

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1926 . Mai-Aug..

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 112/113/114

Volume 75

***Berlin* 1926**

CHINA

~~21832~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 220.

LEIPZIG, 1926.
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 112.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1926.

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 112.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(Januar 1926.)

	Seite
Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben- und Textil-Chemie der Technischen Hochschulen Dresden.	
W. König: Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farben-chemie	1
Gg. Agde: Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol	37
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Aceto-veratrols	57
F. Mauthner: Über eine neue Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds	60

Drittes bis sechstes Heft.

(Februar 1926.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
176. Theodor Curtius und Wilfrid Klavohn: Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malon-ester und alkylierte Malonester	65

	Seite
177. Theodor Curtius und Bruno Jeremias: Die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester. Mit einer Tafel	88
178. Theodor Curtius und Wilhelm Stoll: Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure	117
Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz und Helmut Hanisch: Versuche zur Herstellung von 8-Alkyl-allantoinen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Hydroxonsäure und 5-Amino- hydantoin	138
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der II. Uni- versität Moskau.	
S. Nametkin und D. Kursanoff: 5. Die Dehydratation des Benzylalkohols nach der Xanthogenatmethode .	164
S. Nametkin und Lydia Brüssoff: 6. Über die quan- titative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasser- stoffen in Gegenwart von gesättigten und tricycli- schen; zugleich ein Beitrag zur Lösung der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole	169

Siebentes bis neuntes Heft.

(Februar 1926.)

Mitteilung aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.	
G. Stadnikoff und Anna Weizmann: Über den an- malen Verlauf Grignardscher Reaktionen . . .	177
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 2. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit Mischungslücken	187
Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Tech- nischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und E. Dunker: Über die Kondensation von γ -Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden .	196
J. Tröger und G. Pahle: Über die Synthese von β -Aryl- sulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie ihre Konstitutions- bestimmung	221

J. Tröger und A. Ungar: Über die Reduktion von β -arylsulfo­nierten Chinolinderivaten	248
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Oxydivarins.	268

Zehntes bis zwölftes Heft.

(April 1926.)

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.	
Jul. Bredt und Hans Ahrens: Über den Manasse- schen α - und β -Oxycampher	273
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und C. Berres: Die Halochromie acy- lierter Aminochalkone und verwandter Verbindungen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. II)	299
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
179. Theodor Curtius und Erwin Kenngott: Das normale Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure	314
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Neue Isomerien in der Isatinreihe	331
Berichtigungen	339
Autorenregister	341
Sachregister	344
Formelregister	357





Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben-
und Textil-Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“
und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel
als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie.

Von

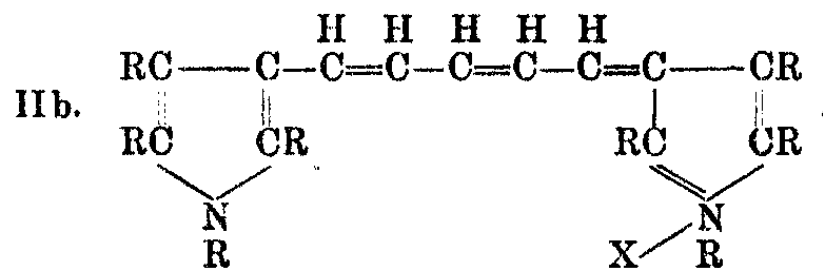
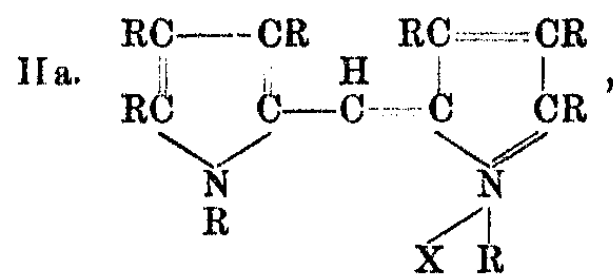
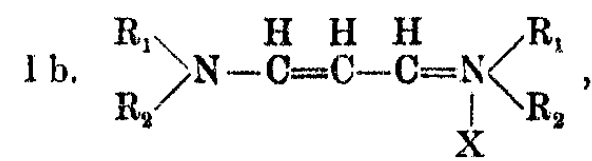
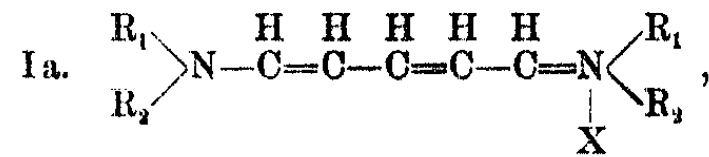
W. König.

(Eingegangen am 20. November 1925.)

2116-7

Weitaus die meisten organischen Farbstoffe — zum mindesten sämtliche praktisch wichtigen — sind dadurch charakterisiert, daß sie letzten Endes Benzolderivate darstellen. Die Lehrbücher der Farbenchemie gründen sich daher auch heute noch durchweg auf die in ihren ersten Anfängen von Graebe herrührende, später insbesondere von Nietzki systematisch ausgebaut „Chinontheorie der Farbstoffe“, deren Hauptgedanke darin besteht, daß bei der Farbstoffbildung Umwandlungen von Benzolkernen in die gleichfalls sechsgliedrigen, alicyclischen Systeme des p- und o-Chinons oder analoger chinoider Verbindungen vor sich gehen. In neuerer Zeit ist dann diese „Holoquinontheorie“ bekanntlich von Willstätter und Piccard zu der Theorie der „merichinoiden“ Zustände ausgebaut worden. An den Strukturformeln der Farbstoffe hat sich aber dadurch insofern nichts geändert, als sie immer noch — von wenigen Ausnahmen abgesehen — mindestens ein Kohlenstoff-Ringsystem von der Art des im Benzol oder Chinon enthaltenen als integrierenden Bestandteil erkennen lassen. Auf diese Weise hat sich eine etwas einseitige, oder besser gesagt, unzureichende Auffassung des Gesamtgebiets der organischen Farbstoffe herausgebildet, denn ein System der Farbenchemie muß ja selbstverständlich auch die Fälle mit erfassen, in denen chinoiden Gebilde nicht irgendwie kon-

struiert werden können. Solche Fälle liegen z. B. vor bei Verbindungen der Formeln Ia, Ib und IIa, IIb:



Mit derartigen und ähnlichen Substanzen habe ich mich, zusammen mit einer größeren Schar von Schülern, seit vielen Jahren eingehend beschäftigt, eben weil von ihnen grundlegende Erkenntnisse bezüglich der allgemeinen Natur eines Farbstoffes zu erwarten waren.¹⁾ Von den Ergebnissen dieser zum Teil weit in die Vorkriegszeit zurückreichenden, in vielen Dissertationen und Diplomarbeiten niedergelegten Untersuchungen konnte wegen der Zeitverhältnisse bisher nur recht wenig veröffentlicht werden. Es sei mir daher gestattet, im folgenden zunächst einen allgemein gehaltenen Überblick über dieses Arbeitsgebiet zu geben, um im Zusammenhang damit Gedanken über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution entwickeln zu können, wie sie sich — im weiteren Ausbau der von Baeyer, Falk und Nelson, Flürscheim, Gebhard, Georgievics, Hantzsch, H. Kauffmann, Lifschitz, Pfeiffer, Stark, Straus, Vorländer, Watson und Meek, Werner, Willstätter und

¹⁾ Vgl. meine Bemerkung in dies. Journ. [2] 85, 953 (1912).

anderen Forschern herrührenden Theorien — mir und meinen Schülern¹⁾ ergeben haben. Als Nutzanwendung dieser Gedanken soll hierauf eine neue Systematik der organischen Farbstoffe in den Hauptzügen dargelegt werden.²⁾

Die nachstehenden Erörterungen dienen dann zugleich als erste orientierende Einführung in jene oben erwähnten experimentellen Arbeiten, deren Einzelheiten im Laufe der nächsten Zeit in dieser und in anderen Zeitschriften mitgeteilt werden sollen.

I. Allgemeines über den Aufbau von Polymethin-Verbindungen aus Chromophoren und Auxochromen.

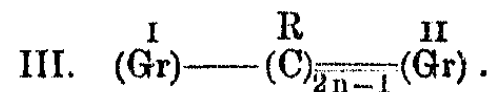
Die oben erwähnten Substanzen I und II gehören, nebst zahlreichen anderen Typen, einem sehr umfangreichen, theoretisch und praktisch hervorragend wichtigen Kreise von Farbstoffen an, für den der Begriff: „Polymethinfarbstoffe“ von mir bereits früher³⁾ in Vorschlag gebracht worden ist. Dieser Kreis umfaßt z. B. — wie vorgreifend bemerkt sei — auch die historisch und technisch so interessanten Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, sowie die wichtigen Farbstoffe der Anthrachinonreihe und viele andere mehr. Unter der Bezeichnung „Polymethinfarbstoffe“ sollen nämlich allgemein diejenigen Verbindungen zusammengefaßt werden, denen die summarische Strukturformel III entweder unmittelbar zukommt oder denen diese Formel doch insofern zugrunde gelegt werden kann, als sich von ihr in einfachster Weise

¹⁾ Herausgehoben sei von diesen besonders: W. Ismailsky, der in seiner Dissertation: „Halochromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips, mit experimentellen Beiträgen über die Farbwirkung der Azomethingruppe in cyclo- und streptostatistischer Bindung“, Dresden 1913, einige der hier wiederzugebenden Gedanken selbständig entwickelt hat [vgl. hierzu die Anm. 3 in dies. Journ. [2] 109, 335 (1925)].

²⁾ Meinen Vorlesungen über organische Farbstoffe sind diese Gedanken schon seit Jahren zugrunde gelegt worden. Auch habe ich einen Teil davon der „Dresdner Chemischen Gesellschaft“ im März dieses Jahres vorgetragen; vgl. ferner König u. Meier, dies. Journ. [2] 109, 330 (1925).

³⁾ Ber. 55, 3297 (1922).

Polymethinfarbsalze — mit farbigem¹⁾ Kation oder Anion — ableiten lassen.



Voraussetzung ist dabei, daß die in der Formel III mit $(\text{Gr})^{\text{I}}$ und $(\text{Gr})^{\text{II}}$ bezeichneten Radikale ein- bzw. zweiwertige Gruppen von der Art der in Tabelle 1 aufgeführten bedeuten, während die zentrale Gruppe: $-(\text{C})_{\frac{\text{R}}{2n-1}}^{\text{R}}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) die den Namen gebende, aus einer ungeraden Zahl konjugierter Methin-
gruppen bestehende, formal dreiwertige Polymethingruppe
(z. B. eine Trimethingruppe $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=$ usw.) darstellt.

Tabelle 1.

(R=H, Alkyl, Aryl.)

Reihe A: Gruppen I (Gr)			Reihe B: Gruppen II (Gr)		
Nr.	Name der Gruppe	Symbol	Nr.	Name d. Gruppe	Symbol
1	Aminogruppe	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{N}-$	1 a	Iminogruppe	$> \text{N}-\text{R}$
2	Hydroxylgruppe (Alkoxy-, Aroxy- gruppe)	$\text{R}-\text{O}-$	2 a	Oxogruppe	$> \text{O}$
3	Mercaptogruppe (Alkyl- bzw. Aryl- mercaptogruppe)	$\text{R}-\text{S}-$	3 a	Thiogruppe	$> \text{S}$
4	Vinyl- (bzw. sub- stituierte Vinyl-) Gruppe (Sonderfall: Methyl- gruppe)	$\begin{matrix} \text{R} & \text{R} \\ \text{R} & & \end{matrix} > \text{C}=\text{C}-$ $\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{HC}- \\ \text{H} \end{pmatrix}$	4 a	Methylengruppe	$> \text{C} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$

¹⁾ Der Begriff „farbig“ wird hier durchweg in erweitertem Sinne gebraucht, nämlich so, daß alle zwischen rund 1000 $\mu\mu$ und 100 $\mu\mu$ selektiv absorbierenden Substanzen als farbig bezeichnet werden. Daß Ätherwellen jenseits von 400 $\mu\mu$ und diesseits von 760 $\mu\mu$ von uns Menschen überhaupt nicht mehr als „Licht“ empfunden werden, liegt ja nur an der zufälligen Unvollkommenheit unseres optischen Sinneswerkzeuges, des Auges.

In den einwertigen Gruppen der Reihe A vorstehender Tabelle erkennt man die bekanntesten der sogenannten „Auxochrome“ wieder; ihre einfachsten Vertreter ergeben sich, wenn man R durch H ersetzt. Ein wichtiger Sonderfall von Nr. 4 ist dann u. a. auch der der Methylgruppe, denn der Rest $(R)_2C=$ in dem Symbol 4 ist ja zwei einwertigen Radikalen äquivalent und kann dementsprechend durch zwei H-Atome ersetzt gedacht werden.

Im Gegensatz zu den vorigen lassen sich die Gruppen der Reihe B als die zweiwertigen, durch Lösung der Doppelbindung entstanden zu denkenden Hälften der sogenannten „einfachen Chromophore“ auffassen, wenn unter diesen — in Einschränkung der üblichen Begriffsbestimmung — grundsätzlich nur einwertige ungesättigte Gruppen nach Art der in Tabelle 2 enthaltenen verstanden werden. In diesem Sinne wird also beispielsweise die bekannte Azogruppe: $-N=N-$ nicht als chromophore Gruppe aufgefaßt, sondern an ihre Stelle tritt die einwertige Imid-aminogruppe: $-N=NR$; die Azomethingruppe: $-CH=N-$ ist als Chromophor zugunsten der Imino-methylgruppe: $-CR=NR$ bzw. der Methylen-iminogruppe: $-N=C(R)_2$ zu streichen. An Stelle der Carbonylgruppe: $=C=O$ tritt die Oxo-methylgruppe: $-CR=O$ usw.

Tabelle 2.

Die wichtigsten einfachen chromophoren Gruppen
(R=H, Alkyl, Aryl).

Nr.	Name	Symbol
1	Methylen-methylgruppe = Vinylgruppe (bzw. substituierte Vinylgruppe)	$\begin{matrix} R \\ -C=C < \\ R \end{matrix}$
2	Oxo-methylgruppe = Formylgruppe (bzw. substituierte Formylgruppe)	$\begin{matrix} R \\ -C=O \end{matrix}$
3	Imino-methylgruppe (= am N abgesättigte Azomethingruppe)	$\begin{matrix} R \\ -C=N-R \end{matrix}$
4	Thio-methylgruppe = Thio-aldehydgruppe usw.	$\begin{matrix} R \\ -C=S \end{matrix}$
5	Methylen-aminogruppe (= am C abgesättigte Azomethingruppe)	$-N=C < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$
6	Imid-aminogruppe (= einseitig abgesättigte Azogruppe)	$-N=N-R$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	Name	Symbol
7	Oxo-aminogruppe = Nitrosogruppe	$-\text{N}=\text{O}$
8	Di-oxo-aminogruppe ¹⁾ = Nitrogruppe	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{O}$
9	Thio-aminogruppe	$-\text{N}=\text{S}$
10	(Oxo-imido)-aminogruppe	$-\text{N}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}-\text{R}$
11	Imido-(oxo-amino)-Gruppe	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{N}-\text{R}$
} = einseitig ab- gesättigte Azoxy- gruppe		
12	Oxo-mercapto- (bzw. Oxo-alkyl-mercapto)-Gruppe	$-\overset{\text{R}}{\text{S}}=\text{O}$
13	Di-oxo-mercapto- (bzw. Di-oxo-alkyl-mercapto)- Gruppe	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{S}}=\text{O}$ $-\overset{\text{O}}{\text{S}}=\text{O}$
14	Jodosogruppe	$-\text{J}=\text{O}$
15	Jodogruppe	$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{J}=\text{O}$

Hervorzuheben ist aus den beiden Tabellen besonders die Tatsache, daß die Vinylgruppe sowohl den Chromophoren wie den Auxochromen zugehörig ist. Ferner sei darauf hingewiesen, daß durch systematische Vereinigung je eines der obigen Chromophore mit einer zweiwertigen ungesättigten Gruppe — insbesondere der Vinylen- bzw. Poly-vinylen-

gruppe $\left(\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}- \text{ bzw. } -(\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}})_n- \right)$ — eine Fülle zusammengesetzter ebenfalls einwertiger Chromophore entstehen, wie z. B. die Di-vinylgruppe: $-\text{CR}=\text{CR}-\text{CR}=\text{C}(\text{R})_2$ oder die Oxomethyl-vinylgruppe: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ usw. Ein besonders wichtiger Fall einer derartigen Kombination liegt in der Phenylgruppe vor, die indessen ebensogut als zusammengesetztes Auxochrom angesehen werden könnte. Durch gegenseitige Absättigung der einfachen bzw. zusammengesetzten

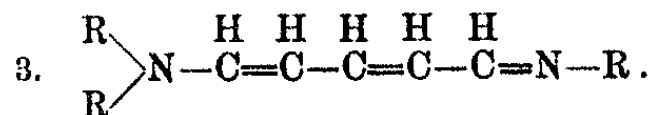
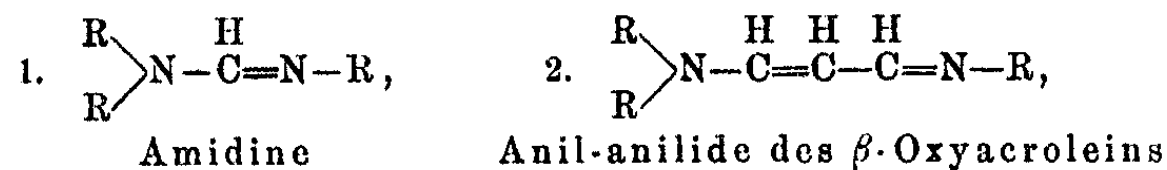
¹⁾ Bei der Namengebung wird vorausgesetzt, daß eine Oxo- bzw. Imido- bzw. Thiogruppe sowohl an Stelle von zwei H-Atomen einer anderen Gruppe treten, wie in dieser zwei schlummernde Valenzen absättigen kann.

Chromophore ergeben sich die von Witt als „Chromogene“ bezeichneten Substanzen. (Für das folgende kann indessen dieser Begriff sowie der eines zusammengesetzten Chromophors entbehrt werden.)

Kehren wir zur Betrachtung der Formel III zurück, so lassen sich also innerhalb derselben sämtliche Gruppen der Reihe A von Tabelle 1 in beliebiger Weise mit solchen der Reihe B verknüpfen. Dadurch ergeben sich zahlreiche Einzeltypen von Polymethinverbindungen, von denen verschiedene, wie z. B. IV und V, im Verhältnis der Tautomerie zueinander stehen.



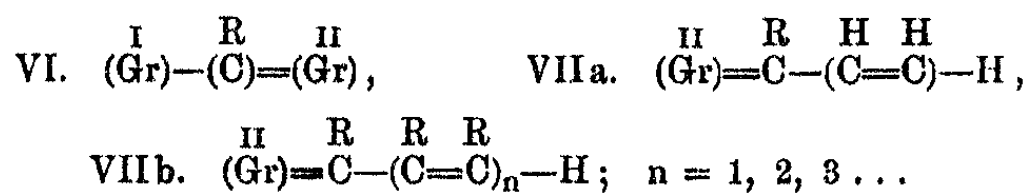
Alle diese Typen kann man sich auch folgendermaßen entstanden denken: Eine beliebige der vom Methyl ableitbaren einwertigen chromophoren Gruppen (Nr. 1—4 von Tab. 2) wird mit einer auxochromen Gruppe (Gr) abgesättigt, wobei eine Verbindung VI (s. folg. S.) entsteht, die sich sozusagen als Ahnherr einer Folge von Farbstoffgenerationen ansehen läßt, welche durch sukzessive streptostatische Einfügung von Vinylengruppen zwischen Methin- (bzw. Polymethin-)Gruppe und Auxochrom (Gr) entstehen. Diese im Verhältnis der „Vinylengomologie“ zu einander stehenden Generationen von Verbindungen entsprechen der Formel III, falls für H am Methin allgemein R gesetzt wird. Zu bezeichnen sind sie als Mono-, Tri-, Penta-, Hepta- usw. -Methinverbindungen. Als Beispiel möge die nachstehende Reihe von „Vinylengomologen“ dienen:



Anil-anilide der tautomeren Form des Glutacon-dialdehyds

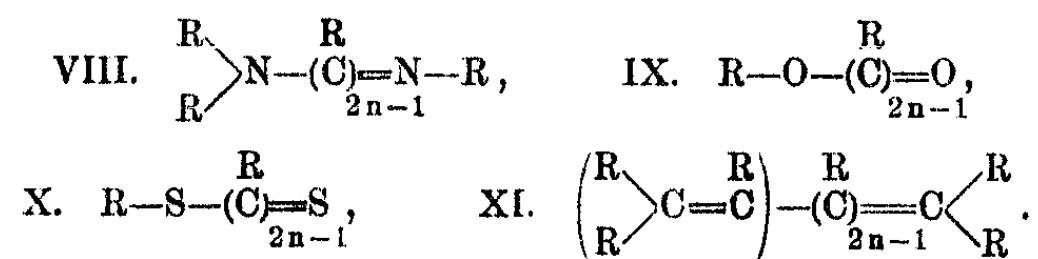
Theoretisch lassen sich übrigens solche Polymethinderivate auch so aufbauen, daß man eine chromophore Gruppe der vorhin genannten Art erst mit der auxochromen Vinylgruppe

absättigt und in diese dann an Stelle eines endständigen Wasserstoffatoms eine andere auxochrome Gruppe eintreten läßt, was entweder unmittelbar geschehen kann — wobei ein Monovinylhomologes der Grundsubstanz VI entsteht — oder erst nach vorausgegangener wiederholter substituierender Einführung einer oder mehrerer Vinylgruppen — in welchem Falle Polyvinyl-Homologe resultieren.



Die hierbei angenommenen Zwischenverbindungen VIIa bzw. VIIb, die an sich schon der Formel III entsprechen, gehören dann rein formal in die Kategorie der oben erwähnten Wittschen Chromogene.

Besonders wichtige Fälle des Grundtypus III einer Polymethinverbindung sind nun diejenigen, wo jeweils die Gruppen 1 und 1a, 2 und 2a der Tabelle 1 miteinander kombiniert sind. Ihnen entsprechen die Formeln VIII bis XI:



In den Anfangsgliedern von VIII erkennt man die Amidine, in denen von IX die Carbonsäuren und deren Ester, in denen von X die den vorigen entsprechenden Thioverbindungen, in denen von XI die einfachsten „konjugierten“ Kohlenwasserstoffe.

