure aufweisen, während bei der O. Fischerschen Anilidoimidazolverbindung der Wasserstoff, der die Arylidogruppe zum Anilin bzw. zur Sulfanilsäure ergänzt, fehlt, so daß bei der Einwirkung von Nitrit und Salzsäure nur die von O. Fischer nachgewiesene Nitrosoverbindung entstehen kann:

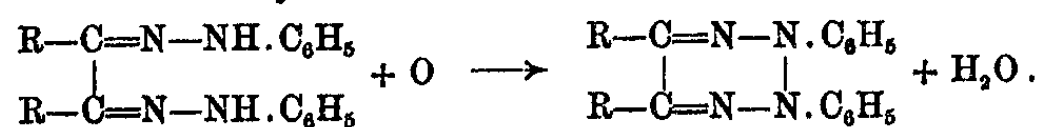


Nachdem sich aber im weiteren Verlauf der Arbeit herausstellte, daß der oben erwähnte gelbbraune Körper sich durch Reduktion wieder in Rot (1) verwandeln läßt und daher als Oxydationsprodukt des roten Hydrazinoazokörpers anzusehen ist, mußte von der Annahme, daß die Entstehung des Gelbbrauns analog der O. Fischerschen „Triazinbildung“ verläuft, Abstand genommen werden. Dem gelbbraunen Körper, der unten noch näher beschrieben wird, kommt die folgende Konstitution zu:

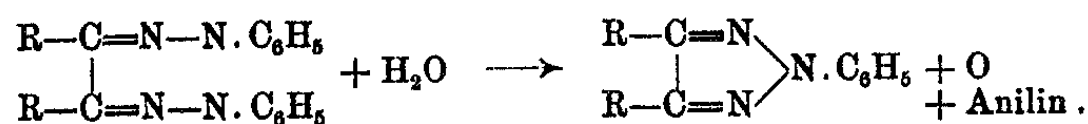


Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so ist folgendes zu bemerken: Wenn man Formel (5 a) in Betracht zieht, so kann man das Gelbbraun sehr wohl als Analogon der v. Pechmannschen¹⁾ Tetrazone auffassen, ebenso wie der rote Farbstoff in der Formulierung 1 a (vgl. u.) als Osazon angesehen werden kann.

v. Pechmann hatte die Beobachtung gemacht, daß die Osazone sich leicht unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zu Tetrazonen oxydieren lassen:



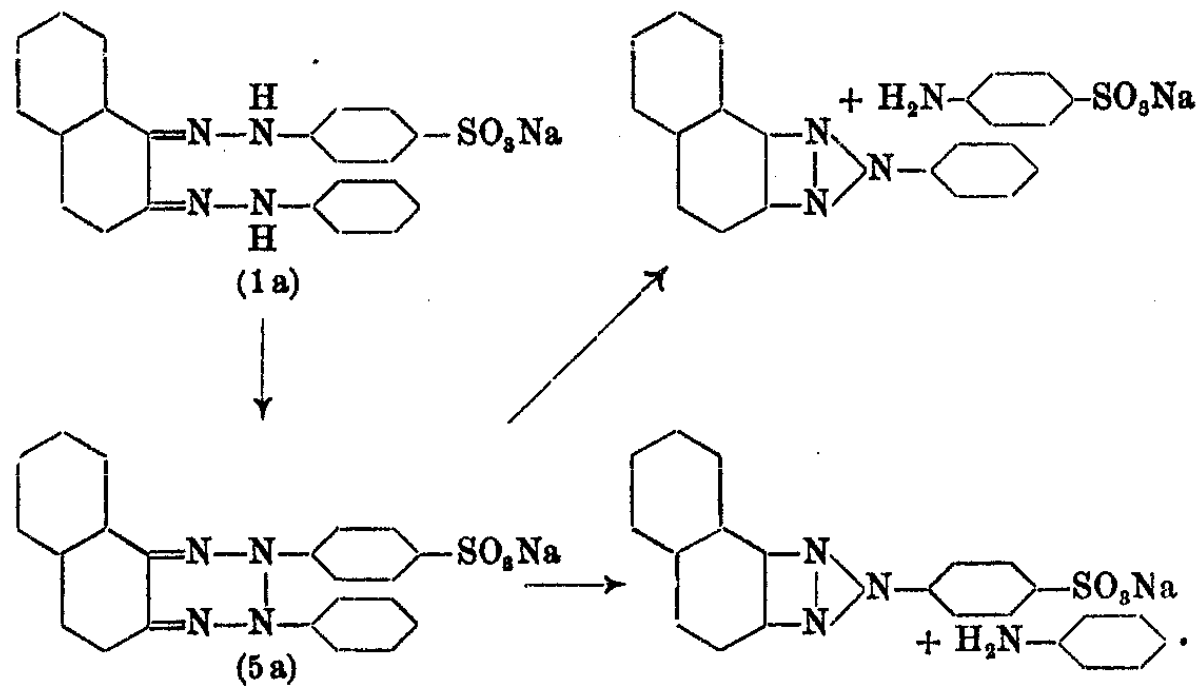
Werden die so entstandenen ringförmigen Verbindungen (Osotetrazone) der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren ausgesetzt, so spalten sie einen Anilinrest ab, und der Sechsering geht in einen beständigen Fünfring der Osotriazone über:



Die Reaktion verläuft jedoch nicht glatt im Sinne dieser Gleichung, sondern ist begleitet von einer Nebenreaktion, durch die ein Teil des Materials in anderer Richtung verändert, wahrscheinlich oxydiert wird.

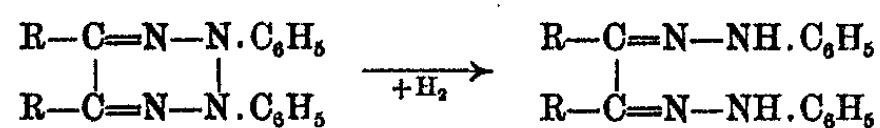
¹⁾ Ber. 21, 2753 (1888).

Bucherer und Zimmermann hatten, ohne den gelbbraunen Zwischenkörper (5) gekannt zu haben, angenommen, daß bei dem roten Hydrazinoazokörper die Abspaltung des Anilinrestes analog der v. Pechmannschen Reaktion verlaufen könne, und diese Annahme hat durch die Auffindung des gelbbraunen Zwischenkörpers (5) bzw. (5a) stark an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1a) angewandt, würde sich das Formelbild wie folgt gestalten:



Gegen die Auffassung des gelbbraunen Körpers (5a) als Osotetrazon könnte die leichte Umkehrbarkeit der Reaktion sprechen, nämlich die Fähigkeit des Gelbbrauns (5a), durch Wasserstoffanlagerung das Rot (1a) zurückzubilden, ein Vorgang, der die Aufspaltung eines Sechseringes durch Lösen von zwei Stickstoffbindungen voraussetzen würde.

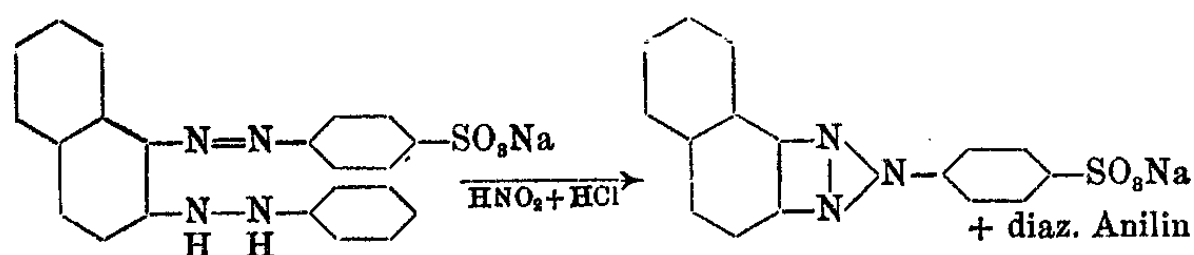
Ob die Überführung eines Osotetrazons in das entsprechende Osazon:



bisher bewirkt worden ist, ließ sich nicht feststellen.

Auffällig ist, daß das Gelbbraun (5) durch Nitrit und überschüssige Salzsäure sofort in Pseudazimid und Diazoniumverbindung zerfällt, während es durch Nitrit und überschüssige Essigsäure nur langsam gespalten wird.

Bis zu welchem Betrage nun bei der Einwirkung von Nitrit und Säure auf den roten Farbstoff (1) die Reaktion unmittelbar vom Rot zum Pseudazimid führt, und in welchem Betrage sie über das Gelbbraun (5) als Zwischenkörper verläuft, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, und zwar scheint, wie früher schon erwähnt, bei der Einwirkung von Nitrit mit überschüssiger Salzsäure ein Reaktionsverlauf im Sinne der Formel:

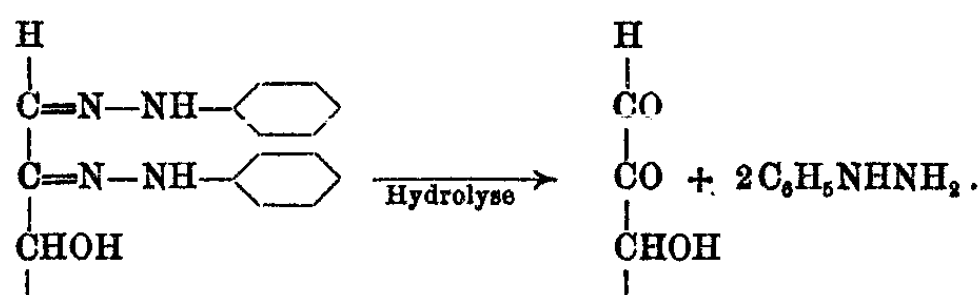


bevorzugt zu sein, während bei Anwendung von abnehmenden Mengen Essigsäure die Reaktion sich immer mehr im Sinne der Entstehung des gelbbraunen Körpers (5) verschiebt und schließlich sogar so träge verlaufen kann, daß die Reaktion bei Braun (5) stehen bleibt. Es erscheint jedoch, trotz der neuerdings beobachteten Zwischenreaktion Rot \rightarrow Braun, das andere Extrem nicht ausgeschlossen, daß nämlich bei Anwendung genügender Mengen von Salzsäure die Oxydation des Rots (1) zu Braun (5) überhaupt nicht stattfindet. Ob die an dem roten Hydrazinoazokörper gemachten Beobachtungen über sein Verhalten gegenüber Nitrit und Säure auch für andere Körper dieser Klasse Gültigkeit haben, muß dahingestellt bleiben, bis weiteres Material vorliegt. Es ist bei den oben angeführten Versuchen mit dem roten Farbstoff (1) nicht ausgeschlossen, daß die am Phenylkern (I) sitzende Sulfogruppe einen bestimmenden Einfluß auf die Reaktion ausübt, so daß beim Ersatz derselben durch andere Gruppen oder durch Einführung neuer Gruppen in den Kern (II) die Reaktion möglicherweise ein anderes Bild zeigt.

An einem Osazon der Zuckerreihe wurden einige kurze Versuche in dieser Richtung angestellt und dabei ein gewisser Parallelismus beobachtet. Zur Verwendung gelangte das von Emil Fischer¹⁾ beschriebene, aus Traubenzucker und Phenylhydrazin hergestellte Glucosazon, das mit Nitrit und Salzsäure

¹⁾ Ber. 23, 2120 (1890).

ebenfalls diazotiertes Anilin abspaltete. Allerdings blieb unverändertes Glucosazon zurück, das bei erneuter Einwirkung von Nitrit und Salzsäure wiederum diazotiertes Anilin neben unverändertem Glucosazon ergab. Es muß zunächst dahingestellt bleiben, ob der ganze Vorgang nicht auf eine einfache Hydrolyse des Glucosazons zurückzuführen ist, wobei das letztere in Glucoson und Phenylhydrazin zerfällt:



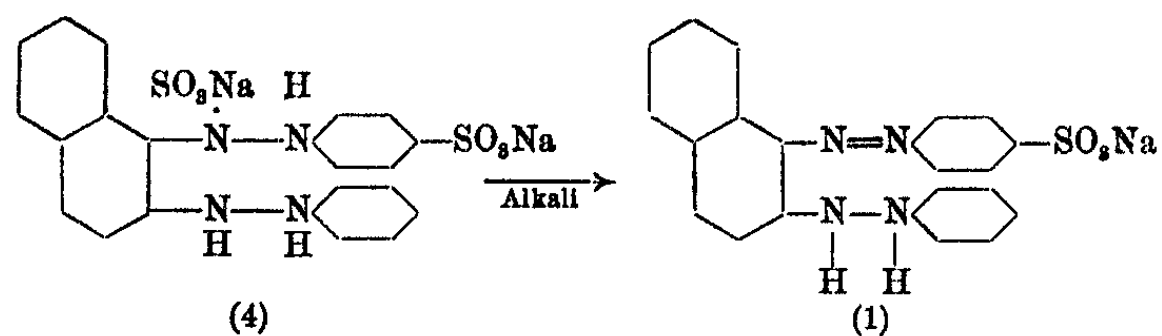
Phenylhydrazin gibt aber bekanntlich mit Nitrit und Salzsäure Benzoldiazoniumchlorid. Bemerkenswert ist, daß Salzsäure allein (ohne Salpetrige Säure) nur in geringem Maße spaltend auf das Glucosazon einwirkt.

2. Gelbbraun (5) bzw. (5a).

(o-Disazofarbstoff oder Osotetrazon.)

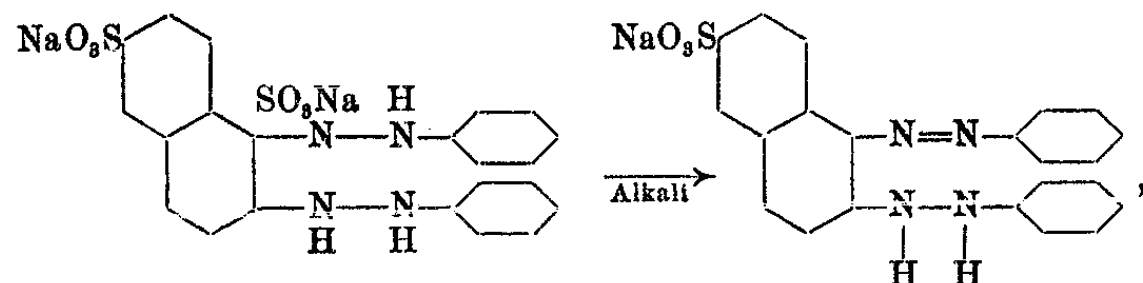
Der gelbbraune Körper, den wir bisher als Zwischenprodukt auf dem Wege vom Rot (1) zum Pseudazimid kennen gelernt haben, wurde im Verlaufe der Arbeit auch auf andere Weise erhalten.

Bei der Herstellung des Rots (1) aus dem gelben Farbstoff (4) mit Alkali:



zeigte sich, daß es fast unmöglich war, das Rot immer im gleichen leuchtenden Farbton zu gewinnen. Es ließ sich an Hand einer Reihe von Versuchen feststellen, daß der Farbton an Reinheit verlor, je länger das Alkali einwirkte. Schon

Bucherer und Sonnenburg¹⁾ erwähnen, daß der Versuch, ihren aus Croceinorange (= Anilindiazo-Schäffersalz) durch Kochen mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch hergestellten gelben Farbstoff mit Alkali quantitativ in den roten Hydrazinoazofarbstoff überzuführen:



an der großen Empfindlichkeit des Rots gegen längeres Kochen mit Alkali scheiterte. Auch Bucherer und Zimmermann²⁾ sprechen von einer allmählichen Zersetzung ihres Hydrazinoazofarbstoffes (s. oben) durch Alkali.

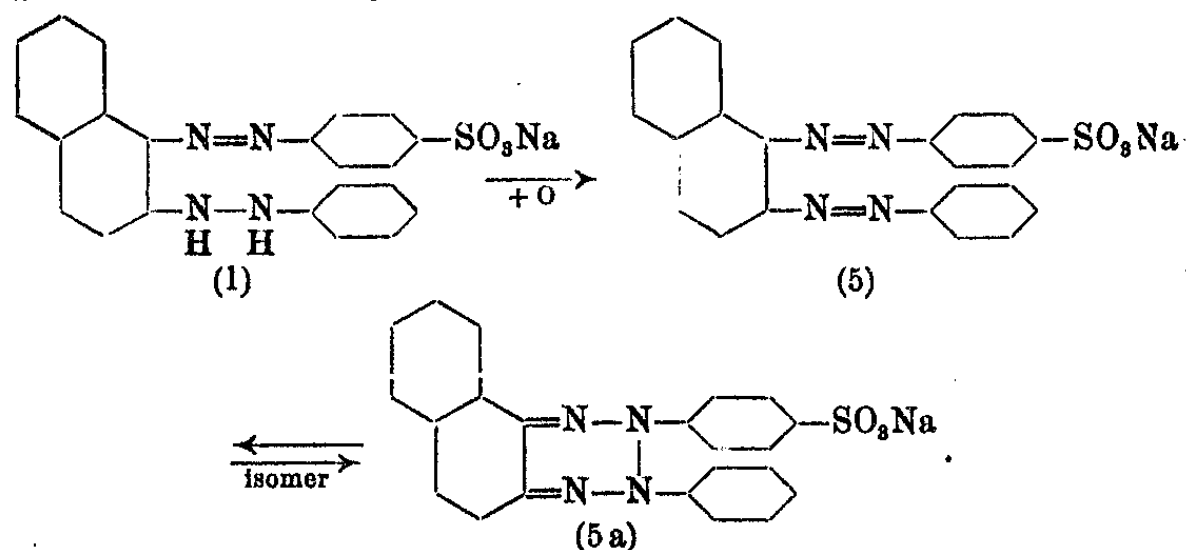
Es war nun von Interesse, näher zu untersuchen, wie diese scheinbare Zersetzung vor sich ging, und was für Spaltprodukte dabei entstehen. Zu diesem Zwecke wurde etwas Rot (1), wegen seiner Schwerlöslichkeit, mit ganz verdünnter Natronlauge gekocht.

Das leuchtende Rot war bald verschwunden und hatte einem trüben Rotbraun Platz gemacht, das in der Farbstärke weit hinter dem Ausgangsmaterial zurückstand. Nach längerem Kochen verwandelt es sich allmählich in Gelbbraun und bleibt dann gegen weiteres Kochen mit Alkali unverändert. Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes waren, ganz abgesehen von der Farbe, vollständig verschieden von denen des Ausgangsmaterials. So wird z. B. das Rot (1) mit konzentrierter Salzsäure violett, während das erhaltene Gelbbraun (5) durch Mineralsäuren nahezu entfärbt wird. Die Vermutung, daß es sich hier lediglich um eine Oxydation handele, wurde bestätigt. Der gelbbraune Körper (5) läßt sich mit Leichtigkeit durch Reduktionsmittel, wie alkalische Glucose und alkalisches Hydro-sulfit, in das ursprüngliche Rot (1) zurückverwandeln, und umgekehrt kann das Rot wieder zu Braun oxydiert werden. Danach können dem gelbbraunen Körper nur die folgenden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 42 (1910).

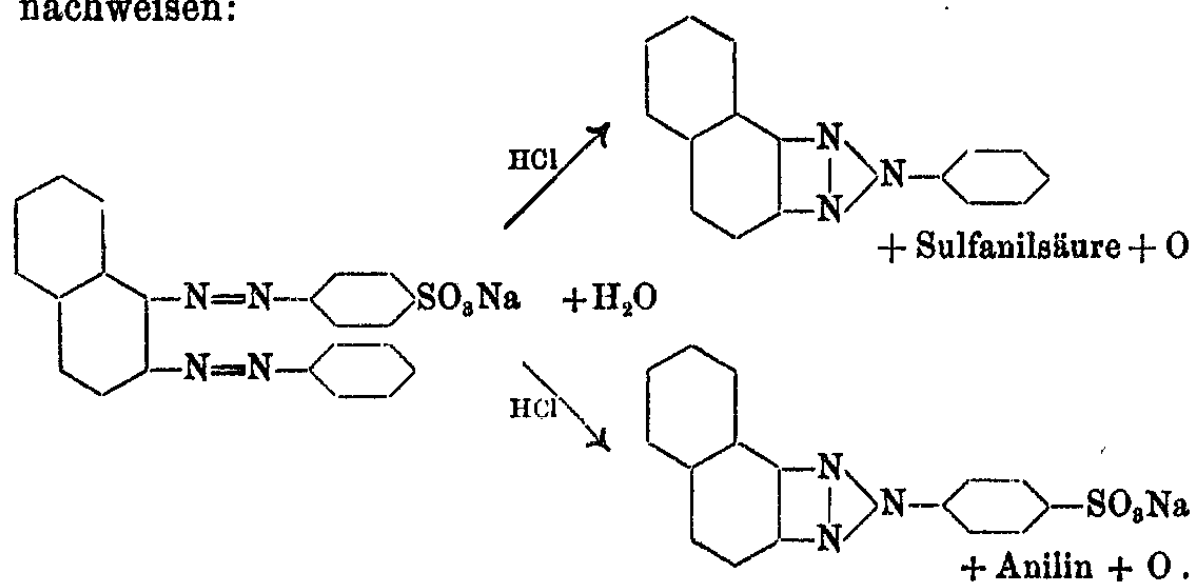
²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 292 (1921).

Formeln (5) und (5a) zukommen, wozu auch die Analyse passende Werte ergab:

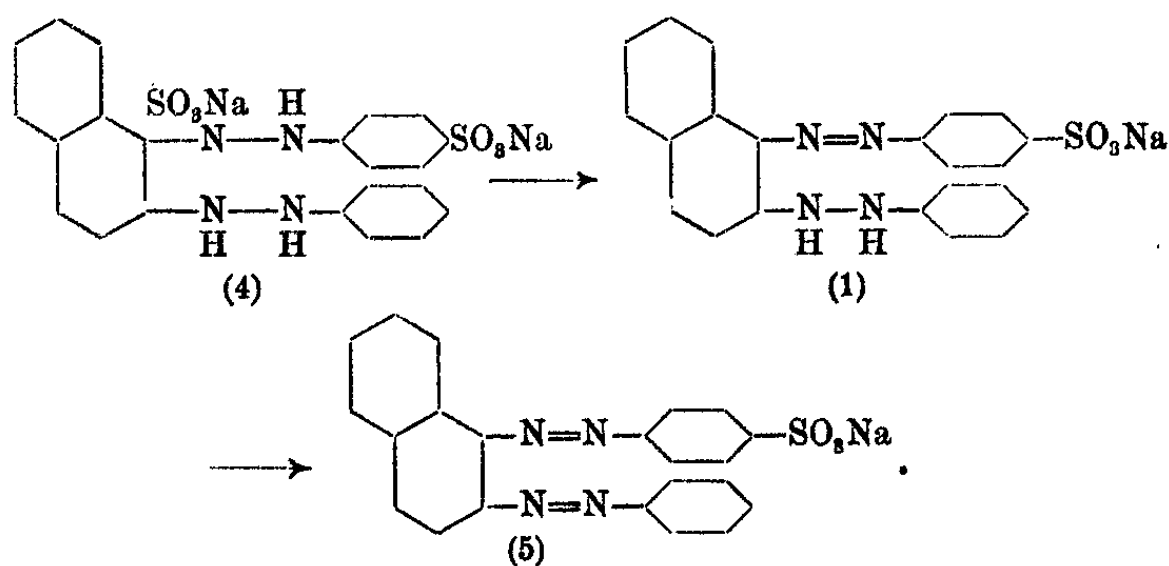


Die geringe Farbintensität des gelbbraunen Farbstoffes ist leicht erklärlich, da derselbe nur chromophore Gruppen in Form seiner Azogruppen enthält, während ihm die auxochrome Gruppe fehlt, die bei dem roten Farbstoff (1) als Hydrazinogruppe vorhanden ist.

Die Abschwächung des Farbtons beim Übergang von Rot (1) in Braun (5) ist sehr erheblich und tritt beim Ansäuern mit Mineralsäuren, wie schon erwähnt, besonders hervor, wodurch man ein nahezu farbloses Produkt erhält, was Bucherer und Mitarbeiter veranlaßte, eine Zerstörung des Farbstoffes anzunehmen. Wird dagegen das Gelbbraun (5) mit Salzsäure gekocht, so tritt eine Aufspaltung ein, und Sulfanilsäure bzw. Anilin einerseits und Phenylpseudazimid bzw. Phenylpseudazimidsulfonsäure andererseits lassen sich nachweisen:



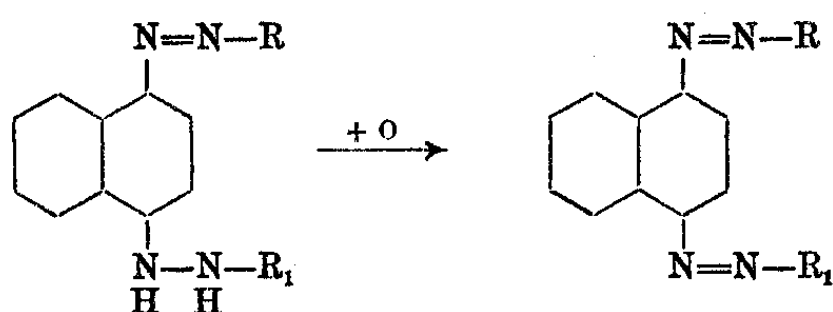
Bei der Oxydation des roten Hydrazinoazofarbstoffes zu Gelbbraun (5) scheint das Alkali die Rolle eines Katalysators zu spielen, denn die Oxydation des Rots (1) allein durch den Luftsauerstoff, z. B. beim Kochen mit reinem Wasser, dauert viel länger. Auch zeigte sich z. B., daß sich der Farbstoff, der in Form eines Farbteiges aufbewahrt wurde, schon nach einigen Wochen, wenigstens an der Oberfläche, zu Gelbbraun oxydiert hatte; offenbar weil Alkali nicht vollkommen ausgewaschen war. Ein Farbteig ohne Alkali hält sich viel länger. Es sei noch erwähnt, daß sich die alkalische Lösung des aus dem gelbbraunen Farbstoff (5) durch Reduktion erzeugten Rots (1) besonders leicht oxydiert und fast den Anschein einer Küpe hat. Aus den eben angeführten Beobachtungen ist leicht zu ersehen, daß der rote Hydrazinoazofarbstoff (1), falls man in starkverdünnter Lösung arbeitet, eigentlich nur als Zwischenprodukt bei der Darstellung des gelbbraunen Farbstoffes (5) aus dem gelben Körper (4) anzusprechen ist:



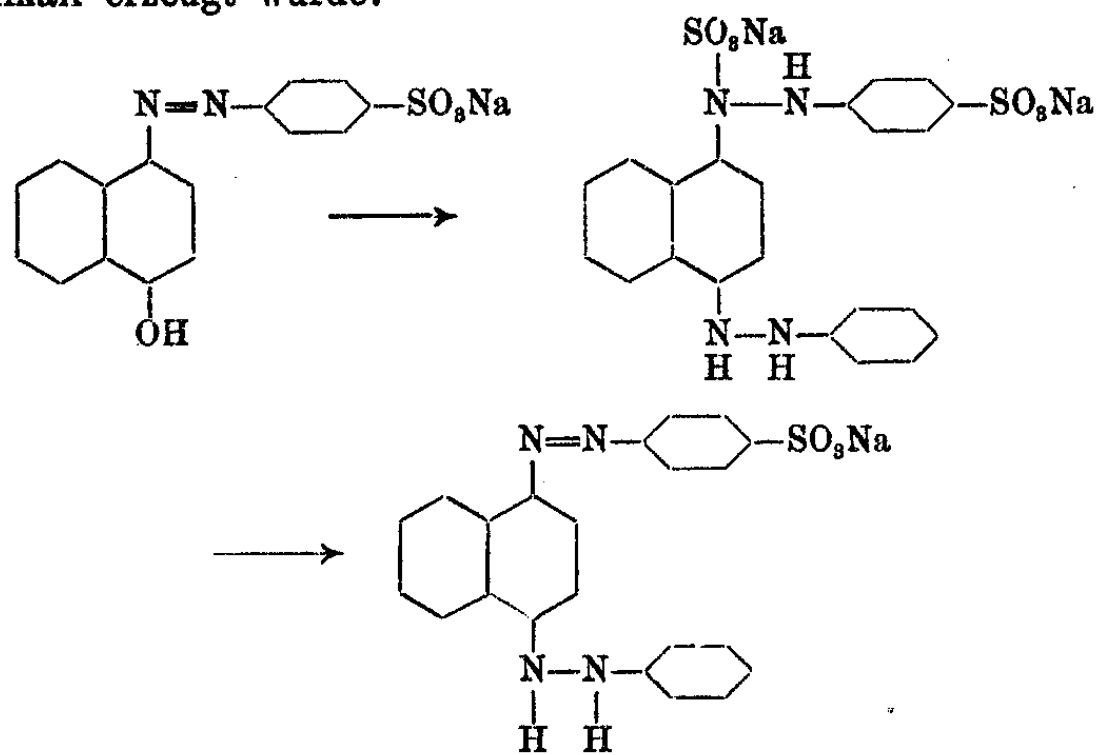
Die Möglichkeit, das Rot in einigermaßen reinem Zustand zu gewinnen, ist in dem großen Löslichkeitsunterschied zwischen Gelb (4) und Rot (1) gegeben. Der gelbe Farbstoff (4) ist infolge seiner zwei Sulfogruppen in Wasser leicht löslich. Beim Kochen mit Alkali wird Sulfit abgespalten, und es entsteht das bedeutend weniger gut lösliche Rot (1). Man hat es, durch die Auswahl der richtigen Konzentrationsverhältnisse, in der Hand, den roten Farbstoff so gut wie quantitativ aus der alkalischen sulfithaltigen Lösung auszufällen und dadurch

der weiteren Einwirkung des Alkalis bzw. der Oxydation zu entziehen. Kühlt man rasch ab, nutschts und wäscht das Alkali gut aus, so erhält man ein ziemlich reines und beständiges Rot (1).

Im Verlauf der Arbeit gelangte eine Patentanmeldung der Firma Kalle zu unserer Kenntnis, wonach, analog den Arbeiten von Bucherer und Zimmermann, mit Hilfe von Bisulfit, Phenylhydrazin oder Phenylhydrazinderivate in p-Stellung zu den Azogruppen in den Kern eintreten. Der hierbei entstehende Phenylhydrazino-p-Azofarbstoff wird laut Patentanmeldung¹⁾ mit Chlorsoda zu einem p-Disazofarbstoff oxydiert:



Es wurden nun mit dem Hydrazino-Azofarbstoff, der aus Orange I (= Sulfanilsäure-diazo- β -Naphthol) und dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch durch nachfolgende Behandlung mit Alkali erzeugt wurde:

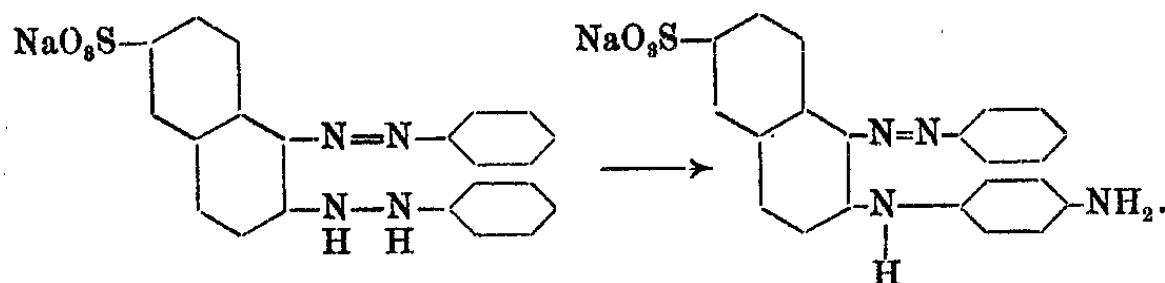


¹⁾ Patentanmeldung vom 9. 6. 1914 (K. 59173 IV/22a).

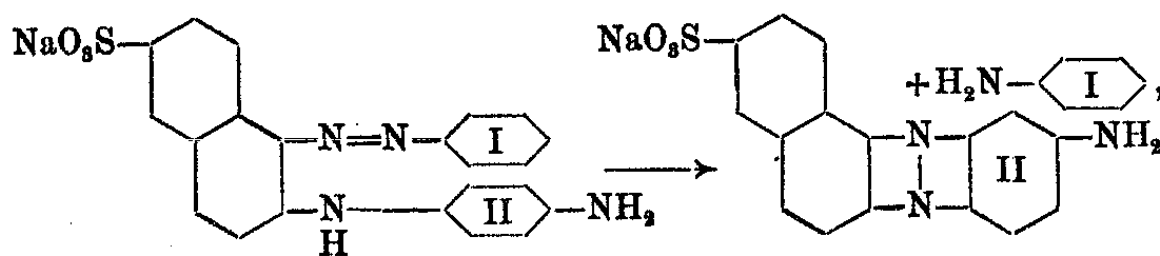
ebenfalls Versuche unternommen, um die Einwirkung des Alkalis kennen zu lernen. Das Resultat war, daß der Farbstoff sich in dieser Beziehung genau so verhält wie die oben besprochenen Hydrazinoazofarbstoffe. Man konnte ebenso leicht durch Kochen mit Alkali die Oxydation bewerkstelligen, wie die Reduktion zum Ausgangsmaterial mit Glucose in alkalischer Lösung.

3. Violetter Körper.
(Semidinumlagerung?)

In Anknüpfung an den von Bucherer und Zimmermann¹⁾, bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf ihren roten Hydrazinoazofarbstoff, erhaltenen violetten Körper, wurde auch der Farbstoff (1) auf sein Verhalten gegen Säuren geprüft. Bucherer und Zimmermann hielten die von ihnen erhaltene violette Farbstoffsäure für ein semidinartiges Umlagerungsprodukt ihres roten Körpers:



Auch vermuteten sie, daß dieser Semidinkörper in ein Azin übergeführt werden könne:



ohne daß sie dieses Azin jedoch mit Sicherheit nachweisen konnten. Im vorliegenden Fall spielt, bei der Aufklärung der Reaktion, die Stellung der Sulfogruppe insofern eine wichtige Rolle, als die Sulfogruppe des roten Körpers (1) bei der Umlagerung in den Semidinkörper im Molekül erhalten bleibt, also einen in Soda löslichen Farbstoff bilden muß, während bei der Bildung des Azins die Sulfogruppe, gleichzeitig mit

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 309 (1921).

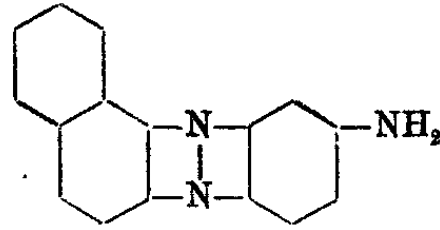
dem Phenylkern (I), in Form von Sulfanilsäure abgespalten wird, was die Entstehung einer wasserunlöslichen Azinbase zur Folge hat, so daß die Unterscheidung zwischen Semidin und Azin ohne weiteres durch die Löslichkeit in Soda bzw. Benzol getroffen werden kann.

Die Einwirkung der Salzsäure auf den roten Farbstoff (1) wurde, im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit des Rots in Salzsäure, so vorgenommen, daß der möglichst trocken gesaugte Farbstoff in einer Reibschale mit konzentrierter Salzsäure angerieben und einige Tage unter öfterem Durchreiben stehen gelassen wurde. Gleich beim Vermischen der Salzsäure mit dem Rot (1) tritt Dunkelviolett färbung auf, und danach ist äußerlich keine Veränderung mehr wahrzunehmen.

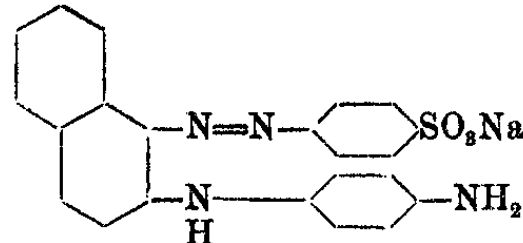
Es gelang nun tatsächlich, ein Produkt zu erhalten, das dem erwarteten Azin entsprach. Bei der Aufarbeitung des eben erwähnten, aus Rot (1) und konzentrierter Salzsäure entstandenen Violetts konnte nämlich

1. ein in Ammoniak oder Sodalösung unlöslicher Körper und
2. ein in Soda und Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löslicher Körper isoliert werden.

Der erste konnte nach Reinigung, durch Analyse und Reaktionen, eindeutig als ein Aminophenonaphthazin identifiziert werden, dem nach seiner Entstehungsweise folgende Konstitution zukommt:



Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ließ sich das Aminoazin teilweise in eine Sulfonsäure verwandeln, erkennbar an der Leichtlöslichkeit in Wasser. Der zweite Körper:

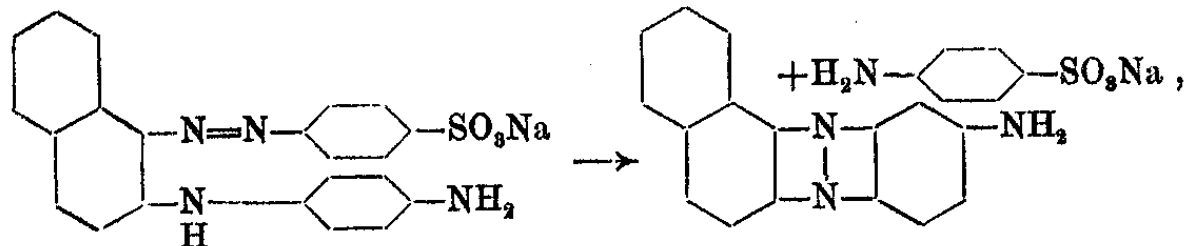


wurde, nach der Trennung vom Azin mittels Sodalösung, durch

Azofarbstoffe und Phenylhydrazin-Bisulfit. 325

Salzsäure abgeschieden und die zu erwartende Sulfanilsäure im salzsauren Filtrat nachgewiesen.

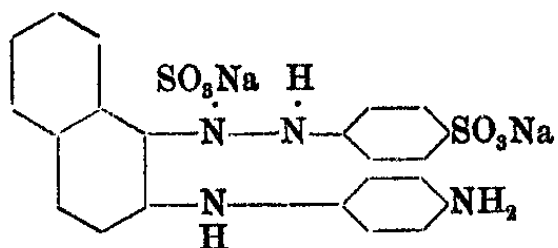
Die Analysenwerte für den zweiten Körper stimmen aber nicht. Verschiedene Reaktionen, die mit der violetten Farbstoffsäure vorgenommen wurden, lassen es zweifelhaft erscheinen, ob man in dem Körper das Semidinumlagerungsprodukt von Rot (1) erblicken darf. So müßte der violette Farbstoff, als Zwischenprodukt, doch leicht in das oben erhaltene Azin überzuführen sein:



was aber in keinem Falle gelang, während nach den bisherigen Erfahrungen alle arylsubstituierten β -Naphthylaminazofarbstoffe leicht in Azine überzuführen sind. Der Reaktionsverlauf, der vom roten Hydrazinoazofarbstoff (1) zum Azin führt, ist angesichts der eben geschilderten Tatsache nicht leicht zu erklären. Unmöglich wäre nicht, daß die Aminogruppe die Azinbildung erschwert.

Daß der violette Körper eine Aminoazinsulfonsäure sein könnte, ist nicht gut denkbar. Denn bei der Reduktion wird der violette Körper zerstört, ohne sich wieder regenerieren zu lassen, was nicht für ein Azin spricht.

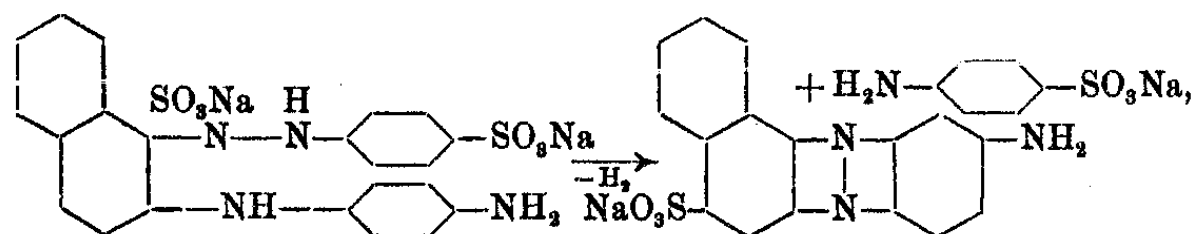
Wir versuchten, der Frage dadurch näherzutreten, indem wir das entsprechende Semidin auf anderem Wege herstellten, z. B. durch Kondensation von Orange II und p-Phenylendiamin mit Bisulfit, wobei man zu folgendem Körper kommen sollte:



Die braune Lösung ließen wir in der Kälte, um nicht durch Erhitzen eine Umlagerung des Semidins in das Azin zu bewirken, mit Alkali stehen und kochten sie hierauf mit

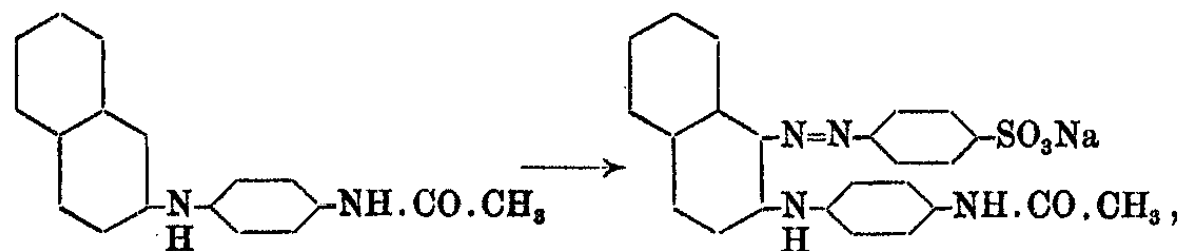
Salzsäure. Das erhaltene violette Produkt zeigte keinen Semidin- sondern eher Azincharakter; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Außerdem konnte Sulfanilsäure nachgewiesen werden.

Es erscheint deshalb nicht unmöglich, daß der Vorgang, in Anbetracht der später noch beobachteten und beschriebenen Kernsulfonierung durch Bisulfit, vielleicht folgendermaßen angenommen werden darf:



so daß man es also mit einer Aminophenonaphthazinsulfonsäure zu tun hätte. Auffällig ist hier der Unterschied in der Lösungsfarbe der Azine in konzentrierter Schwefelsäure. Die eben beschriebene Sulfonsäure löst sich mit grüner Farbe, während die oben erwähnte Aminoazinbase sich mit rotbrauner Farbe in der Schwefelsäure löst.

Noch auf einem zweiten Wege suchten wir das Semidin zu erzeugen, nämlich durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsäure mit p-Acetaminophenyl-naphthylamin:

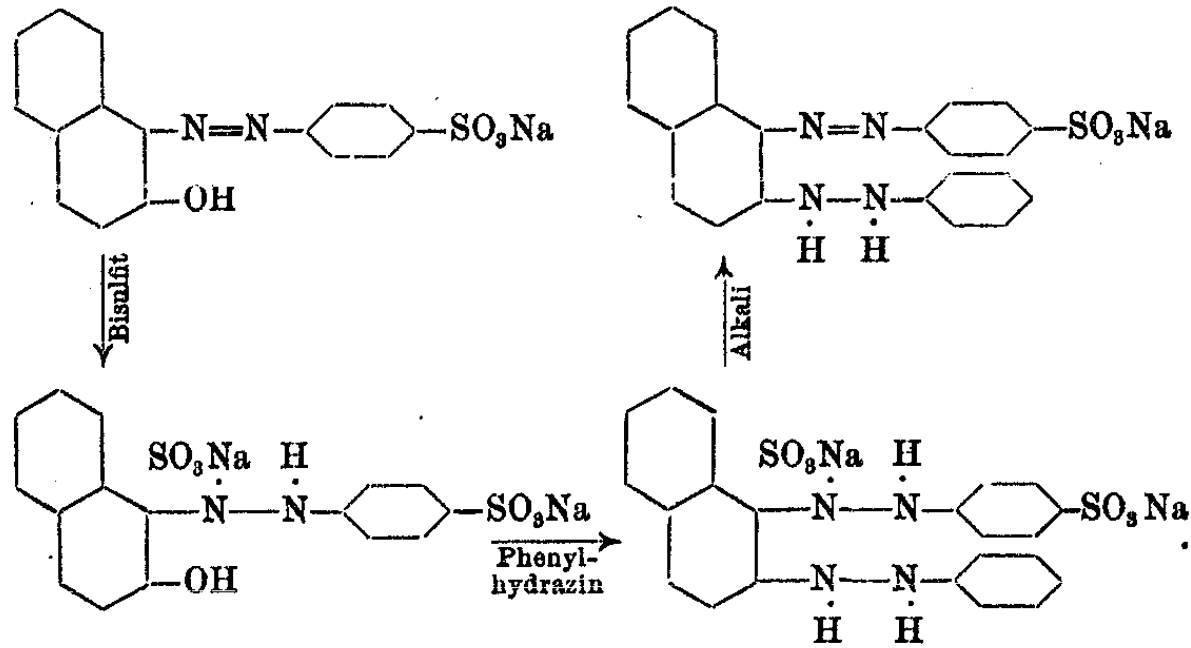


welch letzteres durch Kondensation von β -Naphthol mit p-Phenylendiamin durch Bisulfit und nachherige Acetylierung hergestellt wurde. Die Acetylierung war erforderlich, da die Kupplungsfähigkeit des Kondensationsproduktes durch die Aminogruppe beeinträchtigt wird. Der erhaltene Azofarbstoff zeigt mit dem Umlagerungsprodukt aus dem roten Hydrazinoazofarbstoff (1) im Charakter weitgehende Ähnlichkeit. Er ist gegen konzentrierte Schwefelsäure und auch gegen Kochen mit Soda und Alkali ziemlich beständig.

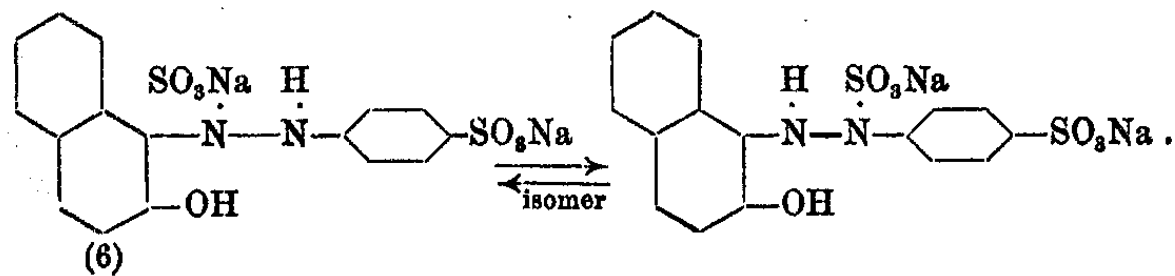
Es wird noch weiterer Untersuchungen bedürfen, um die hier vorliegenden Fragen völlig aufzuklären.

4. Verhalten des Orange II gegen Bisulfit.

Der rote Phenylhydrazinoazofarbstoff (1) wird, wie schon bemerkt, aus Orange II durch Einwirkung des Phenylhydrazin-bisulfitgemisches hergestellt, und zwar läßt sich der Prozeß bis zum Rot theoretisch in etwa drei Einzelreaktionen teilen:



Als erste kommt die Anlagerung von Bisulfit an Orange II in Betracht, wobei nach den früheren Arbeiten dem Körper zweifellos nachstehende Konstitution gegeben werden kann:



Die Analysenwerte decken sich mit dieser Formel.

Spiegel¹⁾ und Zincke²⁾, die solche Körper zuerst herstellten, nannten diese Additionsprodukte Hydrazin-N-sulfonsäuren. Hierbei ist aber unentschieden, ob die SO₃Na-Gruppe am Naphthalin-ständigen oder am Benzol-ständigen Stickstoffatom sitzt. Bei Körper (6) findet die Annahme, daß die Sulfo-Gruppe am Naphthalin-ständigen Stickstoffatom angelagert ist,

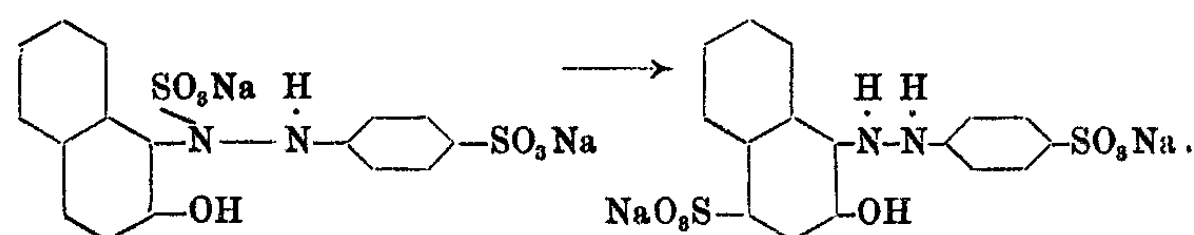
¹⁾ Ber. 18, 1479 (1885).

²⁾ Ber. 18, 3140 (1885); 32, 3091 (1899); 33, 1312 (1900). Neuerdings hat N. Woroshtzow sehr beachtenswerte Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt.