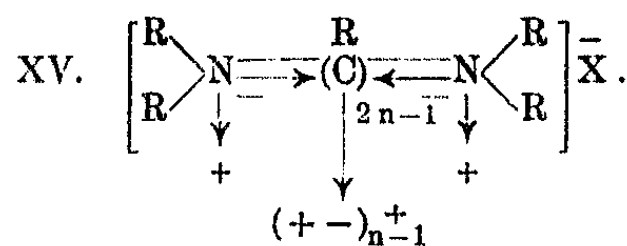
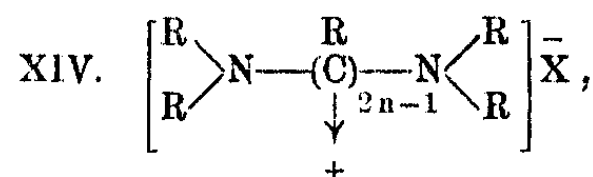
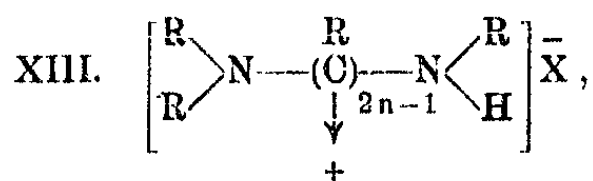
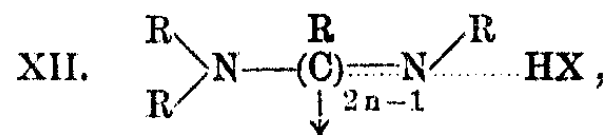
II. Ableitung der „Konjunktions-Formel“ für die Polymethin-farbstoffe auf Grund der Halochromie-Erscheinungen.

Die Substanzenreihen VIII bis XI sind sämtlich dadurch charakterisiert, daß sie mit Zunahme von n in steigendem Maße die Eigenschaft der „Halochromie“ aufweisen, wobei dieser Begriff zunächst nur im ursprünglichen Baeyerschen Sinne¹⁾ gebraucht sei; d. h. sie können durch additionelle Auf-

¹⁾ Ber. 35, 1190 (1902).

nahme von Säuren in tieferfarbige Salze übergehen, so daß sie selbst als Anhydrofarbbasen erscheinen.

Greift man zwecks näherer Erkenntnis der bei diesen Halochromie-Erscheinungen sich abspielenden Vorgänge den wichtigsten der obigen Typen — VIII — heraus, so läßt sich ein von ihm derivierendes Farbsalz zunächst in der bekannten Pfeifferschen Darstellungsweise¹⁾ durch das Bild XII (X = Säureanion) wiedergeben, worin ausgedrückt ist, daß durch die Addition von HX an die Imidogruppe Affinitätsbeträge an der benachbarten Methingruppe frei werden. Da aber X in den Farbsalzen ionogen gebunden ist — sie leiten ja den elektrischen Strom —, so muß es in der zweiten Sphäre angenommen und die Formel gemäß XIII mit komplexem Kation geschrieben werden, dessen positive Ladung zunächst auf der ursprünglichen Imidogruppe unmittelbar benachbarten Methingruppe angenommen werden kann.



In der Formel XIII kommt bereits eine wichtige Tatsache zum Ausdruck: daß nämlich bei der Addition von HX — aber natürlich auch bei der ganz analog zu deutenden Anlagerung von RX (Halogenalkyl usw.), die beispielsweise zu Substanzen XIV führen würde — die beiden Enden des mit $\bar{\text{X}}$ hetero-

¹⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (S. 65 ff.), Stuttgart 1922; ferner Ann. Chem. 412, 256 (1912).

polar verbundenen Systems gleichartige Funktionen sowohl diesem \bar{X} wie der zentralen Polymethingruppe gegenüber bekommen. Aus einer als Bestandteil eines Chromophors auffaßbaren Gruppe der Reihe B von Tabelle 1 ($\overset{II}{Gr}$) — im vorliegenden Falle aus einer Imidogruppe — ist hierbei eine solche der Reihe A, d. h. ein Auxochrom ($\overset{I}{Gr}$) — nämlich eine Aminogruppe — geworden. Auxochrome Gruppen sind nun ganz allgemein — worauf besonders H. Kauffmann von jeher nachdrücklich hingewiesen hat — befähigt, gegebenenfalls über die Normalwertigkeit ihres Zentralatoms hinaus gleiche Mengen positiver und negativer Nebenvalenz zu betätigen. Mit anderen Worten: sie besitzen den Charakter von „Dipolen“. Decker¹⁾, v. Auwers²⁾ und andere Forscher haben diese Auffassung durch den Nachweis gestützt, daß die Auxochrome allgemein in Konjugation zu den Doppelbindungen ungesättigter Gruppen treten können, genau so wie dies Thiele bekanntlich für die Vinylgruppe zuerst angenommen hat. (In der Tabelle 1 ist dies ja auch dadurch zum Ausdruck gekommen, daß Vinyl unter die übrigen auxochromen Gruppen eingereiht worden ist.)

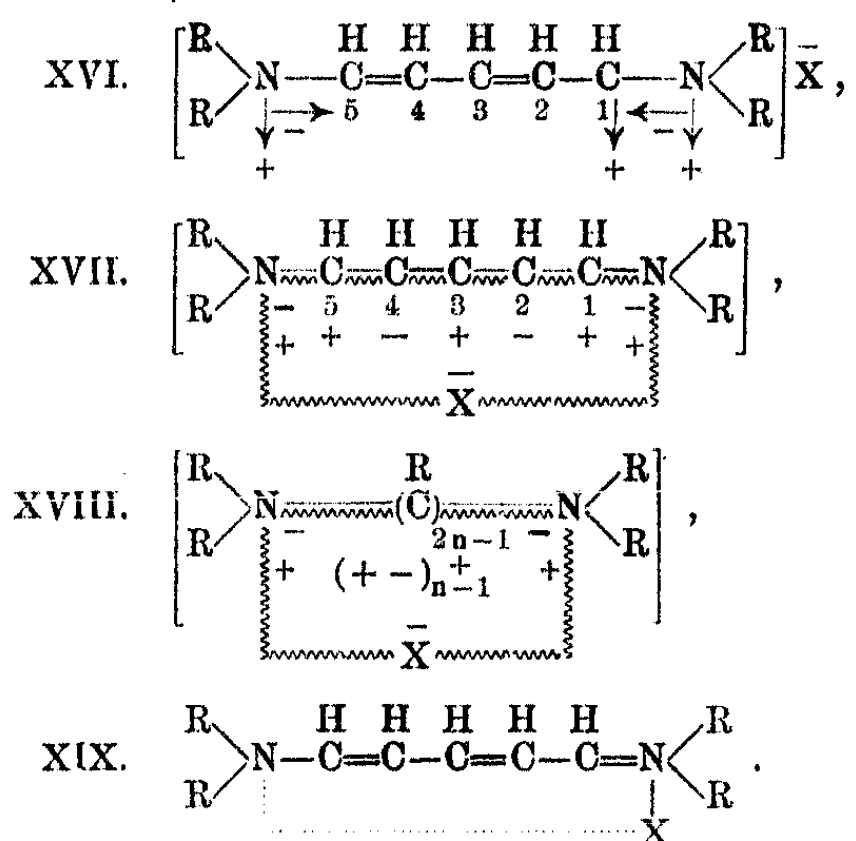
Formelbild XIV ist also weiter auszumalen in Bild XV. Hier sind im Kation neben einer überschüssigen positiven Ladung, die das Ion charakterisiert, stets $n + 1$ elektrische Dipole erkennbar. Denn mit dem Anwachsen von n , d. h. mit der streptostatischen Einfügung von Vinylengruppen, kommt mit jeder dieser Gruppen ein neuer Dipol zu den vorhandenen Dipolen hinzu, wie am Beispiel des Pentamethinfarbstoffes XVI (= Ia) gezeigt werde, wo $n = 3$ ist. Hier müssen ja an den C-Atomen der beiden strepto-Vinylengruppen dadurch abwechselnd positive und negative Ladungen induziert werden, daß die Plusladung von C_1 ein Valenzelektron von C_3 auf C_2 heranzieht, was wiederum zur Folge haben muß, daß ein Elektron von C_5 nach C_4 abgestoßen wird.

Für die gegenseitige Zuordnung der so entstandenen positiven und negativen Ladungen zu den oben erwähnten Dipolen ergeben sich nun verschiedene Möglichkeiten und

¹⁾ Ber. 38, 2495 (1905).

²⁾ Ber. 47, 1284 (1917).

damit auch ein Wechsel der Lokalisierung jener überschüssigen positiven Ladung, die mit der negativen des Anions im elektrostatischen Gleichgewicht steht. Auf diese Weise kommt ein System „fließender heteropolarer Bindungen“ zustande, das unter Benutzung der Wellenlinie, des bekannten Symbols für die Baeyersche „Carboniumvalenz“, zweckmäßig so wie in Formel XVII zu versinnbildlichen ist, die sich zunächst nur auf das spezielle Beispiel des obigen Pentamethinfarbstoffes XVI bzw. Ia (S. 2) bezieht, aber natürlich leicht gemäß Formel XVIII verallgemeinert werden kann.¹⁾



Hierbei ist das Anion (das bekanntlich durch Auffüllung der äußersten Achterschale von X durch ein Elektron entstanden zu denken ist) zwischen die Enden des kationischen Systems eingeschaltet; es „konjugiert“ sie, wodurch ein geschlossener Ring von Dipolen entsteht. Die Formeln XVII

¹⁾ Solche Formulierungen sind schon vor vielen Jahren von Gebhard (dies. Journ. [2] 84, 561 (1910) und dem Verf. (dies. Journ. [2] 88, 207 (1912) benutzt worden. Sie lassen sich — was hier zunächst nicht weiter ausgeführt werden kann — auch mit der noch tiefer in die Materie eindringenden, sehr instruktiven Formulierungsweise chemischer Verbindungen in Einklang bringen, die neuerdings Er. Müller [Z. f. Elektr. 31, 46, 143 (1925)] näher auseinandergesetzt hat.

bzw. XVIII sind daher weiter nichts als ein verfeinerter Ausdruck der Schreibweise von Hantzsch (vgl. z. B. Formel XIX) für derartige „Konjunktionsverbindungen“.¹⁾

Die Dipolring-Formeln XVII bzw. XVIII haben den Vorzug, die virtuelle Tautomerie (im Sinne v. Pechmanns²⁾), die derartigen Farbsalzen eigentümlich ist, und die es bedingt, daß selbst bei Verschiedenheit der Substituenten R an den Auxochromen die Farbsalze in Lösung doch identisch sind, viel besser zu erklären, als es die unsymmetrischen Formeln XIX bzw. Ia tun. Ferner sind sie der einfachste bildliche Ausdruck für die von Hantzsch³⁾ mit zahlreichen Beispielen belegte wichtige Tatsache, daß gleichzeitig nie mehr als zwei auxochrome Gruppen durch ein einwertiges Ion konjugiert sind.

Endlich geben sie auch die Erklärung für die bekannte Erfahrung, daß innerhalb von C-Konjunktionsketten Additions- bzw. Substitutionsreaktionen sich nur schwierig vollziehen, worauf ebenfalls Hantzsch⁴⁾ neuerdings wieder besonders hingewiesen hat, indem er von einer „Maskierung der Äthylen-Reste innerhalb des Carboniumkomplexes“ spricht.

III. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution.

Jene Feinstrukturformeln XVII bzw. XVIII haben aber noch einen weiteren Vorzug: sie vermögen durch die in ihnen enthaltenen Wellenlinien sozusagen schon bildlich den eigenartigen „Chromozustand“⁵⁾ anzudeuten, der sich in dem Molekül als Folge der kontinuierlich vor sich gehenden Verschiebung von Valenzelektronen innerhalb der Kette — es handelt sich um die „gелockerten Valenzelektronen“ Starks —

¹⁾ Man kann z. B. von der Zustandsformel XVII sehr leicht wieder auf die übliche (unzulängliche) Strukturformel Ia (S. 2) bzw. XIX zurückkommen, wenn man unter den Wellenlinien Teilbeträge von Affinität versteht, die sich an ein und demselben Atom zu einer Valenzeinheit addieren. Läßt man im Grenzfall die eine der beiden Wellenlinien jeweils gleich Null werden, so resultiert die alte Strukturformel.

²⁾ Ber. 28, 876 (1895).

³⁾ Ber. 52, 439, 515 (1919); 56, 2043 (1923).

⁴⁾ Ber. 55, 960 (1922).

⁵⁾ Vgl. W. Ismailsky, a. a. O., ferner Ж 47, 63; Chem. Zentralbl. 1916, I, 704.

einstellt. Je größer die Anzahl der als Kettenglieder fungierenden Methingruppen ist, je vielseitiger und ausgedehnter also mit anderen Worten die Übereinanderlagerung der Kraftfelder jener Valenzelektronen ist, desto mehr müssen sich auch die Elektronen selbst in ihren Schwingungen gegenseitig beeinträchtigen, d. h. desto kleiner müssen ihre Frequenzen werden. Es können dann nur Lichtstrahlen von sukzessive geringer werdender Schwingungszahl jeweils gerade diejenigen Energiemengen zur Verfügung stellen, welche die betreffenden Elektronen in äußere Quantenbahnen zu befördern vermögen, d. h. die Absorption des Lichtes muß mit zunehmender Länge der Konjunktionsskette nach den Gebieten längerer Wellen hin verschoben werden, was in der Tat regelmäßig zu beobachten ist.

Man kann auf Grund dieser Erwägungen sogar voraussagen, daß die streptostatische Verlängerung der Kette um je einen Vinylendipol im allgemeinen einen nicht ganz konstanten Effekt der Verschiebung des Absorptions-Maximums zur Folge haben wird. In kurzen Konjunktionssystemen muß eine solche Vinylengruppe, da es sich hierbei um räumliche Fernwirkungen ihrer positiven und negativen Ladungen handelt, relativ stärker wirken, als in längeren. Bei systematischen Untersuchungen, die ich in zahlreichen, bisher nur zu einem geringen Teile veröffentlichten¹⁾ Arbeiten meiner Schüler habe durchführen lassen, hat sich das im großen und ganzen immer wieder bestätigt, mögen auch in einzelnen Fällen Substituenten und sonstige konstitutionelle Einflüsse, insbesondere sterischer Art, gewisse Störungen bedingen. So entspricht dem Übergang gewisser Verbindungen der allgemeinen Formel XVIII ($n = 1$) zu solchen der Formel XVIII ($n = 2$) eine durchschnittliche positive Absorptionsverschiebung um rund $108 \mu\mu$, dem Übergang von XVIII ($n = 2$) zu XVIII ($n = 3$) eine solche von nur rund $100 \mu\mu$.²⁾

Man kann sich jetzt ein Bild davon machen, wie es kommt, daß die Anfangsglieder der vinylenhomologen Reihe XVIII (und der isologen Reihen) zunächst gewissermaßen nur embryo-

¹⁾ Vgl. z. B. meine jüngste Publikation Ber. 58, 2559 (1925).

²⁾ Näheres wird später mitgeteilt werden.

Ist ferner eines der Radikale R in XVII ein Aryl, so werden natürlich auch dessen Doppelbindungen, d. h. seine Dipole, mit den benachbarten Stickstoff-Dipolen in Beziehung treten können; allerdings nur zu einem relativ geringen Grade, weil ja das harmonische System eines Benzolkerns äußeren Einflüssen nicht so leicht zugänglich ist, wie das einer offenen konjugierten Kette. Immerhin werden längere Konjunktions-Systeme, wie das in XXc dargestellte, stets eine gewisse Rolle spielen, deren Bedeutung zunehmen muß, wenn p- bzw. o-ständige Auxochrome die Hinüberleitung der Konjunktion auf den Benzolkern durch die von ihnen ausgehenden Zugkräfte begünstigen (vgl. XXd).

Was nun das Zustandekommen der spezifischen Lichtabsorption einer solchen Verbindung XVII betrifft, so darf man sich wohl vorstellen, daß jedes der oben erwähnten „Nebenkonjunktionssysteme“ bis zu einem gewissen Grade an der Farberzeugung mit beteiligt ist, denn gerade so wie nach der kinetischen Gastheorie in einem bestimmten Gase Moleküle mit den verschiedensten Geschwindigkeiten vorhanden sind, aus denen eine charakteristische mittlere Gasgeschwindigkeit resultiert, gradeso wird auch ein Farbsalz, wie XVII bzw. XVIII, in molekulardisperssem Zustand, d. h. in Lösung¹⁾, einen gewissen (großen) Prozentsatz an Molekülen mit dem Hauptkonjunktions-System XVII, daneben aber auch noch geringere Prozentsätze an Molekülen enthalten, bei denen sich die in XXa bis XXd dargestellten sowie andere ähnliche, längere oder kürzere Nebenkonjunktionssysteme mit mehr oder weniger umfangreichen Dipol-Kreisen ausgebildet haben.

Eine Farbstofflösung ist danach als ein kompliziertes Gleichgewicht der verschiedensten Energie-Isomeren aufzufassen, von denen jedes nach den eben gemachten Ausführungen über das Zustandekommen der Lichtabsorption und über die Rolle der Länge des Konjunktions-

¹⁾ Alle hier gemachten Ausführungen über „Farbe und Konstitution“ beziehen sich nur auf den monomolekularen Zustand; sie gelten also nur für gelöste (bzw. gasförmige) Substanzen, in viel geringerem Grade für flüssige und noch weniger für feste Körper.

Systems eine oder mehrere bestimmte Absorptionsbanden besitzen muß. In ihrer Gesamtheit repräsentieren diese Einzelbanden das Absorptionsspektrum des Farbstoffes, wie es sich in den Absorptions- bzw. Extinktionskurven ausdrückt. Ihre Übereinanderlagerung wird ein Maximum (oder mehrere Maxima) zur Folge haben. Je häufiger in dem Gleichgewicht Moleküle mit langem Konjunktions-System vorkommen, um so mehr werden die im langwelligeren Teile des Spektrums gelegenen Absorptionsbanden das Übergewicht bekommen; um so mehr wandern dann auch die Resultanten der Absorptionsmaxima, d. h. die experimentell zu beobachtenden Maxima der betreffenden Substanzen, nach Rot hin und bei um so geringeren Konzentrationen bzw. Schichtdicken sind sie noch bemerkbar. In vinylenhomologen Reihen wird eine allgemeine Familienähnlichkeit der Absorptionskurven herrschen müssen, die um so mehr in die Erscheinung tritt, je öfter dieselben Einflüsse, d. h. Zwischenschaltung von Vinylengruppen, vorher zur Auswirkung gelangt sind. Tatsächlich ähneln sich, wie an einem recht großen Material festgestellt wurde, diese Kurven immer mehr¹⁾, je länger die Polymethinkette ist.

Wenn also nach Vorstehendem eine Farbstofflösung ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen weniger farbigen und farbigeren Formen darstellt (man kann in ihnen die „Chromoisomeren“ von Hantzsch wieder erkennen), so muß dieses Gleichgewicht auch temperaturvariabel sein und zwar — nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts — in dem Sinne, daß durch Temperatursteigerung der endotherme Vorgang, der im vorliegenden Falle doch nur die energieverbrauchende Ausbildung längerer Konjunktions-Systeme sein kann, begünstigt wird. Die Molekülschwingungen werden durch die Wärmezufuhr ja immer lebhafter, die Ionenbeweglichkeiten immer größer, so daß relativ häufiger auch entferntere Stellen im Molekül zur Konjunktion gebracht werden. Der Farbton muß also dann eine positive Verschiebung erfahren. In der Tat sind solche Verschiebungen schon recht oft beobachtet worden (u. a. auch von mir gemeinsam mit W. Ismailski im Falle

¹⁾ Vgl. z. B. meine vor kurzem erschienene Abhandlung in Z. f. angew. Chem. 38, 743 (1925).

der N-Arylpyridiniumsalze¹⁾, während andererseits auch zahlreiche Beobachtungen über die Abnahme der Farbintensität und die Entstehung negativer Farbeffekte parallel mit der Temperaturerniedrigung vorliegen.

Auch die Tatsache, daß sich fast alle Farbsalze vom Perchlorat angefangen über das Chlorid, das Bromid zum Jodid hin — wenn auch nicht sehr stark, so doch immerhin merklich — vertiefen, läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß das Jodion in einer räumlich viel ausgedehnteren Schale die Ladung bedingende Elektron trägt als ein Brom- oder Chlorion bzw. der Sauerstoff des Perchlorations; jenes wird also auch viel eher weiter auseinanderliegende Plus-Stellen des Kations konjugieren können.

IV. Weitere Einteilung der Polymethinfarbstoffe.

Die früheren Erörterungen haben sich zunächst nur auf das willkürlich herausgegriffene Beispiel der Halochromie von Substanzen der Formel VII (d. h. auf die Halochromie von Amidinen und ihren Vinylen-Homologen und im speziellen von Pentamethinderivaten) bezogen. Wir sind dabei zur Ableitung der wichtigen Konjunktionsformel XVII (bzw. XVIII) (S. 11) gekommen, deren Diskussion ihre Zweckmäßigkeit ergeben haben dürfte. Die Formel stellt nach ihrer Hauptkonjunktion ein komplexes Ammoniumsalz dar.

Überträgt man nunmehr die dort entwickelten Anschauungen *cum grano salis* auf die Polymethinabkömmlinge IX, X und XI (S. 8), so ergeben sich analoge Reihen von Konjunktionsverbindungen, nämlich XXI, XXII, XXIII, welche Oxonium-, Thionium- und Carboniumsalze darstellen, soweit man lediglich ihre Hauptkonjunktions-Systeme in Betracht zieht.²⁾

¹⁾ Vgl. W. Ismailski, *Ж.* 50, 190 (1918); 52, 303 (1920); *Chem. Zentralbl.* 1923, III, 1357.

²⁾ Nähere Ausführungen über diese isologen Reihen, insbesondere über den Zusammenhang der „Konjunktionsalze“ (echten Salze) mit Pseudosalzen und Pseudobasen, bei denen nur homöopolare Bindungen in Frage kommen — ich denke hierbei etwa an die Verhältnisse beim Triphenylcarbinol und seinen Salzen —, müssen für später vorbehalten bleiben.

Nun wurde im Anfang von Kapitel I schon angedeutet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel III unter Umständen auch mit Alkalien Salze liefern könnten, die Polymethinfarbstoffe darstellten. Erläuternd sei hierzu bemerkt, daß dies nur für diejenigen Fälle von III gilt, wo (Gr) eine solche auxochrome Gruppe der Reihe A von Tabelle 1 (S. 4) bedeutet, bei der mindestens eines der Radikale R im Symbol ein Wasserstoffatom darstellt. Es kommen also hier nur die in Tabelle 3 zusammengestellten Auxochrome in Frage.

Tabelle 3.