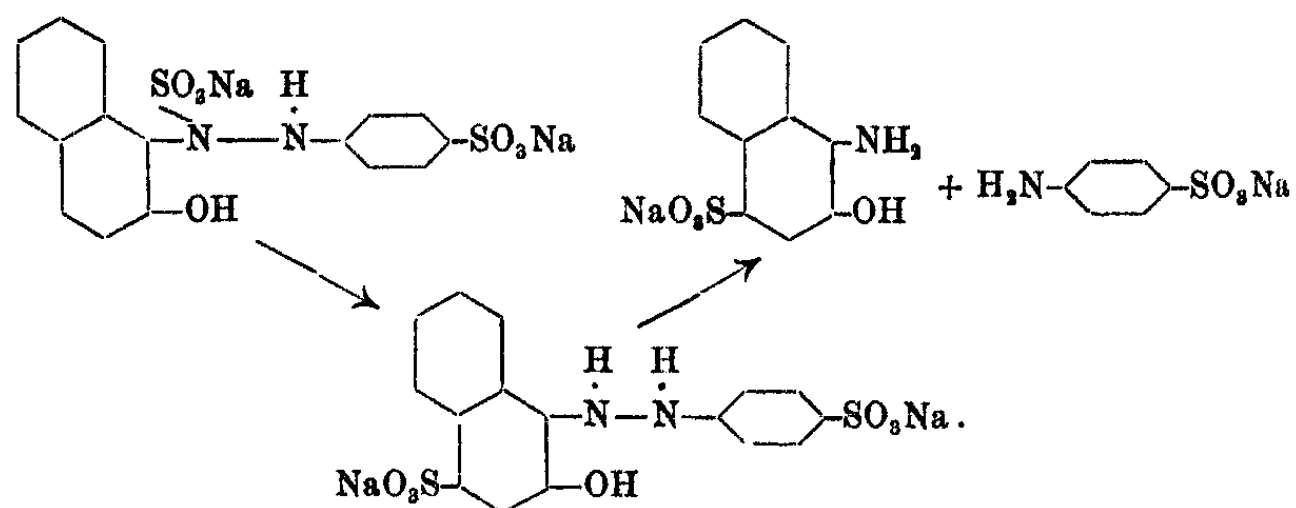
eine gewisse Bestätigung in dem Ergebnis, das bei einem Dauer-
versuch (durch Kochen von Orange II mit Bisulfit) erzielt wurde.

Während aus dem intensiv gelborangeroten Anlagerungs-
produkt (6) das Orange II sich durch Alkali schon in der
Kälte sofort wiedergewinnen läßt, ist dies mit dem Reaktions-
produkt der Bisulfitkochung nicht mehr möglich, falls man
das Erhitzen so lange fortsetzt, bis die Lösung nahezu ent-
färbt ist. Beim Ansäuern dieser Lösung fallen farblose Kry-
ställchen aus, die sich als die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure
identifizieren ließen. Außerdem waren beträchtliche Mengen
Sulfanilsäure festzustellen.

Der Vorgang ist wohl so zu erklären, daß bei der Ein-
wirkung von Bisulfit zuerst das Additionsprodukt entsteht, und
zwar mit der SO_3Na -Gruppe am Naphthalin-ständigen Stick-
stoffatom. Hierauf erfolgt wahrscheinlich eine intramolekulare
Umlagerung in dem Sinne, daß unter dem Zwang der Reaktions-
temperatur und -dauer die SO_3Na -Gruppe vom Stickstoff in
den Kern abwandert:



Außerdem tritt nun wohl gleichzeitig die reduzierende Spaltung
ein, die z. B. auch schon Bucherer und Zimmermann¹⁾
beim Naphtholblauschwarz beobachtet haben. Im vorliegenden
Falle würde also folgendes Gesamtformelbild entstehen:

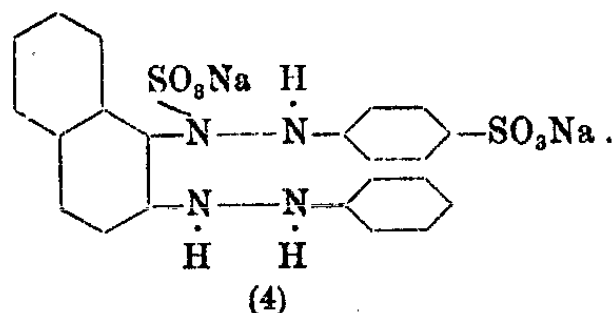


¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 292 (1921).

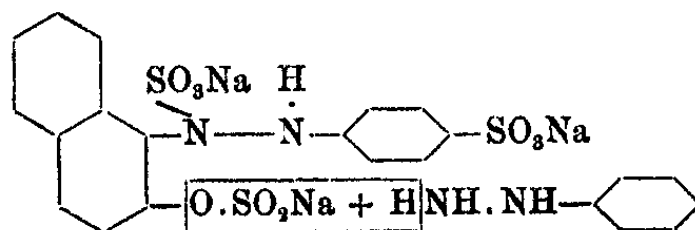
Da eine Abwanderung vom Benzol-ständigen Stickstoffatom nicht anzunehmen ist, und da die geschilderte Reaktion annähernd quantitativ verläuft, so kann wohl die Annahme, daß die Sulfogruppe am Naphthalin-ständigen Stickstoffatom sitzt, als sehr wahrscheinlich gelten.

5. Verhalten von Orange II gegen Bisulfit und Phenylhydrazin.

Wenn das Bisulfitanlagerungsprodukt Gelegenheit hat, mit Phenylhydrazin zu reagieren, so erhält man einen gelben Körper (4), dem auf Grund der Analyse und der von Bucherer und Zimmermann¹⁾ festgestellten Konstitution ihres isomeren Farbstoffes folgende Formel zukommt:



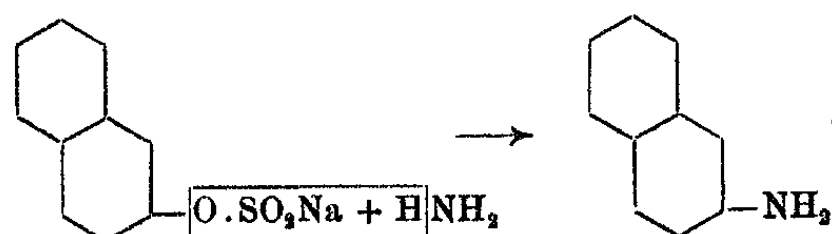
Nach Bucherer und Sonnenburg²⁾ ist die Reaktion so zu erklären, daß sich wohl zunächst ein Schwefligsäureester bildet und dann erst die Kondensation eintritt:



Die Entstehung des Schwefligsäureesters aus Orange II und Bisulfit nachzuweisen (durch Sauer-alkalisch-sauer-kochen), gelang nicht. Dies ist nicht überraschend, da der Schwefligsäureester auch in einigen anderen bisher untersuchten Fällen nur in sehr geringen Mengen nachweisbar ist, wie z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumsulfit auf β -Naphthol. Auch hier ist der Ester schwer nachweisbar, obwohl die Reaktion durch die Vermittlung des β -Naphthol-schwefligsäureesters nahezu quantitativ verläuft:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 288 (1921).

²⁾ Dies. Journ. [2] 81, 10 (1910).



Der eben beschriebene gelbe Farbstoff (4) gibt mit Alkali unter geeigneten Bedingungen den bisher schon öfters erwähnten brillantrotten Hydrazinoazofarbstoff (1).

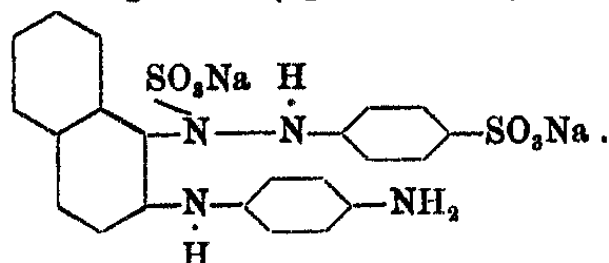
Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Kondensation von Orange II auch mit aromatischen Aminen zu bewerkstelligen sei, die nach den bisherigen Erfahrungen mit Schwefligsäureestern langsamer reagieren als das Phenylhydrazin.

6. Verhalten von Orange II gegen Anilin und Bisulfit.

Zuerst wurden Versuche mit Anilin angestellt, die jedoch nicht in der erwarteten Richtung verliefen, denn trotz langer Reaktionszeit war dasselbe auch bei Siedetemperatur nicht mit dem Orange II zur Kondensation zu bringen. Das Anilin konnte unverändert abdestilliert werden, dagegen war in dem entfärbten Reaktionsprodukt kein Orange II mehr zu finden. Es zeigte sich, bei näherer Untersuchung, daß das Orange II im Sinne der oben angeführten Reaktion, unter Bildung von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, gespalten worden war, daß also das Anilin überhaupt keinen Einfluß im Sinne der erwarteten Reaktion ausübt; im Gegenteil, es scheint die Spaltung des Orange II zu begünstigen, ohne dabei mit der entstehenden 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure zu reagieren, wie dies z. B. für das Phenylhydrazin von Bucherer und Sonnenburg¹⁾ festgestellt wurde.

7. Kondensation von Paraphenyldiamin mit Orange II und Bisulfit.

Ganz anders wie Anilin verhielt sich Paraphenyldiamin, das sich infolge seiner wesentlich aktiveren Natur ohne große Schwierigkeiten mit Hilfe des Bisulfits mit Orange II kondensieren ließ, vielleicht primär (vgl. S. 325 f.) zu:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 10 (1910).

8. Einwirkung von Bisulfit auf den gelben Farbstoff (4).

Um die an dem Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II beobachtete reduzierende und spaltende Wirkung des Bisulfits an anderen Körpern nachzuprüfen, ließen wir zunächst Bisulfit auf den gelben Farbstoff (4) einwirken. Es erschien möglich, daß Umlagerung oder reduzierende Spaltung eingetreten wäre, so daß also unter anderem Anilin oder Sulfanilsäure oder beide zugleich hätten nachgewiesen werden können. Im auffälligen Gegensatz zu den früheren Erfahrungen mit Orange II konnte, selbst nach dreitägigem Kochen am Rückflußkühler, nicht die geringste Spaltung festgestellt werden. Es zeigte sich zwar, daß die Krystallnadeln zuerst mit schwach orangefarbener Farbe aus der Lösung krystallisierten; beim Trocknen aber wurden sie gelb und verhielten sich vollständig gleich wie das Ausgangsmaterial. Die Erscheinung, daß die Krystalle in feuchtem Zustande schwach orangerot, in trockenem Zustande gelb aussahen, dürfte wohl mit Konstitutionsänderungen nichts zu tun haben.

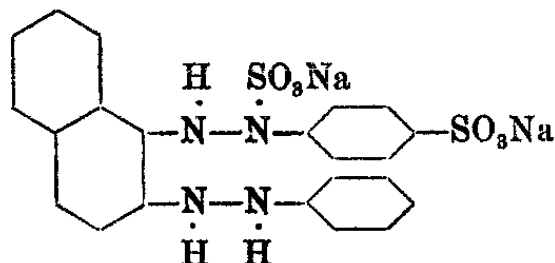
9. Verhalten von Rot (1) gegen Bisulfit.

Ebenso auffällig wie die Beständigkeit des gelben Körpers (4) gegenüber kochender Bisulfitlösung ist die Widerstandsfähigkeit dieses Phenylhydrazino-azoderivates gegen Alkali in der Kälte, während, wie schon erwähnt, die gewöhnlichen Anlagerungsprodukte, die man aus Oxy- und Aminoazofarbstoffen und Bisulfit erhält, schon in der Kälte durch verdünntes Alkali in Sulfit und Azofarbstoffe gespalten werden. Dies veranlaßte uns zu untersuchen, ob bei der Anlagerung von Bisulfit an den roten Farbstoff (1) gleichfalls ein durch kaltes Alkali nicht zerlegbares Produkt entsteht, das eventuell mit dem gelben Farbstoff (4) identisch ist. Zu diesem Behufe ließen wir Bisulfitlösung bei Wasserbadtemperatur auf Rot (1) einwirken, und es zeigte sich nach 4 Stunden an Hand von Tüpfelproben, daß neben dem ursprünglichen Rot (1) ein anderer, gelber Farbstoff entstanden war. Nach weiterem 6-stündigen Verbleiben auf dem Wasserbade erschien das Rot (1) jedoch in anderer Richtung verändert, und eine Abspaltung von Anilin und Sulfanilsäure war zu beobachten. Mit Kochsalz konnte ein gelber

Niederschlag ausgesalzen werden. Beim Versuche, diesen umzukristallisieren, fand sich unter den gelben Nadeln eine gewisse Menge farbloser Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation von den gelben Nadeln getrennt werden konnten. Die farblosen Krystalle stellen anscheinend eine Sulfonsäure dar, deren Konstitution noch der Aufklärung bedarf. Die Substanz ist jedenfalls mit der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure nicht identisch; in Wasser ist sie außerordentlich leicht löslich, aber sehr empfindlich gegen Kochsalz, so sehr, daß sie, obgleich in reinem Wasser leicht löslich, nach geringem Zusatz von Kochsalz überhaupt kaum mehr in Lösung zu bringen ist und den Charakter einer fast unlöslichen Substanz vortäuscht. Außerdem läßt sich die Substanz je nach den Bedingungen in verschiedenen Krystallformen erhalten (vgl. exper. Teil).

Die oben erwähnten gelben Krystallnadeln haben in ihren Eigenschaften außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem gelben Farbstoff (4), doch wurden einige Eigenschaften gefunden, in denen sie sich unterscheiden. So ist z. B. das Gelb (4) ausgesprochen süß, das aus dem Rot (1) erhaltene Gelb aber salzig bitter. Die Krystallformen sind ähnlich aber nicht identisch. Die Löslichkeit ist ebenfalls etwas verschieden. Auch im Farbton ist ein kleiner Unterschied zu bemerken (siehe experimenteller Teil).

Nach diesen Beobachtungen könnte man geneigt sein, das neue Gelb für einen dem Gelb (4) isomeren Körper zu halten, etwa von folgender Konstitution:



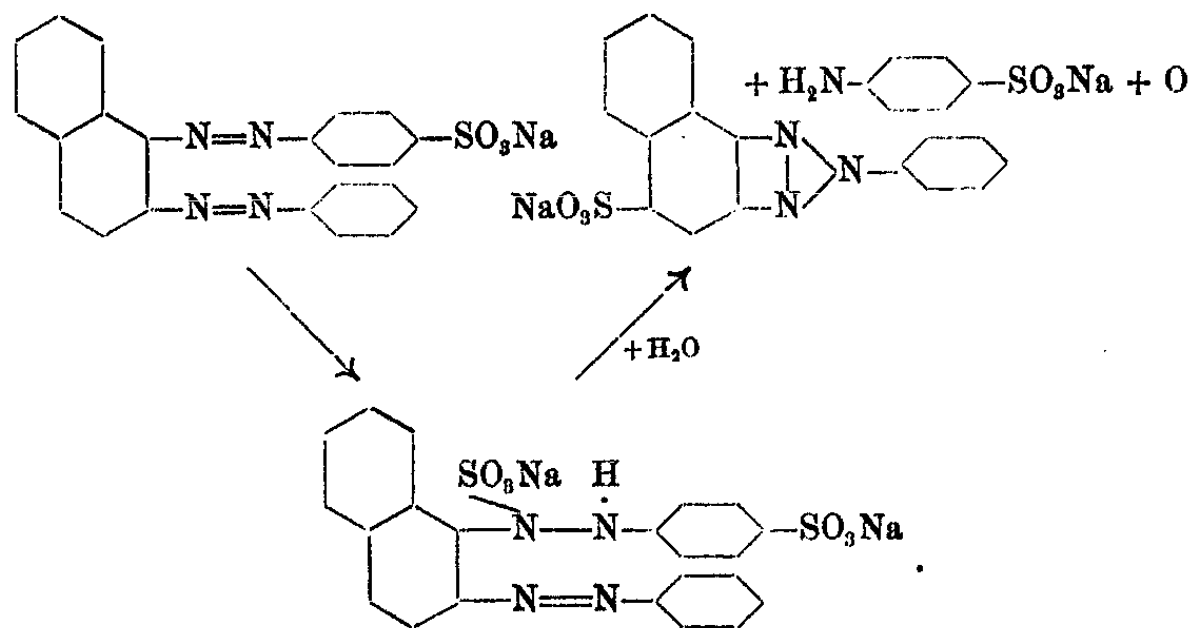
Eine Spaltung des roten Hydrazinoazofarbstoffes (1) durch Bisulfit war also nur in geringem Maße eingetreten, und es hatte hauptsächlich wohl eine Anlagerung von Bisulfit an die Azogruppe stattgefunden.

10. Verhalten von Gelbbraun (5) gegen Bisulfit.

Im Anschluß hieran wurde auch der gelbe Disazofarbstoff (5) mit Bisulfit behandelt. Schon nach einigen Stunden hatte sich,

bei Wasserbadtemperatur, ein Gemisch von farblosen Krystallen abgeschieden, die auf dem Filter gesammelt wurden, wobei im Filtrat nicht unbedeutliche Mengen Sulfanilsäure nachgewiesen werden konnten. Das Krystallgemisch löst sich leicht in heißem Wasser und es ließen sich hieraus große, farblose, unter dem Mikroskop an Glaubersalz erinnernde Krystalle gewinnen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die spaltenden und umlagernden Eigenschaften des Bisulfits lag es nahe anzunehmen, daß sich dieses zunächst an eine der Azogruppen des Farbstoffes anlagert, und daß dann die umlagernde und spaltende Fähigkeit desselben in Tätigkeit tritt, was zu einer Pseudazimid-4-sulfonsäure führen würde:



Die Analyse ergab auf diesen Körper stimmende Werte. Derselbe ist demnach von gleicher Zusammensetzung wie die Phenylpseudazimidsulfonsäure (4), aber in seinen physikalischen Eigenschaften verschieden und daher mit ihr isomer. Da eine Abwanderung der Sulfogruppe vom β -ständigen Stickstoffatom in den Naphthalinkern, nach den bisherigen Erfahrungen, unwahrscheinlich ist, so folgt daraus, daß die Anlagerung des Bisulfits an die α -ständige Azogruppe stattgefunden hat, und zwar gleichfalls in der Weise, daß die Sulfogruppe an das naphthalinständige Stickstoffatom tritt, von wo die Wanderung in die 4-Stellung möglich ist.

11. Verhalten von Gelb (4) gegen Salzsäure.

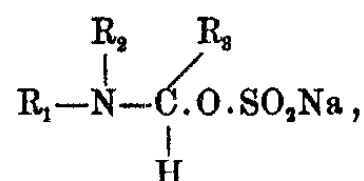
Die Bisulfitanlagerungsprodukte aus Amino- und Oxyazofarbstoffen lassen sich durch Alkali sowie durch Mineralsäuren in der Kälte wieder in die ursprünglichen Azofarbstoffe zurückverwandeln. Wie schon erwähnt, ist das Verhalten des gelben Farbstoffes (4), also des Kondensationsproduktes aus Orange II und dem Phenylhydrazinbisulfitemisch, gegen Alkali insofern auffällig verschieden, als das Alkali nur in der Wärme fähig ist, die Überführung in den roten Hydrazinoazofarbstoff (1) zu bewerkstelligen.

Es war nun von Interesse festzustellen, wie Salzsäure auf Gelb (4) wirkt. Deshalb wurde der gelbe Farbstoff der Einwirkung dieser Säure bei Wasserbadtemperatur ausgesetzt.

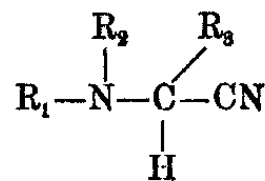
Auch hierbei zeigte sich die überraschende Tatsache, daß eine Rückbildung des roten Hydrazinoazofarbstoffes nicht zu bemerken war, und daß auch nicht sekundär die aus dem Rot (1) durch die Einwirkung der Salzsäure entstehenden violetten Körper auftreten. Schon nach kurzer Zeit hatte sich das Reaktionsgemisch in eine olivbraune Suspension verwandelt. Es konnte festgestellt werden, daß sich etwa 50% Sulfanilsäure abgespalten hatten; außerdem erhielt man aus Pyridin teils sechseckige Kryställchen (wie Benzolringe aussehend), teils Krystalle von Brotlaibform, welche letztere wohl als schlecht ausgebildete sechseckige Krystalle zu betrachten sind. Welche Zusammensetzung diesen Spaltprodukten zukommt, bedarf noch der weiteren Aufklärung.

12. Verhalten von Gelb (4) gegen Cyanide.

Es ist bekannt, daß Sulfogruppen sich unter gewissen Bedingungen durch Cyangruppen ersetzen lassen. Ähnliches gilt für die durch Einwirkung von Aldehydbisulfiten, insbesondere von Formaldehydbisulfit, auf primäre und einzelne sekundäre Amine entstehenden sogenannten Omega-Sulfonsäuren, die, entsprechend der neueren Auffassung als Schwefligsäureester, wohl durch die folgende Formulierung wiederzugeben:



und aus denen Nitrile der Konstitution:



zu erhalten sind. Es war nun wissenswert, wie sich die durch Anlagerung von Bisulfit an Azofarbstoffe entstehenden Stickstoffsulfonsäuren (N-Sulfonsäuren) der wäßrigen Lösung von Cyaniden gegenüber verhalten, das heißt, ob auch hier die Sulfogruppe durch die Cyangruppe ersetzt wird.

Bei einem Versuch am gelben Farbstoff (4) zeigte sich zunächst, daß die Cyanidlösung in der Kälte und selbst bei Wasserbadtemperatur auf das Gelb (4) überhaupt nicht einwirkt. Erst nach längerem Kochen am Rückflußkühler war eine Veränderung dahingehend zu bemerken, daß die Lösung dunkelrot geworden war. Bei Tüpfelproben auf Fließpapier war jedoch neben dem roten Auslauf noch etwas vom ursprünglichen Gelb (4) zu sehen. Beim Erkalten bildete sich ein dicker roter Brei eines Farbstoffes, der mit dem Rot (1) vollständig identisch war. Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Cyangruppe war also nicht eingetreten, sondern zur Wirkung kam nur die (schwach) alkalische Eigenschaft der wäßrigen Cyanidlösung. Die Alkalinität war scheinbar hinreichend, um Sulfit abzuspalten, das heißt also, um aus der Dihydrazino-N-Sulfonsäure einen Hydrazinoazokörper zu machen; dabei war dies so entstandene Rot (1), trotz des Kochens am Rückflußkühler, sehr im Gegensatz zu dem aus Gelb (4) und Alkali erzeugten, von großer Reinheit, was wohl auf das Reduktionsvermögen der wäßrigen Cyanidlösung zurückzuführen ist.

B. Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Bisulfit auf Orange II.

1.

Orange II löst sich bei Wasserbadtemperatur in Bisulfitlösung leicht mit gelber, etwas rotstichiger Farbe. Durch Alkali, Soda und sogar durch Ammoniak kann der Farbstoff in der Kälte zurückgebildet werden. Zur Herstellung des Bi-

sulfitanlagerungsproduktes (6) aus Orange II werden 20 g von letzterem mit 200 ccm 33-prozent. Bisulfitlösung so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Orange II verschwunden ist, was ungefähr 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Beim Erkalten entsteht ein dicker, gelber Brei von Krystallnadeln. Die Krystalle werden abgenutscht und möglichst trocken gesaugt (Filtrat s. unten).

Um eine analysenreine Substanz zu bekommen, löst man das Krystallmehl in möglichst wenig Wasser (der Körper ist in Wasser außerordentlich leicht löslich), filtriert und gibt so viel Alkohol zu, daß die entstehende Flüssigkeit etwa 80 % Alkohol enthält. Es krystallisieren dann lange, gelborange Nadeln aus.

0,1997 g gaben 0,201 g BaSO₄.

Ber. für C ₁₈ H ₁₂ N ₂ (SO ₂) ₂ ONa ₂ (Mol.-G. 454):	Gefunden:
S	13,86 %.
14,09	

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit gelbstichigroter Farbe, die aber allmählich immer blautichiger wird, bis sie der Lösungsfarbe von Orange II in Schwefelsäure gleichkommt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schwerlöslicher, roter, wolliger Niederschlag aus.

Das oben erhaltene Filtrat wurde alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Im Filtrat fanden sich beim Ansäuern geringe Mengen von 1-Amino-2-naphthol-4-Sulfonsäure, die erkennen lassen, daß auch unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen bereits eine Spaltung des Farbstoffs eintritt (s. unten).

2.

Um das Verhalten von Orange II gegen Bisulfit bei längerer Einwirkung zu prüfen, wurden 10 g desselben und 100 ccm Bisulfit 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Mit der Zeit wird die gelbstichigrote Lösung immer mehr bis zu einem ganz schwach grünlichen Ton entfärbt. Nun wird mit Salzsäure angesäuert, worauf vollständige Entfärbung eintritt und zugleich kleine, weiße, nadelige Krystallbüschel ausfallen. In der Hitze findet die Krystallbildung schneller statt. Es wird abgenutscht und getrocknet. Ausbeute 6 g (theoretische Ausbeute 7 g). Der Körper erweist sich durch folgende Eigen-

schaften mit der in der Literatur beschriebenen 1-Amino-2-naphthol-4-Sulfonsäure als identisch:

1. Löst sich in Bisulfit in der Wärme; in Wasser gegossen blaue Fluorescenz.
2. Charakteristische Krystallform.
3. Löst sich in der Kälte in Na-Acetat.
4. In Alkali löslich. Rasche Oxydation dieser Lösung an der Luft unter Braunfärbung.
5. Die getrockneten Krystalle wurden mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch behandelt; sie verhalten sich wie angegeben.¹⁾
6. Mit 20-prozent. Salpetersäure entsteht ein gelber Krystallbrei.

In dem oben erhaltenen Filtrat ließ sich durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz die abgespaltene Sulfanilsäure leicht nachweisen.

2. Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches auf Orange II.

100 g Orange II werden mit 750 ccm Bisulfitlösung (33%) in einem Kolben auf dem Dampfbad so lange erwärmt, bis Lösung eintritt, und dann 32 g Phenylhydrazin zugegeben. Man läßt den Kolben, unter öfterem Umschütteln (und Zugabe des wegdampfenden Wassers), so lange auf dem Dampfbad stehen, bis das Gelb (4) sich gebildet hat. Die Reaktion läßt sich durch Proben genau verfolgen. Der Prozeß ist erst beendet, wenn das durch Alkali leicht zersetzliche Bisulfitanlagerungsprodukt vollständig verschwunden ist, d. h. wenn eine Probe des Reaktionsgemisches, auf Filtrierpapier gebracht und mit konzentrierter Natronlauge betupft, die intensiv gelbe Farbe von Gelb (4) kaum merklich verändert. Gegen das Ende der Reaktion erstarrt das Ganze, namentlich beim Erkalten, zu einem gelben Krystallkuchen, bestehend aus gut ausgebildeten, teilweise zu Büscheln vereinigten gelben Krystallnadeln.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, müssen die Spuren von überschüssigem Phenylhydrazin usw. entfernt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 81, 1 (1910).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 110.

werden. Zu diesem Zwecke löst man einen Teil des Krystallkuchens in möglichst wenig Wasser, versetzt mit Natriumacetat, gibt etwas Benzaldehyd zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Von dem etwa entstehenden Niederschlag (Benzylidenhydrazon) wird abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert der gelbe Farbstoff (4) in schönen Nadeln.

Analyse des Atomverhältnisses von S zu N.

0,1970 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 764 mm.

0,2032 g „ 0,1544 g BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₈N₄(SO₃Na)₂ (Mol.-G. 544): Gefunden:

N 10,29 9,53 %

S 11,76 10,75 „

Ber. Verh. von S zu N:

1 : 2,00

1 : 2,02.

Der gelbe Körper ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich. Aus 80-prozent. Alkohol läßt er sich krystallisieren. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotbrauner Farbe; beim Verdünnen entsteht auffallenderweise ein gelber Niederschlag, so daß scheinbar das Bisulfitanlagerungsprodukt des Hydrazinoazofarbstoffs, im Gegensatz zu dem des Oxyazofarbstoffs (Orange II), selbst durch konzentrierte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Eine Lösung des Körpers in Wasser wird, wie gesagt, in der Kälte von Alkali nicht angegriffen, in der Wärme entsteht ein roter Farbstoff (1). Ähnlich wirkt eine wäßrige Cyanidlösung. Mit Mineralsäuren tritt in der Wärme Olivbraunfärbung auf (s. u.).

3. Überführung des gelben Zwischenkörpers (4) in den roten Hydrazinoazofarbstoff (1).

$\frac{3}{4}$ von dem eben beschriebenen Krystallbrei (4), entsprechend also 75 g Orange II, werden in einen Kolben gebracht und dann wird mit Wasser auf 1½ Liter aufgefüllt. Hierzu gibt man 300 ccm 33-prozent. Natronlauge und leitet in die Flüssigkeit einen starken Dampfstrom. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und, nachdem die Lösung einige Minuten nahe dem Siedepunkt war, fällt ganz plötzlich der brillantbläulichrote Farbstoff (1) in groben krystallinischen Flocken aus. Sobald dies eintritt, und eine Tüpfelprobe im Auslauf kein Gelb (4) mehr erkennen läßt, unterbricht man die Dampf-

zufuhr und kühlt möglichst rasch auf Zimmertemperatur ab. Der dicke rote Farbbrei wird filtriert und dabei so trocken wie möglich gesaugt, nachdem man mit gesättigter kalter Kochsalzlösung die Natronlauge vollkommen ausgewaschen hat. Es empfiehlt sich nicht, das Alkali etwa mit verdünnter Essigsäure zu neutralisieren, da das Rot selbst unter diesen Umständen bei längerer Einwirkung der Essigsäure nicht ganz unverändert zu bleiben scheint.

4. Einwirkung einer wäßrigen Lösung von Cyankalium auf Gelb (4).

16 g des gelben Körpers (4) werden in 50 ccm Wasser suspendiert und dazu 15 g Cyankalium gegeben. Bei Wasserbadtemperatur ist keine Veränderung zu bemerken. Hierauf wird am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Stunden hat sich die Lösung rot gefärbt, aber bei einer Tüpfelprobe ist zu sehen, daß neben dem Rot noch etwas Gelb (4) vorhanden ist. Man läßt erkalten und nutsch den entstandenen, dicken, roten Farbbrei ab. Der erhaltene Farbstoff stimmt in allen Reaktionen mit dem durch Einwirkung von Alkali auf Gelb (4) hergestellten Hydrazinoazofarbstoff (1) überein. Wird die abfiltrierte Mutterlauge längere Zeit gekocht, so wandelt sie sich ganz allmählich zu Gelbbraun (5) um (vgl. u.).

5. Verhalten von Rot (1) gegen Nitrit und Säure.

Damit Nitrit und Säure möglichst intensiv und ohne Nebenreaktionen (vgl. u.) auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1) einwirken können, ist Grundbedingung, daß das Rot in gelöster Form oder mindestens in sehr feiner Verteilung zur Verwendung gelangt. Da der Farbstoff in Wasser nur mäßig löslich ist, stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man größere Mengen Rot auf Pseudazimidbase (2) oder Phenylpseudazimid-sulfonsäure (3) verarbeiten will. Dabei sind noch folgende Punkte zu beachten:

1. Will man Phenylpseudazimidsulfonsäure herstellen, so muß immer ein Überschuß an Salzsäure vorhanden sein.
2. Bei der Phenylpseudazimiddarstellung ist dafür zu sorgen, daß stets ein Überschuß von Essigsäure vorhanden ist.

3. Andererseits muß bei der Erzeugung von Gelbbraun (5) peinlichst jeder Überschuß an Säure (auch an Essigsäure) vermieden werden.

Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß örtlich größere Säurekonzentrationen als die unten angegebenen nicht entstehen dürfen, da sonst das Rot sich unter Umständen zu Violett (vgl. u.) umlagert.

Hiernach schien es am vorteilhaftesten, folgenden Weg zur Gewinnung der Phenylpseudazimid-sulfonsäure einzuschlagen: $\frac{1}{20}$ Mol. Rot (1) wird in so viel kaltes Wasser gebracht, als eben zur Lösung nötig ist. In einem 2-Liter-Kolben werden durch kräftiges Rühren mit der Turbine $\frac{1}{10}$ Mol. Natriumnitrit, $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure und 400 g feingehacktes Eis in Bewegung gehalten und hierzu obige Farblösung mit Hilfe eines Tropftrichters so langsam zugegeben, daß keine Zusammenballungen und vor allem keine Färbungen, die auf Nebenreaktionen deuten, auftreten können. Es wird, wenn alles eingetragen ist, noch eine Stunde weitergerührt und dann, nach Zusatz von etwas Kochsalz, der, bei gut verlaufener Reaktion, schwach gelbbraunliche Brei abgenutscht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser oder Kochsalzlösung ist die Phenylpseudazimid-sulfonsäure in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

0,1894 g gaben 0,1257 g BaSO₄.

Ber. für C ₁₆ H ₁₀ N ₃ SO ₃ Na (Mol.-G. 347):	Gefunden:
S	9,2
	9,115 %.

Die Sulfonsäure, die aus Wasser in schönen, farblosen, gut ausgebildeten Nadeln krystallisiert, löst sich leicht in Wasser, wird aber durch wenig Säure schon gefällt. Hierbei zeigte sich folgendes Lösungsphänomen:

Gibt man zu einer sehr stark verdünnten Lösung der Sulfonsäure in Wasser einige Tropfen Salzsäure, so entsteht in der Kälte eine schwach milchige Trübung. Beim Erwärmen wird die Trübung schwächer und verschwindet bei ungefähr 50—60° vollständig, so daß man eine klare wasserhelle Flüssigkeit hat, die sich auffallenderweise aber bei weiterem Erwärmen wieder trübt, und beim Kochen scheint gerade so viel ausgefallen zu sein, wie in der Kälte. Umgekehrt geht beim

vorsichtigen Abkühlen wieder alles in Lösung; bei weiterem Abkühlen auf Zimmertemperatur jedoch erscheint die Trübung wieder. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Phenylpseudazimid-sulfonsäure wird von O. N. Witt¹⁾, der sie auf ganz andere Weise herstellte, in ihren sonstigen Eigenschaften beschrieben.

Ahnlich wie bei der eben beschriebenen Herstellung der Pseudazimidsulfonsäure verfährt man bei der Darstellung des Phenylpseudazimids, nur daß hier, wie schon erwähnt, Essigsäure statt Salzsäure gewählet und nachher das unlösliche Phenylpseudazimid auf dem Filter gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit Ligroin kommt man auf den in der Literatur²⁾ angegebenen scharfen Schmelzpunkt 107°.

Eine dritte Variation der Einwirkung von Nitrit und Säure auf Rot (1), die zum Gelbbraun führt, gestaltet sich in der Weise, daß man auf eine Suspension von Rot (1) in Wasser (Lösung ist in diesem Falle nicht nötig) nach Zusatz des Nitrits unter kräftigem Rühren etwas weniger als die äquivalente Essigsäure langsam zugibt. Der gelbbraune Disazofarbstoff (5), dem noch Spuren von Rot (1) anhaften, kann durch Umkrystallisieren aus 80-prozent. Alkohol in analysenreiner Form gewonnen werden. Vgl. Näheres unter Braun (5).

6. Überführung des Hydrazinoazofarbstoffes (1) in den gelbbraunen Disazofarbstoff in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffs.

50g des 40-prozent. roten Farberteiges (1) werden mit 750 ccm Wasser angerührt und in einem Kolben zum Kochen erhitzt. Sollte sich nicht aller Farbstoff lösen, so gibt man noch etwas Wasser zu. Nach Zusatz von 10 ccm 33-prozent. Natronlauge setzt man einen Rückflußkühler auf, kocht und leitet durch ein Glasrohr einen so starken Luftstrom ein, wie es die leichtschäumende Flüssigkeit zuläßt. Nach wenigen Minuten schon ist eine deutliche Trübung und Verfärbung der schön blautichig-roten Lösung zu bemerken. An Hand von Tüpfelproben

¹⁾ Ber. 17, 2375 (1884).

²⁾ Ber. 18, 3136 (1885); 27, 2376 (1894); 28, 2201 (1895).

ist die Reaktion leicht zu verfolgen. Mit konzentrierter Salzsäure betupft gibt das ursprüngliche Rot (1) eine satte Violettfärbung, namentlich in der Wärme (beim Überhalten des feuchten Filtrierpapiers über einen Bunsenbrenner), während das Reaktionsprodukt, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist, mit konzentrierter Salzsäure entfärbt wird. Ist die Reaktion so weit gediehen, daß bei einer Tüpfelprobe mit konzentrierter Salzsäure diese vollständige Entfärbung eintritt, so kocht man noch eine kurze Zeit weiter und salzt dann das Natriumsalz des Farbstoffes aus der braunen Lösung aus.

Unter dem Mikroskop sind zwischen dem gelbbraunen, undeutlich krystallinen Farbstoff noch einige vereinzelt, große farblose Nadeln zu sehen, die aber wegen ihrer geringen Menge vernachlässigt werden konnten, zumal sie bei der Reinigung des Farbstoffes verschwanden. Aus 80-prozent. Alkohol läßt sich der Körper (5) in feinen, hellbraunen Nadelchen gewinnen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren so rein sind, daß sie der Analyse unterworfen werden können.

0,194 g gaben 0,1004 g BaSO₄.

Ber. für C ₂₁ H ₁₅ N ₄ (SO ₃ Na) (Mol.-G. 438):	Gefunden:
S	7,27
	7,11 %.

Selbstverständlich läßt sich das Gelbbraun (5) aus dem Gelb (4) in einer Operation gewinnen, indem man die Einwirkung des Alkalis auf Gelb (4) unter Luftzuführung vor sich gehen läßt.

Die Reduktion des Brauns (5) zu Rot (1) geschieht am besten durch Erwärmen einer schwach alkalischen Lösung von Braun, zu der man ein Stückchen Traubenzucker gibt. Die Reaktion ist durch Tüpfelproben genau kontrollierbar. Hydro-sulfit eignet sich in diesem Falle als Reduktionsmittel weniger gut, da dieses das entstehende Rot (1) bei längerer Einwirkung zerstört, während das Rot gegen Traubenzucker auffallend beständig ist.

Eine ganz verdünnte Lösung von Braun (5) gibt, mit Salzsäure versetzt, eine milchige Trübung. Durch Zusatz von Natronlauge entsteht wieder Braun (5). Wird aber die angesäuerte Lösung gekocht, so läßt sich das Braun (5) nicht regenerieren. Die milchige Trübung, die sich in der Wärme

teilweise zu bräunlichen Öltröpfchen kondensiert hatte, wurde filtriert, das Filtrat alkalisch gemacht und von der entstandenen Trübung abfiltriert. Von der Lösung wurde ein kleiner Teil überdestilliert und im Destillat, durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Anilin als R-Salzfärbstoff nachgewiesen. Der Rückstand wurde angesäuert; hier läßt sich nun, ebenfalls durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, Sulfanilsäure nachweisen.

7. Darstellung eines Hydrazino-p-azofarbstoffes aus Orange I und Überführung desselben in den entsprechenden Disazofarbstoff (Pat.-Anm. der Firma Kalle).

100 g Orange I (= Sulfanilsäure-diazo- α -Naphthol) werden in der Wärme (etwa 70–100°) in 500 g Bisulfitlösung eingetragen. Man rührt bei dieser Temperatur, bis der gesamte Farbstoff in die gelbe Bisulfitverbindung übergegangen ist. Sodann werden bei etwa 85° 31 g Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt für kurze Zeit Lösung ein, worauf sich ein gelblicher Körper abzuscheiden beginnt. Nach 4 Stunden ist mit Benzaldehyd kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar. Das gelbe Kondensationsprodukt wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Hierauf löst man es in der nötigen Menge Wasser, gibt etwa 50 g 33-prozent. Natronlauge zu und kocht. Ist das gelbe Kondensationsprodukt verschwunden, so läßt man erkalten, saugt ab und wäscht den schwer löslichen Hydrazino-p-azokörper aus.

Zwecks Oxydation zum Disazokörper werden 100 Gew. des Hydrazinoazokörpers in etwa 1500 Raumteilen siedenden Wassers gelöst und langsam in ein Gemisch von 125 Raumteilen Chlorsoda (102,4 g Chlor im Liter), 150 Raumteilen konzentrierter Kochsalzlösung und 800 Gew. Eis unter Rühren einlaufen gelassen. Die Oxydation ist augenblicklich beendet. Der ausgeschiedene Farbstoff wird mit 3-prozent. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, das sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Es färbt Wolle aus saurem Bade in orangefarbenen Tönen an. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe.

Die im vorstehenden beschriebene (von der Firma Kalle

angegebene¹⁾ Oxydation des Hydrazinoazokörpers zum Disazofarbstoff läßt sich, wie Versuche ergaben, auch durch Kochen mit Alkali unter Luftzufuhr, also analog der Überführung des Rots (1) zum Gelbbraun (5) bewerkstelligen und verläuft ebenso leicht wie bei Rot (1). Auch die Reduktion des Disazofarbstoffes zum Hydrazinoazokörper mit Glucose in alkalischer Lösung geht ohne Schwierigkeit.

Man kann also, wie schon bei Gelbbraun (5) erwähnt, auch hier, unter Ersparrung des Oxydationsprozesses mit Chlorsoda, aus dem gelben Kondensationsprodukt durch Kochen mit Alkali und Einleiten von Luft unmittelbar zu dem gewünschten Disazofarbstoff gelangen.

8. Einwirkung von Mineralsäuren auf den Hydrazinoazofarbstoff (1).

Reines, von Gelbbraun (5) freies Rot (1) wird in einer Reibschale mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß beim Anreiben ein dicker Brei entsteht. Man läßt unter öfterem Umrühren 2 Tage stehen. Zu dem violetten Farbbrei gibt man etwa das 10-fache Volumen Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit braunrot, und die scheinbare Lösung enthält, neben der wasserlöslichen Sulfonsäure, ein wasserunlösliches Produkt in außerordentlich feiner Verteilung. Man filtriert die ammoniakalische Lösung durch ein Faltenfilter, wäscht mit dünnem Ammoniakwasser und trocknet den Rückstand. Derselbe wird mit Benzol extrahiert und von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert, worauf man aus dem Filtrat das Benzol abdestilliert. Die zurückbleibende Masse löst man in 90-prozent. Alkohol, aus dem das 8-Amino-pheno-naphth-azin in schönen, glänzenden, rotbraunen, plattenförmigen Krystallen zu erhalten ist. Die Substanz ist analysenrein.

0,202 g gaben 80 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}N_8$ (Mol.-G. 245): Gefunden:

N	17,14	17,22 %.
---	-------	----------

Der Körper zeigt fast die gleichen Eigenschaften, wie das in der Literatur²⁾ angegebene 9-Aminophenonaphthazin.

¹⁾ Pat.-Anm. v. 9. 6. 1914 K. 59173 IV/22a.

²⁾ Ber. 38, 1812 f. (1905).

Das 8-Aminoazin ist leicht löslich in:

Benzol	mit braunroter Farbe,
Chloroform	„ rotbrauner „ ,
Äther	„ gelbbrauner „ ,
Eisessig	„ violetter „ ,
Alkohol	„ rotbrauner „ .

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht mit scharlachroter Farbe, mit Wasser verdünnt geht die Farbe in Violett über, zuletzt bei genügender Verdünnung entsteht ein violetter Niederschlag. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper teilweise mit violetter Farbe, beim Verdünnen kann unter Umständen das Chlorhydrat in violetten Nadelchen, die zu Büscheln vereinigt sind, gewonnen werden. Das Aminoazin läßt sich diazotieren und mit R-Salz zu einem trübroten aussehenden Farbstoff kuppeln. Ferner läßt sich das Aminoazin mit konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur sulfonieren.

Von der ammoniakalischen, vom Aminoazin abfiltrierten Lösung wird ein Teil angesäuert, darauf der fragliche Semidin-körper abfiltriert und der letztere durch wiederholtes Umfällen gereinigt und dann analysiert.

0,1984 g gaben 0,0930 g BaSO₄.

0,1984 g „ 16,6 ccm N bei 17° und 759 mm.

Ber. für C ₂₂ H ₁₇ N ₄ (SO ₃ Na) (Mol.-G. 440):	Gefunden:	
S	7,27	6,44 %
N	12,7	9,8 „ .

Näheres vgl. theoret. Teil. Ein zweiter Teil des ammoniakalischen Filtrats wird 12 Stunden mit 20-prozent. Salzsäure gekocht. Es zeigt sich, daß beträchtliche Mengen Sulfanilsäure abgespalten sind. Die Lösung ist farblos und scheidet mit Kochsalz Spuren einer Substanz aus in Form einer ganz schwachen Trübung. Auf dem Boden befindet sich ein harziger Körper, der sich leicht in Wasser mit trübrotbrauner Farbe löst und daraus mit Kochsalz sehr leicht wieder zu fällen ist. Beim Kochen mit Kochsalz scheidet sich das Ganze in Form von ölartigen Tropfen ab. Die Verbindung erinnert in ihrem Verhalten an die Phenylpseudazimidsulfonsäure. Der Körper konnte bisher jedoch noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

Ein dritter Teil des ammoniakalischen Filtrats wurde alkalisch gekocht, wobei sich anscheinend nichts verändert. Nachdem die Lösung angesäuert und von dem ausgefallenen Körper durch Filtrieren getrennt war, konnte im Filtrat durch die Diazotierungsprobe etwas Sulfanilsäure nachgewiesen werden. Die saure Lösung hat eine schwache, carminrote Färbung.

9. Kondensation von Orange II mit Paraphenylendiamin und Bisulfit.

5 g Orange II, 40 ccm Bisulfit und 1 g Paraphenylendiamin wurden zunächst auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 3 Stunden war scheinbar jedoch nichts verändert. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler war das Orange II jedoch vollständig verschwunden. Man läßt das Reaktionsprodukt, mit Natronlauge versetzt, bei Zimmertemperatur stehen. Die dadurch gebildete rotbraune Lösung wird nach 12 Stunden mit Salzsäure im Überschuß versetzt und gekocht, worauf ein violetter Niederschlag ausfällt; abgenutscht und getrocknet löst er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Im Filtrat ließ sich unverändertes Paraphenylendiamin und, durch Spaltung des Farbstoffs entstandene, Sulfanilsäure nachweisen (letztere durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz).

Löst man die violette Farbstoffsäure in Soda, so läßt sie sich mit Hydrosulfit reduzieren; an der Luft aber oxydiert sie sich wieder zum Ausgangsmaterial, sie küpt also.

10. Darstellung von Paraaminophenyl- β -naphthylamin aus β -Naphthol, Paraphenylendiamin und Bisulfit.

10 g β -Naphthol, 7,5 g Paraphenylendiamin und 70 ccm Bisulfit werden am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und mit Natronlauge das unveränderte β -Naphthol ausgezogen. Trotz der langen Reaktionszeit hatten sich nur 4,5 g des angewandten β -Naphthols an der Umsetzung beteiligt. Es blieb eine schwach bläulichviolette Masse zurück, die sich außerordentlich leicht in Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Wasser in Form von drusenförmigen Körnern gewonnen werden kann.

11. Acetylierung des Paraaminophenyl- β -naphthylamins und Überführung in den Sulfanilsäureazofarbstoff.

Das oben erwähnte Paraaminophenyl- β -naphthylamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde auf 50° erwärmt, dann in Wasser gegossen und das ausgefallene Acetylprodukt abgenutscht. Der Körper wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einem Brei von diazotierter Sulfanilsäure vorsichtig, unter Tüpfeln gekuppelt. Es entsteht ein carminrotvioletter Farbstoff, der etwas zur Verharzung neigt, sich jedoch leicht in Wasser löst und daraus wieder leicht ausgesalzen werden kann. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter Farbe.

Der Farbstoff schlägt mit Soda und Alkali nach Gelbbraun um, ist aber überraschenderweise gegen genannte Agenzien unempfindlich, selbst beim Kochen.

12. Einwirkung von Bisulfit auf den gelben Zwischenkörper (4).

30 g Gelb (4) in Teig und 100 ccm Bisulfit wurden am Rückflußkühler 18 Stunden gekocht. Das Gelb geht in Lösung, beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit allmählich schwach orangerot. Beim Erkalten erstarrt alles zu einem orangeroten Krystallbrei. Ein Aufstrich dieses Breies auf ein Uhrglas wurde in kurzer Zeit gelb und zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, die typischen Krystalle des Gelb (4). Die Krystalle wurden abgenutscht und aus Wasser umkrystallisiert. Auch sie krystallisierten orangerot aus und wurden beim Trocknen gelb. Aus dem Filtrat konnte durch Aussalzen noch etwas Gelb gewonnen werden. Das aus der Bisulfitkochung erhaltene Gelb zeigte sich vollkommen identisch mit dem Ausgangsmaterial. Im Filtrat konnte weder abgespaltenes Anilin noch Sulfanilsäure gefunden werden.

13. Einwirkung von Bisulfit auf den roten Hydrazinoazofarbstoff (1).

30 g Rot (1) in Teig wurden mit 50 ccm Bisulfit und 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Dampfbade erwärmt. Bereits nach 4 Stunden hat sich die rote Suspension anscheinend etwas verändert, denn eine Tüpfelprobe ließ die

Entstehung eines gelben Reaktionsproduktes erkennen. Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis Lösung eingetreten war. Durch Sauerkochen, Diazotieren (einer Probe dieser Flüssigkeit) und Kuppeln mit R-Salz zeigte sich, daß sowohl Anilin als auch Sulfanilsäure abgespalten worden war. Das Anilin wurde aus der rötlichgelben Reaktionslösung mit Wasserdampf abgetrieben. Man versetzte hierauf mit Kochsalz und nutschte den entstandenen gelben Niederschlag ab. Beim Umkrystallisieren zeigte sich, daß mindestens zwei Körper vorhanden waren, ein gelber und ein farbloser. Sie lassen sich verhältnismäßig leicht trennen, da der farblose Körper schon auf geringen Zusatz von Kochsalz ausfällt, während das Gelb noch in Lösung bleibt. Der gelbe Körper, der durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, ist dem Gelb (4) sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem in folgendem: 1. Etwas leichter löslich als Gelb (4). 2. Mehr rötlichgelb, während Gelb (4) grünstichig ist. 3. Schmeckt bitter, Gelb (4) aber intensiv süß. 4. Gegen Aussalzen viel weniger empfindlich als Gelb (4). 5. Die Krystallform ist ähnlich, aber nicht identisch. Es muß hiernach unentschieden bleiben, ob die beiden gelben Körper identisch sind. Die oben erwähnten farblosen Krystalle lassen sich je nach den Versuchsbedingungen in verschiedenen Krystallformen erhalten: 1. kleine Nadeln, 2. schiffchenförmige Krystalle, einzeln und in Büscheln, 3. dolchförmige Krystalle, 4. körnige, nicht krystallin aussehende Gebilde, 5. große balkenförmige Stangen. Der Körper ist offenbar eine Sulfonsäure. Zur Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus.