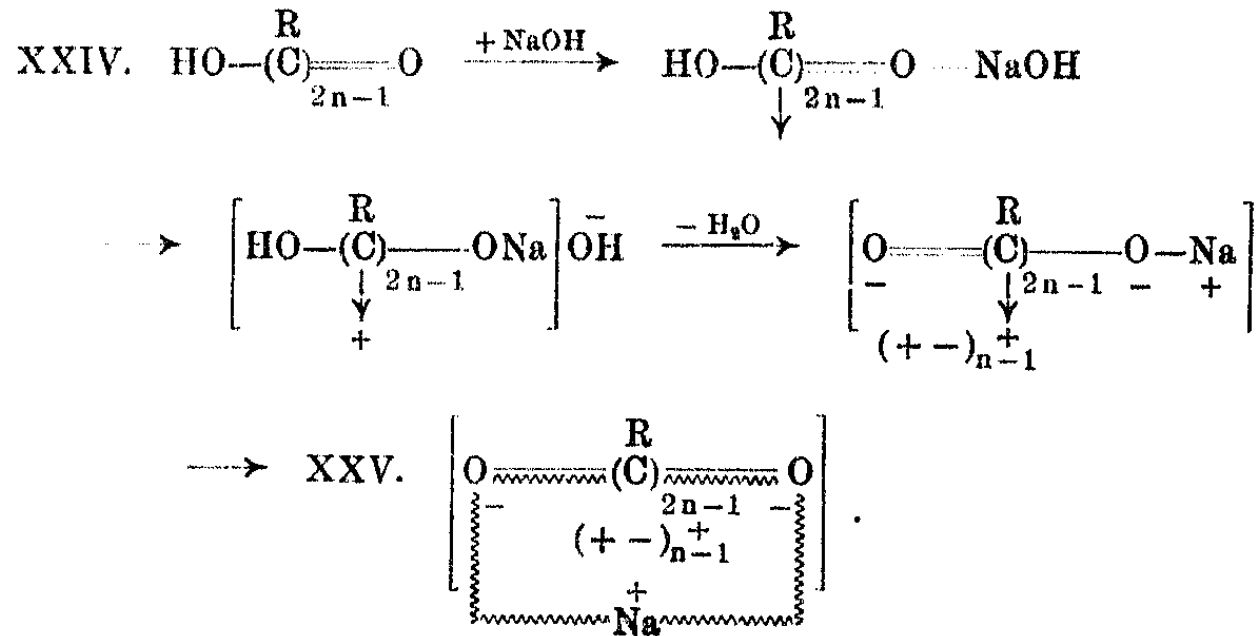
Nr.	Bezeichnung	Symbol
1	Primäre und sekundäre Aminogruppe	$\begin{matrix} R \\ \\ H > N - \end{matrix}$
2	Hydroxylgruppe	H—O—
3	Mercaptogruppe	H—S—
4	Methylgruppe ¹⁾	$\begin{matrix} H & R \\ & \\ H - C - & \text{bzw. } H - C - \\ & \\ H & R \end{matrix}$

Die Kombination dieser Gruppen innerhalb der Formel III mit solchen der Reihe B der Tabelle 1 ergibt vinylenhomologe Reihen von Polymethinverbindungen, die sämtlich als mehr oder minder starke Säuren fungieren können. Als wichtigstes Beispiel sei hier nur die mit den einbasischen Carbonsäuren beginnende Reihe (XXIV) besprochen:

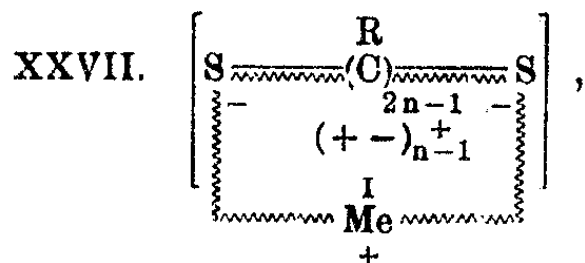
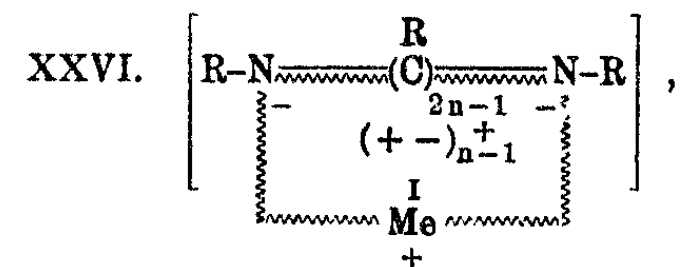
Im Falle, daß R = H ist, sind die drei ersten Glieder dieser Reihe bekannt, nämlich: 1. Ameisensäure, 2. β-Oxyakrolein = tautomere Form des Malondialdehyds und 3. 5-Oxy-pentadien-al-(1) = tautomere Form des Glutacon-dialdehyds.

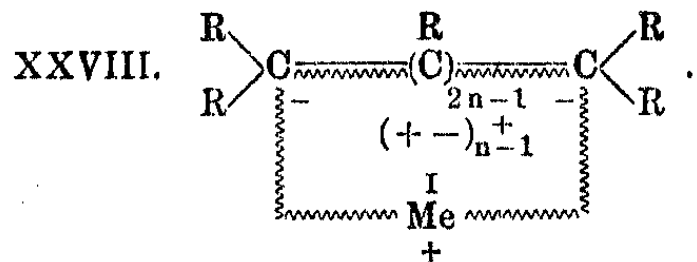
Man kann sich die Einwirkung von Alkalien auf derartige Substanzen zunächst grundsätzlich in der gleichen Weise vor sich gehend denken, wie die von Säuren (HX), was in nachstehendem Reaktions-Schema zum Ausdruck kommt:

¹⁾ Vgl. hierzu meine Bemerkung auf S. 5.

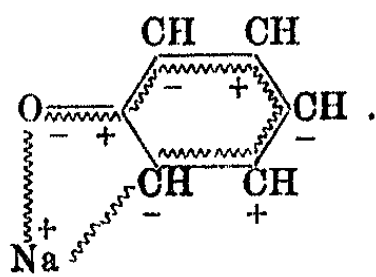


Natürlich kann man aber den Salzbildungsvorgang auch so auffassen, daß ein Hydroxylion des Alkalis an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe der Verbindung XXIV seine negative Ladung unmittelbar abgibt, wodurch sich undissoziiertes Wasser bildet, während andererseits wiederum ein System von abwechselnd positiven und negativen Ladungen in der anschließenden Kohlenstoffkette induziert wird, das an den Enden negative Ladungen aufweist. Dadurch kann es mit dem von vornherein in der zweiten Sphäre befindlichen Kation zu einem geschlossenen Dipolkreise zusammentreten, der ein Hauptkonjunktions-System (XXV) darstellt, welches bei gleichem n ein formales Gegenstück zu dem der oniumhalochromen Verbindungen XXI bildet. In analoger Weise kann man die Gegenstücke zu XVIII (S. 11), XXII und XXIII in Gestalt der Metallsalze XXVI, XXVII und XXVIII ableiten.





Alle diese Salze können, da sie Abkömmlinge organischer Säuren sind, als „Acisalze“ bzw. als „acihalochrome Substanzen“ bezeichnet werden. XXV wäre dann ein Oxaci-, XXVI ein Imidaci-, XXVII ein Thiacy- und XXVIII ein Carbacisalz. Natürlich sind auch „gemischte“ Acisalze, z. B. (Imidaci–Oxaci-) oder die wichtigen (Oxaci–Carbaci-)Salze denkbar, für welch' letztere als konkretes Beispiel das Phenolnatrium mit seinem längsten Konjunktionssystem angeführt sei:

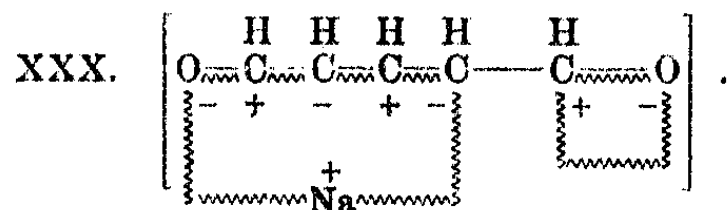
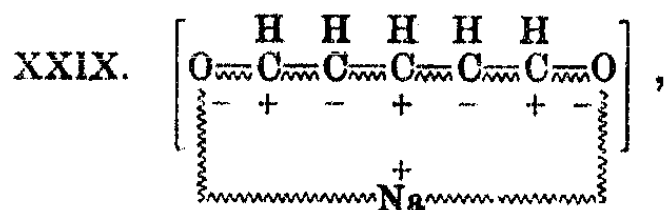


Sie alle enthalten innerhalb der Konjunktionskette des komplexen Anions neben der überschüssigen negativen Ladung nur n elektrische Dipole, während die korrespondierenden Oniumverbindungen, wie erwähnt, im Kation deren $n + 1$ aufweisen.

Selbstverständlich werden auch bei den Acisalzen Nebenkonjunktions-Systeme eine ähnliche Bedeutung besitzen wie bei den Parallelreihen der Oniumsalze. Während es sich bei letzteren um die Konkurrenz zwischen Carbonium- und Ammonium- (Oxonium-, Thionium-)Konjunktions-Systemen handelt, bei denen also die positiven Ladungen gewisser Kohlenstoff- und Stickstoff- (bzw. Sauerstoff- und Schwefel-)Atome sich gleichzeitig um das Elektron eines Anions bemühen, kommt bei jenen der Wettstreit von Carbaci-Konjunktions-Systemen mit Oxaci- und ähnlichen Systemen in Frage. Greifen wir als konkretes Beispiel wiederum einen hierher gehörigen Pentamethinfarbstoff in Gestalt des acihalochromen Gegenstücks XXIX zu dem oniumhalochromen Farbsalz XXI heraus — es handelt sich um das vor kurzem von Baumgarten¹⁾ in reiner Form gewonnene

¹⁾ Ber. 57, 1622 (1924).

Natriumsalz des bereits oben erwähnten Glutacon-dialdehyds, das den einfachsten basischen Pyridinfarbstoffen ganz analog ist —, so sind neben der in XXIX dargestellten Hauptkonjunktion auch Nebenkonjunktionen, wie beispielsweise XXX, außer vielen anderen, denkbar.



V. Ableitung einer allgemeinen Formel für Polymethinfarbstoffe.

Faßt man die Konjugationsformeln XVIII (S. 11), XXI bis XXIII (S. 18) einerseits, die Formeln XXV bis XXVIII (S. 20, 21) andererseits ins Auge, so ergibt sich, daß man die Farbnatur der onium- und acihalochromen Polymethinfarbstoffe in gleicher Weise auf das Zusammenwirken dreier konstitutiver Elemente zurückführen kann:

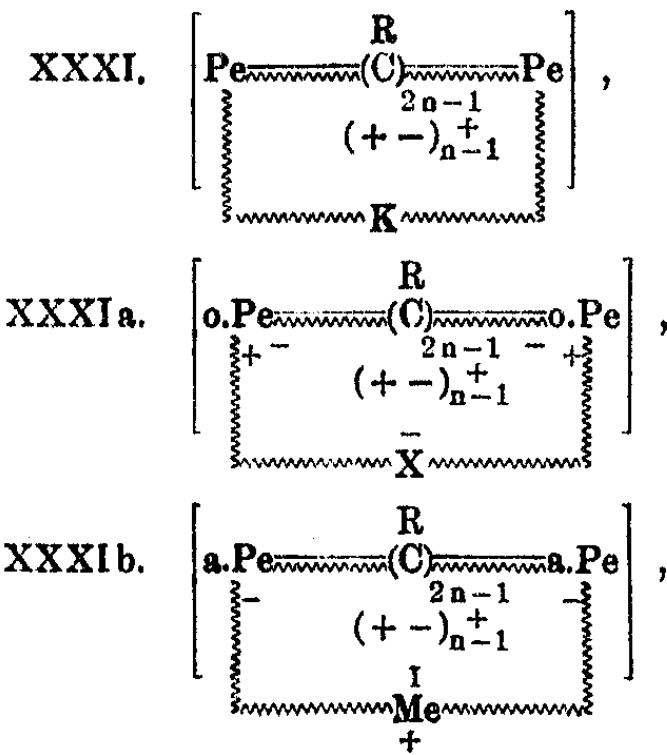
1. auf die Gegenwart einer zentralen, oder besser gesagt mittelständigen, formal dreiwertigen Gruppe, der Polymethingruppe, die deshalb „Mesochrom“ (abgekürzt: M) genannt sei;
2. auf das Vorhandensein zweier mit dem Mesochrom in gleichartiger Valenzbeziehung befindlicher endständiger Gruppen, so wie sie in Tabelle 4 dargestellt sind. Da sich diese Gruppen um das Mesochrom herum anordnen, seien sie fortan als „Perichrome“ (abgekürzt: Pe) bzw. als „perichrome Gruppen“ bezeichnet. Sie zerfallen in die zwei Reihen A und B der „Onium-Perichrome“ (abgekürzt: o.Pe) und der „Aci-Perichrome“ (abgekürzt: a.Pe).

Als dritter Grundbestandteil tritt schließlich in jenen Konjunktionsformeln ein konjugierendes Ion, das allgemein als „Konjugens“ (abgekürzt: K) bezeichnet werden möge, hervor.

Tabelle 4.
Perichrome.

Reihe A: Onium-Perichrome			Reihe B: Aci-Perichrome		
Nr.	Name der Gruppe	Symbol	Nr.	Name der Gruppe	Symbol
1	Ammonium-Perichrom	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R \end{array}$	1 a	Imidaci-Perichrom	$\overline{\overline{N}} \cdot R$
2	Oxonium- „	$\begin{array}{c} R \\ \cdot \\ O \\ \cdot \\ R \end{array}$	2 a	Oxaci- „	$\overline{\overline{O}} \cdot R$
3	Thonium- „	$\begin{array}{c} R \\ \cdot \\ S \\ \cdot \\ R \end{array}$	3 a	Thiaci- „	$\overline{\overline{S}} \cdot R$
4	Carbonium- „	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R \end{array} \begin{array}{c} R \\ \cdot \\ C \\ \cdot \\ R \end{array}$	4 a	Carbaci- „	$\overline{\overline{C}} \begin{array}{c} R \\ \cdot \\ R \end{array}$

Man erkennt in vorstehender Tabelle sofort die früher in Tabelle 1 aufgeführten Gruppen wieder, nur sind hier ihre Strukturformeln verfeinert; die Gruppen sind im Zustande der Konjunktion gedacht. Bei Reihe A sind die schlummernden positiven und negativen Valenzen eingezeichnet; bei Reihe B ist eine negative Hauptvalenz in zwei Teilvalenzen zerlegt.



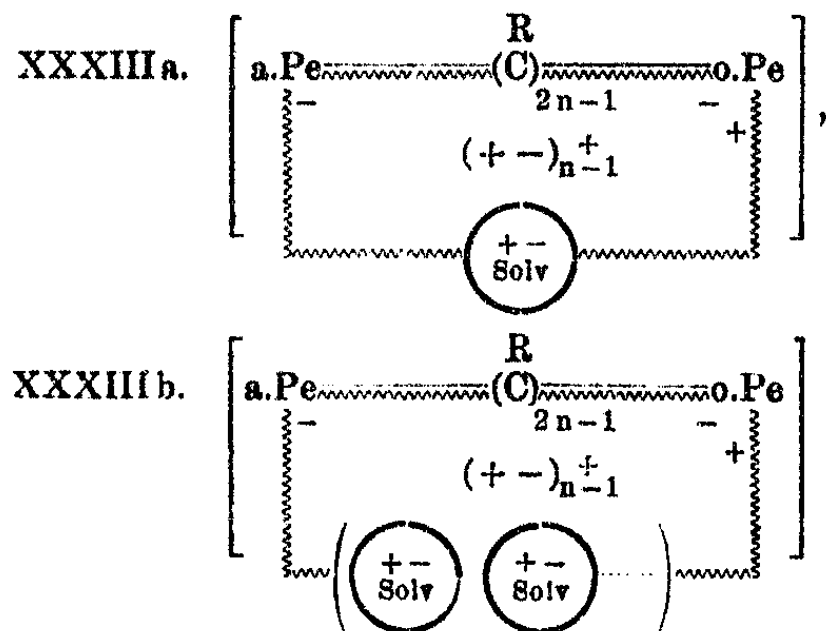
Nur bei relativ wenigen Substanzen dieser Art wird sich indessen ein so weitgehend ausgeglichenes, langes Konjunktions-System, wie etwa in Formel XXXIIb, einstellen können, wo vermutlich die sterischen Verhältnisse besonders günstig sind.¹⁾ Meistens werden die engeren Dipol-Kreise analog den Formelbildern XXa und XXb (S. 14) bzw. XXX (S. 22) usw. in Wirksamkeit treten, da ja das Elektron des Aci-Perichroms eines endohalochromen Systems wegen der im allgemeinen großen räumlichen Entfernung mit dem am anderen Ende der Kette befindlichen Onium-Perichrom nicht so leicht in Konjunktion treten kann, wie dies einem beweglichen Anion oder Kation bei onium- bzw. acihalochromen Substanzen möglich ist. Endohalochrome Substanzen werden demnach im allgemeinen hypsochrom sein gegenüber den entsprechenden Salzen. Damit sind wir aber wieder auf die als Ausgangspunkte für unsere Halochromiebetrachtungen benutzten Substanzen VIII bis XI (S. 8) zurückgekommen. Sie können sämtlich als endohalochrome Verbindungen aufgefaßt werden, deren Farbe in der Regel zunächst noch mehr oder weniger latent ist und erst durch echte Salzbildung eine gewaltige Verstärkung erfährt.²⁾ — Auch die früher erwähnten Wittschen Chromogene sind durchweg als solche endohalochrome Substanzen auffaßbar; d. h. es existiert gar kein grundlegender Unterschied zwischen Chromogenen und Farbstoffen, weshalb, wie bereits oben angedeutet, der Begriff „Chromogen“ entbehrlich ist.

Wichtig ist nun die Tatsache, daß doch manchmal endohalochrome Substanzen den onium- und acihalochromen gegenüber in der Tiefe der Farbe nicht nur nicht nachstehen, sondern daß sie unter Umständen sogar einen beträchtlichen positiven Farbeffekt sowie verstärkte Extinktion aufweisen. Man wird diesen Fall nach den früheren Ausführungen dann zu erwarten haben, wenn ganz besondere Umstände die Heraus-

¹⁾ Beim Indigofarbstoff, der, gleich allen anderen Küpenfarbstoffen, ebenfalls zu den endohalochromen Substanzen gehört [vgl. z. B. meine Bemerkung dies. Journ. [2] 109, 338 (1925)], spielt dieses Moment offenbar auch eine wichtige Rolle.

²⁾ Bei den Anfangsgliedern der vinylhomologen Reihen können Abweichungen auftreten.

bildung der längsten denkbaren Konjunktions-Systeme möglichst begünstigen. In dieser Beziehung scheinen nun — neben den bereits angedeuteten sterischen Beziehungen — vor allem auch Lösungsmittel eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn ihr Dipol-Charakter, wie etwa beim Chloroform oder beim Pyridin, beim Nitrobenzol, beim Anilin (die alle drei selbst schon endo-halochrome Substanzen darstellen), stark ausgeprägt ist, so können sich einfache oder Poly-Moleküle dieser und ähnlicher Solventien in den Dipol-Kreis einlagern und dann natürlich unter Umständen auch weiter entfernte positive und negative Stellen im Molekül nach Art von Beispiel XXXIII a bzw. XXXIII b zur Konjunktion bringen. Das Konjugens K ist also dann ein Lösungsmittel-Dipol (Solv^{\pm}) oder -poly-Dipol ($(\text{Solv}^{\pm}) (\text{Solv}^{\pm}) (\text{Solv}^{\pm}) \dots$). Mit der Natur von (Solv^{\pm}) wird natürlich auch die Farbe abwandelbar sein. So dürfte sich die sogenannte „Solvatochromie“¹⁾ erklären.



VI. Einfluß von Substituenten an der mesochromen Polymethingruppe.

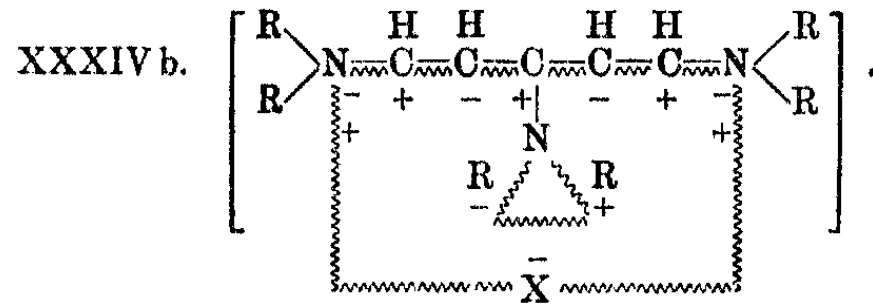
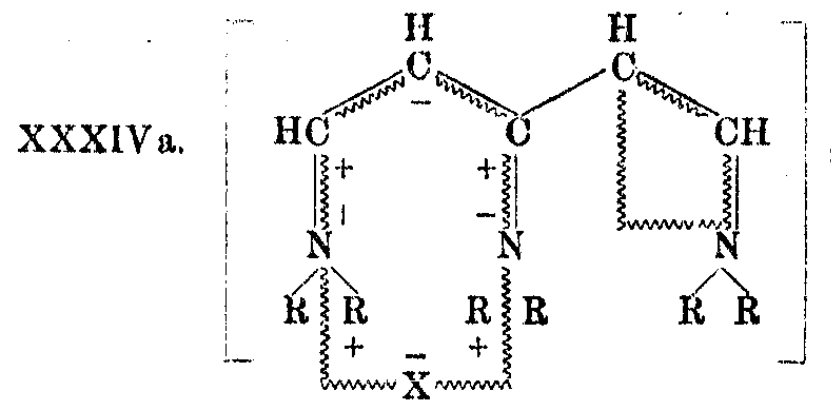
Das R der Polymethingruppe $\text{---}(\text{C})_{2n-1}^{\text{R}}$ bedeutet zunächst einen beliebigen einwertigen Substituenten. Wichtige Sonder-

¹⁾ Ber. 55, 974 (1922); vgl. ferner Fr. Straus, dies. Journ. [2] 103, 1 ff. (1921), sowie G. Scheibe, Ber. 57, 1830 (1924); 58, 586 (1925). Besonders instructive Beispiele von Solvatochromie sind in der Reihe der von mir dargestellten Chinolin-Indolfarbstoffe (dies. Journ. [2] 85, 517 (1912) und analoger Verbindungen aufgefunden worden, worüber später ausführlich berichtet werden wird.

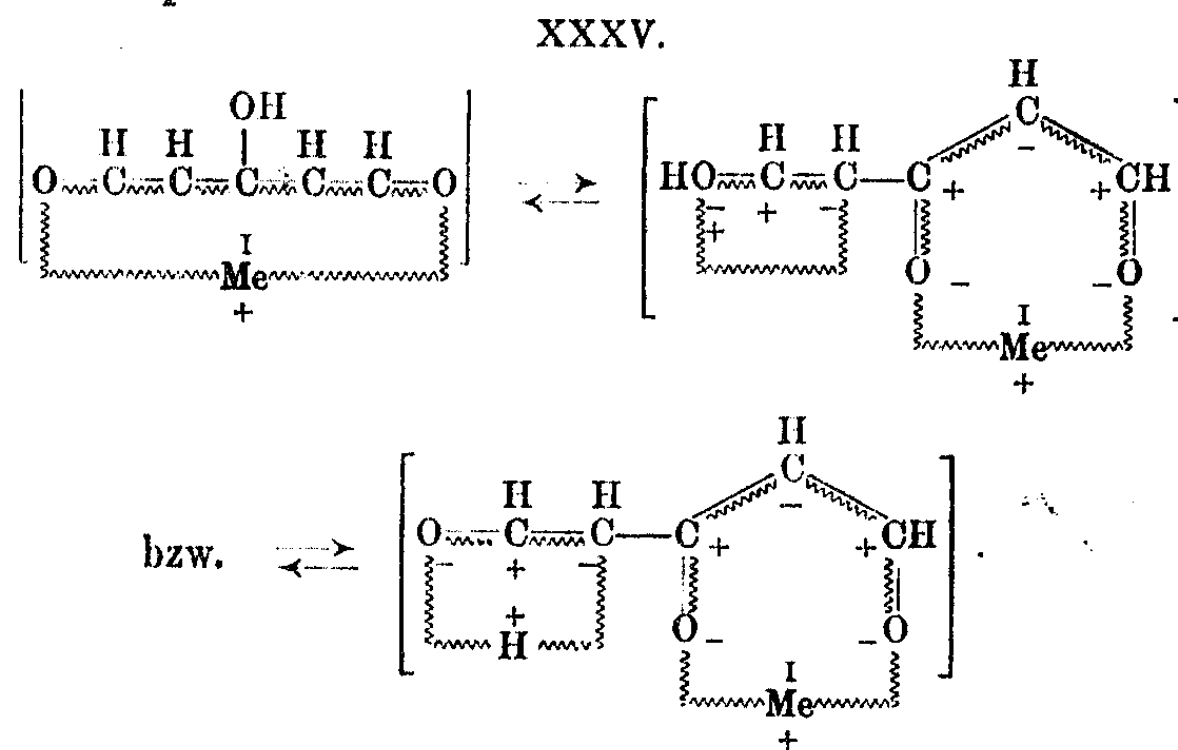
fälle (außer $R = H$) sind: $R =$ Alkyl oder Aryl oder Halogen oder eine der einwertigen chromophoren Gruppen von Tabelle 2. Da diese Radikale homöopolar gebunden sind, werden sie die Farbe gegenüber der einfachen Substanz, der H-Verbindung, nicht sehr weitgehend beeinflussen können. Im allgemeinen wird sich ein mäßig großer bathochromer Effekt ergeben, da ja die in den Substituenten enthaltenen Valenzelektronen mit ihren (infolge homöopolarer Bindung nicht sehr ausgedehnten) Kraftfeldern ebenfalls eine gewisse Hemmung der Schwingungen innerhalb der benachbarten Konjunktionskette herbeiführen werden.

Nur dann, wenn R in einem Oniumsalz ein an einem positiven C-Atom stehendes Onium-Perichrom (Tab. 4, Reihe A) darstellt, das den bereits vorhandenen Onium-Perichromen wesensähnlich ist, wird es je nach seiner Natur mehr oder minder stark abfangend auf die Kraftlinien eines Anions wirken, d. h. mit ihm in einen Dipolkreis eintreten können, der enger ist als der in der Muttersubstanz erhaltene. In diesem Falle findet also ein Wettbewerb des neuen Perichroms mit den alten Perichromen statt; jenes unterhält somit ebenfalls Beziehungen zu dem Anion, wie dies in Kauffmanns Formeln mit den „zersplitterten Valenzfeldern“ der Farbsalz-Ionen schon lange zum Ausdruck gekommen ist; nur kann eben, wie oben bereits betont wurde, die Konjunktion, d. h. die Ausbildung eines Dipol-Kreises innerhalb eines bestimmten Moleküls, gleichzeitig immer nur zwischen zwei Perichromen zustande kommen. Es haben also sowohl Hantzsch wie Kauffmann, die sich solange befehdet haben, jeder von seinem Standpunkte aus Recht. Als Beispiel für das Gesagte möge das Farbsalz XXXIVa dienen, dessen kürzeres Konjunktionssystem das längere in XXXIVb stark unterdrücken wird, zumal jenes von beiden Enden her besonders begünstigt ist. Der Farbeffekt muß demnach in solchen und ähnlichen Fällen negativ sein. Die Richtigkeit dieser Behauptung soll in einer späteren Mitteilung an zahlreichen alten¹⁾ und neuen konkreten Beispielen dargetan werden.

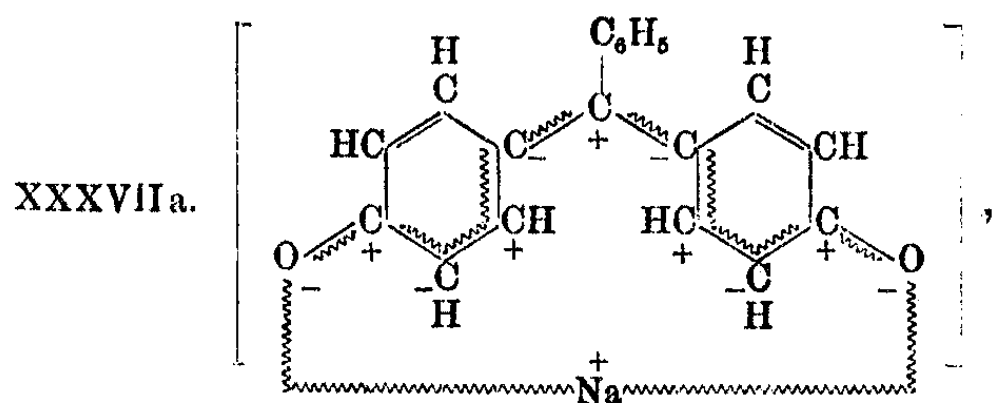
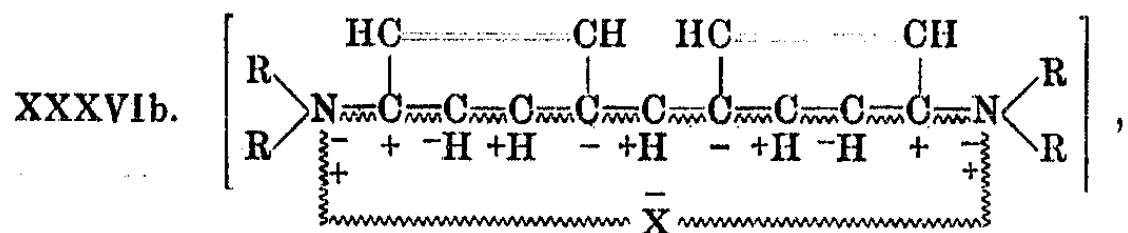
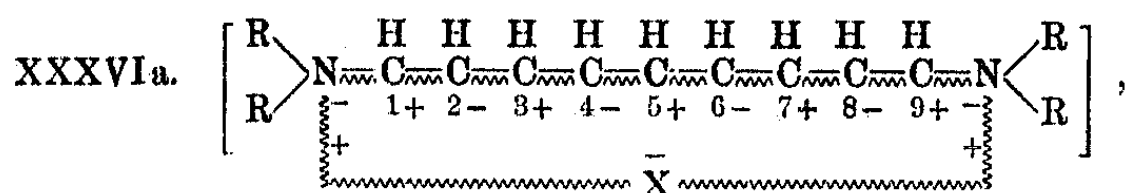
¹⁾ Vgl. hierzu meine Bemerkung dies. Journ. [2] 109, 338 (1925).

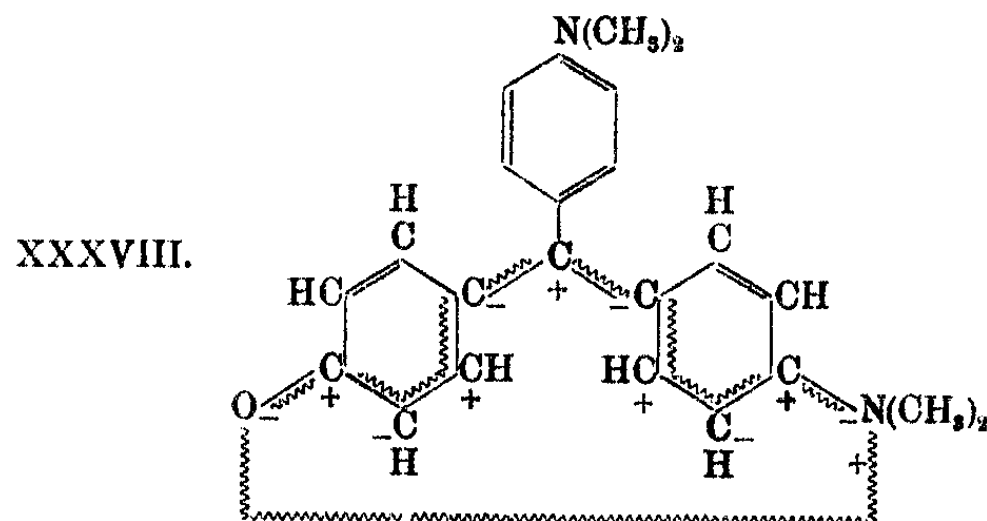
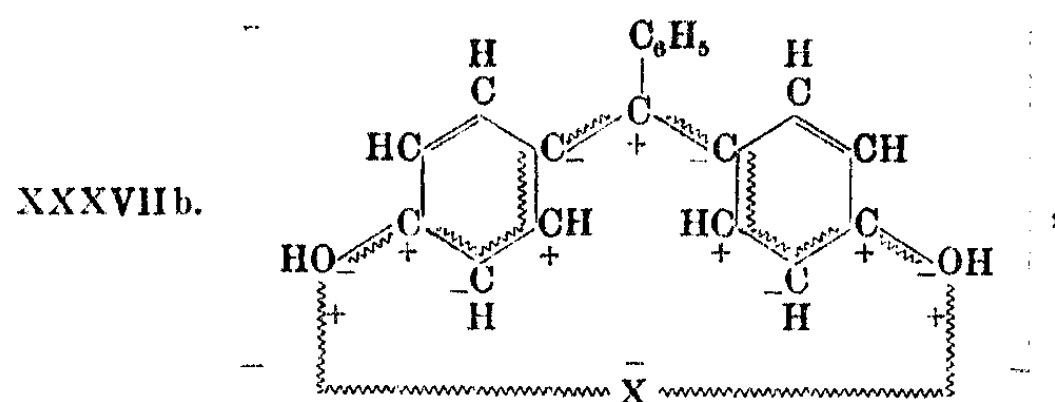


Führen wir dagegen in das Mesochrom eines acihalo-
chromen Salzes *ceteris paribus* ein Onium-Perichrom der
Tabelle 4 (S. 23) ein, so wird dessen Wasserstoffatom durch Ab-
wanderung an eines der vorhandenen Aci-Perichrome zunächst
eine Tautomerisierung herbeiführen können, deren Ergebnis
die Ausbildung eines neuen Aci-Perichroms am Mesochrom ist,
Auch in diesem Falle wird sich dann wieder eine „abfangende
Wirkung“ dieses neugebildeten Perichroms, d. h. ein hypso-
chromer Effekt, infolge der größeren Bedeutung, die jetzt
kürzere Konjunktions-Systeme erlangen, geltend machen gemäß
dem Beispiel XXXV:



Nunmehr ist noch der besonders wichtige Fall zu behandeln, wo an Stelle von zwei einwertigen Radikalen R innerhalb des Polymethin-Mesochroms eine zweiwertige Gruppe treten kann. Ist dies eine Alkylen- oder eine Vinylengruppe, so resultieren, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Strepto-Polymethin-Verbindungen, Cyclo-Derivate, und zwar zunächst Alicyclo-Verbindungen mit Fünf- bzw. Sechsringen. Die weitaus größte Bedeutung besitzt hierbei die Vinylengruppe als Substituent, denn dann kommt man zu dem eingangs erwähnten Kreise der Benzolderivate unter den Farbstoffen, dem ja fast ausschließlich die technisch bedeutungsvollen Substanzen angehören. Von einem ammoniumhalochromen Nonamethin-Farbstoff XXXVIa leiten sich beispielsweise die Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe dadurch ab, daß zwischen den C-Atomen 1 und 4 bzw. 6 und 9 je eine Vinylenbrücke geschlagen wird (Formel XXXVIb). Eine entsprechende acihalochrome Verbindung ist etwa das Benzaurin-Natrium (XXXVIIa), für das auch ein oniumhalochromes Gegenstück (XXXVIIb) existiert. Als Beispiel einer ebenfalls hierher gehörigen, Solvatochromie zeigenden, endohalochromen Substanz sei schließlich noch das Tetramethyl-diamido-fuchson (XXXVIII) angeführt.





In all diesen und ähnlichen Gebilden kann der Chromozustand beispielsweise von den Atomen 1 und 9 bzw. 5 aus je zwei gleichartige Wege einschlagen. Es liegt also eine chemische „Bifurkation“ vor, denn gerade so wie etwa der Rio Negro — um einen geographischen Vergleich zu wählen — die Möglichkeit hat, seine Gewässer entweder dem Orinoco oder dem Amazonasstrom zuzuführen, die beide dann später wieder im Atlantischen Ozean zusammenfließen, gerade so kann auch der in dem Molekül vorhandene Elektronenstrom das rechte oder das linke Bett von Methingruppen wählen. Infolge des Vorhandenseins dieser gegabelten (bifurkierten) Konjunktion potenziert sich aber, wie man leicht einsieht, die Möglichkeit zur Herausbildung der längsten Systeme, wie dies etwa in dem „Michlerschen Hydrolblau“ (XXXVIb, $R = CH_3$) der Fall ist. Die Farbe muß also in solchen Fällen besonders stark positiv verschoben sein, zumal der bathochrome Effekt stets noch eine weitere Verstärkung von der jeweils vorhandenen, parallelgeschalteten, als Substituent, d. h. als isolierter Dipol, auf die Elektronenschwingungen eine zusätzliche Hemmung ausübenden Vinylengruppe erfährt. So

erklärt es sich, daß gerade Benzolkerne die Farberzeugung so außerordentlich begünstigen.

In den Formeln XXXVIb bis XXXVIII erscheinen je zwei Benzolkerne „merichinoid“ im Sinne von Willstätter. Man erkennt durch den Vergleich mit Formel XXXVIa, daß dieser merichinoide Zustand nur ein Sonderfall des viel allgemeineren „Chromozustands“ ist.

Schließlich sei noch kurz auf die Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe hingewiesen, bei denen die Konjunktionskette in mehr oder weniger langer Ausdehnung über beliebige Heteroringe hinwegläuft. Beispiele hierfür sind die auf S. 2 erwähnten Farbsalze der allgemeinen Formeln IIa und IIb, von denen die erstere die Muttersubstanz des Hämins, die vermutlich auch die des Chlorophylls ist, mit umfaßt. Eine Unzahl anderer Typen, z. B. Cyanine, Acridin-, Xanthinfarbstoffe usw. usw., schließt sich an.

VII. Erweiterung der Polymethinfarbstoff-Formel zu einer allgemeinen Farbstoff-Formel.

Bisher sind in der allgemeinen Formel XXXI (S. 23) nur die Perichrome (und zwangsläufig damit die konjugierenden Gruppen K) variiert worden. Selbstverständlich kann aber auch die mesochrome Polymethin-Gruppe — abgesehen von der bereits behandelten Veränderung ihres R — systematisch abgewandelt werden, und zwar so, daß man an Stelle einer oder mehrerer beliebiger, dreiwertiger Methin-Gruppen je ein ebenfalls dreiwertiges Atom oder Radikal setzt. Hierfür kommen etwa die in Tabelle 5 zusammengestellten Atome und Radikale in Frage, die vorläufig nur mit ihren Symbolen bezeichnet seien.

Es ist klar, daß sich durch Variation dieser Methin-Stellvertreter und durch ihre Kombination unter sich und mit Methin neben dem Ur-Mesochrom, der Polymethin-Gruppe, eine ungeheure Zahl von neuen einfachen und zusammengesetzten Mesochromen ergibt, von denen indessen zurzeit nur verhältnismäßig wenige praktische Bedeutung haben, denn nur —N= und, in geringem Ab-

Tabelle 5.

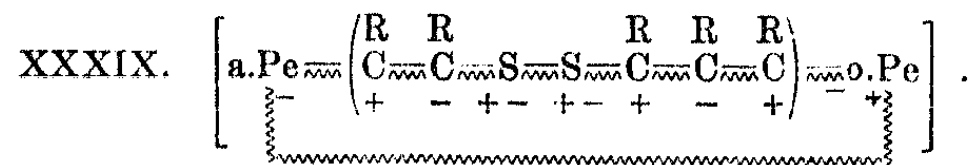
Stellvertreter von Methin im Mesochrom.

A. Atome		B. Radikale	
1.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=$	7a.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=$
2.	$-\text{P}=\text{}$	7b.	$-\overset{\text{R}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=$
3.	$-\text{As}=\text{}$	8.	$-\overset{\text{R}}{\underset{\parallel}{\text{Si}}}=$
4.	$-\text{Sb}=\text{}$	9.	$-\overset{\text{R}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}=$
5.	$-\text{B}=\text{}$	10.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}=\overset{\text{R}}{\text{C}}$
6.	$-\text{J}=\text{}$	11.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}=$
		12.	$-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{J}}}=$

stand, $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=$ sind in technisch wichtigen Farbstoffen (Indaminen, Azo-, Nitroso- und Nitrofarbstoffen) anzutreffen. Eine untergeordnete Bedeutung als Methin-Stellvertreter im Mesochrom haben bei jetzt bekannten farbigen Verbindungen ferner noch: $-\text{P}=\text{}$, $-\text{As}=\text{}$, $-\text{Sb}=\text{}$, $-\text{J}=\text{}$,
 dann $-\overset{\text{Alk}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{J}}}$, $-\overset{\text{R}}{\underset{\parallel}{\text{N}}}=\overset{\text{R}}{\text{C}}$, $-\overset{\text{R}}{\underset{\parallel}{\text{Si}}}=\overset{\text{R}}{\text{C}}$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}=\overset{\text{R}}{\text{C}}$. Von $-\text{P}=\text{}$, $-\text{Si}=\text{}$, $-\text{S}=\text{}$ scheinen dagegen bisher noch keine entsprechenden Derivate synthetisiert worden zu sein.

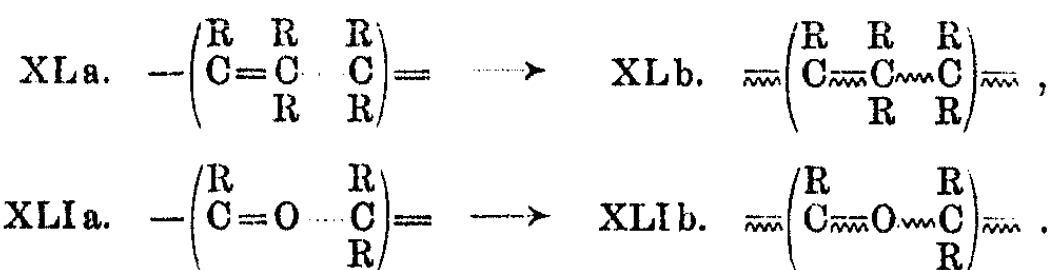
Mit dem direkten Ersatz von $-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{}$ durch eine der genannten Gruppen ist aber die Mutationsfähigkeit eines Mesochroms immer noch nicht erschöpft, denn in einer Polymethingruppe $-(\overset{\text{R}}{\text{C}})_{2n-1}$ können stets auch $n-1$ zweiwertige Vinylengruppen durch je eine zweiwertige, zur Konjugation befähigte andere Gruppe ersetzt werden, und zwar entweder in asymmetrischer oder in sym-

metrischer Weise. Ein wichtiger, hierher gehöriger Fall ist der der Schwefelfarbstoffe mit S-Ketten im Mesochrom (XXXIX), ferner der in Formel XXc (S. 14) dargestellte Fall, wo Aminogruppen innerhalb des Mesochroms konjugierend wirken.



Alle bisher besprochenen Farbstoffe sind durch intramolekulare Konjunktions-Systeme ausgezeichnet, die durchweg mittels Hauptvalenzen zusammengehalten werden. Sämtliche praktisch brauchbaren Farbstoffe gehören ausschließlich in diese Kategorie.

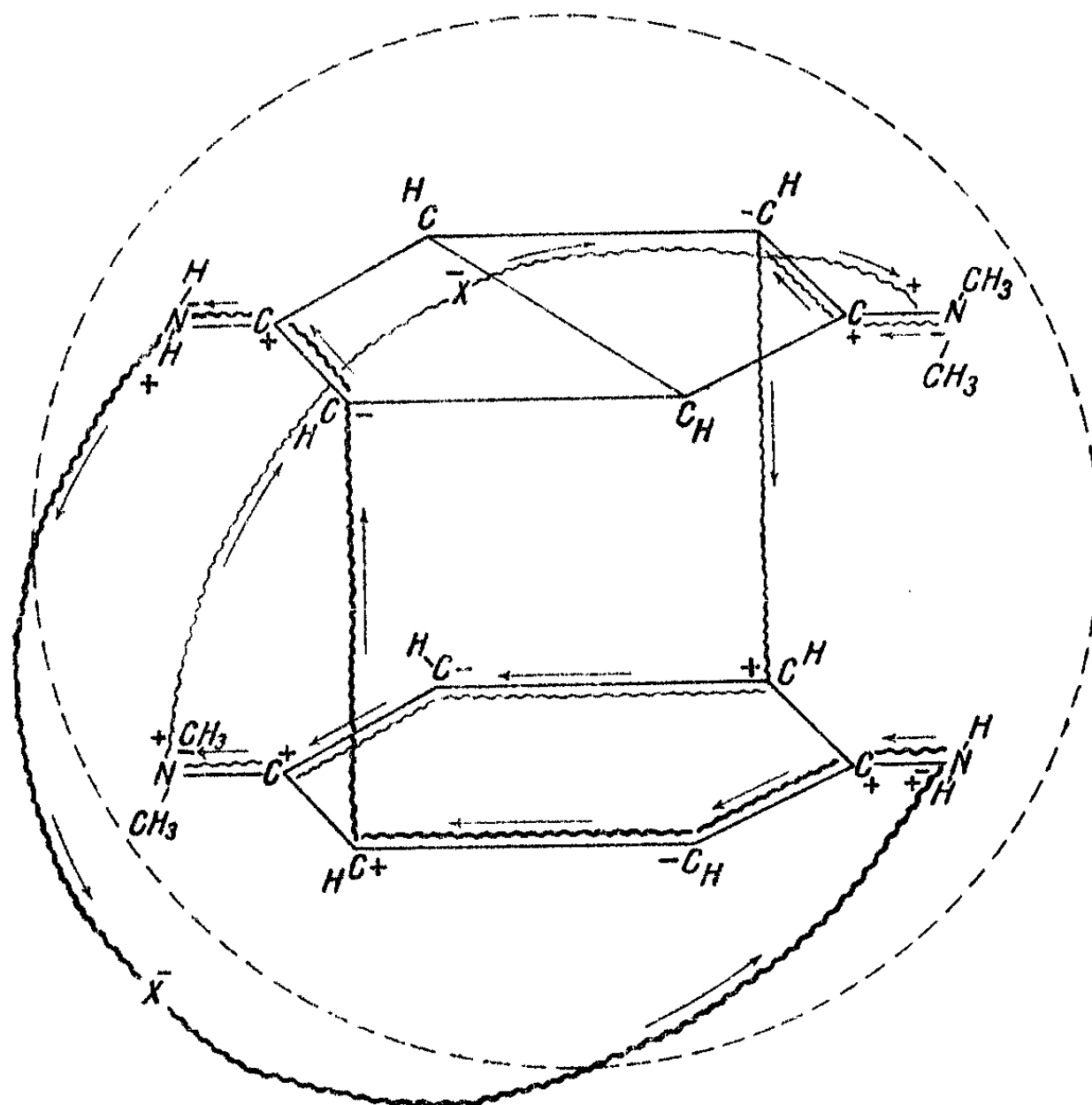
Es ist aber ohne weiteres einzusehen, daß — da ja kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen besteht — auch intermolekulare Konjunktions-systeme existenzfähig sind. Beispiele hierfür haben wir, ohne sie als solche hervorzuheben, bereits oben bei der kurzen Besprechung der Solvatochromie (mit Nitrobenzol, Pyridin, Anilin usw. als Solvatbildner) angedeutet. Hier sei deshalb nachdrücklich darauf hingewiesen, daß alle die zahllosen, rein organischen farbigen Molekülverbindungen (die meist mit dem oft nicht ganz zutreffenden Namen „Chinhydrone“ belegt werden) dem Kreise der intermolekularen Konjunktionsverbindungen, seien es nun onium-, aci- oder endo-halochrome Substanzen, angehören. Bei ihnen ist das Mesochrom beispielsweise gemäß den Formeln XLa und XLb bzw. XLIa und XLIb konstituiert zu denken.