14. Darstellung einer Pseudazimid-4(?)-sulfonsäure durch Einwirkung von Bisulfit auf den o-Disazofarbstoff (5).

10 g Gelbbraun (5) wurden mit 75 ccm Bisulfit und 25 ccm Wasser versetzt und auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Es tritt Lösung ein, und nach einigen Stunden scheidet sich eine Mischung von Krystallen ab. Dabei sind büschelförmige Nadeln zu beobachten, die aber bei längerer Einwirkung (bei Wasserbadtemperatur) immer weniger werden und anscheinend anderen Krystallen Platz machen. Es wurde nun abgenutscht und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei ent-

stehen zunächst kleine farblose Nadelbüschel, die sich langsam zu großen balkenförmigen Krystallen umwandeln, die, unter dem Mikroskop betrachtet, an Glaubersalz erinnern. In trockenem Zustand haben die Krystalle ein silberweißes Aussehen. Die Sulfonsäure ist leicht löslich in Wasser und zeigt in gehöriger Verdünnung mit Wasser eine starke, veilchenblaue Fluoreszenz. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz ist analysenrein. Im Filtrat zerstört man das Bisulfit durch Sauerkochen, diazotiert und kuppelt mit R-Salz, wodurch beträchtliche Mengen Sulfanilsäure als Sulfanilsäure-diazo-R-Salzfarbstoff festzustellen sind.

0,1901 g gaben 0,1237 g BaSO₄.

Ber. für eine Pseudazimid-4-sulfonsäure

= C₁₆H₉N₃SO₃Na (Mol.-G. 346):

S 9,01

Gefunden:

8,98 %.

15. Einwirkung von Salzsäure auf Gelb (4).

7,5 g Gelb (4) wurden mit 40 ccm halbkonzentrierter Salzsäure 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildete sich ein olivbrauner Niederschlag, der unzweifelhaft von dem Rot (1) bzw. seinem Salzsäureumlagerungsprodukt und dem Gelbbraun (5) verschieden ist. Er wurde abgesaugt und darauf mit Ammoniakwasser behandelt, wobei ein Teil mit brauner Farbe in Lösung ging; beim Ansäuern schlug die Farbe wieder nach Olivbraun um. Es tritt also keine Entfärbung ein wie bei Gelbbraun (5). Das rotbraune Filtrat selbst wurde mit Natriumnitrit titriert. Es zeigte sich, daß 3 g Sulfanilsäure, also etwa 50% der Theorie, abgespalten worden waren. Der in Ammoniakwasser unlösliche Teil läßt sich, durch Lösen in Pyridin und Vorfällen mit Benzol, in sechseckigen Krystallen gewinnen, deren Menge aber leider zur näheren Untersuchung und Analyse nicht ausreichte.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Orange II gibt:

1. Mit Bisulfit gekocht das entsprechende Bisulfit-anlagerungsprodukt (6), das beim Weiterkochen mit Bisulfit (bzw. mit Anilin und Bisulfit) gespalten wird, wobei in guter Ausbeute die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure entsteht.

2. Mit dem Phenylhydrazinbisulfitgemisch gekocht, das Gelb (4), das auch aus dem Bisulfitanlagerungsprodukt (6) durch unmittelbare Weiterbehandlung mit Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

3. Mit Paraphenylendiamin und Bisulfit ein Zwischenprodukt, das durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Alkali und Säure einen azinartigen(?) Körper liefert.

II. 1. Der aus Orange II mittels Phenylhydrazin und Bisulfit erhaltene gelbe Zwischenkörper (4) ist gegen Kochen mit Bisulfit beständig, er läßt sich aber durch Erhitzen mit alkalischen Agenzien in einen roten Hydrazinoazokörper (1) überführen.

2. Beim Erhitzen des Gelb (4) mit Salzsäure auf dem Wasserbade tritt eine Spaltung ein, bei der außer Sulfanilsäure braune Krystalle erhalten werden, die teils in Wasser löslich, zum größeren Teil in Wasser unlöslich sind.

III. Der rote Hydrazinoazofarbstoff wird:

1. durch Nitrit und überschüssige Salzsäure in Phenylpseud-azimid-sulfonsäure und Benzoldiazoniumchlorid zerlegt,

2. durch Nitrit und überschüssige Essigsäure in diazotierte Sulfanilsäure und Phenyl-pseud-azimid zerlegt,

3. durch Salpetrige Säure in Anwesenheit von überschüssigem Nitrit zu einem o-Disazofarbstoff bzw. Osotetrazon oxydiert. Dieselbe Oxydation erleidet der rote Körper auch schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffes bei alkalischer Reaktion, ferner bei Einwirkung von unterchlorigsauen Salzen, Wasserstoffperoxyd und ähnlichen Oxydationsmitteln.

4. durch Salzsäure, sogar schon in der Kälte, zu einem — als Natriumsalz — braunen und — als freie Säure — violetten Farbstoff umgelagert, dessen Konstitution als Semidinkörper noch nicht sicher ermittelt ist, während in geringen Mengen ein basischer Körper entsteht, der als das 8-Amino-phennaphth-azin anzusprechen ist.

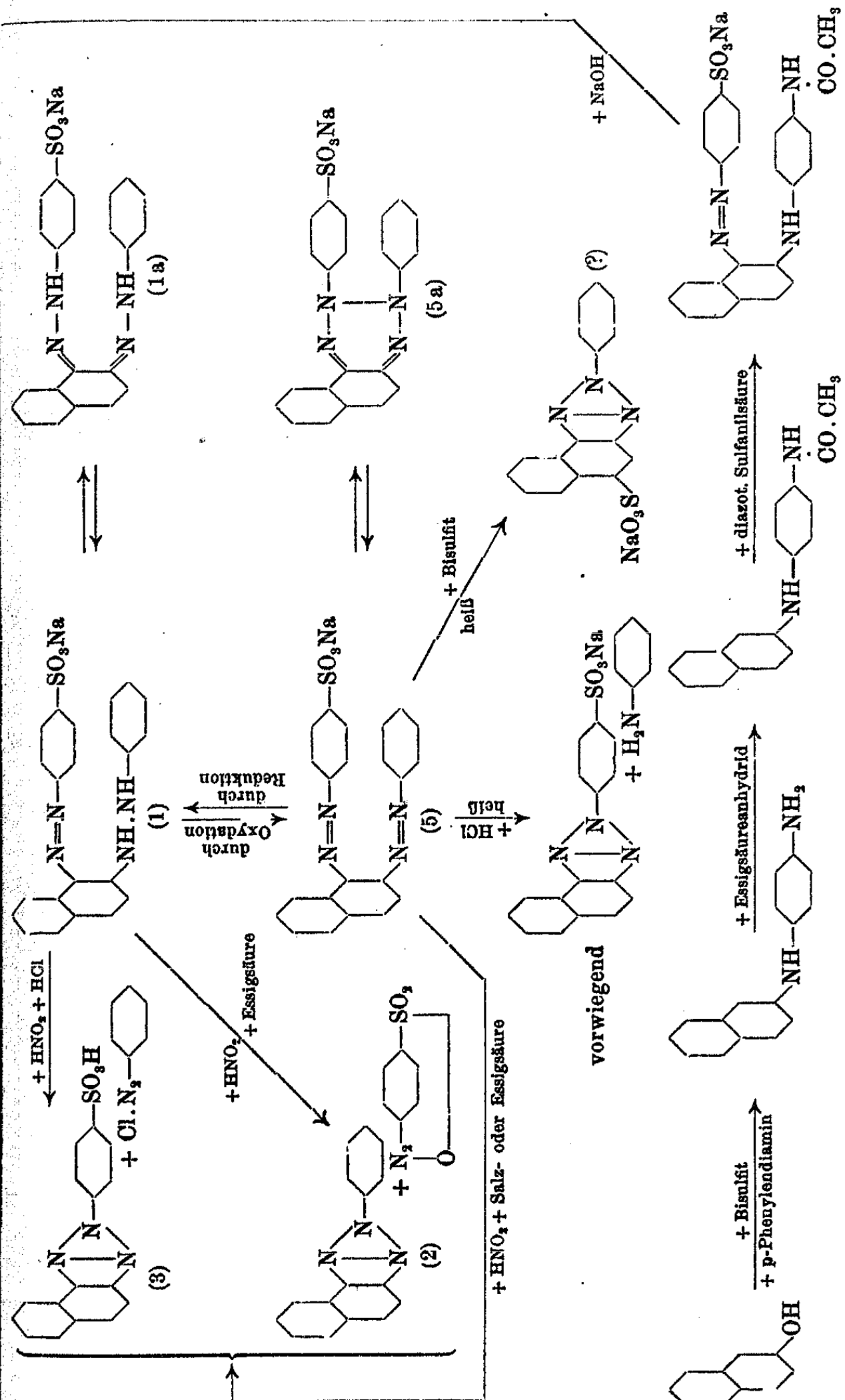
5. durch Erhitzen mit Bisulfit in ein gelbes Bisulfitanlagerungsprodukt übergeführt, das in seinem chemischen Verhalten zwar dem Gelb (4) nahesteht, jedoch in bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Geschmack sich von diesem unterscheidet.

IV. 1. Der gelbbraune o-Disazofarbstoff (5), der vielleicht auch als Osotetrazon aufzufassen ist, läßt sich durch Reduktion leicht in Rot (1) überführen.

2. Durch Kochen mit Salzsäure tritt Spaltung ein, bei der in der Hauptsache Anilin und Phenylpseudazimidsulfonsäure erhalten werden.

3. Mit Nitrit und überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Pseudazimidbildung ein, und zwar entsteht hierbei sowohl die Pseudazimidbase als auch die Sulfonsäure.

4. Auch Kochen mit Bisulfit führt zur Pseudazimidspaltung, und zwar entsteht hier neben Sulfanilsäure eine anscheinend isomere Pseudazimid-4-sulfonsäure.



Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols.

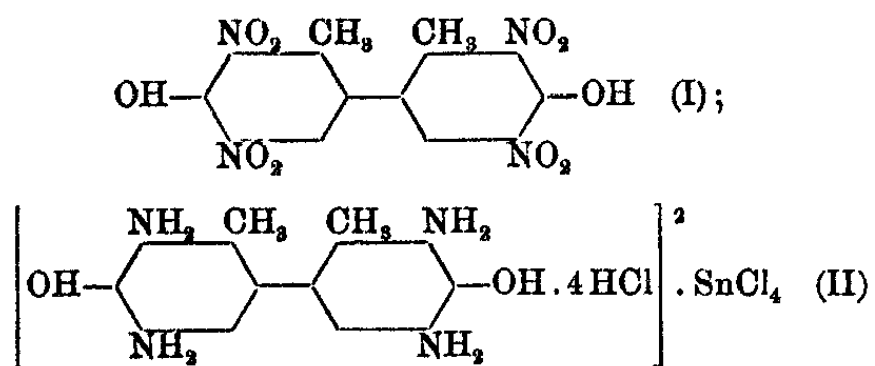
Von

Wilhelm Steinkopf.(Experimentell mitbearbeitet von **Erich Zemisch, Hildegard Winkler** und **Gerhard Föhl.**)

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 27. Mai 1925.)

Die Darstellung von m-Dikresol durch Diazotieren und Verkochen von m-Tolidin verläuft nach Schultz und Rohde¹⁾ mit schlechten Ausbeuten, eine Angabe, die wir bestätigen konnten. Dagegen gelingt es leicht, wenn man in ähnlicher Weise wie A. Gerber²⁾ bei der Darstellung von Dinitro-o-dikresol vorgeht, durch Diazotieren und Verkochen bei Gegenwart von Salpetersäure daraus ein Tetranitroderivat des m-Dikresols zu gewinnen, dessen Konstitution zwar nicht bewiesen werden konnte, das aber nach den Substitutionsregeln mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als das 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (Formel I) angesprochen



werden kann. Der Körper läßt sich mit Zinn und Salzsäure zur Zinnchloriddoppelverbindung des entsprechenden Tetraaminochlorhydrats reduzieren, dem nach der Analyse

¹⁾ Z. f. Farben- u. Textilchemie I, 567.

²⁾ Ber. 21, 750 (1888).

dann Formel II zukäme. Es gelang nicht, daraus den freien Aminokörper zu erhalten, der offenbar sehr zersetzlich ist. Selbst das Chlorhydrat, das durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff in Lösung gewonnen wurde, ließ sich beim Eindampfen der Lösung im Vakuum, also unter den mildesten Bedingungen, analysenrein nicht darstellen. Dagegen erwies sich das Tetraacetylderivat des Aminokörpers als darstellbar. Auch der Versuch, durch Diazotieren des Chlorhydrats und Reduzieren mit besserer Ausbeute zum m-Dikresol zu kommen, als es Schultz und Rohde gelungen war, verlief ergebnislos. Da es sich zeigte, daß die Zinnchloriddoppelverbindungen des Anilins und α -Naphthylamins sich direkt diazotieren lassen, wobei die gleichen Zinnchloriddoppelverbindungen der entsprechenden Diazoniumchloride entstehen, wie sie durch Zugabe von Zinntetrachlorid zu Diazoniumsalzen schon früher in relativ beständiger Form hergestellt waren, und da sich diese auch durch Reduzieren mit Alkohol und Kupferpulver in Benzol bzw. Naphthalin überführen ließen, wurde auch dieser Weg versucht. Es wurden dabei indessen nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Wir haben auch das von Gerber¹⁾ dargestellte Dinitro-o-dikresol in gleicher Weise zum Diaminokörper reduziert. Dabei entstand jedoch nicht die erwartete Zinnchloridverbindung, sondern sofort das entsprechende Chlorhydrat, das hier verhältnismäßig beständig war. Reduktive Entfernung der Aminogruppen sowie Gewinnung des freien Diaminokörpers ließen sich indessen auch hier nicht erreichen.

Die Versuche.

Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (Formel I?).

15 g m-Tolidinchlorhydrat²⁾ in 45 ccm Wasser wurden bei 18—20° durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Das für die Darstellung von m-Tolidin nötige m-Nitrotoluol, das nach Schultz und Rohde, Z. f. Farben- u. Textilchemie I, 567, durch Verseifen von m-Nitroacet-p-toluidin zu m-Nitrotoluidin und reduktive Entfernung der diazotierten Aminogruppe gewonnen wird, kann man

diazotiert. Nach starkem Verdünnen mit Wasser und Zugabe von 10 ccm konzentrierter Salpetersäure wurde zum Sieden erhitzt. Die dabei ausfallenden gelben Krystalle wurden aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute an Tetranitroprodukt = 97% der Theorie. Schmp. 299°.

0,0984 g gaben 0,1540 g CO₂ und 0,0256 g H₂O.
0,1319 g „ 16,8 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₁₀ N ₄ :		Gefunden:
C	42,63	42,68 %
H	2,56	2,91 „
N	14,21	14,43 „

Der Körper ist unlöslich in Äther und Petroläther, kaum löslich in heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig und leicht löslich in heißem Nitrobenzol.

Das Ammoniumphenolat entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Aufschwemmung des gepulverten Körpers in Alkohol als dunkelgelber, aus wenig Wasser krystallisierbarer Körper.

0,1073 g gaben 19,0 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₁₀ N ₆ :		Gefunden:
N	19,63	20,06 %

Das Natriumphenolat bildet sich beim Kochen mit verdünnter Sodalösung oder Natronlauge. Aus wenig Wasser rotgoldene Krystallblättchen.

Tetraamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl-Chlorhydrat-Zinnchlorid (Formel II?).

5 g des Tetranitrokörpers wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure gut verrieben und dann mit einem Überschuß von

einfacher erhalten, wenn man die drei Reaktionen — Verseifung, Diazotierung und Reduktion — sich in einer Operation vollziehen läßt. Dazu werden zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 10 g m-Nitroacet-p-toluidin in 40 g 96 prozent. Alkohol allmählich 40 g konzentrierte Schwefelsäure gefügt, dann wird ohne Rücksicht auf erfolgte Krystallabscheidung bei 10—15° mit konzentrierter Nitritlösung diazotiert und durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt. Es wird nach Sättigung mit Kochsalz in Äther aufgenommen, etwa entstandenes Nitrokresol mit Natronlauge herausgewaschen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 99—104° (16 mm) gehen 43% der Theorie m-Nitrotoluol über.

Salzsäure und Zinngranalien unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden war eine farblose Lösung entstanden, die durch Filtrieren von Verunreinigungen befreit wurde. Nach starkem Einengen wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und der ausfallende, krystalline, gelblichweiße Niederschlag über Glaswolle abfiltriert. Dampft man zu stark ein, so scheidet sich auch Zinnchlorür aus, das sich nicht gut vom Zinndoppelsalz trennen läßt. Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert, die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und die Krystalle mit wenig Salzsäure und Äther gewaschen. Trotz Trocknens auf Ton und dann im Vakuum über Ätzkali haften dem Körper Spuren von Salzsäure an, die ihn hygroskopisch machen.

0,3414 g gaben 0,0446 g SnO_2 .
 0,2840 g „ 23,5 ccm N bei $14,5^\circ$ und 760 mm.
 Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_8 \cdot 8\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_4$: Gefunden:
 Sn 10,78 10,29 %
 N 10,18 9,82 „

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Eisessig löst in der Wärme, doch unter Zersetzung.

Tetraacetylamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl.

Eine Lösung von 2,2 g des Zinndoppelsalzes in 10 ccm Wasser wurde mit 4 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Äther überschichtet. Unter einstündigem Turbinieren wurden 8 g Ätznatron in 15 ccm Wasser zugegeben. Die wäßrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende, schwachgelbe Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Der Körper enthält 2 Mol Krystallwasser.

0,2064 g gaben bei 70° im Vakuum 0,0147 g H_2O .
 Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:
 H_2O 7,53 7,12 %

Analyse der wasserfreien Substanz:

0,1663 g gaben 0,3685 g CO_2 und 0,0985 g H_2O .
 Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$: Gefunden:
 C 59,69 59,61 %
 H 5,93 6,29 „

Der Körper ist löslich in Aceton und Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolyl-chlorhydrat.

Zu einer unter Rückfluß kräftig zum Sieden erhitzten Mischung von 6 g Dinitro-o-kresol mit 20 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Wasser wurde so lange Zinn gegeben, bis der Dinitrokörper gelöst war (etwa 3 Stunden). Nach dem Filtrieren vom ungelösten Zinn wurde, wenn sich beim Erkalten nicht von selbst feine Nadelchen ausschieden, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Rohprodukt wurde entweder durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit gasförmigem Chlorwasserstoff oder durch Lösen in kaltem Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Die Substanz war zinnfrei. Weiße Krystalle, die ziemlich zersetzlich sind, sich beim Stehen an der Luft mehr und mehr dunkel färben und daher im Wasserstoffvakuum getrocknet wurden. Zersetzung bei 230°.

0,1591 g gaben 0,8102 g CO₂ und 0,0842 g H₂O.

0,1193 g „ 8,66 ccm N bei 11° und 764 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
C	53,01	53,17 %
H	5,68	5,92 „
N	8,84	8,79 „

Diazotierung von Anilinchlorhydrat-Zinnchlorid und α -Naphthylaminchlorhydrat-Zinnchlorid.

10 g Anilinchlorhydrat-Zinnchlorid wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung diazotiert. Es bildeten sich hellgraue Flocken, die mit Salzsäure und Alkohol gewaschen wurden. Das Benzoldiazoniumchlorid-Zinnchlorid ist ziemlich beständig, doch nicht so, daß es durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte. Es zeigte die üblichen Diazoniumreaktionen: Mit Alkohol entstand Phenetol, mit Wasser Phenol.

Wird α -Naphthylaminchlorhydrat-Zinnchlorid in gleicher Weise diazotiert, so erhält man das entsprechende Diazoniumchlorid-Zinnchlorid als grüngelben Niederschlag, der beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Alkohol und Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung in Naphthalin überging, das beim Übertreiben mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten wurde.



Berichtigung von F. Mauthner.

(Eingegangen am 2. August 1925.)

In meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung¹⁾ sind aus Versehen bei der Niederschrift auf Seite 127 die Formel und Analysendaten des Azlactons aus Hippursäure und Metadimethoxybenzaldehyd unrichtig angegeben und durch folgende zu ersetzen:

0,1348 g gaben	0,3451 g CO ₂ und	0,0606 g H ₂ O.
0,2049 g „	8,5 ccm N bei 21° und	736 mm.
Berechnet für	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ N:	Gefunden:
C	69,9	69,81 %
H	4,8	4,98 „
N	4,5	4,60 „


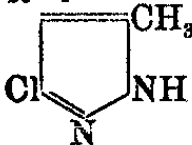

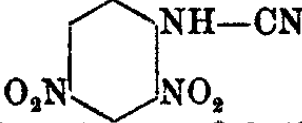
¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 127 (1925).

Berichtigungen.

Band 109.

- S. 82 Z. 17 v. o. statt C₂₂H₂₂N₅O₂ muß es heißen: C₂₂H₂₁N₅O₇.
 S. 137. Im Aufsatz von K. v. Auwers u. K. Möller, Experimenteller Teil, 1. Textzeile: statt γ -Phenyl-butylalkohol muß es heißen: γ -Phenyl-propylalkohol.
 S. 150 Z. 14 v. u. statt: O₁₉H₂₀O₈ muß heißen: C₁₉H₂₀O₈.
 S. 225 Z. 2 v. u. „ C₂₇H₁₄O₅N₂ muß heißen: C₁₇H₁₄O₅N₂.
 S. 244 Z. 10 v. u. „ C₈₃P₃₉N₃J₁₁ „ „ C₈₃H₃₉N₂J₁₁.
 S. 245 Z. 9 v. u. „ C₃₁H₂₅N₂J₄ muß heißen: C₃₁H₂₅N₂J₁₁.
 „ Z. 5 v. u. „ 2JH(C₆H₅)₃N... muß heißen: 2JH(C₆H₅CH₂)₃N...
 S. 309 Z. 12 v. o. „ C₂₄H₂₀ muß heißen: C₂₄H₂₀O.
 S. 310 Z. 1 v. o. „ C₂₄H₁₉Cl muß heißen: C₂₄H₁₉OCl.
 „ Z. 14 v. u. „ C₂₄H₁₉Br „ „ C₂₄H₁₉OBr.

Band 110.

- S. 21 Z. 3 v. u. statt: C₁₆H₁₄O₄ muß heißen: C₁₆H₁₄O₄.
 S. 102 Z. 3 v. u. (Formeln nicht eingerechnet!) statt: Δ^1 -Methyl-cyclohexenoxyd X muß es heißen: Δ^2 -Methyl-cyclohexenoxyd X.
 S. 108. Versuche. Statt: Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyd XI muß es heißen: Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyd IX.
 S. 115 Z. 13 v. u. statt: Chlor-1-cyclohexanol-2 muß es heißen: Chlor-2-cyclohexanol-1.
 S. 147 Z. 13 v. u. statt: C₂₂H₂₆O₆ muß heißen: C₂₂H₂₆O₄.
 S. 157 letzte Zeile, statt:  muß heißen: .
 S. 298 Formel I  ... muß heißen: .
 S. 301 Mitte, statt: 4,6-Dinitro-m-tolylecyanamid (Formel II) muß heißen: ... (Formel III).
 S. 308 Z. 11 v. o. statt: 4,6-Dinitro-n-isoamyl-m-toluidin muß heißen: 4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin.



Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1925.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 109 und 110.

Autorenregister.