Näheres kann hier, weil zu weit führend, nicht auseinander-gesetzt werden, doch sei es wenigstens gestattet, die — per-spektivisch dargestellte — Konjunktionsformel (Fig. 1) für das „Wurstersche Rot“ anzuführen, wie ich sie mir denke. Die endohalochromen Chinhydrone und ihre Äther, sowie die

acihalochromen Chinhydrone¹⁾, ja auch die ebenfalls als endohalochrome Verbindungen anzusprechenden Pfeifferschen Kohlenwasserstoff-Chinonverbindungen kann man dann ganz analog formulieren. Nur ist dabei zu bedenken, daß Fig. 1 nicht als starre Formel aufzufassen ist. Ihr Spiegelbild ist ihr gleichwertig, genau so wie eine Reihe ganz ähnlicher

Fig. 1.



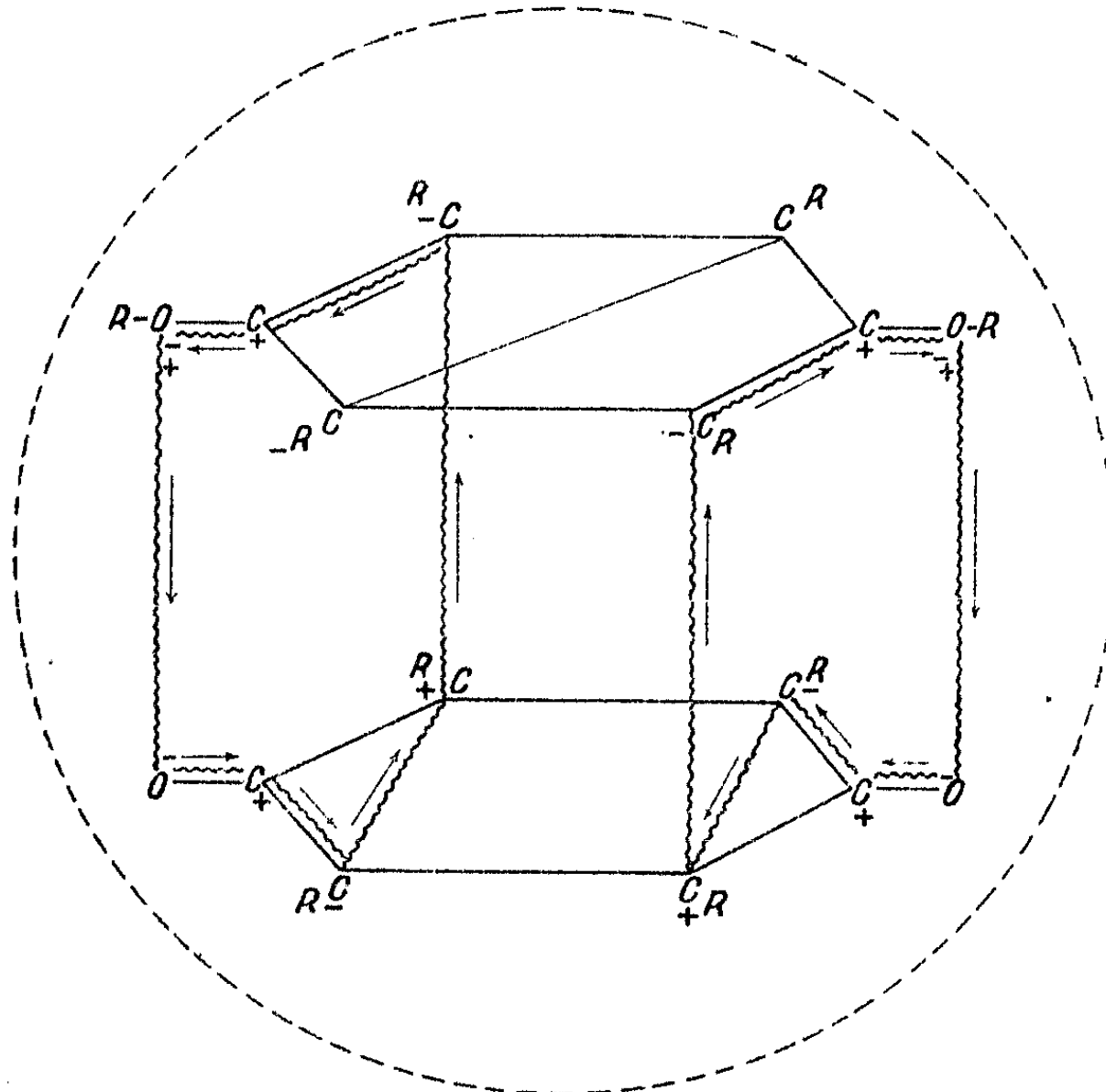
Wursters Rot.

Formelbilder, bei denen die Konjunktionsketten (Dipol-Kreise) über andere C-Atome der beiden Benzolkerne hinweglaufen. Hierfür sei noch ein Beispiel in Fig. 2 gegeben, das den oben erwähnten Fall der Chinhydroneäther betrifft.

¹⁾ Goldschmidt, Ber. 57, 711 (1924).

Die geraden Striche bedeuten in diesen Figuren homöopolare Bindungen; die geschlängelten können als heteropolare aufgefaßt werden. Die gestrichelten Kreise sollen die Abgrenzung der zweiten Sphäre darstellen, während die Pfeile die Anordnung der geschlossenen Dipol-Ketten, d. h. die Konjunktions-Systeme, angeben.

Fig. 2.

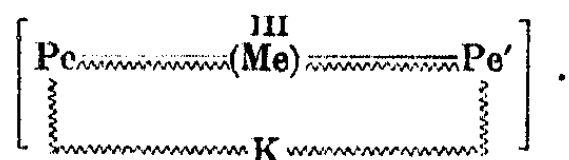


Chinhydronäther.

Der Zustand des oberen Benzolringes kann wechselweise auf den unteren übergehen. So ist zu verstehen, daß es in den „Chinhydronen“ eine ganze Reihe von Ausbildungsmöglichkeiten für pentamethinartige mesochrome Systeme nach dem Muster des in Formel XVIII dargestellten gibt, die sich wegen ihrer Parallelschaltung gegenseitig besonders kräftig beeinflussen und dadurch die Farbe relativ stark vertiefen.

36 W. König: Begriff der „Polymethinfarbstoffe“.

Als Fazit der gesamten voranstehenden Ausführungen ergibt sich, daß die Konjunktions-Theorie in der hier dargestellten Form mehr als eine andere Theorie geeignet sein dürfte, sowohl die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu überschauen, als auch ein rationelles System¹⁾ der gesamten Farbenchemie aufzubauen, indem man einen beliebigen organischen²⁾ Farbstoff letzten Endes auf die sehr einfache Formel:



bringen kann, worin Pe und Pe' je ein beliebiges Perichrom, ^{III}M ein formal dreiwertiges, in beliebiger Weise aus unter sich fortlaufend konjugierten Gruppen, insbesondere solchen der Tabelle 5, zusammengesetztes Mesochrom und K ein Konjugens, d. h. entweder ein Kation oder ein Anion oder ein Lösungsmittel-Dipol oder auch ein Elektron — das dann entweder auf Pe oder auf Pe' zu denken ist — bedeutet.

Die Farbstoffnatur wird im allgemeinen in einem solchen Gebilde um so mehr ausgeprägt sein, je vielgliedriger sein Mesochrom ist.

¹⁾ Dieses System, das hier nur in ganz groben Umrissen gezeichnet werden konnte, soll an anderem Orte weiter ausgebaut werden, wobei sich auch Gelegenheit bieten wird, vom Standpunkt der Konjunktions-Theorie aus zu verschiedenen anderen Problemen, die hier nicht behandelt werden konnten, z. B. zu dem der Farblacke oder zu dem der farbigen freien Radikale usw., Stellung zu nehmen.

²⁾ Auch auf anorganische Substanzen läßt sich diese Betrachtungsweise bis zu einem gewissen Grade ausdehnen.

Untersuchungen über die Trennung
der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen
ihrer Zinksalze in Alkohol.

Von

Gg. Agde.

10-10 [Ausgeführt 1912/13 im Laboratorium für angewandte Chemie der
Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 26. November 1925.)

Unter der Überschrift: „Darstellung und Eigenschaften der α -Linolensäure aus Leinöl“, hat E. Erdmann¹⁾ die Ergebnisse einer Untersuchung veröffentlicht, nach denen es möglich sein soll, die drei flüssigen Säuren des Leinöls: Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure über den Umweg des einfachen fraktionierten Lösens des Gemisches ihrer basischen Zinksalze von den Formeln $(C_{18}H_{29, 31, 33}O_2)_2Zn + \frac{1}{2}ZnO$ in heißem Alkohol schnell und gut zu trennen.

In der Fußnote 2 auf S. 182 a. a. O. ist ausgeführt, daß man bei der fünften und sechsten Auskochung des Zinksalzgemisches Salze der α - und β -Linolsäuren erhält. Auf Anregung E. Erdmanns sollte der Verfasser der folgenden Abhandlung seinerzeit die Reindarstellung der α -Linolsäure nach diesem Verfahren bearbeiten und ihre Konstitution ermitteln. Im Verlauf der Arbeiten hat sich gezeigt, daß bei der Wiederholung der Originalarbeiten wohl Produkte erhalten werden, die eine der theoretischen Jodzahl der Linolsäuren entsprechenden Sättigungsgrad besitzen, daß sie aber ein Gemisch von Linolensäuren, Linolsäuren und Ölsäuren sind. Im Hinblick darauf, daß trotz der Kenntnis dieser Tatsachen ein Widerruf der Originalarbeit durch den Verfasser nicht erfolgt ist, werden nachstehend die Arbeiten bekannt gegeben, die nachweisen,

¹⁾ Z. f. physiol. Chem. 77, 179 (1911).

daß die in der Originalpublikation gemachten Angaben nicht reproduzierbar sind.

Versuch A.

Es wurde von demselben Leinöl ausgegangen, das auch für die Originalarbeiten benutzt worden war; es wird unten als „englisches Leinöl“ bezeichnet. Die Herkunft war nicht mehr genau festzustellen. Es hatte 1½ Jahr in einer vollständig gefüllten, lichtundurchlässigen Flasche fest verkorkt im Keller gestanden, es schmeckte zwar schon ranzig, war aber geruchlos und schleimfrei.

Die Verseifung wurde stets so vorgenommen: 330 g (oder die entsprechenden Mengen) reines krystallisiertes Ätzkali wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 1000 ccm Alkohol von 96% Reingehalt in einem Porzellanbecher gemischt. Unter stetigem, gutem Umrühren wurde langsam 1 kg Leinöl eingetragen. Die Lösung erwärmte sich dabei; durch kräftiges Rühren wurde für gute Durchmischung gesorgt; die Verseifung wurde als beendet betrachtet, wenn eine entnommene Probe sich vollständig in kaltem Wasser löste.

Die noch warme Seifenlösung wurde in einem Schütteltrichter mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, die Ölschicht abgehoben und fünfmal mit je 1 Liter Wasser, das vorher auf 50° erhitzt worden war, ausgewaschen. Nimmt man kaltes Wasser, so erhält man Emulsionen, die sich nur sehr schwer absetzen.

Die Entfernung der festen Fettsäuren wurde zunächst genau nach der Vorschrift durchgeführt, die in der Originalarbeit angegeben ist, sie bereitete große Schwierigkeiten, weil die ungesättigten Säuren vor Oxydation möglichst geschützt werden sollten:

Die Säuren wurden in dem gleichen Volumen Petroläther, der durch Destillation mit der Kolonne von allen über 60° siedenden Bestandteilen befreit worden war, gelöst; diese Lösung wurde in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt und nach einstündigem Stehen durch ein ebenfalls auf -18° abgekühltes Filter abgesaugt. Aus dem Filtrat wurde der Petroläther auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert.

Die flüssigen Fettsäuren¹⁾ waren tief braunrot gefärbt und in dickeren Schichten undurchsichtig. Die Jodzahl nach Hanus²⁾ war 197.

¹⁾ Nachstehend werden die von den festen Fettsäuren befreiten flüssigen Säuren Leinölsäuren, ungesättigte oder auch flüssige Säuren bezeichnet, gemeint ist damit das Gemisch der Linolensäuren, Linolensäuren und Ölsäuren.

²⁾ Z. f. Untersuchung für Nahrungs- u. Genußmittel 4, 913 (1901).

Zur Bestimmung des Gehalts der Fettsäuren an reiner α -Linolensäure wurden die Vorschriften genau innegehalten.¹⁾

Ungefähr 5 g, genau gewogen, wurden in einem passenden Becherglas in 7,5 ccm Eisessig gelöst und in einer Kältemischung auf -12° abgekühlt. Wenn diese tiefe Temperatur erreicht war, wurde, während der Krystallbrei mit einem Glasstabe dauernd umgerührt wurde, langsam Brom eingetropt. Wenn durch bleibende Rotfärbung angezeigt wurde, daß die Bromierung beendet war, wurde mit 60 ccm kaltem Petroläther versetzt und nach halbstündigem Stehen durch ein Filter dekantiert. Dann wurde fünfmal mit je 20 ccm Petroläther ausgewaschen, der Niederschlag auf ein glattes Filter gebracht, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Zum Wiegen wurde das Bromid dann quantitativ auf eine gewogene Schale gebracht.

Durch Bromierung wurden so aus 5,2570 g Säuren 3,1042 g Hexabromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 21,68 % reiner α -Linolensäure.

Die Herstellung der Zinksalze wurde so vorgenommen: 360 g Zinkchlorid wurden in Wasser gelöst, die Lösung in einer Schale zum Sieden erhitzt und langsam die berechnete Menge Sodalösung, ebenfalls siedend heiß, einlaufen lassen. Das entstandene basische Zinkcarbonat wurde mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis Lackmuspapier keine alkalische Reaktion mehr anzeigte. Nachdem scharf abgesaugt war, wurde das abgekühlte Zinksalz in einer großen Reibschale mit 600 g der flüssigen Leinölsäuren verrieben. Das Gemisch aus basischem Zinkcarbonat und dem leinölsaurem Salz wurde dann mit einer Schraubepresse von dem anhaftenden Wasser befreit, und in einem 5-Literkolben mit Rückflußkühler zweimal mit je 2700 ccm Alkohol von 96 % Rein- gehalt ausgekocht. Auch hier ist die Vorschrift genau innegehalten: Der Kolben wurde unter mehrmaligem Umschwenken im Wasserbade so erhitzt, daß der Alkohol nur kurz aufkochte, dann wurde heraus- genommen und, wenn der Alkohol auf 60° abgekühlt war, durch eine Nutsche filtriert. Die Zinksalze im Kolben wurden sofort wieder mit Alkohol bedeckt.

Die beiden ersten Fraktionen wurden verworfen, sie sollten nach Angabe der Originalarbeit linolensaures Zink enthalten.

Zur Gewinnung des linolensauren Zinks wurde nun noch zehnmal mit je 1800 ccm Alkohol ausgekocht. Da nach Angabe der Orginal- arbeit das linolensaure Zink im Gegensatz zum linolensauren Zink schwerer löslich ist, die Mutterlauge aber immer gelb gefärbt war, so konnte hier gleich eine Krystallisation angeschlossen werden. Deshalb wurde nicht, wie in der Vorschrift angegeben ist, von dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, sondern nur der Niederschlag genommen, der sich beim Abkühlen auf Eistemperatur in feinen Nadeln absetzte.

Das so abgesaugte Zinksalz wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Aus den ersten 9 Auskochungen wurden 130 g Zinksalz erhalten. Die

¹⁾ Z. f. physiol. Chem. 69, 78 (1910).

Ausbeuten der einzelnen Auskochungen schwankten je nach der Dauer des Erhitzens; durch langsames Erwärmen bis zum Sieden wurden größere Ausbeuten erhalten; wurde schnell erhitzt, so waren sie kleiner.

Aus dem Zinksalz wurde die Säure durch verdünnte kalte Schwefelsäure ausgeschieden, und zwar wurde dazu das Salz im Schütteltrichter in Äther gelöst, Schwefelsäure hinzugegeben, durchgeschüttelt, die Schwefelsäure abgehoben und nochmals mit der gleichen Menge Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Säure wurde mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Da dessen letzte Spuren nur sehr schwer zu entfernen waren, so wurde immer noch eine halbe Stunde im Vakuum (2 mm) erhitzt. Das waren die Jodzahlen der Säuren (die beiden ersten verworfenen Auskochungen sind nicht mitgezählt):

1. Auskochung	184
6. „	181
9. „	180
10. „	167

Die theoretische Jodzahl für Linolsäure ist 181.

Das Zinksalz der zehnten Auskochung schien also schon etwas ölsaures Zink zu enthalten.

Die aus den Zinksalzen abgeschiedenen Säuren der ersten beiden Auskochungen waren farblos, die aus den folgenden Fraktionen gelb gefärbt.

Die Bromierung sollte Aufschluß geben über den Gehalt an α -Linolsäure. Da die α -Linolsäure im Gegensatz zur β -Linolsäure ein festes Bromadditionsprodukt, das α -Linolsäuretetra-bromid, geben sollte, so konnte das Mischungsverhältnis der beiden Bestandteile, α - und β -Linolsäure, festgestellt werden. Es wurden Säureproben der ersten und der zehnten Auskochung bromiert. Wenn die Zinksalze der beiden isomeren Säuren verschieden löslich waren, so mußten die Ausbeuten an Bromid verschieden sein und es war eine einfache und bequeme Methode zur Trennung der Isomeren gegeben. 5 g Säure der ersten Auskochung ergaben 2,97 g Bromid.

5 g Säure der zehnten Auskochung, die also bereits etwas Ölsäure enthielt, ergaben 2,73 g Bromid. Daraus mußte entnommen werden, daß sich die Zinksalze der beiden isomeren Säuren in ihrer Löslichkeit in Alkohol kaum unterscheiden.

Nach Vorschrift wurde dieses Bromid aus Alkohol umkrystallisiert. Bis auf einige Reste, die als Hexabromid angesprochen wurden, ging alles in Lösung. Beim Erkalten fiel indessen das Gelöste emulsionsartig aus. Erst durch Einstellen in Kältemischung setzte sich dann ein voluminöser Niederschlag ab, es war aber nicht möglich, ihn durch Filtrieren unter Druck von dem Lösungsmittel zu trennen. Deshalb wurde durch

ein Faltenfilter filtriert und der Niederschlag auf Tonscherben gestrichen, die ins Vakuum über konzentrierte Schwefelsäure gestellt wurden. Das Lösungsmittel konnte nur außerordentlich schwer entfernt werden und erst nach mehrtägigem Stehen wurde ein verhältnismäßig trockenes Präparat erhalten, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Bei der Schmelztemperatur des Tetrabromids 109—113° erlitt die Temperatur eine Veränderung, die als Schmelzungs Vorgang angesprochen wurde, die aber, wie später festgestellt wurde, wahrscheinlich durch Entweichen der letzten Spuren des Lösungsalkohols verursacht war. Als kurz darauf der Schmelzpunkt des bromierten Säureesters untersucht wurde, der aus Essigäther umkrystallisiert war, wurde gefunden, daß die Substanz kein Tetrabromid war, sondern Hexabromid. Es wurde daraufhin der Schmelzpunkt des rohen, noch nicht umkrystallisierten Bromids untersucht. Er lag bei 173°, nach Umkrystallisieren aus Essigäther schmolz die Substanz bei 177°.

Es war also außer der Linolsäure noch α -Linolensäure in der Säure, und zwar enthielt, nach der Ausbeute an Hexabromid berechnet, die Säure 1. Auskochung 21,81% reine α -Linolensäure, die Säure 10. Auskochung 20,05% reine α -Linolensäure.

Zur Trennung der beiden Säuren wurde die in der Originalmethode angegebene Methode der Krystallisation der freien Säure aus Petroläther bei -80° versucht.

15 g der durch Auskochen der Zinksalze gewonnenen, noch linolensäurehaltigen Säuren wurden zu diesem Zweck in 150 ccm leicht siedendem Petroläther gelöst. Die getrübe Lösung wurde durch Filtrieren geklärt und nach Einstellen in ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Alkohol durch ein ebenfalls auf -80° abgekühltes Filter gegeben. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Petroläther befreit, es waren in Lösung geblieben 1,0495 g (a). Der schneeweiße Filtrerrückstand wurde, da die Löslichkeit im Petroläther bei dieser tiefen Temperatur nur gering ist, aus der 25 fachen Menge, also 700 ccm Petroläther nochmals umkrystallisiert. Im Filtrat blieben zurück 1,2414 g (b).