- Auwers, K. v.**, Berichtigung 109, 352; Über d. Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe (3.—5. Mitt.) 110, 153.
- Auwers, K. v. und W. Daniel**, Über N-Alkyl- und N-Acylderivate von Methylpyrazolen 110, 235.
- Auwers, K. v. u. H. Mauss**, Über Alkylderivate des 3-Phenyl-pyrazolon-(5) und des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols, sowie über Acylderivate des 3(5)-Phenyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazols 110, 204.
- Auwers, K. v. u. K. Möller**, Über Bildung und spektrochemisches Verhalten hydrierter Naphthalinderivate 109, 124. Korrektur: 110, 359 unter 109, 137.
- Auwers, K. v. u. F. Niemeyer**, Über das 3,5-Methyl-chlor-pyrazol u. seine Alkylderivate 110, 153. Korrektur: 110, 359 unter 110, 157.
- Behr, H. † s. P. Pfeiffer.**
- Benedek, Gr. s. J. Klimont.**
- Berlin, L. W. s. K. Brand, H. Ludwig u. —.**
- Bessaritsch, R. s. W. Steinkopf u. —.**
- Brand, K.**, Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- u. Azoverbb. Gleichzeitig X. Mitt.: Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen (Nach gemeinsamen Verss. mit O. Stallmann, W. Groebe u. H. Stein) 109, 1.
- Brand, K. u. W. Krey**, Über farbige Phenoläther der Diphen-succindenreihe 110, 10.
- Brand, K. u. O. Loehr**, Über d. Oxydation von Diphen-succindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o'-dicarbonsäure 109, 353; Über Dinitro-diphen-succindandion-9,12, 359.
- Brand, K., H. Ludwig u. L. W. Berlin**, Farbige Kohlenwasserstoffe d. Diphen-succindenreihe. Über d. unregelmäßigen Verlauf d. Grignard'schen Reaktion 110, 26.
- Brand, K. u. W. Mühl**, Über 9,12-Diaryl-diphen-succindene-10 u. 9,12-Diaryl-diphen-succindane 110, 1.
- Bucherer, H. Th. u. F. Stickel**, Über d. Einwirkung schweflig-saurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 11. Mitt.: Über d. Einw. d. Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf Azofarbstoffe 110, 309.
- Buchheim, K. s. W. Steinkopf.**
- Danehl, J. s. J. Tröger u. —.**
- Daniel, W. s. K. v. Auwers u. —.**
- Diepolder, E. s. O. Fischer, — u. E. Wölfel.**

- Dilthey, W., Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe 109, 273.
 Dunker, E. s. J. Tröger.
- Fischl, V. s. H. John u. —.
 Fischer, O., E. Diepolder und E. Wölfel, Zur Kenntnis substituierter γ -Aminochinoline 109, 59.
 Fischer, O., A. Müller u. A. Vilsmeier, II. Über die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Methyl-(Äthyl-)acetanilid. Synthesen von γ -Chlorisochinocyaninen 109, 69.
 Fitz, W. s. P. Pfeiffer.
 Fuchs, R. s. G. Heller u. —.
- Giua, M. u. R. Petronio, Über die Konstitution des Benzols u. die Substitutionsprozesse in dem Benzolkerne 110, 289.
 Gottfried, C. s. E. Müller.
 Groebe, W. s. K. Brand.
- Häussler, E. s. W. Dilthey 109, 304.
 Hausdörfer, E. s. W. Dilthey 109, 304.
 Heller, G. u. R. Fuchs, Neue Isomeren in der Isatinreihe 110, 283.
 Hensel, A. s. H. Stobbe, — u. W. Simon.
 Hoffmann, Wi. s. A. Kötze u. —.
- John, H. u. V. Fischl, Apparatives aus dem Laboratorium 110, 279.
- Kalckbrenner, E. s. P. Pfeiffer.
 Kalle, K. s. H. Schmalfuß u. —.
 Klimont, J., Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze 109, 265.
 König, W. u. W. Meier, Über Thio- und Oxocyanine 109, 324.
 Kötze, A. u. Wi. Hoffmann, Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-Ketone 110, 101.
 Krey, W. s. K. Brand u. —.
- Loehr, O. s. K. Brand u. —.
 Ludwig, H. s. K. Brand, — u. L. W. Berlin.
- Mauss, H. s. K. v. Auwers u. —.
 Mauthner, F., Die Synthese des Androsins 110, 123; Die Synthese der Metadioxymzimtsäure 125 (Berichtigung hierzu 359).
 Meier, W. s. W. König u. —.
 Miller, M. s. E. Wedekind, — u. Cl. Weinand.
 Möller, K. s. K. v. Auwers u. —.
 Moltini, C. B. v. s. J. Klimont.
 Müller, A. s. O. Fischer, — u. A. Vilsmeier.
 Müller, E. u. C. Gottfried, Zersetzung d. Diazoessigsäureäthylesters mittels Kupferacetylen 110, 40.
 Mühl, W. s. K. Brand u. —.
- Niemeyer, F. s. K. v. Auwers u. —.
- Ohse, W. s. W. Steinkopf.
- Petronio, R. s. M. Giua u. —.
 Pfeiffer, P., Verss. zur Darst. metakondensierter Ringsysteme in d. aromat. Reihe (Experimentell bearbeitet von E. Prah, W. Fitz u. W. Stoll) 109, 41; Bemerkung zu der Arbeit „Über die Säurenatur der Ketoxime“ 109, 376; Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie u. Polymorphie. IV 109, 191.
 Philippson, O. s. J. Tröger u. —.
 Pohl, G. s. W. Steinkopf.
 Prah, E. s. P. Pfeiffer.
- Rech, O. s. W. Dilthey 109, 304.
 Rheinboldt, H. u. H. Roleff, Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide 109, 175.
 Roleff, H. s. H. Rheinboldt u. —.
- Schmalfuß, H. u. K. Kalle, Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher Lösungen 109, 153.
 Schmalfuß, H. u. H. Werner, Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck 109, 345; Ein einfacher Apparat zum Extra-

- hieren von Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel 110, 37.
- Schmalfuß, H. u. M. Wetzel, Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser 109, 158.
- Simon, W. s. H. Stobbe, A. Hensel u. —.
- Slotta, K. H., Über die Oxydation der Harnsäureglykole 110, 264.
- Soden, H. v., Über ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden (ätherische Blütenextraktöle) II 110, 273.
- Stallmann, O. s. K. Brand.
- Stein, H. s. K. Brand.
- Steinkopf, W., Apparatives aus d. Laboratorium: Darst. von Bromcyan (W. Ohse); Vakuumdest. leicht erstarrender Substanzen (K. Buchheim); Extraktion im Soxhlet bei höherer Temp. (K. Buchheim) 109, 347; Über einige Abkömmlinge des m- und o-Dikresols 110, 354 (Experimente E. Zemisch, H. Winkler und G. Pohl).
- Steinkopf, W. und R. Bessaritsch, Über Molekülverbb. von Jodoform mit quartären Salzen, 2. Mitt. 109, 230.
- Stickel, F. s. H. Th. Bucherer u. —.
- Stobbe, H., A. Hensel u. W. Simon, Die Photodimeren der Cinnamalmalon- u. der Cinnamal-essigsäure, des Cinnamal-acetyl-acetons u. des Cinnamal-acetons 110, 129.
- Stoll, W. s. P. Pfeiffer.
- Thomas, H. s. J. Tröger u. —.
- Tröger, J. u. J. Danehl, Über Kondensationsprodukte des m- und o-Nitrobenzaldehyds mit o-Methoxychinaldin 110, 86.
- Tröger, J. u. E. Dunker, Über die Kondensation von Oxy- u. Methoxychinaldinen sowie α -Oxy-lepidin mit aromatischen Aldehyden 109, 88; Berichtigung 110, 64.
- Tröger, J. u. O. Philippson, Beitrag zur Kenntnis des 2,4,5-Triphenyloxazols oder Benzilams 110, 65.
- Tröger, J. u. H. Thomas, α, β -Diphenyl- $\mu(m)$ -nitrophenylglyoxalin; $\alpha, \beta(p)$ -Dinitrophenyl- $\mu(p)$ -nitrophenylglyoxalin und einige ihrer Derivate 110, 42.
- Vilsmeier, A. s. O. Fischer, A. Müller u. —.
- Wedekind, E., M. Miller u. Cl. Weinand, Über die Einw. von Triäthylamin auf d. Chloride d. Adipinsäure u. β -Methyl-adipinsäure 109, 161.
- Weinand, Cl. s. E. Wedekind, M. Miller u. —.
- Werner, H. s. H. Schmalfuß u. —.
- Wetzel, M. s. H. Schmalfuß u. —.
- Winkler, H. s. W. Steinkopf.
- Wölfel, E. s. O. Fischer, E. Diepolder u. —.
- Zemisch, E. s. W. Steinkopf.

Sachregister.

- N-Acetyl-methyl-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 233.
- 1-Acetyl-3-methylpyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 257.
- 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 230.
- 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 230.
- Adipinsäurechloride, Einw. v. Triäthylamin auf ~ (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 161.

- Adipinsäurediäthylester (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 173.
- Äthyldiphenyldimethylamidi-niumchlorid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 81.
- o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) 110, 21.
- o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) 110, 21.
- β -Äthoxy-croton-aldehyd-diäthylacetal (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 262.
- Äthylacetanilid, Einw. v. Phosphoroxchlorid auf ~ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 69, 84.
- Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 251.
- 2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307.
- N-Äthyl- γ -chlorchinolin (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 86.
- 1-Äthyl-2,3-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 192.
- 1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 192.
- 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 248.
- Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 252.
- Äthyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 249.
- 9-Äthylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) 110, 271.
- Äthylmagnesiumbromid, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 181, 182; Einw. auf Benzaldehyd und Benzoylchlorid 190.
- Äthylmagnesiumhalogenid, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 181; Einw. d. Additionsprodukts auf Benzoylchlorid 190.
- o-Äthylmercaptotriphenylcarbonium-chloride-sulfate (K. Brand) 109, 85.
- o-Äthylmercaptotriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 12.
- Äthyl-methyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 162; Anlagerung von Jodmethyl 192.
- 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 190.
- 1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 191.
- 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 254.
- 1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 226, 227.
- 1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 227.
- 1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 250.
- Aldehyde, Über die Kondensation von ~ mit Benzylcyanid unter dem Einfluß von Piperidin (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
- Alkylmercaptogruppen, farbvertiefende Wirkung der ~ (K. Brand) 109, 1.
- Allyldi-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 250.
- 1-Allyl-2,3-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 251.
- 1-Allyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 250.
- Amidobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 77.
- m-Amidolophin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 50.
- m-Aminobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) 109, 52; Perchlorat 52.
- m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 50.
- γ -Aminochinoline, substituierte (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 59.
- m-Aminocinnamyliden-acetophenon (P. Pfeiffer) 109, 53.
- m-Aminocinnamyliden-anisalaceton (P. Pfeiffer) 109, 54.
- Aminoketone (P. Pfeiffer) 109, 50.
- 8-Amino-pheno-napht-azin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 344.

- p-Aminophenyl- β -naphthylamin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 346.
- Androsin = d-Glucoacetovanillon, Synthese (F. Mauthner) 110, 123.
- γ -Anilidochinaldinjodmethylat (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 80.
- Anilinchlorhydrat-Zinnchlorid, Diazotierung (W. Steinkopf) 110, 358.
- Anisalchinaldin (P. Pfeiffer) 109, 57.
- α -Anisylcholin (P. Pfeiffer) 109, 56.
- Antipyrinjodmethylatdijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 262.
- Apparat zum Einengen besonders empfindl. Lösungen (H. Schmalfuß u. K. Kalle) 109, 153.
- Apparat zum Extrahieren v. Flüssigkeiten mit einem spezifisch schwereren Lösungsmittel (H. Schmalfuß u. H. Werner) 110, 37.
- Azoanisole, Halochromie (K. Brand) 109, 5.
- Azofarbstoffe, Einw. des Phenylhydrazin-Bisulfidgemisches auf ~ (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 309.
- Azophenylmethylsulfide, Halochromie (K. Brand) 109, 5.
- Azoverbb., halochrome Salze d. ~ (K. Brand) 109, 31.
- Azoverbb., Halochromie bei ~ (K. Brand) 109, 1.
- Azoxyanisole, Halochromie (K. Brand) 109, 4.
- Azoxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 76.
- Azoxyphenylmethylsulfid, Halochromie (K. Brand) 109, 4.
- Benzalacetonoxyd**, Einw. von Natriummalonester (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 122.
- Benzaläthylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) 110, 305; ~ u. β -Trinitrotoluol 306; ~ u. γ -Trinitrotoluol 306; ~ u. Trinitrop-xylol 306; ~ u. 2,3,5-Trinitrop-toluylsäure 307.
- Benzalalkylamine, Einw. auf aromat. Polynitroderivate (M. Giua u. R. Petronio) 110, 305.
- Benzaldehyd, Einw. von Äthyl-, Cyclohexyl-, Isobutylmagnesiumhalogenid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 181.
- Benzalisoamylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308; ~ u. γ -Trinitrotoluol 308.
- Benzal-n-propylamin, Darst. (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307; ~ u. Trinitrotoluol β u. γ 307.
- Benzilam, Zur Kenntnis d. ~ (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 65.
- Benzilamazo- β -naphthol (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 84.
- Benzil-o,o'-dicarbonsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 357.
- Benzilimid (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 65 ff.
- Benzol, Konstitution (M. Giua u. R. Petronio) 110, 289.
- Benzolkern, Substitutionsprozesse im ~ (M. Giua u. R. Petronio) 110, 289.
- Benzophenon, Einw. v. Cyclohexylmagnesiumchlorid (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 187; Einw. von Isobutylmagnesiumbromid 188.
- p-Benzoylaminobenzaldehyd (P. Pfeiffer) 109, 221.
- o-Benzoyl-benzoesäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 353.
- N-Benzoyl-isatin (G. Heller u. R. Fuchs) 110, 286.
- 1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 257.
- N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlorpyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 230.
- 1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 252.
- Benzylcyanid, Kond. v. Aldehyden mit ~ unter Einfluß v. Piperidin (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
- Benzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 117.
- Benzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 112.
- Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 117.
- Benzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 103.
- Benzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 107.

- Benzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 94.
- Benzyl-methyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 162.
- Benzyl-methyl-pyrazole, isomere, Anlagerung von Jodmethyl (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 197.
- Benzyl-methyl-pyrazolone, isomere, Einw. von Phosphoroxchlorid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 201.
- 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 196; 4-Bromderivat 197.
- 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 197; 4-Bromderivat 197.
- 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 200.
- 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 200.
- o-Benzyl-oxybenzyliden- γ -benzyl-oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 109.
- 1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 228.
- 1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 228.
- Benzyltriphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 256.
- Berichtigung (J. Tröger u. E. Dunker) 110, 64; (F. Mauthner) 359.
- (4-Biphenyl)-chrysofluoren (W. Dilthey) 109, 319.
- Biscinnamalmalonsäure (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 144.
- Blütenextraktöle, ätherische (H. v. Soden) 110, 273.
- 4-Brombenzophenon (W. Dilthey) 109, 318.
- α -Brom-crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 258.
- Bromcyan, Darst. (W. Ohse) 109, 347.
- Calcium, ölsaures (J. Klimont) 109, 271; linolensaures ~ 271; eruca-saures ~ 271; palmitinsaures, stearinsaures ~, laurinsaures ~ 272.
- 1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 152.
- Chinolinderivate (P. Pfeifer) 109, 56.
- Chinolinjodäthylat, Einw. v. Chloranil auf ~ (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 264.
- Chinon (W. Dilthey) 109, 273.
- γ -Chlorchinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 60; ~ u. Monomethylanilin 64; ~-jodmethylat und Monomethylanilin 65; ~ und as-Dimethylphenylendiamin 66.
- γ -Chlorisochinocyanine, Synthesen (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 69.
- γ -Chlormethylpseudocarbostyryl (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 77.
- Chlorpyrazole, methylierte (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 161.
- Cinnamal-aceton, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 129.
- Cinnamal-acetylaceton, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 129.
- Cinnamalessigsäure, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 129.
- Cinnamalmalonsäure, Photodimere (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 129.
- Crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 258.
- Cyanamid, Einw. auf aromat. Nitroderivate (M. Giua u. R. Petronio) 110, 297.
- 2,2'-Cyanine, Beziehungen zwischen Farbe u. Konstitution d. ~ (W. König u. W. Meier) 109, 330.
- Cyclodekan-bis-cyclobutandion (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 165.
- Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2 (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 119.
- Cyclohexanol-1-malonsäure-2 (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 116.
- Cyclohexanol-1-malonester-2, Lakton (K. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 116.

- Cyclohexenoxyd \rightarrow Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 113.
- Cyclohexylmagnesiumhalogenide, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 181; Einw. auf Benzophenon u. Cyclohexylphenylketon 187.
- Cyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188.
- Cyclohexylphenylketon, Einw. von Cyclohexylmagnesiumchlorid (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188.
- Dehydracetessigsäure (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 119.
- o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) 110, 18.
- o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) 110, 19; Spaltung d. beiden \sim in die o-äthoxybenzoyl-benzoesäuren 110, 20.
- 2,3-Di-[o-(p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin (K. Brand u. W. Krey) 110, 20.
- 7,9-Diäthylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) 110, 271.
- Diallyldipropylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 241.
- Diamino-diphensuccindandion (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
- 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 24.
- 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 24.
- 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 24.
- Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 (K. Brand u. O. Loehr) 109, 353.
- 9,12-Diaryl-diphensuccindane (K. Brand u. W. Mühl) 110, 1.
- 9,12-Diaryl-diphensuccindene-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 1.
- Diazoessigsäureäthylester, Zersetzung mittels Kupferacetylen (E. Müller u. C. Gottfried) 110, 40.
- o-Disazofarbstoff oder Osotetrazon (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 318.
- Dibenzalcylohexanon (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 185.
- o,o'-Dibenzoyl-benzil (K. Brand u. O. Loehr) 109, 353.
- Diäthylallylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 244.
- Diäthyl-diphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
- 1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 194.
- 5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolylamin (W. Steinkopf) 110, 358.
- Dicyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188.
- 3,4-Dihydro-1-methyl-2-naphthalin-2-carbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 146.
- 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbon-säure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 137, 141.
- Dihydro-naphthoesäuren (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 143.
- Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 143.
- Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 145.
- Δ^2 -Dihydro- α -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 143.
- Δ^2 -Dihydro- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 144.
- Δ^3 -Dihydro- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 144.
- Diisoamylamin (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 248.
- Diisobutylamin (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 248.
- 3,5-Dimethoxyphenylessigsäure (F. Mauthner) 110, 127; Azlacton 127.
- 3,5-Dimethoxyzimtsäure (F. Mauthner) 110, 127.
- 1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 193.
- 1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 193.
- Dimethylamidobenzilam, Jodmethylat (?) (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 81.
- p-Dimethylamino-triphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 14.
- N- α -Dimethyl-benzothiazoliumsalze, Methylenbase (W. König u. W. Meier) 109, 339.

- N- α -Dimethyl-benzoxazoliumsalze (W. König u. W. Meier) 109, 340.
- 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 199.
- 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 199.
- Dimethylbenzylphenylammonium-jodid (W. Steinkopf u. R. Besaritsch) 109, 244.
- Dimethylbenzylphenylarsonium-jodid (W. Steinkopf u. R. Besaritsch) 109, 253.
- Dimethyl-chlor-pyrazole (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 155; Anlagerung von Halogenalkylen an die isomeren ~ 184 ff.
- 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 180, 181, 182.
- 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 180, 183.
- 7,9-Dimethylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) 110, 271.
- Dimethylbenzylphenylammonium-jodid (W. Steinkopf u. R. Besaritsch) 109, 244.
- Dimethylbenzylphenylarsonium-jodid (W. Steinkopf u. R. Besaritsch) 109, 253.
- 1,5-Di-methylphenyl-amino-pentamethinium-bromid (W. König u. W. Meier) 109, 331.
- 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 224.
- 2,5-Dimethylphenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) 109, 315.
- 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid (A. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 225.
- Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 317.
- 1,2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5), „Isoantipyrin“ (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 221.
- 1,3-Dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 252.
- 3,5-Dimethyl-pyrazol, Derivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 248.
- 3,5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 255.
- 1,3-Dimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 181, 188.
- 1,5-Dimethyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 188.
- 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2,2'-oxocyaninjodid (W. König u. W. Meier) 109, 342.
- 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2,2'-thiocyaninbromid (W. König u. W. Meier) 109, 341.
- 3,5-Dinitro-2-äthylamino-1,4-dimethylbenzol (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307.
- 2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
- 4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
- 2,4-Dinitro-2',4'-dimethoxystilben (P. Pfeiffer) 109, 216.
- Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) 109, 359.
- 2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) 109, 371.
- 2,4-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 300.
- 4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
- 2,4-Dinitrophenylecyanamid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 300.
- Dinitrophenylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 301.
- 2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 300.
- α,β -Di-p-nitrophenyl- μ (p)-nitrophenylglyoxalin (p-Trinitrolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 48.
- 2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
- 4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
- 4,6-Dinitro-m-tolylecyanamid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 301.
- 2,4-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 303.
- 4,6-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 302.
- 4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 302.
- 3,4-Dioxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 121.

- 9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydroanthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 35.
- 9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydroanthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 35.
- 9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydroanthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 36.
- 3,5-Dioxyzimtsäure (F. Mauthner) 110, 126.
- 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) 110, 16.
- 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) 110, 17.
- 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 22.
- 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 23.
- 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) 110, 14.
- 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) 110, 15.
- 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 22.
- 9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 23.
- Diphensuccindenreihe, farbige Phenoläther (K. Brand u. W. Krey) 110, 10.
- Diphensuccindandion, Oxydation mit Salpetersäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 356.
- α,β -Diphenyl- $\mu(m)$ -amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 50.
- 1,4-Diphenyl-butanon-(1) (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 151.
- Diphenylcyclohexylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 187.
- 9,12-Diphenyl-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 6.
- 9,12-Diphenyl-diphensuccindandien-9,11, Oxydation (K. Brand u. O. Loehr) 109, 353.
- 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 4; Oxydation des ~ 5.
- Diphenyl-(1-naphthyl)-brom-methan (W. Dilthey) 109, 307.
- Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) 109, 308; Methyläther 309.
- Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 304.
- Diphenyl-(α -naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 283.
- Diphenyl-(1-naphthyl)-methylamin (W. Dilthey) 109, 307.
- α,β -Diphenyl- $\mu(m)$ -nitrophenylglyoxalin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 46.
- α,β -Diphenyl- $\mu(m)$ -oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 51.
- α,β -Diphenyl-[$\mu(m)$ -phenylazo- α -naphthol]-glyoxalin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.
- α,β -Diphenyl-[$\mu(m)$ -phenylazo- β -naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo- β -naphthol) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.
- α,β -Diphenyl-[$\mu(m)$ -phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-m-azoresorcin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 52.
- Dipropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 280.
- o,o'-Di-[m-tolyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.
- o,o'-Di-[o-tolyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 31.
- 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.
- 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 30.
- 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 7.
- 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 9.
- 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 7.
- 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindandiol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 32.

- 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 8.
- 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 7.
- Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 317.
- 9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 34.
- 9,12-Di-[3,4'-xylyl]-diphensuccindandiol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 34.
- Einengen besonders empfindlicher Lösungen (H. Schmalfuß u. K. Kalle) 109, 158.
- Eisen, palmitinsaures (J. Klimont) 109, 272.
- Extraktion im Soxhlet bei höherer Temp. (K. Buchheim) 109, 351.
- Extraktionsapparat s. Apparat.
- d-Glucoacetovanillon = Androsin, Synthese (F. Mauthner) 110, 123.
- Grignardierung bei Gegenwart v. Wasser (H. Schmalfuß u. M. Wetzel) 109, 158.
- Hahnfett (H. Schmalfuß u. H. Werner) 109, 345.
- Harnsäureglykole, Oxydation (K. H. Slotta) 110, 264, 269.
- Hydrazinoazofarbstoff, Überführung in gelbbraunen Diazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 341; Einw. v. Mineralsäuren auf ~ 344; Einw. v. Bisulfit 347.
- Hydrazino-p-azofarbstoff aus Orange I u. Überführung in entsprechenden Disazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 343.
- Hydroaromatische 1,2-Oxyde u. 1,2-Oxyd-3-ketone (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 101.
- Imabenzil (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 65ff.; Nitrierungsversuche 70.
- Indoleninrot (W. König u. W. Meier) 109, 331.
- Isatinreihe, Isomerien in d. ~ (G. Heller u. R. Fuchs) 110, 283.
- β -Isatol (G. Heller u. R. Fuchs) 110, 284.
- „Isoantipyrin“ (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 221.
- Isobutylmagnesiumhalogenide, Einw. auf Benzaldehyd (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 181; Einw. auf Benzophenon, Phenylisobutylketon u. Pinakolin 188.
- Isomerie, Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen ~ und Polymorphie IV (P. Pfeiffer) 109, 191.
- Jodoform, Molekülverbb. v. ~ mit quartären Salzen (W. Steinkopf u. B. Bessaritsch) 109, 230.
- Jonquillablütenextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) 110, 276.
- Kalk, elaidinsaures (J. Klimont) 109, 271.
- Kupfer, palmitinsaures (J. Klimont) 109, 272.
- Lophin (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 67.
- Lophin-m-azo- β -naphthol (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.
- Lophin-m-azoresorcin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 52.
- 4'-p-Menthenon-3-oxyd (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 121.
- Metadioxyzimtsäure, Synthese (F. Mauthner) 110, 125.
- p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 119.
- m-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 114.
- p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 120.
- o-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 109.
- p-Methoxybenzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 105.
- p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 110.
- p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 110.
- p-Methoxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 95.
- Methoxychinaldine, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 88.
- o-Methoxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u.