Diese so erhaltenen Fraktionen wurden bromiert.

a) Die im Filtrat der ersten Krystallisation gebliebenen 1,0495 g gaben 0,4754 g Hexabromid entsprechend 16,63% reiner α -Linolensäure.

b) Die im Filtrat der zweiten Krystallisation gelöst gebliebenen 1,2414 g Säure ergaben 0,9160 g Hexabromid, entsprechend 27,12% reiner α -Linolensäure.

c) Von dem durch zweimalige Krystallisation gereinigten Filtrerrückstand ergaben 5,0970 g Säure 2,2234 g Hexabromid, entsprechend 16,74% reiner α -Linolensäure.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die im Filtrat gelöste Säure eine Anreicherung an α -Linolensäure zeigt; in-

dessen war die Anwendung dieser Methode unrationell wegen der geringen Löslichkeit der Substanzen bei der tiefen Temperatur. Nachdem durch Versuche festgestellt worden war, daß die Methyl- und Äthylester bei der angewandten tiefen Temperatur im Petroläther leichter löslich sind als die freien Säuren, wurde eine Reinigung durch Krystallisation der Ester aus Petroläther bei -80° versucht.

Zur Herstellung der Ester wurde die Vorschrift Bedfords (Dissertation Halle 1905) benutzt:

25 Volumen Leinölsäuren wurden mit 100 Volumen Alkohol von 96% Reingehalt unter Zusatz von 7 Volumen konzentrierter Schwefelsäure verestert. Nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler wurde der Kolbeninhalt in überschüssige Bicarbonatlösung eingetragen, die ausgeschiedenen Ester mit Äther abgehoben und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Die Ester waren weinrot gefärbt, aus 82 g Leinölsäuren wurden 70 g Äthylester erhalten.

Diese 70 g Ester wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und auf -80° abgekühlt; beim Absaugen blieben auf der Nutsche 13,8 g, im Filtrat 46 g. Mit Proben von diesen beiden Präparaten wurden Bromierungen ausgeführt.

Vom Filtrat wurden aus 5,0736 g Ester 2,7612 g Bromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 21,20% α -Linolensäureäthylester.

Von dem Rückstand wurden aus 5,3402 g Ester 2,2412 g Bromid erhalten, das entspricht einem Gehalt von 16,35% α -Linolensäureäthylester.

Diese Ester waren dunkel gefärbt, wahrscheinlich Oxydationsprodukten. Da bei einem Vorversuch mit einem destillierten Präparat bessere Ergebnisse erhalten worden waren, so wurde der Methylester vor dem Umkrystallisieren erst im Wasserstoffstrom bei 5 mm Quecksilberdruck destilliert, so daß ein dünnflüssiges, wasserhelles Öl erhalten wurde.

34 g dieses destillierten Esters wurden nun in 60 ccm Petroläther gelöst und bei -80° umkrystallisiert, der Filterrückstand mit 20 ccm Petroläther, der ebenfalls auf -80° abgekühlt worden war, nachgewaschen. Im Filtrat blieben 21,8 g; der Rückstand wog nach Entfernung des Petroläthers 11 g.

Zur Untersuchung auf Linolensäureestergehalt wurde wieder bromiert. 5,0818 g des Filtrats ergaben 2,8420 g Bromid, entsprechend 21,14% reinem α -Linolensäuremethylester.

5,0744 g ergaben 2,4430 g Bromid, das entspricht einem Gehalt von 18,21% Linolensäuremethylester.

Auch dieser Unterschied genügte nicht zu einer rationellen Darstellungsweise, es wurde deshalb die nochmalige Krystalli-

sation der Zinksalze nach Entfernung der Oxydationsprodukte aus den Säuren versucht.

Als die über die Zinksalzkristallisation gewonnenen Säuren auf -80° abgekühlt wurden, um den Schmelzpunkt zu bestimmen, wurden einmal zwei verschiedene Arten von festen Substanzen beobachtet. Durch wiederholte Versuche gelang es, sie so zu trennen:

34,5 g dieser Säuren wurden mit 40 ccm Petroläther versetzt und ganz langsam unter stetigem Umrühren auf -80° abgekühlt. Nachdem alles auskristallisiert war, wurde das Gefäß aus der Kältemischung genommen und die Temperatur ansteigen lassen, bis der halb feste Krystallbrei aus dem Becherglas ausgegossen werden konnte. Am Boden hatte sich ein dickflüssiger, brauner Schleim abgesetzt, während die vorher gelb gefärbten Säuren jetzt wasserklar waren.

Diese braune Substanz wurde analysiert:

0,3748 g gaben

0,9104 g CO_2 C = 66,24 %

0,3358 g H_2O H = 10,02 „

Das entspricht der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{4,8}$.

Es schien also ein Oxydationsprodukt der Linolsäure zu sein. Damit schien der Beweis für die Annahme geliefert, daß im Gegensatz zu den Angaben der Originalarbeit kein reines Zinksalz der Linolsäure durch Auskochen der Zinksalze erhalten worden war, weil die Oxydationsprodukte der Linolsäure störten. Es bestand jedoch Aussicht, reine Linolsäure zu bekommen, wenn nach Entfernung der Oxydationsprodukte aus den einmal über die Zinksalze gereinigten Leinölsäuren noch einmal Zinksalze hergestellt und mit Alkohol extrahiert wurden.¹⁾

Zur Entfernung der Oxydationsprodukte wurden die Säuren im hohen Vakuum destilliert. Bei der Destillation ging eine feste, stearinähnliche Masse über.

Da die verwandte Säure 4 Monate lang gestanden hatte, so wurde angenommen, es seien Polymerisationsprodukte. Die Destillation wurde zu Ende geführt und die feste Ausscheidung durch Krystallisation entfernt. Es wurde stets nur so viel Petroläther zu den Säuren gegeben,

¹⁾ Später wurde gefunden, daß die Oxydation beim Trocknen der Zinksalze stattgefunden hatte. Seitdem wurden größere Mengen von Zinksalzen nie aufbewahrt, sondern sofort die freien Säuren hergestellt und, in evakuierte Röhren eingeschlossen, im Dunkeln aufbewahrt.

daß sie bei -18° eben noch flüssig blieben; dazu war ungefähr $\frac{1}{6}$ des Volumens notwendig. Die flüssigen, jetzt von allen festen Bestandteilen befreiten Säuren waren nach der Destillation klar; sie hatten die Jodzahl 200. Diese Jodzahl stimmte mit den früheren Ergebnissen, die durch Bromierung erhalten worden waren, überein; es waren nach der Bestimmung etwa 20% α -Linolensäure vorhanden gewesen.

Jetzt wurden 115 g dieser Säuren von der Jodzahl 200 in die Zinksalze übergeführt und fünfmal mit je 1 Liter Alkohol extrahiert. Die erste Auskochung wurde wieder verworfen, sie sollte das linolensaure Zink enthalten. Von den anderen Auskochungen wurde nur das Zinksalz benutzt, das bei Eistemperatur aus dem Alkohol auskristallisierte.

Die aus dem Zinksalz abgeschiedene Säure war vollkommen farblos und auch fast geruchlos. Es wurden im ganzen 30 g erhalten. Die Jodzahl der vermeintlichen Linolsäure war 183,7 — die theoretische 181 —, auch die Elementaranalyse deutete auf reine Linolsäure hin.

0,2068 g gaben 0,5792 g CO_2 und 0,2222 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,1	76,4 %
H	11,5	12 „ .

Versuch B.

Zur Herstellung einer größeren Menge Linolsäure wurde nun von einem ganz frisch gepreßten Leinöl aus baltischer Saat ausgegangen.

Dieses Öl war von der Firma Zimmermann & Co., Aken-Elbe, geliefert. Es war ganz frisch gepreßt, hatte einen reinen Geschmack und einen ganz besonderen intensiven Geruch, wie er frisch gepreßten Leinölen eigen ist. Die Farbe war verhältnismäßig sehr dunkel, auch war das Öl trübe und enthielt viel Schleim.

Um bei der Entfernung der festen Säuren die Oxydation durch den Luftsauerstoff möglichst einzuschränken, wurde das angegebene Verfahren so abgeändert: Das Gemisch der festen und flüssigen Fettsäuren wurde in dem doppelten Volumen Petroläther gelöst, auf -18° abgekühlt, nach einstündigem Stehen durch eine Nutsche filtriert, die in eine Kühlkammer eingebaut und mit doppelter Leinwand als Filter belegt war. Das Filtrieren der Säuren aus 1 kg Leinöl war in 5 Minuten beendet. Dann wurde im Vakuum die Hauptmenge des Petroläthers abgedampft, so daß nur noch $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Volumens Petroläther als Lösungsmittel vorhanden war. Nun wurde wieder auf -18° abgekühlt. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wurden die noch ausgeschiedenen festen Fettsäuren auf der Kühlnutsche abgesaugt, und zwar wurde diesmal ein ganz dünnes Filter auf die doppelte Leinwand gelegt. Diese Filtration war in 10 Minuten beendet. Die Säuren waren tiefbraun gefärbt: Jodzahl 209. 19,40% α -Linolensäure wurden darin nach der Hexabromidmethode ermittelt.

Nachdem die letzten Spuren des Petroläthers im Vakuum abdestilliert waren, wurden 200 g der flüssigen Säuren mit basischem Zinkcarbonat verrieben und mit Alkohol extrahiert. Die ersten Fraktionen wurden verworfen. Aus den Auskochungen, die das linolsaure Zink enthalten mußten, das bei Eistemperatur auskrystallisierende Zinksalz abfiltriert und die freie Säure hergestellt. Die Jodzahlen der so gewonnenen Säuren waren 200—196, die Säure war gelb gefärbt. Da aus den Jodzahlen hervorging, daß noch Linolensäure dabei war, so wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren der Zinksalze eine weitere Reinigung herbeizuführen versucht. Die Jodzahl sank jedoch nur um 6 Einheiten, auf 190, und die Verluste waren so groß, daß wenig Aussicht auf Erfolg vorhanden war.

Es schienen also auch hier die gelb gefärbten Bestandteile die Trennung durch Krystallisieren nachteilig zu beeinflussen und es müßten die rohen Säuren destilliert werden.

367 g der im hohen Vakuum destillierten Leinölsäuren wurden in die Zinksalze übergeführt und 10 mal mit je 2 Liter Alkohol extrahiert. Die ersten beiden Auskochungen wurden verworfen, die Säuren der 3. Auskochung hatten die Jodzahl 187, die der 8. Auskochung 181, das ist die Jodzahl der Linolsäuren.

Die Analyse ergab diese Zahlen:

0,2022 g gaben 0,5738 g CO_2 und 0,1992 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,1	77,4 %
H	11,5	11,0 „

Die Analyse der Zinksalze ergab:

a) 0,7738 g Zinksalz gaben 0,0958 g Zinkoxyd.

b) 0,6036 g „ „ 0,0820 g „

	Berechnet:	Gefunden:
a)	10,45	10,5 %
b)	10,45	10,7 „

Die 8. Auskochung wurde zur Untersuchung auf α -Linolsäure unter Zusatz von Eisessig bromiert.

5,0288 g Säure gaben 2,8600 g Bromid. Der Schmelzpunkt des Bromids lag aber bei 173° , nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther wurde er bei 178° gefunden.

Das war aber der Schmelzpunkt des α -Linolensäurehexabromids. Eine Analyse bestätigte das. Demnach lag eine Säure vor mit der theoretischen Jodzahl der Linolsäure, die aber ein Gemisch aus Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure war und zwar waren anscheinend Linolensäure und Ölsäure in ungefähr gleichen Mengen vorhanden, so daß sich die höheren und niedrigeren Jodzahlen kompensierten. Zur weiteren Be-

stätigung wurde auch noch eine Probe der vermeintlichen α -Linolsäure aus englischem Leinöl bromiert. Aus 3,0316 g Säure wurden 2,0488 g Hexabromid erhalten, das entsprach einem Gehalt von 24,81% α -Linolensäure.

Versuch C.

Diese Ergebnisse standen im Widerspruch zu den Angaben der Originalarbeit. Um ganz sicher zu gehen, wurde deshalb die Trennung wiederholt, peinlich genau nach der Vorschrift:

90 g wasserfreies Chlorzink wurden in 1-Liter Wasser gelöst und die Lösung in einer Schale zum Sieden erhitzt. In die heiße Lösung langsam unter stetigem Umrühren eine heiße Sodalösung eingegossen. Das basische Zinkcarbonat wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion in heißem Wasser ausgewaschen und abgutscht. Nach dem Erkalten wurde es in einer Reibschale mit 250 ccm Wasser zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Dahinein wurden 150 g der destillierten Leinölsäuren aus baltischem Leinöl gegeben; deren Jodzahl war 205; es waren darin 21,63% α -Linolensäure durch das Bromid nachweisbar.

Nachdem der Brei $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem Pistill durchgearbeitet war, wurde das Wasser abgesaugt, die feste, rein weiße Masse noch einmal in die Reibschale zurückgebracht und wieder $\frac{1}{2}$ Stunde lang durchgearbeitet, so daß alle Säuren neutralisiert sein mußten. Schließlich wurde das Salz in einen 2-Literkolben gebracht und das Auskochen mit Alkohol durch Einstellen in ein Wasserbad mit schon erhitztem Wasser vorgenommen. Bis zur Erreichung der Siedetemperatur des Alkohols wurde mehrere Male kräftig durchgeschüttelt.

Die erste Auskochung wurde mit 1 Liter Alkohol, die weiteren mit je $\frac{1}{2}$ Liter Alkohol von 96% Reingehalt vorgenommen. Sobald der Alkohol anfang zu sieden, wurde der Kolben herausgenommen, und wenn unter wiederholtem Umschütteln die Temperatur des Alkohols auf 50° gesunken war, wurde die Mutterlauge durch eine Nutsche schnell abgegossen, der noch im Kolben befindliche Rückstand wurde, um jede Oxydation zu vermeiden, sofort wieder mit bereit gestelltem Alkohol für die nächste Auskochung bedeckt.

Der Alkohol des Filtrats wurde so, ohne das sich abscheidende Zinksalz zu isolieren, im Vakuum abdestilliert. Da die Zinksalze im Kolben sehr schmierig waren und nur schwierig durchgeschüttelt werden konnten, wurden bei der 6. Auskochung erbsengroße Bimssteinbrocken hinzugefügt.

Die erhaltenen Zinksalze wurden wie gewöhnlich mit kalter Schwefelsäure unter Zusatz von Äther zersetzt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Die so gewonnene Säure war weinrot gefärbt, aber dünnflüssig.

1. Auskochung:	1 Liter Alkohol.	. .	33,3 g Säuren
2. "	$\frac{1}{2}$ " "	. .	17,5 g "
3. "	$\frac{1}{2}$ " "	. .	12,2 g "
4. "	$\frac{1}{2}$ " "	. .	16 g "
5. "	$\frac{1}{2}$ " "	. .	12,2 g "
6. "	$\frac{1}{2}$ " "	. .	15,5 g "

Von den aus der 1. Auskochung gewonnenen Säuren sowie aus denen der dritten und fünften, wurde der Gehalt an α -Linolensäure bestimmt.

1. Auskochung:

5,2010 g Säure ergaben 3,8860 g Hexabromid, entsprechend 27,43% α -Linolensäure.

3. Auskochung:

5,0899 g Säure ergaben 3,7842 g Hexabromid, entsprechend 27,30% α -Linolensäure.

6. Auskochung:

5,1976 g Säure ergaben 3,7612 g Hexabromid, entsprechend 26,57% α -Linolensäure.

Da bisher niemals ein Tetrabromid der α -Linolsäure erhalten worden war, wurde eine Nachprüfung der in der Originalarbeit angegebenen Bromierungsmethode unternommen:

Als in 60 ccm Petroläther bromiert wurde, ergaben sich diese Zahlen:
5,8468 g Säure der Auskochung ergaben 7,9264 g Bromid vom Schmp. 135—140°, unscharf.

Demnach darf bei der Herstellung des Tetrabromids kein Eisessig zugesetzt werden.

Die oben beschriebenen Versuche der Zinksalzextraktion waren insofern wichtig, als sie eine Bestätigung der ersten Resultate waren, daß durch die Auskochungen wohl Zinksalze der Säuren mit theoretischer Jodzahl der Linolsäure erhaltbar sind, daß die Präparate aber Gemische sind von Salzen der Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure.

Der Vergleich des Gehalts der einzelnen Säuren verschiedener Auskochung zeigt, daß durch die 1. Auskochung im Gegensatz zu der Originalarbeit nicht die gesamte α -Linolensäure entfernt worden war, sondern daß in der 1. Auskochung bereits ein Gemisch der Zinksalze mehrerer Säuren vorhanden war.

Die Trennung der Leinölsäuren auf dem angegebenen Wege ist aber nur möglich, wenn es gelingt, durch die ersten Auskochungen die Hauptmenge des linolensauren Zinks zu

entfernen; denn auch in den Ölen der 3. und 4. Auskochung waren bei den Originalarbeiten Gemische von Linolensäure, Linolsäure und Ölsäure vorhanden gewesen.

Von den vielen Möglichkeiten zur Erklärung der Tatsache, daß die Trennung nicht mehr gelang, waren nur zwei stichhaltig: Entweder lag der Grund in den Leinölsäuren oder in den Zinksalzen.

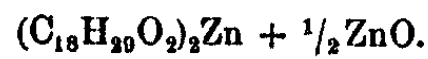
Zu der ersten Annahme ist zu bemerken: Leinöl ist kein einheitlicher chemischer Körper, das Verhältnis der Leinölsäuren schwankt je nach Herkunft und Reife des Samens. Fahrion¹⁾ gibt diese Grenzen an für die Zusammensetzung des Leinöls:

Ölsäure	15—20 %
Linolsäure	25—35 „
Linolensäure	35—45 „ .

In der Originalarbeit war von indischen Ölen ausgegangen worden. Die Herkunft des als „englisches Leinöl“ bezeichneten Öles war nicht mehr genau festzustellen, dagegen war für Versuch B und C ein baltisches Leinöl benutzt. Diese Öle sind nun besonders reich an Linolensäure, sie trocknen ja auch schneller und werden deshalb in der Lackfabrikation dem indischen Leinöl, das man als „mager“ bezeichnet, vorgezogen. Hier konnte vielleicht die Fehlerquelle sein.

Indessen war dieser Einwand weniger begründet als der, daß die Unmöglichkeit, die Salze zu trennen, an den Zinksalzen lag. Die Analyse der Zinksalze (S. 56) hatte gezeigt, daß nur neutrale Salze vorgelegen hatten von der Zusammensetzung $(C_{19}H_{29,91,33}O_2)_2Zn$.

In der Originalarbeit ist aber die Zusammensetzung des umkrystallisierten linolensauren Zinks so angegeben:



Die Annahme, daß nur die α -Linolensäure dieses basische Salz bildet, während die Ol- und Linolsäure neutrale Salze bilden, war abzuweisen, denn sicherlich wäre dieses basische Salz der α -Linolensäure in Alkohol schwerer löslich als die neutralen Salze der beiden anderen Säuren.

Wenn die Trennung früher gelungen war, so hatte sicherlich das Gemisch der basischen Zinksalze aller drei zu

¹⁾ Chemie der trockenen Öle, Berlin 1911, S. 102.

trennenden Säuren vorgelegen. Diese Vermutung wurde gestützt durch Vergleich der hergestellten Zinksalze mit einem alten — leider schon vollständig oxydierten — Originalpräparat, das als „frei von Linolensäure“ bezeichnet war. Das war körnig-krystallinisch, während bisher immer nur feinkrystallinische Zinksalze erhalten worden waren.

Die Gründe dafür, daß bei den vorhergehenden Versuchen keine basischen Salze erhalten worden waren, konnten entweder in der Acidität der Säuren oder in der Zusammensetzung des basischen Zinkcarbonats, durch dessen Verreiben mit Leinölsäuren die Rohsalze hergestellt worden waren, gesucht werden.

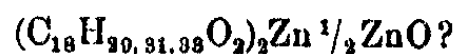
Der zuerst angeführte Grund war abzuweisen. Es muß zugegeben werden, daß, je stärker die Säuren oxydiert sind, desto größer die Acidität und desto geringer die Neigung ist, basische Salze zu bilden. Für den zweiten Versuch war aber ein ganz frisch gepreßtes Öl benutzt worden, die Entfernung der festen Fettsäuren war so schnell geschehen, daß nur ganz wenig oxydiert sein konnte und außerdem waren die Säuren durch Destillation im hohen Vakuum von dem größten Teil der Oxydationsprodukte befreit worden, die, wie der erste Versuch beweist, die Trennung beeinflussen.

Dagegen hatte der Grund, das basische Zinkcarbonat habe nicht die Zusammensetzung wie das bei den Originalarbeiten verwendete, gehabt, sehr viel für sich.

Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalicarbonaten entstehen ja je nach Temperatur und Konzentration wasserhaltige, basische Zinkcarbonate verschiedener Zusammensetzung, und da konnte ein Salz möglich sein, das beim Verreiben mit Leinölsäuren basische Zinksalze gibt. Der Einfluß der Konzentration tritt bei der Entstehung der basischen Zinkcarbonate gegen den Einfluß der Temperatur in den Hintergrund. Die Angabe in der Originalarbeit, das basische Carbonat sei heiß gefällt worden, wurde zudem mündlich widerrufen. Die weiteren Versuche wurden deshalb zur Beantwortung dieser zwei Fragen angestellt:

1. Läßt sich die Hauptmenge der α -Linolensäure aus Ölen indischer Herkunft durch die ersten Auskochungen des leinölsauren Zinks entfernen?

2. Wie erhält man basische Zinksalze von der Formel:



Da die verschiedene Lieferungszeit der Öle veranlaßte, die Versuche zur Aufklärung beider Fragen nebeneinander auszuführen, so müssen sie anders angeordnet werden, als sie zeitlich aufeinander folgten.

Versuch D.

Leinölsäuren aus indischer Saat.

Dieses Öl wurde von Thörls Vereinigten Harburger Ölfabriken, Akt.-Ges. in freundlichster, zu großem Dank verpflichtender Weise zur Verfügung gestellt. Es war aus „Bombaysaat“ neuester Ernte ganz frisch geschlagen. Vor dem Schlagen war die Saat technisch gereinigt worden, so daß das Öl frei war von Verunreinigungen.

Das Öl war vollkommen klar, rein gelb gefärbt, fast ganz geschmacklos und ohne Geruch. Die von den festen Fettsäuren befreiten Leinölsäuren waren ebenfalls nur ganz schwach gelb gefärbt, so daß eine Destillation nicht notwendig war. Die Jodzahl war 191; der Linolensäuregehalt, aus dem erhaltenen Bromid berechnet, 20,02%.

Für die Herstellung des Zinksalzes wurden 200 g Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7H_2O$) in 2 Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 35° erhitzt und mit 2 Liter Sodalösung, enthaltend 80 g Na_2CO_3 , gefällt und gut ausgewaschen. Das feuchte Zinksalz wurde mit 200 g Leinölsäuren gut verrieben. Das anhaftende Wasser in der Schraubenpresse abgepreßt und das so erhaltene Rohsalz mit 600 ccm Alkohol ausgekocht. Da zunächst reine Linolensäure gesucht wurde, so wurden nach Vorschrift durch Einstellen in kaltes Wasser alle gelösten Zinksalze wieder auskrystallisieren gelassen, die Mutterlaugen abgesaugt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Zinksalz wurde, wie oben beschrieben ist, mit kalter Schwefelsäure zersetzt. Die gewonnene Säure war tief gelb gefärbt, die Jodzahlen waren 216,9 und 215,5; 217,0.