- E. Dunker) 109, 116; Kond. mit m- u. o-Nitrobenzaldehyd (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 186; Kond. mit o-Nitrobenzaldehyd 97.
- β -Methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 99.
- γ -Methoxychinaldin, Kond. mit arom. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 111.
- p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 365.
- p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 365.
- 3-Methoxy-4-oxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 122.
- 3-Methoxy-4-oxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 115.
- p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 113.
- 3-Methoxy-4-oxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 96.
- o-Methoxytriphenylcarboniumchloride (K. Brand) 109, 84.
- o-Methoxytriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 7.
- p-Methoxytriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 14.
- Methylacetanilid, Einw. v. Phosphoroxchlorid auf ~ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 69.
- 2-[Methyl-acetyl-amino]-1-oxybenzol (W. König u. W. Meier) 109, 340.
- β -Methyl-adipinsäureanhydrid (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 173.
- β -Methyladipinsäurechloride, Einw. v. Triäthylamin auf ~ (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 181.
- 1-[N-Methyl- α -äthoxy-oxazoliny]-3-[N-methyl- α -oxazolinylden]-propen-(1) (W. König u. W. Meier) 109, 343.
- Methyläthylallylphenylarsoniumsalze (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 253.
- 3-Methyl-5-amyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 252, 253.
- γ -Methylanilido-chinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 64.
- γ -Methylanilidochinaldiniumchlorid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 77.
- „1-Methyl-antipyrin“ (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 187, 189.
- Methylbenzylidiphenylarsoniumsalze (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 254.
- 3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 262.
- 5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 263.
- N-Methyl- γ -chlorchinolon (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 77.
- Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 111.
- Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 111ff.
- 3-Methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 179.
- 3(5)-Methyl-5(3)-chlorpyrazol, Acylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 204.
- Methyl-1-cyclohexandiol-3,4, Monoäthyläther (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 115.
- Methylcyclohexanon-3-essigsäure-4 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 118.
- Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4, Lacton (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 118.
- Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, Lacton (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 117.
- Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 117.
- Methyl- Δ^1 -cyclohexenoxyd (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 108.
- Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyd (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 109.
- Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyd, katalytische Reduktion zu 4^o-oxy-1^o-Methylcyclohexanol und 3^o-oxy-1^o-Methylcyclohexanol (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 110.
- α -Methylen-N-methyl-benzothiazolin (W. König u. W. Meier) 109, 339.
- 9-Methylharnsäureglykol, Oxydation (K. H. Slotta) 110, 270.

- Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanolmalonester, Lacton (A. Kötzt u. Wi. Hoffmann) 110, 122.
- 2-Methylmercapto-5-chlortriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 10.
- o-Methylmercaptotriphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 7.
- p-Methylmercapto-triphenylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 14.
- N-Methyl- γ -methylanilidochinaldiniumjodid (O. Fischer, E. Diepolder u. L. Wölfel) 109, 65.
- N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin (?) (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 63.
- α -Methyl- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 147.
- Δ^1 - α -Methyl- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 146.
- 4-Methyl-4'-phenyl-benzophenon (W. Dilthey) 109, 316.
- (4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 316.
- 1-Methyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 222.
- 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 222, 223.
- (4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 317.
- 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 219.
- 1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 220.
- Methyl-n-propylallylphenylcarboniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 252.
- 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 260, 261.
- 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 262, 263.
- 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäurechlorid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 261.
- 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 254.
- 3-Methyl-pyrazol, N-Carbonsäureester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 254.
- 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureisomylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 255.
- 3,5-Methyl-pyrazol, Derivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 250.
- Methyl-pyrazole, Alkyl- u. Methyl-derivate (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 235; Silbersalz 261.
- 3-Methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 178.
- Methyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 246.
- Mimosablütenextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) 110, 275.
- Molekülverb. von Jodoform mit quartären Salzen (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 230.
- Mononitrobenzylam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 74.
- Mononitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 74.
- Naphthalinderivate, hydrierte, Bildung u. spektrochem. Verh. (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 124. I. Synthesen hydrierter Naphthalinderivate 124; II. Konstitution u. spektrochem. Verh. von Dihydro-naphthoesäuren 132.
- α -Naphthylaminchlorhydrat-Zinnchlorid (Diazotierung) (W. Steinkopf) 110, 358.
- Narzisse, gelbe, ätherisches Extraktöl (H. v. Soden) 110, 278.
- 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure u. Derivate (P. Pfeiffer) 109, 220.
- Nitroanisol, Halochromie (K. Brand) 109, 3.
- m-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) 109, 48.
- o-Nitrobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) 109, 47.
- Nitrobenzaldehyd, Kondensationsprodukte mit o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 86.
- m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 46.
- o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 46.
- m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 91.
- 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 259.

- 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlorpyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 231.
- 1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlorpyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 231.
- m-Nitrocinnamyliden-acetophenon (P. Pfeiffer) 109, 48.
- m-Nitrocinnamylidenanisalacetone (P. Pfeiffer) 109, 50.
- m-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 49.
- Nitroderivate, aromat., Einw. von Cyanamid auf ~ (M. Giua u. E. Petronio) 110, 297.
- 2-Nitro-2',3'-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 206.
- 2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 209.
- 2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 217.
- 4-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 215.
- 2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäureester (P. Pfeiffer) 109, 227.
- m-Nitro-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 369.
- m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 368.
- Nitroketone (P. Pfeiffer) 109, 46.
- m-Nitrolophin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 46.
- 2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 201.
- 2-Nitro-3'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 202.
- 2-Nitro-4'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 203.
- m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 95.
- o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 97.
- Nitrophenylmethylsulfid, Halochromie (K. Brand) 109, 3.
- 4-Nitrophthalsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 372.
- Orange II, Verh. geg. Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 327, 335. Kond. von Paraphenyldiamin mit ~ u. Bisulfit 330, 346.
- Organomagnesiumhalogenide, Über d. reduzierende Wirkung der ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 175.
- Oso-tetrazon (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 318.
- Oxäthyl-2-cyclohexanol-1, Darst. aus Cyclohexenoxyd- u. Alkohol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 113.
- Oxäthyl-2-cyclohexanol-2, Bildung bei Einw. von Natriumäthylat auf Chlor-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 115.
- α -Oxalyl- β -benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 149.
- α -Oxalyl- γ -phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 138.
- Oxazogelb (W. König u. W. Meier) 109, 331.
- Oxocyanine (W. König u. W. Meier) 109, 324, 328.
- Oxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 84.
- o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 118.
- o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 119.
- o-Oxybenzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 104.
- o-Oxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 108.
- o-Oxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 95.
- Oxychinaldine, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 88.
- β -Oxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 97.
- γ -Oxychinaldin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 106.
- 2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlor-methylcarbinol (F. Mauthner) 110, 128.
- α -Oxylepidin, Kond. mit aromat. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 88, 93.
- m-Oxylophin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 51.

- 2°-oxy-1°-Methylcyclohexanol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 108.
- 3°-oxy-1°-Methylcyclohexanol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 109, 110.
- 4°-oxy-1°-Methylcyclohexanol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 110.
- Oxymethylen-aceton-benzoat, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 260.
- α -Oxymethylen- β -benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 150.
- α -Oxymethylen- γ -phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 145.
- n-Pentyl-acetyl-acetylen (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 252.
- Phenoläther der Diphenylsuccinderreihe, farbige (K. Brand u. W. Krey) 110, 10.
- α -[β -Phenyl-äthyl]-acetessigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 146.
- 3-[β -Phenyl-äthyl]-acetylaceton (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 151.
- α -[β -Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 150.
- γ -Phenylaminochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölffel) 109, 61.
- Phenyl-(p-anisyl)-(α -naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 281.
- Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-carbinol, Farberscheinungen in Schwefelsäure u. Trichloressigsäure (W. Dilthey) 109, 285.
- Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan (W. Dilthey) 109, 284.
- Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, Additionsprodukte (W. Dilthey) 109, 320.
- Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-chlormethan, Farberscheinungen in Eisessig u. Phenol (W. Dilthey) 109, 285.
- Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 318.
- 3(5)-Phenyl-5(8)-chlor-pyrazol, Alkyl- sowie Acylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 204.
- α -Phenylcumarin (K. Brand u. O. Loehr) 109, 375.
- Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-1-naphthyl-carbinolmethyläther (W. Dilthey) 109, 316.
- Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 315.
- Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 314.
- μ (m)-Phenyl- α , β -diphenyl-glyoxalin, Kaliumdiazosulfonat (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.
- Phenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) 109, 305.
- Phenylhydrazin-Bisulfidgemisch, Einw. auf Azofarbstoffe (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 309.
- Phenylisobutylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 189.
- Phenylisobutyliketon, Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188, 189.
- Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 310.
- Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) 109, 311.
- Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) 109, 311.
- 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 220.
- α -Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 364.
- 3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 225.
- Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 314.
- Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) 109, 313.
- Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) 109, 313.
- 3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 221.
- α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 375.
- α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 366.
- α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 368.

- Phenylpseudazimid-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 339, 340.
- 3-Phenyl-pyrazolon-(5), Alkylderivate (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 204.
- Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan (W. Dilthey) 109, 289.
- α -Phenylzimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
- Phloroglucintricarbonsäureester (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 120.
- Pikrylchlorid, Wirkung von Semicarbazid u. Semioxamazid auf ~ (M. Giua u. R. Petronio) 110, 304.
- Pinacyanol (W. König und W. Meier) 109, 331.
- Pinakolin, Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf ~ (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188, 189.
- Pinakolinalkohol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 189.
- Piperidin, Kond. v. Aldehyden mit Benzylcyanid unter Einfluß v. ~ (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
- Polymorphie, Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen Isomerie u. Polymorphie IV (P. Pfeiffer) 109, 191.
- Polynitroderivate, Einw. d. Benzalalkylamine auf einige ~ (M. Giua u. R. Petronio) 110, 305.
- 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 249.
- Pseudazimid-4(?) -sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 348.
- Pyrazole, Anlagerung von Brommethyl an die Bromderivate der isomeren ~ (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 186.
- Pyrazole, methylierte (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 181.
- Quecksilber, elaidinsäures (J. Klimont) 109, 271.
- Ringsysteme, metakondensierte ~ in d. arom. Reihe (P. Pfeiffer) 109, 41.
- Rot, Verh. gegen Bisulfit (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 331; Verh. geg. Nitrit u. Säure 339.
- Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck (H. Schmalfuß u. H. Werner) 109, 345.
- Semicarbazid, Wirkung auf Pikrylchlorid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 304.
- Semioxamazid, Wirkung auf Pikrylchlorid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 304.
- Silber, elaidinsäures (J. Klimont) 109, 271.
- Tetraacetylamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (W. Steinkopf) 110, 357.
- Tetraäthylphosphoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 263.
- Tetraallylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 242.
- Tetraamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolylamin (W. Steinkopf) 110, 356.
- 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 148.
- 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 142; Anhydrid 143.
- 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, Katalytische Reduktion zu β -Tetrahydronaphthol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 111.
- β -Tetrahydronaphthol (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 111.
- Δ^3 -Tetrahydro-p-toluylsäure (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 112.
- Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (W. Steinkopf) 110, 335.
- Tetrapropylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 261.
- Tetrapropylammoniumjodid-Chloroform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 241.
- Tetrolaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 263.
- Tetrolaldehyd-diäthylacetal (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 262.
- Thiazolpurpur (W. König u. W. Meier) 109, 331, 341.
- Thiocyanine (W. König u. W. Meier) 109, 324, 326; Millsches gelbes ~ 331.
- Thiophenole, Über ~ (K. Brand) 109, 1.
- o-[m-Toluy]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.

- o-[o-Toluyl-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 32.
- Triäthylamin, Einw. auf d. Chloride d. Adipinsäure u. β -Methyladipinsäure (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 161.
- Triäthylamin und Octyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 249.
- Triäthylbenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 243.
- Triäthylbenzylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
- Triäthylpropylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
- Triallylsulfoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 251.
- Triarylcarboniumsalze, Halochromie (K. Brand) 109, 7; Beständigkeit d. ~ gegen Hydrolyse 32.
- Tribenzylaminjodhydrat (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 245.
- Tribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 260.
- Triisocamylamin u. Allyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 248.
- Triisobutylamin u. Allyljodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 248.
- 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazoliumchlorid \leftarrow 1-Methyl-antipyrin (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 189.
- 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazoliumhaloide, Umwandlung in 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 186.
- 1,2,3-Trimethyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 186, 187; Synthese d. ~ aus Acetessigester 189.
- Trimethylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 263.
- Trinitrobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 71.
- p-Trinitrolophin (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 48.
- 2, 4, 6 - Trinitrophenylsemicarbazid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 304.
- 2, 4, 6 - Trinitrophenylsemioxamazid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 305.
- β -Trinitrotoluol u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
- γ -Trinitrotoluol u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
- Trinitrotoluol β u. γ u. Benzal-n-propylamin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307, 308.
- Trinitrotoluol und Cyanamid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 303.
- 2,3,5-Trinitro-p-toluylsäure u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307.
- Trinitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 71.
- Trinitro-p-xylool u. Benzaläthylamin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
- Triphenylcarbinol, farbige Salze (W. Dilthey) 109, 276.
- Triphenylchlormethan (W. Dilthey) 109, 275.
- Triphenylmethanabkömmlinge, Absorptionsspektrum u. Konstitution d. salzartigen farbigen ~ (K. Brand) 109, 17.
- Triphenylmethanfarbstoffe (W. Dilthey) 109, 273.
- Triphenylmethanverbb., Halochromie bei ~ (K. Brand) 109, 1.
- Triphenylmethyl (W. Dilthey) 109, 274.
- 2,4,5-Triphenyloxazol, Zur Kenntnis d. ~ (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 65.
- Vakuumdestillation leicht erstarrender Substanzen (K. Buchheim) 109, 349.
- Veilchenblätterextraktöl, ätherisches (H. v. Soden) 110, 273.
- Violett (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 323.
- Zimtaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 259.



Formelregister.

**C₁-Gruppe.**

CH₅NJ₃ Methylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 259.

C₃-Gruppe.

C₃H₄O₄N₂ Oxalursäure (K. H. Slotta) 110, 270.

C₄-Gruppe.

C₄H₅N₂Ag Methylpyrazol, Silbersalz (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 261.

C₄H₆O₄N₂ Methyloxalursäure (K. H. Slotta) 110, 270.

C₄H₈O₂N₂ Dimethyloxamid (K. H. Slotta) 110, 271.

C₅-Gruppe.

C₅H₈O₂ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Oxydationsprodukt (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 170.

— 5 III —

C₅H₇NJ₃ Pyridinjodhydrat-dijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 261.

C₅H₇ON₃ 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 263.

C₅H₈O₄N₂ Äthyloxalursäure (K. H. Slotta) 110, 271.

— 5 IV —

C₅H₈ON₃Br 3-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 262.

5-Methyl-4-brom-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 263.

C₆-Gruppe.

C₆H₈O₂ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 168.

C₆H₁₀O₂ Säure(?) (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 171.

— 6 III —

C₆H₇ON₃ 1-Acetyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 257.

C₆H₉N₂Cl 1-Äthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 191.

1-Äthyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 191.

C₆H₁₂O₂N₂ Diäthyloxamid (K. H. Slotta) 110, 272.

C₆H₁₄NJ₃ Dipropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 260.

— 6 IV —

- $C_5H_5ON_2Cl$ 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-chlorid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 261.
 $C_5H_5N_2ClJ$ 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, Jodmethylat (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 185.

C₇-Gruppe.

- $C_7H_{10}O_2$ β -Methyl-adipinsäure-anhydrid (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 174.
 $C_7H_{10}N_2$ 1-Allyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 251.
 $C_7H_{12}O$ Methyl- Δ^2 -cyclohexenoxyd (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 109.
 $C_7H_{12}N_2$ 1-Äthyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 249.

— 7 III —

- $C_7H_4O_4N_4$ 2,4-Dinitrophenylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 300.
 $C_7H_5O_7N_5$ 2,4-Dinitrophenylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 300.
 $C_7H_5O_6N_4$ Dinitrophenylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 301.
 $C_7H_5O_7N_5$ 2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemicarbazid) (M. Giua u. R. Petronio) 110, 304.
 $C_7H_{10}O_2N_2$ 3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 254.

— 7 IV —

- $C_7H_{12}N_2ClJ$ 1-Äthyl-2,8-dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 192.
 1-Äthyl-2,5-dimethyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 193.
 1,5-Dimethyl-2-äthyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 193.
 1,3-Dimethyl-2-äthyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 193.

C₈-Gruppe.

- $C_8H_{14}O_2$ Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 + (Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4) (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 112.
 $C_8H_{14}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanon-1 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 115.
 $C_8H_{14}N_2$ 1-Propyl-3,5-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 249.
 $C_8H_{16}O_2$ Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 114, 115.

— 8 III —

- $C_8H_8O_2N$ β -Isatol (G. Heller u. R. Fuchs) 110, 285.
 $C_8H_8O_4N_4$ 4,6-Dinitro-m-tolylcyanamid (M. Giua u. R. Petronio) 110, 301.
 $C_8H_8O_6N_6$ 2,4,6-Trinitrophenylsemicarbazid (Pikrylsemiozamazid) (M. Giua u. R. Petronio) 110, 305.
 $C_8H_8O_7N_5$ 4,6-Dinitro-m-tolylnitroharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
 $C_8H_8O_6N_4$ 4,6-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 302.
 2,4-Dinitro-m-tolylharnstoff (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.

- $C_8H_{12}O_2N_2$ 3,5-Dimethyl-pyrazol-1-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 256.
 $C_8H_{10}JS$ Äthyl-di-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 249.
 $C_8H_{20}NJ_3$ Diisobutylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 260.
 $C_8H_{20}J_3P$ Tetraäthylphosphoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 263.

— 8 IV —

- $C_8H_{14}N_2ClJ$ 1,2-Diäthyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 194.

C₉-Gruppe.

- $C_9H_8O_4$ 3,5-Dioxyzimtsäure (F. Mauthner) 110, 126.
 $C_9H_{14}O_2$ Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4, Lacton (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 118.
 $C_9H_{16}N_2$ 3-Methyl-5-amyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 253.
 $C_9H_{18}O_2$ Methyl-1-cyclohexandiol-3,4, Monoäthyläther (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 116.

— 9 III —

- $C_9H_9O_2Cl_2$ 2-Oxy-1,3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol (F. Mauthner) 110, 128.
 C_9H_7NS Methylenbase d. N- α -Dimethyl-benzothiazoliumsälze (α -Methylen-N-methyl-benzothiazolin (W. König u. W. Meier) 109, 340.
 $C_9H_{11}O_4N_2$ 2,4-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
 $C_9H_{19}JS$ 4,6-Dinitro-m-äthyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 306.
 $C_9H_{19}JS$ Allyl-di-n-propylsulfoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 250.
 $C_9H_{20}J_4S$ Äthyl-di-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 250.
 $C_9H_{21}NJ_4$ Tetraäthylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 240.
 $C_9H_{23}JP$ Triäthylpropylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.

— 9 IV —

- $C_9H_{10}ONJ$ N- α -Dimethyl-benzoxazoliumjodid (W. König u. W. Meier) 109, 341.
 $C_9H_{20}J_7SP$ Triäthylphosphinsulfidjodmethylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 259.

C₁₀-Gruppe.

- $C_{10}H_{12}O_4$ 3,5-Dimethoxyphenyllessigsäure (F. Mauthner) 110, 128.
 $C_{10}H_{14}O_2$ Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2, Lacton (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 119.
 $C_{10}H_{14}O_4$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Oxydationsprodukt (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 170.
 $C_{10}H_{16}O_2$ 1'-p-Menthenon-8-oxyd (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 121.
 $C_{10}H_{18}O_4$ Adipinsäurediäthylester (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 173.

— 10 III —

- $C_{10}H_9O_2N_3$ Tetrolaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 263.
- $C_{10}H_9N_2Cl$ 3-Phenyl-4-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 226.
- $C_{10}H_{10}ON_2$ 3-Phenyl-5-methoxy-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 220.
1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolon (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 220.
3-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 221.
- $C_{10}H_{11}O_2N_3$ 2-Äthylamino-3,5-dinitro-p-toluylsäure (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307.
- $C_{10}H_{13}O_4N_3$ 2,4-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 307.
4,6-Dinitro-n-propyl-m-toluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
- $C_{10}H_{13}O_2N_2$ Einw. von feuchtem Silberoxyd auf die Verb. $C_{24}H_{25}N_3J_2$ (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 58.
3-Methyl-pyrazol-1-carbonsäure-isoamylester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 255.
- $C_{10}H_{16}J_4S$ Triallylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 251.
- $C_{10}H_{17}ON_2$ n-Pentyl-acetyl-acetylen, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 253.
- $C_{10}H_{18}O_3N_2$ Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4 (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 117.
- $C_{10}H_{19}N_2J$ 1(2)-Äthyl-2(1)-propyl-3,5-dimethyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 250.
- $C_{10}H_{20}J_4S$ Allyldi-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 250.

 C_{11} -Gruppe.

- $C_{11}H_{12}O_4$ 3,5-Dimethoxyzimtsäure (F. Mauthner) 110, 127.
- $C_{11}H_{16}O_4$ Cyclohexanol-1-malonsäure-2, Lactonester (A. Kötze u. Wi. Hoffmann) 110, 116.

— 11 III —

- $C_{11}H_9O_3N_3$ 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 260.
- $C_{11}H_{10}ON_2$ 1-Benzoyl-3-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 258.
- $C_{11}H_{11}N_2Cl$ 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 196.
1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 197.
1-Äthyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 226.
1-Äthyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 227.
- $C_{11}H_{12}ON_2$ 1-Benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3) (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 200.
Crotonaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 258.

- $C_{11}H_{12}N_2J_2$ 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-jod-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 225.
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$ Kond.-Produkt von Acetophenon mit Hydrazincarbonsäure-ester (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 256.

— 11 IV —

- $C_{11}H_9O_3N_2Cl$ 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, N-[m-Nitrobenzoyl]-derivat (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 234.
 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 234.
 $C_{11}H_9ON_2Cl$ 1-Acetyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 230.
 1-Acetyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 230.
 $C_{11}H_{10}ONCl$ N-Äthyl- γ -chlorchinolin (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 87.
 $C_{11}H_{10}N_2ClBr$ 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol, 4-Bromderivat (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 197.
 $C_{11}H_{11}ON_2Br$ α -Brom-crotonaldehyd, Benzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 259.
 $C_{11}H_{11}NClJ$ Additionsprodukt von Jodmethyl an γ -Chlorchinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 67.
 γ -Chlorchinaldiniumjodid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 80.
 $C_{11}H_{12}ONJ$ β -Oxychinaldinjodmethylat (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 98.

 C_{12} -Gruppe.

- $C_{12}H_8O_3$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 141.
 $C_{12}H_{10}O_2$ α -Methyl- β -naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 143.
 $C_{12}H_{10}O_3$ 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 143.
 $C_{12}H_{10}O_4$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 141.
 $C_{12}H_{12}O_2$ 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (Δ^1 - α -Methyl- β -naphthoesäure) (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 147.
 $C_{12}H_{12}O_4$ 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 142.
 $C_{12}H_{14}O_2$ 1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 148.
 $C_{12}H_{16}O_4$ Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, Lacton (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 117.

— 12 III —

- $C_{12}H_{13}O_2N_2$ Oxymethylen-aceton-benzoat, Semicarbazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 260.
 $C_{12}H_{13}NJ_4$ Chinolinjodäthylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 247.
 $C_{12}H_{17}O_4N_2$ 4,6-Dinitro-m-isoamyltoluidin (M. Giua u. R. Petronio) 110, 308.
 $C_{12}H_{18}JAs$ Methyläthylallylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 253.
 $C_{12}H_{23}NJ_3$ Tetrapropylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 262.

— 12 IV —

- $C_{12}H_{13}NBr_3J$ Chinolinjodäthylat-Bromoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 247.
 $C_{12}H_{14}ONJ$ Jodmethylat d. β -Methoxychinaldins (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 102.
 o-Methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 89.
 $C_{12}H_{14}N_2ClJ$ 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. N. Niemeyer) 110, 199.
 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. F. Niemeyer) 110, 199.
 $C_{12}H_{15}ON_2J_3$ Antipyrinjodmethylatdijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 262.

 C_{13} -Gruppe.

- $C_{13}H_{14}O_2$ Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure, Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 145.
 $C_{13}H_{18}O_2$ 3- $[\beta$ -Phenyl-äthyl]-acetylaceton (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 152.

— 13 III —

- $C_{13}H_{20}JAs$ Methyl-n-propylallylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 253.
 $C_{13}H_{21}NJ_4$ Tetraallylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 243.
 $C_{13}H_{22}JP$ Triäthylbenzylphosphoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
 $C_{13}H_{25}NJ_4$ Diallyldipropylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 242.
 $C_{13}H_{28}JAs$ Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 251.
 $C_{13}H_{29}NJ_4$ Tetrapropylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 241.