Außerdem wurde hiervon eine Bromierung ausgeführt. 5,2250 g ergaben 3,4310 g Hexabromid, das entspricht einem Gehalt von 24,11% reiner α -Linolensäure.

Aus der Jodzahl war zu entnehmen, daß auch hier ein Gemisch von α -Linolensäure und Linolsäure vorlag, vorausgesetzt, daß keine Ölsäure gleichzeitig vorhanden war. Daß die α -Linolensäure nicht quantitativ durch das Bromid bestimmt werden konnte, schien daran zu liegen, daß nur ganz reine α -Linolensäure quantitativ festes Hexabromid gibt; wie

die Farbe der Säure anzeigte, waren aber hier doch einige Oxydationsprodukte dabei.

Es schien deshalb möglich, durch weitere Auskochungen das linolensaure Zink vollständig zu entfernen.

Es wurde nun noch zehnmal mit je 600 ccm Alkohol ausgekocht und zwar wurde jedesmal vollständig abkühlen gelassen; nur das in der Mutterlauge Gelöste wurde isoliert, das, was beim Filtrieren auf der Nutsche blieb, wurde jedesmal wieder in den Kolben zurückgegeben.

Aus der 6. Auskochung wurden 4 g Säure von der Jodzahl 215 erhalten.

Bei der 12. Auskochung wurde, um die Ausbeute zu erhöhen, 1,2 Liter Alkohol angewandt. Der Alkohol wurde $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden erhalten. Die Ausbeute war 9 g Säure von der Jodzahl 206.

Die 13. Auskochung wurde wieder mit 1,2 Liter Alkohol ausgeführt, bei 50° filtriert, das beim völligen Erkalten ausgeschiedene Zinksalz wurde abgesaugt, einmal mit kaltem Alkohol gewaschen und mit Schwefelsäure versetzt. Die Jodzahl war 190, die Ausbeute 17 g. Es wurde auch hier eine Bestimmung des α -Linolensäuregehalts ausgeführt: 5,2152 g Säuren gaben 2,7922 g Hexabromide, entsprechend 19,6% Linolensäure.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche konnte entnommen werden, daß in den ersten Auskochungen wohl eine Anreicherung an α -Linolensäure zu finden ist, aber eine Trennung ließ sich nicht darauf gründen.

Versuch E.

Leinölsäuren aus La Plata-Saat.

Das Öl war geliefert worden von Zimmermann & Co. in Aken-Elbe, es war dunkel gefärbt, trübe, aber schleimfrei. Der Geschmack war sehr rein, auch war das Öl vollkommen geruchlos.

Die von festen Fettsäuren befreiten Leinölsäuren waren gelb; sie wurden deshalb nicht destilliert. Die Jodzahl war 205. Der Gehalt an α -Linolensäure war, durch die Bromidmethode bestimmt, 18,92%.

E 1. 50 g dieser Leinölsäuren wurden mit 50 g Zinkoxyd (Merck) auf dem Wasserbade 10 Minuten im Kolben erhitzt und mit 300 ccm Alkohol ausgekocht. Es wurde siedend heiß filtriert, das Filtrat in kaltes Wasser gestellt. Beim Abkühlen wurden zwei Modifikationen der sich auscheidenden Zinksalze beobachtet.¹⁾ Zuerst fiel ein klumpiger Niederschlag aus, er wurde auf dem Filter gesammelt; die Mutterlauge dieses

¹⁾ Auf Grund nachträglicher Erfahrungen wurde das Zinkoxyd untersucht und ein Gehalt an Alkali festgestellt, s. S. 55.

Niederschlags war eine übersättigte Lösung, durch Kratzen mit dem Glasstab an der Gefäßwand wurde die Krystallisation eingeleitet, es wurde noch ein feinkrystallinischer Niederschlag isoliert. Die alkoholische Mutterlauge wurde im Vakuum abdestilliert und die Säuren aus den so erhaltenen Salzen hergestellt.

Aus dem ersten klumpigen Niederschlag wurden 10 g freie Säure erhalten. Sie war schwach gelb gefärbt und hatte die Jodzahl 186.

Aus dem feinkrystallinischen zweiten Niederschlag wurden 2 g Säure erhalten. Sie war ebenfalls schwach gelb gefärbt, hatte aber die Jodzahl 202.

Aus der Mutterlauge wurden 7 g Säure isoliert von der Jodzahl 182. Sie war tief braun gefärbt und dickflüssig.

Die Säure aus dem klumpigen Niederschlag wurde auf α -Linolensäuregehalt untersucht.

3,3820 g Säure ergaben 1,8900 g Hexabromid, das entspricht einem Gehalt von 20,52% Linolensäure.

Zur Erklärung der auffälligen Erscheinung, daß hier in der Mutterlauge eine Säure mit niedriger Jodzahl als Zinksalz gelöst blieb, ist anzuführen, daß die Zinksalze der oxydierten Säuren am leichtesten löslich sind und deshalb in der Mutterlauge gelöst bleiben.

E 2. Da die Oxydation beim Erhitzen der Leinölsäuren mit dem Zinkoxyd stattgefunden haben konnte, so wurde noch ein Versuch angestellt mit Zinksalz, das durch Verreiben der Säuren mit basischem Zinkcarbonat hergestellt war.

Das Zinkcarbonat war so hergestellt: 50 g Zinksulfat wurden in 1 Liter Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit der Lösung von 25 g Soda in 1 Liter Wasser gefällt.

Es wurde mit 300 ccm Alkohol ausgekocht und die Jodzahl der Säure festgestellt, die beim vollständigen Erkalten des Alkohols gelöst bleibt. Sie war 165. Also war auch hier keine Aussicht auf eine Trennungsmöglichkeit.

Versuch F.

„Leinölsäuren“ Kahlbaum.

Ganz ähnliche Resultate wurden mit einem Präparat erhalten, das als „Leinölsäuren“ von Kahlbaum bezogen war. Die Säuren waren schwach gelb gefärbt und hatten einen brenzlichen Geruch. Damit wurden zwei Versuche angestellt:

F 1. 50 g der „Leinölsäuren“ wurden mit basischem Zinkcarbonat verrieben, das so hergestellt war: 50 g Zinksulfat, in 1 1/2 Liter Wasser gelöst, wurden mit einer Sodalösung in 1 Liter Wasser bei Zimmertemperatur gefällt.

Das daraus hergestellte Zinksalz der Leinölsäuren wurde mit 300 ccm Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und, nachdem vollständig abgekühlt war, der Niederschlag und das in der Mutterlauge gelöste Salz isoliert.

Die Säure aus dem umkrystallisierten Zinksalz hatte die Jodzahl 199.

Die Säure, deren Zinksalz bei Zimmertemperatur gelöst geblieben war, hatte die Jodzahl 188.

F 2. 50 g „Leinölsäuren“ wurden mit dem basischen Zinkcarbonat verrieben, das so hergestellt war: 20 g wasserfreies Chlorzink wurden in 2 Liter Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 25 g Soda in 1 Liter Wasser gefällt.

Das daraus hergestellte Zinksalz wurde mit 300 ccm Alkohol unter mehrmaligem Umschwenken auf 60° erwärmt; diese Temperatur wurde gewählt, weil das Zinksalz der Leinölsäuren bei 70° schmilzt und das Schmelzen vermieden werden sollte, um die vielleicht darin liegende Fehlerquelle auszuschalten.

Die Mutterlauge von dem nur geringen, filtrierten Niederschlag wurde im Vakuum von dem gelösten Zinksalz abdestilliert. Von der aus dem Zinksalz hergestellten Säure wurde die Jodzahl bestimmt: 187.

Das ist eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Ergebnis des vorigen Versuchs.

Diskussion der erhaltenen Resultate.

Die Versuche mit Leinölsäuren indischer und amerikanischer Herkunft waren erfolglos geblieben. Es mußte also die erste Frage, ob die α -Linolensäure auf dem angegebenen Wege entfernt werden kann aus Ölen indischer Herkunft, verneinend beantwortet werden und es konnte sich nun der Erörterung der anderen Frage nach dem Einfluß der Herstellungsbedingungen des basischen Zinkcarbonats zugewendet werden.

Bei den vorausgehenden Versuchen war das schon berücksichtigt worden, es war die Temperatur bei der Fällung des basischen Zinkcarbonats mehrfach geändert worden. Die Ergebnisse sind hier nach dem Gesichtspunkte zusammengestellt, welchen Einfluß die Fällungstemperatur des basischen Zinkcarbonats gehabt hatte.

Versuch E 1 (S. 51).

Zinkoxyd Merck.

Versuch D (S. 50); F 1 (S. 52).

Bei Zimmertemperatur, gefällt aus Zinksulfat.

Versuch F 2 (S. 53).

Bei Zimmertemperatur, gefällt aus Chlorzink.

Versuch D (S. 50).

Bei 35°, gefällt aus Zinksulfat.

Versuch C (S. 46).

Siedend heiß gefällt aus Chlorzink.

Da die Fällungen stets in verdünnten Lösungen vorgenommen worden waren, so schien der Einfluß der Konzentration auf die Zusammensetzung des basischen Zinkcarbonats so gering, daß er nicht beachtet zu werden brauchte.

Bei allen diesen Versuchen waren aber immer mit Ausnahme des Versuchs E 1 die neutralen feinkristallinen Zinksalze der Leinölsäuren erhalten, ganz verschieden von den körnigen kristallinen Zinksalzen der Originalpräparate. Aus den Ergebnissen konnte man zwar nicht bestimmen, aber doch mit einiger Gewißheit entnehmen, daß sich beim Verreiben von basischem Zinkcarbonat mit Leinölsäuren nur neutrale Salze bilden.

Versuch G.

Durch diesen Versuch konnte bewiesen werden, daß aber auch die Originalpräparate nur neutrale Salze gewesen sein müssen.

In der Originalarbeit war noch eine Methode angegeben zur Herstellung des leinölsauren Zinks: Die in Alkohol gelösten Ammoniumsalze werden mit alkoholischer Chlorzinklösung umgesetzt. Bei dieser Methode waren Komplikationen ausgeschlossen. Es wurde genau nach Vorschrift verfahren:

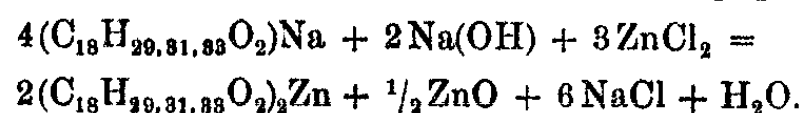
Vorschrift: 600 g Leinölsäuren aus „englischem Öl“, im Kohlen säurestrom bei 5 mm Vakuum destilliert, wurden in 690 ccm konzentrierter Ammoniaklösung gelöst und auf dem Wasserbade in einer Schale das überschüssige Ammoniak vertrieben. Da die Ammoniumsalze gelantinös sind — es sind ja doch Schmierseifen —, dauerte das beim kräftigen Umrühren mit dem Glasstabe 4 Stunden. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 315 g wasserfreiem Chlorzink in 600 ccm Alkohol unter Umrühren zugegeben. Zuerst schied sich ein salbenartiger Niederschlag aus, die ganze Mischung erwärmte sich langsam und ein Teil des Zinksalzes schmolz. Nach dem Abkühlen im Eisschrank wurden die erstarrten Zinksalze abgesaugt, in einer Reibschale verrieben und mit wenig Alkohol und dann dreimal mit viel kaltem Wasser gewaschen.

Das Auswaschen wurde, da die Salze immer noch sehr stark nach Ammoniak rochen, so vorgenommen, daß es jedesmal in der Schale mit einem Pistill durchgearbeitet wurde.

Nach dem Absaugen wurden 140 g des so erhaltenen Zinksalzes mit 240 ccm Alkohol ausgekocht. Im Gegensatz zu den früheren Auskochungen ging der ganze Niederschlag in Lösung. Die Krystallisation begann erst, als durch Einstellen in kaltes Wasser die Temperatur erheblich gesunken war. Es schied sich plötzlich ein flockiges, dann körnig-krystallinisch werdendes Zinksalz aus. Aus der Mutterlauge wurden 8 g einer dickflüssigen braunen Säure isoliert von der Jodzahl 160. Nach der vierstündigen Oxydation auf dem Wasserbade war das vorauszusehen, aber durch diesen Versuch war ein wichtiger Anhaltspunkt gewonnen. Hier lagen nach Krystallart dieselben Zinksalze wie die Originalpräparate vor. Die waren aber, wie nachher gezeigt werden wird, ebenfalls nur neutrale Zinksalze. Daß sie gröber krystallinisch waren als die früheren Präparate, lag daran, daß in Gegenwart eines Alkalisalzes sich Alkaliseifen bilden. Diese Seifen wirken zunächst als Schutzkolloid; wird dann beim Abkühlen das Zinksalz ausgeflockt, so entstehen aus den Flocken die gröber krystallinischen Salze. Das war die Ursache der unterschiedlichen Krystallform. Sie wurde auch als Ursache erkannt für das Auftreten der zwei Modifikationen bei Verwendung des alkalihaltigen Zinkoxyds im Vergleich E.

Versuch H.

Es wurde nun die Antwort auf die Frage gesucht, ob es überhaupt das angegebene basische Zinksalz der Leinölsäuren gibt. Dabei wurde von dieser Gleichung ausgegangen:



Die praktische Durchführung war so:

50 g Leinölsäuren aus indischer Saat, nicht destilliert, wurden zu einer Lösung von 12 g reinem Ätznatron gegeben und auf Eistemperatur abgekühlt. Dann wurden sie langsam unter kräftigem Umrühren mit einer ebenfalls auf Eistemperatur abgekühlten Lösung von 20 g wasserfreiem Zinkchlorid in 150 ccm Alkohol zusammengegeben.

Es schied sich sofort ein körnig-krystallinisches Salz aus, die Mutterlauge wurde abfiltriert, der Alkohol im Vakuum daraus abdestilliert und aus den so erhaltenen Zinksalzen durch Schwefelsäure die Leinölsäure isoliert. Sie war braun gefärbt und hatte die Jodzahl 209, Ausbeute 2 g.

Das zuerst abgeschiedene Gemisch des leinölsauren Zinks und des Natriumchlorids wurde zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser gewaschen, abgesaugt und im Kolben mit 600 ccm Alkohol ausgekocht, heiß filtriert und die Mutterlauge zur Krystallisation gestellt: es fiel ein körnig-krystallinisches Zinksalz aus. Das wurde filtriert, einmal mit Alkohol

56 Gg. Agde: Trennung der flüssigen Leinölsäuren.

gewaschen und im Vakuumexsiccator, der auf 2 mm Quecksilberdruck evakuiert war, getrocknet. Eine Probe wurde zersetzt zur Feststellung der Jodzahl der Säure, sie war 210.

Das vollständig trockene Zinksalz wurde analysiert. Es wurde im Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Male oxydiert und das entstandene Nitrat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

1. 0,6203 g gaben 0,0814 g Zinkoxyd; gefunden 10,55% Zn.
2. 1,0611 g „ 0,1401 g „ ; „ 10,60% Zn.

Diese Zahlen stimmen für $(C_{18}H_{29,31,33}O_2)_2Zn$, dessen Zinkgehalt 10,45% ist.

Damit war bewiesen, daß basische Zinksalze der genannten Formel von den drei Säuren zusammen überhaupt nicht vorkommen.

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche wurden seinerzeit von dem Verfasser der grundlegenden Arbeit selbst geprüft und sind in allen Punkten bestätigt worden: die im Jahre 1911 veröffentlichten grundlegenden Untersuchungsergebnisse sind also nicht reproduzierbar und eine Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen der Zinksalze in Alkohol ist nicht möglich.

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

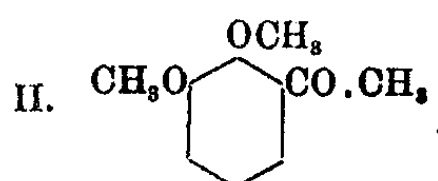
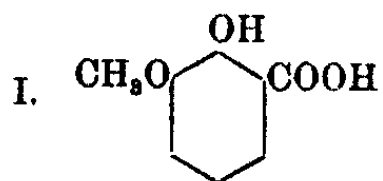
Über eine neue Synthese des o-Acetoveratrols.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Dezember 1925.)

Für später zu beschreibende synthetische Versuche bedurfte ich das zuerst von H. v. Krannichfeldt¹⁾ durch Oxydation des 2,3-Dimethoxyphenyl-methyl-carbinols gewonnene o-Acetoveratrol. Zu seiner Darstellung geht man am zweckmäßigsten von der leicht zugänglichen Guajacol-o-carbonsäure (I) aus. Die Überführung dieser Säure in Veratrol-o-carbonsäure ist schon von Fritsche²⁾ auf umständlichem Wege durch Alkylierung von guajacol-o-carbonsaurem Kalium mit methylschwefelsaurem Kalium durchgeführt worden. Viel einfacher und mit guter Ausbeute verläuft die Alkylierung der Guajacol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung bei Verwendung eines großen Überschusses von Dimethylsulfat. Die Synthese des o-Acetoveratrols gelingt nach der von mir für die Synthese von aromatischen Ketonen öfters³⁾ benutzten Reaktion durch Kondensation des Veratrol-o-carbonsäureesters mit Essigester bei Gegenwart von metallischem Natrium nach der Methode von Claisen. Der auf diesem Wege erhaltene 2,3-Dimethoxybenzoylessigsäuremethylester lieferte bei mehrstündigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ketonspaltung das o-Acetoveratrol (II).



¹⁾ Ber. 46, 4017 (1913).

²⁾ Ann. Chem. 301, 355.

³⁾ Dies. Journ. 82, 275 (1910); 107, 103 (1924).

Experimenteller Teil.**2,3-Dimethoxybenzoylessigester.**

Die zur Darstellung dieser Verbindung nötige Veratrol-o-carbonsäure erhält man glatt auf folgendem Wege:

50 g Guajacol-o-carbonsäure wurden in einer Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 350 ccm Wasser (Jenaer Kolben) aufgelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann fügt man 67 ccm Dimethylsulfat hinzu und schüttelt 20 Minuten lang unter äußerer Kühlung mit kaltem Wasser, wobei man oft den Korkstopfen zur Entfernung des Überdruckes lüftet. Nachher fügt man nochmals 67 ccm Dimethylsulfat hinzu und schüttelt nochmals 15 Minuten lang. Sodann erhitzt man die Lösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Zur Verseifung des gebildeten Esters versetzt man ihn mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser und hält das Gemisch 2 Stunden lang im Sieden. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Säure filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man die Verbindung aus 2 Liter siedenden Wassers um. Ausbeute 45 g; Schmp. 122°.

Zur Veresterung der Säure übergießt man 45 g desselben mit 150 ccm absolutem Methylalkohol, leitet eine Viertelstunde trockene Salzsäure ein und erhitzt 5 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Dann sättigt man die Lösung nochmals mit Salzsäure und erhitzt weitere 5 Stunden. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit viel Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wäscht man mit verdünnter Sodalösung, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion bei 267—268° übergang unter 769 mm Druck. Ausbeute 34,7 g; Schmp. 47°.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 34,7 g Ester mit 19 g wasserfreiem Essigester und 4,2 g Natriumdraht 16 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Einleitung der Reaktion fügte man 2 ccm absoluten Methylalkohol hinzu. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische

Lösung wurde öfter mit einer ganz verdünnten Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalischen Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ursprüngliche alkalische Reaktionsflüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit der zweiten Lösung vereinigt, und das ganze mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit einer konzentrierten Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das im Vakuumexsiccator längere Zeit aufbewahrt wurde. Ausbeute 17 g.

0,1549 g gaben 0,3512 g CO₂ und 0,0891 g H₂O.
 Berechnet für C₁₃H₁₀O₅: Gefunden:
 C 61,90 61,82 %
 H 6,84 6,89 %

Zur näheren Charakterisierung der Ketosäure wurde das Pyrazolonderivat dargestellt. 1 g Ketosäure wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit 1 g Phenylhydrazin, in Essigsäure (20 ccm, 50 %), versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 125—126°.

0,2069 g gaben 0,5230 g CO₂ und 0,1089 g H₂O.
 0,006975 g „ 0,60 ccm N bei 17° und 728 mm.
 Berechnet für C₁₇H₁₆O₈N₂: Gefunden:
 C 68,9 68,92 %
 H 5,4 5,09 „
 N 9,4 9,50 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Ligroin.

2,3-Dimethoxy-1-methylketon.

17 g 2,3-Dimethoxy-1-benzoylessigester wurden mit 400 ccm 25 prozent. Schwefelsäure 12 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch ausgeäthert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion in Übereinstimmung mit den Angaben von Krannichfeldt¹⁾ bei 143—144° unter 14 mm Druck übergang. Ausbeute 4 g.

¹⁾ A. a. O.

0,2183 g gaben 0,5825 g CO₂ und 0,1861 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,70	66,51 %
H	6,70	6,97 „

Zur Identifizierung des Ketons ist das Paranitrophenylhydrazon sehr geeignet. 1 g Keton wurden in 20 ccm 50 prozentiger Essigsäure gelöst mit 1 g p-Nitrophenylhydrazin, in 20 ccm Essigsäure (50%) gelöst, hinzugefügt und kurze Zeit erwärmt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Hydrazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,006485 g gaben 0,814 ccm N bei 18° und 713 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
N	13,33	13,50 %

Rote Nadeln, die bei 155—156° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Benzol.

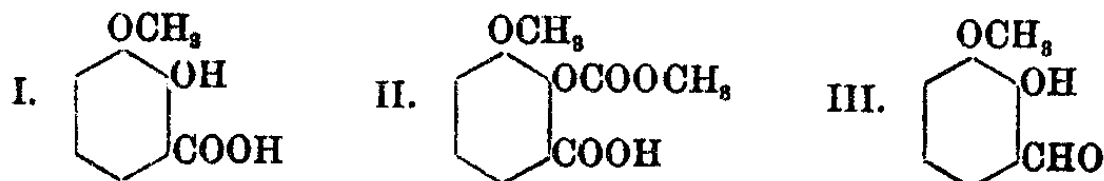
Über eine neue Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Dezember 1925.)

Für die Beschaffung des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds ist die ergiebigste Quelle das bei der technischen Darstellung des Vanillins aus Guajacol nach der Tiemann-Reimerschen Synthese als Nebenprodukt entstehende o-Vanillin. An einer bequemen Laboratoriumsmethode zur Gewinnung jener Aldehyde fehlt es bisher. Die Beschäftigung mit der Guajacol-o-carbonsäure¹⁾ führte mich zur Ausarbeitung einer solchen. Die Guajacol-o-carbonsäure (I) wird in alkalischer Lösung durch chlorkohlensaures Methyl in die Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure (II) übergeführt. Durch Phosphorpentachlorid ent-



¹⁾ Vgl. vorangehende Abhandlung.

steht aus der letzteren Verbindung das Chlorid der Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure. Dieses Chlorid liefert in toluolischer Lösung bei der katalytischen Reduktion nach der Methode von Rosenmund den Carbomethoxy-o-vanillinaldehyd; und dieser geht bei der Verseifung durch Natronlauge im Wasserstoffstrom in den o-Vanillinaldehyd (III) über.