— 13 IV —

- $C_{13}H_{16}ONJ$ β -Äthoxychinaldinjodmethylat, wasserfrei (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 103.
 o-Methoxychinaldin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 90.
 $C_{13}H_{16}ON_2J_4$ Antipyrinjodmethylat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 246.
 $C_{13}H_{29}NBr_3J$ Tetrapropylammoniumjodid-Bromoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 241.

 C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{14}O_2$ α -Methyl- β -naphthoesäure, Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 148.
 $C_{14}H_{14}O_4$ 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Dimethylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 140.
 $C_{14}H_{16}O_2$ 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (Δ^1 - α -Methyl- β -naphthoesäure), Äthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 147.

— 14 III —

- $C_{14}H_8O_4N_2$ 4-Nitrophthalanil (K. Brand u. Loehr) 109, 373.
 $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$ Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (W. Steinkopf) 110, 356.

- $C_{14}H_{11}O_2N$ p-Benzoylaminobenzaldehyd (P. Pfeiffer) 109, 222.
 $C_{14}H_{13}O_2Br_3$ Cinnamalacetylaceton, monomer, Tribromid (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 144.
 $C_{14}H_{14}O_2Br_2$ Cinnamalacetylaceton, monomer, Dibromid (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 144.
 $C_{14}H_{16}O_2N_2$ 5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-ditolylamin (W. Steinkopf) 110, 358.
 $C_{14}H_{16}O_{10}N_6$ Tetranitro-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl, Ammoniumphenolat (W. Steinkopf) 110, 356.
 $C_{14}H_{16}J_3As$ Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 262.
 $C_{14}H_{17}ON_3$ 1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4-[β -phenyl-äthyl]-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 152.
 $C_{14}H_{17}N_2J$ 1-Benzyl-2-allyl-3-methyl-pyrazolium-jodid (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 252.
 $C_{14}H_{21}NJ_4$ Diäthylallylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 245.
 $C_{14}H_{23}NJ_4$ Triäthylbenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 244.
 $C_{14}H_{23}J_4P$ Triäthylbenzylphosphoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 258.
 $C_{14}H_{29}J_4As$ Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 251.

C₁₅-Gruppe.

- $C_{15}H_{10}O_3$ α -Phenylcumarin (K. Brand u. O. Loehr) 109, 375.
 $C_{15}H_{12}O_3$ o-[o-Toluy]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 32.
 $C_{15}H_{12}O_3$ o-[m-Toluy]-benzoesäure (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 34.
 $C_{15}H_{16}O_6$ Einw. von Natriummalonester auf Benzalacetonoxyd, Lactonester (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 122.
 $C_{15}H_{20}O_8$ Androsin = d. Glucoacetovanillon (F. Mauthner) 110, 124.
 $C_{15}H_{22}O_6$ Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanolmalonester, Lacton (A. Kötze u. W. Hoffmann) 110, 122.

— 15 III —

- $C_{15}H_{11}O_2N_3$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 220.
 $C_{15}H_{13}O_4N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4'-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 222.
 $C_{15}H_{17}J_4As$ Dimethyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 255.
 $C_{15}H_{18}BrAs$ Methyläthyldiphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
 $C_{15}H_{18}JAs$ Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 253.
 $C_{15}H_{20}JAs$ Äthyl-di-n-propylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 252.
 $C_{15}H_{26}J_3P_2$ Triäthylphosphin-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 258.

C₁₆-Gruppe.

- $C_{16}H_{10}O_6$ Benzil-o,o'-dicarbonsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 358.
 $C_{16}H_{11}N_3$ 8-Amino-pheno-naphthazin (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 344.

$C_{16}H_{14}O_4$	o-[o-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) 110, 21. o-[p-Äthoxybenzoyl]-benzoesäure (K. Brand u. W. Krey) 110, 21.
$C_{16}H_{14}N_2$	γ -Phenylaminochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 62.
$C_{16}H_{16}O$	1,4-Diphenyl-butanon-(1) (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 151.
$C_{16}H_{16}O_2$	Benzoat d. Äthylphenylcarbinols (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 190.
$C_{16}H_{18}O_4$	3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Diäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 139.
$C_{16}H_{18}O_5$	α -Oxalyl- β -benzal-propionsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 149.
$C_{16}H_{20}O_5$	α -Oxalyl- γ -phenyl-buttersäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 138.

— 16 III —

$C_{16}H_8O_6N_2$	2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (K. Brand u. O. Loehr) 109, 371.
$C_{16}H_{11}O_2N_3$	m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 369.
$C_{16}H_{12}O_2N_2$	Diamino-diphensuccindandion(?) (K. Brand u. O. Loehr) 109, 374.
$C_{16}H_{16}ON$	α -Anisylechinolin (P. Pfeiffer) 109, 57.
$C_{16}H_{18}O_4N$	o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 46.
$C_{16}H_{18}O_5N$	p-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 47.
$C_{16}H_{18}O_6N$	2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 202. 2-Nitro-3'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 203. 2-Nitro-4'-methoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 204.
$C_{16}H_{18}O_6N$	m-Nitrodiphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 370.
$C_{16}H_{18}N_2Cl$	1-Benzyl-3-phenyl-5-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 228. 1-Benzyl-5-phenyl-3-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 229.
$C_{16}H_{14}ON_2$	Zimtaldehyd, Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Daniel) 110, 259.
$C_{16}H_{14}O_4N_2$	2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) 109, 225.
$C_{16}H_{14}O_6N_2$	2,4-Dinitro-2',4'-dimethoxystilben (P. Pfeiffer) 109, 216.
$C_{16}H_{16}O_3N$	m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 51.
$C_{16}H_{18}JAs$	Methylallyldiphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 254.
$C_{16}H_{18}N_2J$	Äthyldiphenyldimethylamidiniumjodid (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 82.
$C_{16}H_{20}BrAs$	Diäthyldiphenylarsoniumbromid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 257.
$C_{16}H_{20}J_3As$	Diäthyldiphenylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 255.
$C_{16}H_{27}J_4As$	Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 252.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{10}O_3N_2Cl$ 1-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-chlor-pyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 231.
 1-[o-Nitrobenzoyl]-5-phenyl-3-chlor-pyrazol(?) (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 231.
 $C_{16}H_{10}O_3N_2S$ Pseudazimid-4-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 349.
 $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ N-Benzoyl-3(5)-phenyl-5(3)-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. H. Mauss) 110, 231.
 $C_{16}H_{11}O_3N_2S$ Phenylpseudazimid-sulfonsäure (A. Th. Bucherer u. F. Stickel) 110, 340.
 $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$ Bisulfitanlagerungsprodukt aus Orange II (H. T. Bucherer u. F. Stickel) 110, 336.

 C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{16}O_6$ p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (K. Brand u. O. Loehr) 109, 366.
 $C_{17}H_{16}N_2$ N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin(?) O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 68.
 γ -Methylanilidochinaldin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 64.
 $C_{16}H_{13}N_3$ Base aus γ -Chlorchinaldin und *as*-Dimethylphenylendiamin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 67.

— 17 III —

- $C_{17}H_{13}ON$ Benzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 94.
 Benzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 104.
 Benzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 107.
 $C_{17}H_{13}ON_5$? Einw.-Produkt von Cyankalium u. Piperidin auf α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 367.
 $C_{17}H_{13}O_2N$ o-Oxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 95.
 o-Oxybenzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 104.
 o-Oxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 108.
 $C_{17}H_{13}O_2N$ m-Nitrocinnamylidenacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 49.
 $C_{17}H_{13}O_3N_3$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Acetylderivat d. Nitrils (P. Pfeiffer) 109, 221.
 $C_{17}H_{14}ON_2$ p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril (K. Brand u. O. Loehr) 109, 365.
 $C_{17}H_{14}O_4N_2$ 2-Nitro-2',3'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 207.
 2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 209.
 4-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 215.
 2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Nitril (P. Pfeiffer) 109, 217.
 $C_{17}H_{14}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Acetylaminosäure (P. Pfeiffer) 109, 225.
 $C_{17}H_{15}ON$ m-Aminocinnamylidenacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 53.

- C₁₇H₁₅O₆N** 2-Nitro-2',3'-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 207.
 2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 211.
 4-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-2-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 215.
 2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure (P. Pfeiffer) 109, 219.
- C₁₇H₁₆O₄N₂** 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) 109, 225.
- C₁₇H₁₇N₂J** γ -Phenylaminochinaldin, Jodmethylat (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 62.
 γ -Anilidochinaldinjodmethylat (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 80.
- C₁₇H₁₉ON₃** 1,4-Diphenyl-butanon-(1), Semicarbazon (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 151.
- C₁₇H₁₉J₄As** Methylallyldiphenylarsoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 255.

— 17 V —

- C₁₇H₁₅O₃NCl₄J₃** Molekülverb. von 1 Chloranil, 1 Chinolinjodäthylat und 2 Jod (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 264.

C₁₈-Gruppe.

- C₁₈H₁₉N₃** Base aus γ -Chlorchinaldin und *as*-Dimethylphenylendiamin (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 67.

— 18 III —

- C₁₈H₁₄O₃N₂** *m*-Nitrobenzal-*o*-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 91.
- C₁₈H₁₅ON** Anisalchinaldin (P. Pfeiffer) 109, 58.
 Benzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 112.
 Benzyliden-*o*-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 117.
- C₁₈H₁₆O₂N** *p*-Methoxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 96.
p-Methoxybenzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 106.
p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 110.
o-Oxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 113.
- C₁₈H₁₆O₃N** 3-Methoxy-4-oxybenzyliden- α -oxylepidin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 97.
- C₁₈H₁₆O₄N** *o*-Nitrobenzal-anisalacetone (P. Pfeiffer) 109, 48.
m-Nitrobenzal-anisalacetone (P. Pfeiffer) 109, 48.
m-Nitrocinnamyliden-*p*-methoxyacetophenon (P. Pfeiffer) 109, 50.
 Azlacton aus Hippursäure u. Metadimethoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 110, 127; s. a. Berichtigung 359.
- C₁₈H₁₆O₄N₂** *m*-Nitrophenyl-*o*-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 96.
o-Nitrophenyl-*o*-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 97.

- $C_{18}H_{17}O_2N$ m-Aminobenzal-anisalaceton (P. Pfeiffer) 109, 52.
Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 117, 118.
- $C_{18}H_{17}O_3N$ p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 111.
- $C_{18}H_{17}O_6N$ 2-Nitro-2',3'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) 109, 207.
2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) 109, 212.
4-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-2-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) 109, 215.
2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-3-carbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer) 109, 219.
- $C_{18}H_{18}O_4N_2$ 2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer) 109, 229.
- $C_{18}H_{19}N_2J$ γ -Methylanilidochinaldin, Jodmethylat (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 65, 66.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{18}ONJ$ Jodmethylat d. Benzyliden- β -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 104.

C₁₉-Gruppe.

- $C_{19}H_{20}O_3$ α -[β -Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (K. v. Auwers u. K. Möller) 109, 150.
- $C_{19}H_{22}O$ Diphenylcyclohexylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 187.
- $C_{19}H_{28}O$ Dicyclohexylphenylcarbinol (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 188.

— 19 III —

- $C_{19}H_{17}O_2N$ o-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 109.
p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 119/120.
p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 113.
- $C_{19}H_{17}O_3N$ 3-Methoxy-4-oxybenzyliden- γ -oxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 115.
- $C_{19}H_{19}O_3N$ p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 121.
- $C_{19}H_{19}O_6N$ 2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) 109, 213.
2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer) 109, 219.
- $C_{19}H_{20}O_4N_2$ 2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäureäthylester (P. Pfeiffer) 109, 228.

— 19 IV —

- $C_{19}H_{17}O_3N_2J$ 1,1'-Dimethyl-streptomonovinyl-2,2'-oxocyaninjodid, Oxazolgelb (W. König u. W. Meier) 109, 343.
- $C_{19}H_{17}O_3N_2J$ m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 93.
- $C_{19}H_{17}N_2BrS_2$ 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2,2'-thiocyaninbromid (W. König u. W. Meier) 109, 342.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₁₈O** 4-Methyl-4'-phenylbenzophenon (W. Dilthey) 109, 316.
C₂₀H₁₈O Dibenzalcylohexanon (H. Rheinboldt u. H. Roleff) 109, 185.

— 20 III —

- C₂₀H₁₇ON** 4-Methyl-4'-phenylbenzophenon (W. Dilthey) 109, 316.
C₂₀H₁₇O₄N m-Nitrocinnamylidenanilalacetone (P. Pfeiffer) 109, 50.

— 20 IV —

- C₂₀H₁₉O₃N₂J** m-Nitrobenzal-o-methoxychinaldin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 94.
C₂₀H₂₀O₂NJ p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 114.
C₂₀H₂₁O₄N₂J m-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 96.
 o-Nitrophenyl-o-methoxychinaldinalkin, Jodäthylat (J. Tröger u. J. Danehl) 110, 99.

C₂₁-Gruppe.

- C₂₁H₁₇N₃** α,β-Diphenyl-μ(m)-amidophenylglyoxalin (m-Amidolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 51.

— 21 III —

- C₂₁H₁₂O₇N₄** Trinitrobenzilam oder Trinitrotriphenyloxazol (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 71.
C₂₁H₁₃O₆N₅ α,β-Di-p-nitrophenyl-μ(p)-nitrophenylglyoxalin (p-Trinitrolophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 48.
C₂₁H₁₄O₅N₂ Mononitrotriphenyloxazol oder Mononitrobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 75.
C₂₁H₁₅O₂N Oxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 85.
C₂₁H₁₅O₂N₃ α,β-Diphenyl-μ(m)-nitrophenylglyoxalin, „m-Nitrolophin“ (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 47.
C₂₁H₁₆O₂N₂ α,β-Diphenyl-μ(m)-oxyphenylglyoxalin (m-Oxylophin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 52.
 Amidobenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 79.
C₂₁H₂₁J₄As Methylbenzylidiphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 254.
C₂₁H₂₂O₃N₂ Äthylester d. Carbinolbase d. Oxazolgelbs, = 1-[N-Methyl-α-äthoxy-oxazoliny]-3-[N-methyl-α-oxazolinylden]-propen-(1) (W. König u. W. Meier) 109, 344.
C₂₁H₂₂NJ₃ Tribenzylammoniumtrijodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 261.

— 21 IV —

- C₂₁H₁₆O₃N₂S** μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalin, Sulfosäure (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 55.
C₂₁H₁₆O₃N₄S μ(m)-Phenyl-α,β-diphenylglyoxalin, Diazosulfosäure (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 54.

C₂₂-Gruppe.

- C₂₂H₂₀O₄** Photodimere Cinnamalessigsäure B, Hydrogenisierungsprodukt (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 147.

25*

— 22 III —

- $C_{15}H_{15}O_3N_3$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Benzoylderivat d. Nitrils (P. Pfeiffer) 109, 222.
 $C_{22}H_{16}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Benzoylamino-säure (P. Pfeiffer) 109, 226.
 $C_{22}H_{20}N_2Cl_2$ Isocyaninfarbstoff (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 75.
 $C_{22}H_{21}O_5N$ o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin, Diacetyl-derivat (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 119.
 $C_{22}H_{26}O_6N_4$ Tetraacetylamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl (W. Steinkopf) 110, 357.

— 22 IV —

- $C_{22}H_{16}O_3N_4S$ Gelbbrauner Disazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stieckel) 110, 342.
 $C_{22}H_{18}ON_2J$ Amidobenzilam, Jodmethylat (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 82.
 $C_{22}H_{18}O_3N_4S$ (?) Semidinkörper (H. Th. Bucherer u. F. Stieckel) 110, 345.
 $C_{22}H_{20}O_6N_4S_2$ Gelber Farbstoff (H. Th. Bucherer u. F. Stieckel) 110, 338.
 $C_{22}H_{20}N_2ClJ$ Isocyaninfarbstoff, Jodid (O. Fischer, E. Diepolder u. E. Wölfel) 109, 68; (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 75.

 C_{23} -Gruppe.

- $C_{23}H_{16}$ Phenyl-chrysofluoren (W. Dilthey) 109, 305.
 $C_{23}H_{17}Br$ Diphenyl-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 307.
 $C_{23}H_{19}N$ Diphenyl-(1-naphthyl)-methylamin (W. Dilthey) 109, 308.

— 23 III —

- $C_{23}H_{16}ClBr$ Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 319.
 $C_{23}H_{18}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure, Methylester d. Benzoylamino-säure (P. Pfeiffer) 109, 227.
 $C_{23}H_{19}O_3N$ m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon, benzyliert (P. Pfeiffer) 109, 51.

 C_{24} -Gruppe.

- $C_{24}H_{20}$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) 109, 313.
 $C_{24}H_{19}Cl$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 312.
 $C_{24}H_{19}Br$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 314.
 $C_{24}H_{20}O$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, Methyläther (W. Dilthey) 109, 309.
 Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan (W. Dilthey) 109, 312.
 $C_{24}H_{20}O_2$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) 109, 311.
 $C_{24}H_{24}O_2$ Dimeres Cinnamalaceton (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 149.

— 24 III —

- $C_{24}H_{19}OCl$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 310.

- $C_{24}H_{19}OBr$ Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 310.
 $C_{24}H_{24}O_2N_4$ Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion, Phenylhydrazon (E. Wedekind, M. Miller u. Cl. Weinand) 109, 169.
 $C_{24}H_{24}N_2Cl_2$ Farbstoff aus Äthylacetanilid und $POCl_3$ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 85.
 $C_{24}H_{25}N_3J_2$ m-Amidolophin, Einw. von Jodmethyl (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 56 ff.
 $C_{24}H_{26}O_2N_2$ Dimeres Cinnamalacetone mit Hydroxylamin behandelt (H. Stobbe, A. Hensel u. A. Simon) 110, 151.

— 24 IV —

- $C_{24}H_{28}ON_2J$ Dimethylamidobenzilam, Jodmethylat (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 81.
 $C_{24}H_{24}N_2ClJ$ Jodid d. Farbstoffs aus Äthylacetanilid und $POCl_3$ (O. Fischer, A. Müller u. A. Vilsmeier) 109, 85.

 C_{25} -Gruppe.

- $C_{25}H_{20}$ 2,5-Dimethylphenylchrysofluoren (W. Dilthey) 109, 315.
 $C_{25}H_{21}Cl$ Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 314.
 Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 315.
 Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 317.
 $C_{25}H_{22}O$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, Äthyläther (W. Dilthey) 109, 309.
 Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinolmethyläther (W. Dilthey) 109, 318.

— 25 III —

- $C_{25}H_{22}JAs$ Benzyltriphenylarsoniumjodid (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 256.

 C_{26} -Gruppe.

- $C_{26}H_{24}O$ Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 316.
 Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 318.

— 26 III —

- $C_{26}H_{25}J_4As$ Benzyltriphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 256.

— 26 V —

- $C_{26}H_{30}O_2N_4Cl_6Pt$? Amidobenzilam, Jodmethylat, Umsetzung mit feuchtem Ag_2O (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 82.

 C_{27} -Gruppe.

- $C_{27}H_{20}O_2N_4$ α, β -Diphenyl- $[\mu(m)$ -phenylazoresorcin]-glyoxalin (Lophin-mazoresorcin) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.

 C_{28} -Gruppe.

- $C_{28}H_{20}$ 9,12-Diphenyl-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 4.

- $C_{28}H_{22}$ 9,12-Diphenyl-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 6.
 $C_{28}H_{24}O_2$ 9,10-Dioxy-9,10-di-[o-tolyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 35.
 $C_{28}H_{32}O_4$ Cinnamalacetylaceton, Dimeres (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 143.

— 28 III —

- $C_{28}H_{30}O_2N_2$ α,β -Diphenyl- μ (m)-oxy-phenylglyoxalin (m-Oxylophin), Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 52.

— 28 IV —

- $C_{28}H_{44}O_4Cl_2Sn$ Tetraamino-4,4'-dioxy-2,2'-ditolyl-Chlorhydrat-Zinnchlorid (W. Steinkopf) 110, 357.

C₂₉-Gruppe.

- $C_{29}H_{20}$ (4-Biphenyl)-chrysofluoren (W. Dilthey) 109, 320.
 $C_{29}H_{21}Br$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan (W. Dilthey) 109, 319.
 $C_{29}H_{21}O$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol (W. Dilthey) 109, 321.

— 29 III —

- $C_{29}H_{22}O_2N_2$ Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) 109, 309.
 $C_{29}H_{25}ON$ Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol + 1 Pyridin (W. Dilthey) 109, 313.

C₃₀-Gruppe.

- $C_{30}H_{22}$ 9,12-Di-[o-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 30.
 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.
 $C_{30}H_{24}$ 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 7.
 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Mühl) 110, 8.
 $C_{30}H_{26}$ 9,12-Di-[p-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 8.
 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Mühl) 110, 9.
 $C_{30}H_{28}O_4$ o,o'-Di-[o-tolyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 31.
 o,o'-Di-[m-tolyl]-benzil (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.
 $C_{30}H_{28}Cl$ (4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan (W. Dilthey) 109, 316.
 $C_{30}H_{24}O$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 319.
 $C_{30}H_{24}O_2$ 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 24.
 $C_{30}H_{26}O_2$ 9,12-Di-[o-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 24.
 9,12-Di-[p-anisyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 25.
 9,12-Di-[m-tolyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 33.

- $C_{20}H_{28}O_2$ 9,10-Dioxy-9,10-di-[2,4-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 36.
9,10-Dioxy-9,10-di-[2,5-xylyl]-dihydro-anthracen-9,10 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 36.

— 30 III —

- $C_{30}H_{24}O_2N_2$ Phenyl-(4-methyl-phenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, m-Nitranilid (W. Dilthey) 109, 314.

C₃₁-Gruppe.

- $C_{31}H_{26}O$ (4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther (W. Dilthey) 109, 317.
 $C_{31}H_{26}O_3$ Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol, Essigsäureadditionsverb. (W. Dilthey) 109, 321.

— 31 III —

- $C_{31}H_{21}O_2N_3$ Benzilamazo- β -naphthol (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 84.
 $C_{31}H_{22}ON_4$ α,β -Diphenyl- $[\mu(m)$ -phenylazo- β -naphthol]-glyoxalin (Lophin-m-azo- β -naphthol) (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 53.
Desgl. α -Naphtholverb. (J. Tröger u. H. Thomas) 53.
 $C_{31}H_{25}O_2N$ o-Benzylxybenzyliden- γ -benzylxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 109, 109.
 $C_{31}H_{26}N_2J_{11}$ Dimethyldiphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 245.

C₃₂-Gruppe.

- $C_{32}H_{26}$ 9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 35.
 $C_{32}H_{26}O_2$ 9,12-Di-[o-phenetyl] diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) 110, 17.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindadien-9,11 (K. Brand u. W. Krey) 110, 17.
 $C_{32}H_{28}O_6$ o,o'-Di-[o-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) 110, 18.
o,o'-Di-[p-äthoxybenzoyl]-benzil (K. Brand u. W. Krey) 110, 19.
 $C_{32}H_{28}O_3$ 9,12-Di [o-phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 22.
9,12-Di-[p phenetyl]-diphensuccinden-10 (K. Brand u. W. Krey) 110, 23.
 $C_{32}H_{30}O_2$ 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 22.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan (K. Brand u. W. Krey) 110, 22.
9,12-Di-[3,4-xylyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand, H. Ludwig u. L. W. Berlin) 110, 34.
 $C_{32}H_{30}O_4$ 9,12-Di-[o-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) 110, 15.
9,12-Di-[p-phenetyl]-diphensuccindan-diol-9,12 (K. Brand u. W. Krey) 110, 16.

C₃₃-Gruppe.

- $C_{33}H_{30}N_2J_{11}$ Dimethylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 244.

$C_{88}H_{29}J_{11}As_2$ Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 254.

C₃₅-Gruppe.

$C_{36}H_{28}ON_2$ Amidobenzilam, Dibenzylverb. (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 82.

C₃₆-Gruppe.

$C_{36}H_{36}O_3$ Cinnamalaceton durch Erhitzen polymerisiert (H. Stobbe, A. Hensel u. W. Simon) 110, 152.

C₃₈-Gruppe.

$C_{38}H_{20}O_4N_2$ 2,3-Di-[o (p-äthoxybenzoyl)-phenyl]-chinoxalin (K. Brand u. W. Krey) 110, 20.

C₄₂-Gruppe.

$C_{42}H_{28}O_3N_4$ Azoxybenzilam (J. Tröger u. O. Philippson) 110, 76.
 $C_{42}H_{27}N_3Cl_2$ m-Amidolophin, Verb. mit Benzylchlorid (J. Tröger u. H. Thomas) 110, 63.

C₄₅-Gruppe.

$C_{45}H_{47}N_4J_{11}$ Tribenzylaminjodhydrat-Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 246.

C₄₇-Gruppe.

$C_{47}H_{51}N_4J_{11}$ Methyltribenzylammoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf u. R. Bessaritsch) 109, 246.