Noch viel einfacher ist die Gewinnung des o-Veratrumaldehyds aus der jetzt in guter Ausbeute aus der Guajacol-o-carbonsäure erhältlichen¹⁾ o-Veratrum-säure. Die o-Veratrum-säure (I) wird durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt, das dann bei der Reduktion im Wasserstoffstrom in xylolischer Lösung bei Gegenwart von Palladium in o-Veratrumaldehyd (II) übergeht.



Experimenteller Teil.

Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure.

25 g 2-Oxy-3-methoxy-1-benzoesäure wurden in 36 g Dimethylanilin und 125 g Benzol gelöst, dann in einer Kältemischung gut abgekühlt. Man fügt dann nach und nach im Laufe einer halben Stunde 11,2 g chlorkohlensaures Methyl in kleinen Portionen unter starkem Schütteln hinzu, wobei man für gute Kühlung Sorge trägt. Sodann wird die Lösung zweimal mit 10 Prozent. Salzsäure durchgeschüttelt und von der Benzolschicht getrennt. Sowohl die wäßrige Lösung wie die Benzollösung liefern beim Abkühlen Krystallisationen der Carbomethoxyverbindung. Die Substanz wird auf Tontellern getrocknet, in Essigester gelöst und mit Petroläther versetzt, wobei sie in farblosen Nadeln auskrystallisiert, Ausbeute 16,5 g. Schmp. 145—146° u. Zers. Die Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine sehr schwache Färbung.

0,1990 g gaben 0,3871 g CO₂ und 0,0823 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₀O₆:

C	53,10
H	4,42

Gefunden:

53,01 %
4,52 „

¹⁾ A. a. O.

Leicht löslich in Alkohol und in warmem Benzol, schwer dagegen in warmem Ligroin, unlöslich in Petroläther.

Chlorid der Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure.

12 g der Carbonsäure wurden in einem Fraktionierkolben mit 25 ccm Chloroform übergossen, mit 13,8 g gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Der Kolbeninhalt wird durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt. Wenn die erste heftige Reaktion vorüber ist, erwärmt man noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Dann wird das Phosphoroxychlorid und Chloroform im Vakuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Kolbenrückstand wird in 150 ccm siedendem Ligroin gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit kristallisiert das Chlorid aus, das filtriert und mit Petroläther ausgewaschen wurde. Ausbeute 11 g; Schmp. 43—44°.

0,2074 g gaben 0,1211 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_6Cl$:
Cl 14,51

Gefunden:
14,41 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien.

o-Vanillin.

5 g des Chlorids wurden in 15 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, mit 2 g eines Palladium-Bariumsulfat-Katalysators versetzt und 6 Stunden lang ein getrockneter lebhafter Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Während der ganzen Operation wurde die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit durch ein Ölbad bei 110° gehalten. Dann wurde noch heiß vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Benzol gut nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und längeres Stehenlassen des Rückstandes in einem Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure entfernt.¹⁾ Dieses Produkt wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt verseift. 8,4 g Carbomethoxy-o-vanillin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer Woulfischen Flasche, durch die fortwährend ein kräftiger Wasserstoffstrom

¹⁾ W. Mosimann und J. Tambor haben die Verbindung bereits beschrieben [Ber. 49, 1261 (1916)].

ging, nach und nach 41 ccm n/2-Natronlauge hinzutropfen gelassen. Die Lösung wurde im Vakuum unter 50° C auf ein Drittel eingedampft und mit Äther extrahiert. Aus der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen; das Produkt ging bei 10 mm und 130 bis 138° über. Ausbeute 2 g. Nach einigen Tagen Stehen erstarrte das Produkt und wurde zur Entfernung von öligen Anteilen auf einem Tonteller getrocknet. Das Oxim des Aldehyds schmolz übereinstimmend mit den Angaben von F. A. M. Noelting¹⁾ bei 123°.

0,0801 g gaben 6,2 ccm N bei 20° und 726 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_3N$:	Gefunden:
N 8,88	8,50 %.

Zur Charakterisierung des Aldehyds ist das, scheinbar noch nicht beschriebene, p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet.

1 g Aldehyd wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50%) versetzt. Nach kürzerem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon in roten Nadeln aus, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Hydrazon schmilzt bei 217—218°.

0,006185 g gaben 0,835 ccm N bei 21° und 720 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2$:	Gefunden:
N 14,63	14,47 %.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol.

2,3-Dimethoxy-1-benzoylchlorid.

20 g 2,3-Dimethoxy-1-benzoesäure wurden mit 50 ccm trockenem Chloroform übergossen und mit 25 g gepulvertem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß eine halbe Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Chloroform im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt bei 13 mm und 142—143° übergang. Aus Petroläther umkrystallisiert schmolz das Chlorid bei 54—55°. Ausbeute 18 g.

¹⁾ Bull. Soc. ind. Mulhouse 79, 401 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1880.

64 F. Mauthner: o-Vanillin und o-Veratrumaldehyd.

0,2126 g gaben 0,1512 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_8O_3Cl$:	Gefunden:
Cl 17,45	17,6 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zur näheren Charakterisierung wurde noch das Amid dargestellt: 2 g Säurechlorid wurden in 30 ccm Ather gelöst und in eine konzentrierte Ammoniaklösung gegossen. Die mit Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 93—94°.

0,00578 g gaben 0,42 ccm N bei 19° und 717 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N 7,73	7,98 %.

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

o-Veratrumaldehyd.

5 g Säurechlorid wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Xylol gelöst, mit 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator versetzt und bei 140° Temperatur 6 Stunden lang ein getrockneter Wasserstoffstrom durchgeleitet. Sodann wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 134—135°; Ausbeute 2,1 g. Das Oxim schmolz bei 98—99°, wie schon von F. A. M. Noeltling¹⁾ angegeben.

0,1152 g gaben 8,1 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N 7,73	7,85 %.

Zur Charakterisierung auch dieses Aldehyds ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet; es wird genau so, wie beim o-Vanillin beschrieben wurde, hergestellt. Krystalle aus Alkohol; Schmp. 205—206°.

0,00782 g gaben 0,995 ccm N bei 17° und 721 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3$:	Gefunden:
N 13,95	13,91 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

¹⁾ A. a. O.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

176. Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid
auf Malonester und alkylierte Malonester.

Von

Theodor Curtius und Wilfrid Klavehn.¹⁾

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

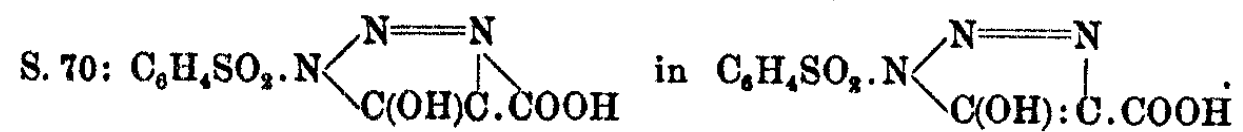
Im Anschluß an die Untersuchungen von Theodor Curtius und Gustav Ehrhart²⁾ über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester haben wir das p-Toluolsulfonazid mit Malonester und alkyliertem (Methyl- und Äthyl-) Malonester in Reaktion gebracht.

Übersicht über die erhaltenen Resultate.

p-Toluolsulfonazid, p-CH₃C₆H₄SO₂N₃, wurde aus p-Toluolsulfochlorid und Na-Azid nach den Angaben von Th. Curtius und G. Kraemer³⁾ dargestellt. Dasselbe ist bei

¹⁾ Wilfrid Klavehn, Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

²⁾ Dies. Journ. [2] 106, 66 (1923). In dem Abdruck sind nachstehende Druckfehler wie folgt zu korrigieren:



Ebenda Zeile 5 von unten: Dazoessigester in Diazoessigester.

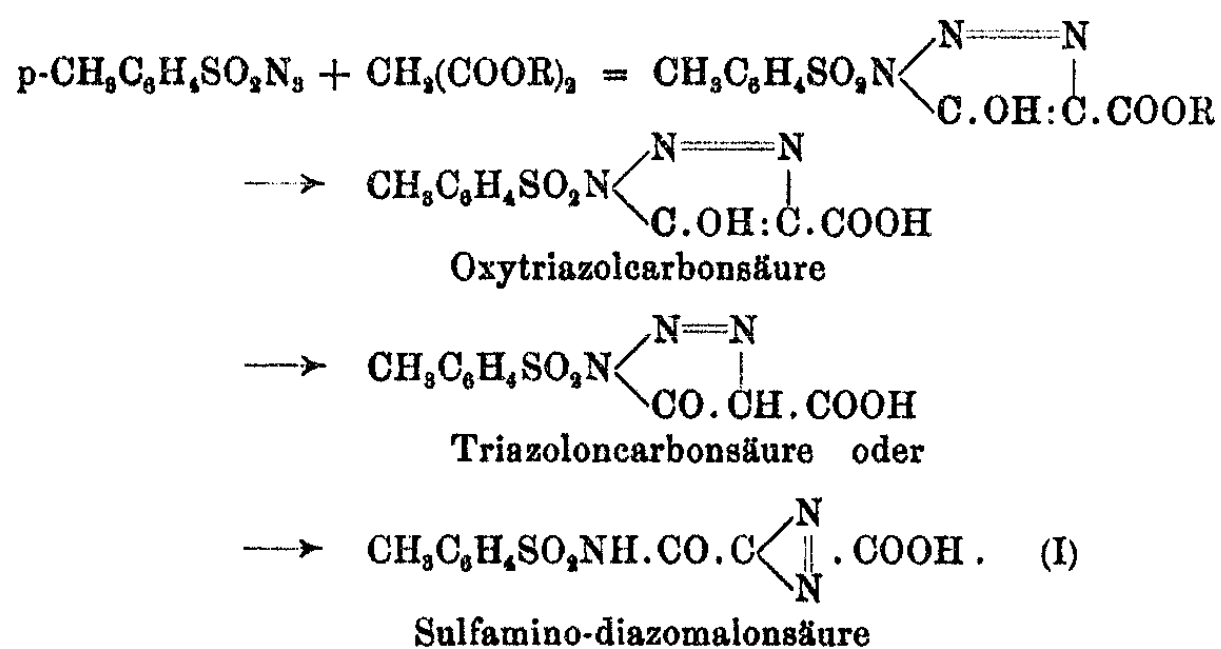
S. 74 Zeile 6 von unten: 1-Benzol-sulfamino usw. in 4-Benzol-sulfamino usw.

³⁾ Georg Kraemer, „Über p-Toluolsulfonazid und sein Verhalten gegen arom. Kohlenwasserstoffe und Aminbasen“. Inaug.-Diss. Heidelberg, Druck von Klohe u. Silber 1916.

Zimmertemperatur flüssig und krystallisiert erst bei niedriger Temperatur in weißen, langen Prismen vom Schmp. 22°. Es verpufft in der Flamme unter starker Raumentwicklung. Der Beginn der Stickstoffabspaltung des in Malonester gelösten Azids lag unter gewöhnlichem Druck bei 117°, unter 14 mm Druck bei 105°.

Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonsäureester.

Nach mehrstündigem Erhitzen von p-Toluolsulfazid mit überschüssigem Malonester bis gerade unterhalb der Temperatur von 105°, bei welcher unter 14 mm Druck die Stickstoffentwicklung beginnt, und nach der Verseifung des flüssigen, gelb gefärbten Reaktionsproduktes mit Alkali erhält man durch Ansäuern der klaren, gelben, alkalischen Lösung mit verdünnter Mineralsäure das 1-Toluol-4-carbonsäure-5-oxytriazol als gelb gefärbtes Öl, welches sich alsbald in das feste, intensiv gelbe 1-Toluolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Toluolsulfamino-diazomalonsäure) vom Schmp. 125° umlagert.

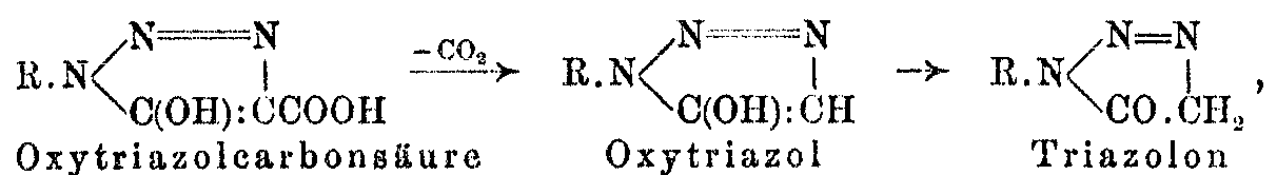


Die Umwandlung verläuft so schnell, daß das Oxytriazol als solches nicht isoliert werden konnte. Nimmt man den Eisenchlorid-Enolnachweis sofort nach dem Ansäuern der eisgekühlten Lösung vor, so erhält man selbst dann nur schwache, vorübergehende Rotfärbung. Dies steht mit den Ergebnissen von Dimroth¹⁾ im Einklang, wonach die Stabilität der Enole

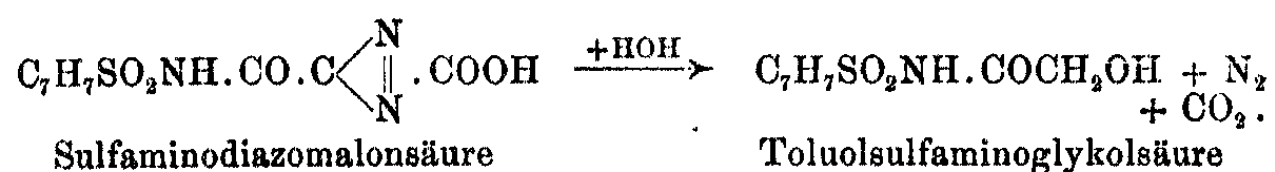
¹⁾ Ann. Chem. 338, 152 (1905).

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 67

mit zunehmender Acidität abnimmt, also in diesem Falle die Konstitution durch die stark negative aromatische Sulfo-Gruppe sehr zugunsten der Keto- bzw. Diazoform verschoben wird. Infolgedessen konnte durch Verkochen der freien Säure mit Wasser kein freies Triazolon nach dem Schema:



erhalten werden; sondern es trat sofort außer Kohlensäure- auch Stickstoffabspaltung ein unter Bildung von p-Toluolsulfaminoglykolsäure vom Schmp. 153°.

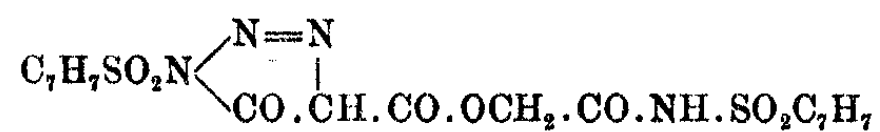


Dies ist eine ausgesprochene Diazoreaktion. Aber außer dieser gibt die Sulfaminodiazomalonsäure (I) keine weiteren Diazoreaktionen. Weder durch Halogenwasserstoff, noch durch Jod, noch durch Kochen mit organischen Säuren vermag man die entsprechenden Essigsäurederivate zu erhalten. In allen Fällen aber, wo auch nur Spuren von Wasser vorhanden sind, selbst beim Verkochen in Eisessig oder Alkohol kommt es zur Bildung von Sulfaminoglykolsäure nicht von deren Acetyl- oder Äthylderivat, welche wiederum durch Mineralsäuren leicht in Sulfamid und Glykolsäure gespalten wird.

Erhitzt man die Diazosäure in wasserfreien Medien, wie in hochsiedendem Ligroin, Toluol, Xylol, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und der halben Menge Stickstoff ein schwach gelblicher Körper vom Schmp. 192°, dessen Bruttoformel unter Vorbehalt sich annähernd zu $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ergibt, dessen Konstitution aber noch nicht aufgeklärt ist. Dimroth¹⁾ hat bei der Spaltung des Diazomalonsäureanilids durch Verkochung mit wäßrigem Methylalkohol ein Nebenprodukt $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ erhalten, dessen empirische Formel auf unser Diazomalonsäuretoluolsulfamid übertragen gleich $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ sein würde, noch besser mit den gefundenen Analysenwerten

¹⁾ Ann. Chem. 335, 91.

übereinstimmt. Dieser Körper würde als esterartiges Anhydrid aus Toluolsulfontriazoloncarbonsäure und Toluolsulfaminoglykolsäure von der Konstitution:



aufzufassen sein. Doch ist dies unwahrscheinlich, denn bei der Hydrolyse mit Salzsäure im Rohr wurde kein Sulfamid, sondern die freie Sulfosäure und ein noch nicht näher untersuchtes, farbloses Öl erhalten.

Läßt man die Sulfaminodiazomalonsäure einige Stunden in gekühlter alkoholischer Salzsäure stehen, so scheidet sich ihr Ester in großen, klaren Prismen ab. Derselbe kann ebenfalls erhalten werden, wenn man das vom überschüssigen Malonester befreite Reaktionsprodukt aus Toluolsulfonazid und Malonester mit Na-Äthylat zunächst in das Na-Salz des 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol überführt. Durch Ansäuern fällt dann der freie Oxytriazolester als dickes, zähes Öl von weißlicher Farbe, welches im Gegensatz zur freien Säure sich unter Farbvertiefung erst nach einigen Stunden in das intensiv gelbe 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolon, den Toluolsulfaminodiazomalonester umlagert. Der Äthylester schmilzt bei 85°, der Methylester bei 83°. Auch hier konnten aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt keine Enolformen isoliert werden, der Äthylester des letzteren gibt ganz schwache Eisenchloridreaktion, der Methylester eine etwas stärkere. Durch die Estergruppen wird anscheinend die Acidität der Sulfogruppe gemildert, weshalb die Enolester stabiler sind wie die der vorhin beschriebenen Enolsäure.

Die Toluolsulfaminodiazomalonester zeigen gar nichts vom Verhalten eines Diazofettsäureesters. Gegen anhaltendes Kochen mit Säuren, sogar mit konzentrierter Salzsäure, sind sie merklich beständig; auch beim Kochen mit Toluol tritt keine Veränderung ein. Gibt man aber zu der Toluollösung Kupferpulver, so findet unter Stickstoffentwicklung ganz langsame Zersetzung statt. Dimroth¹⁾ erklärt diese Beständigkeit

¹⁾ Ann. Chem. 273, 339.

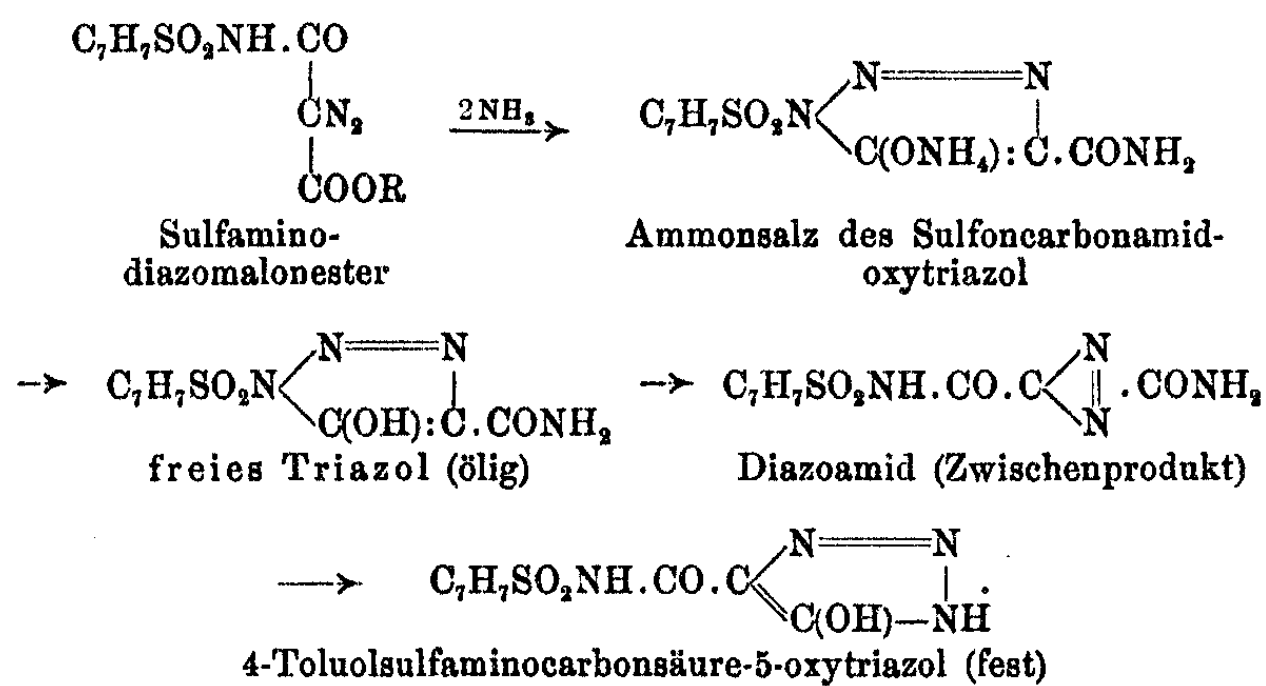
Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 69

der Diazomalonesterderivate durch die starke Zunahme der Stabilität des $=C \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix}$ -Ringes bei Einführung von Substituenten.

Im Vergleich mit typischen Diazoestern sind nur graduelle Unterschiede in der Beständigkeit vorhanden. Auch unser Sulfaminodiazomalonester gibt über seinen Schmelzpunkt erhitzt langsam Stickstoff ab, bei Zugabe von Kupferpulver tritt stürmische Gasentwicklung ein.

Ihre Diazonatur verraten die Toluolsulfamindiazomalonester am deutlichsten, wenn starke basische Mittel, wie Ammoniak, oder Hydrazin zur Einwirkung gebracht werden.

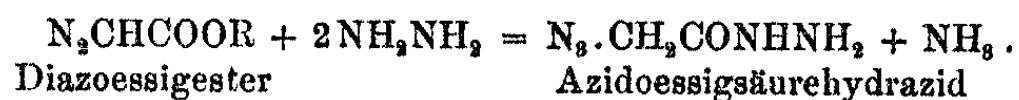
Th. Curtius und J. Thompson¹⁾ hatten durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetylglycinester das Ammonsalz des 5-Oxytriazolglycinesters erhalten. Im gleichen Sinne verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von starkem, wäßrigen Ammoniak in der Bombe auf den Toluolsulfaminodiazomalonester. Man erhält das Ammonsalz des 1-Toluolsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol und durch Ansäuern der gelben klaren Lösung das freie Oxytriazol als zähes Öl. Nach dem Aufkochen mit Alkohol krystallisiert daraus das durch Umlagerung entstandene 4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol in schwach gelblichen Schüppchen vom Zersetzungspunkt 140°.



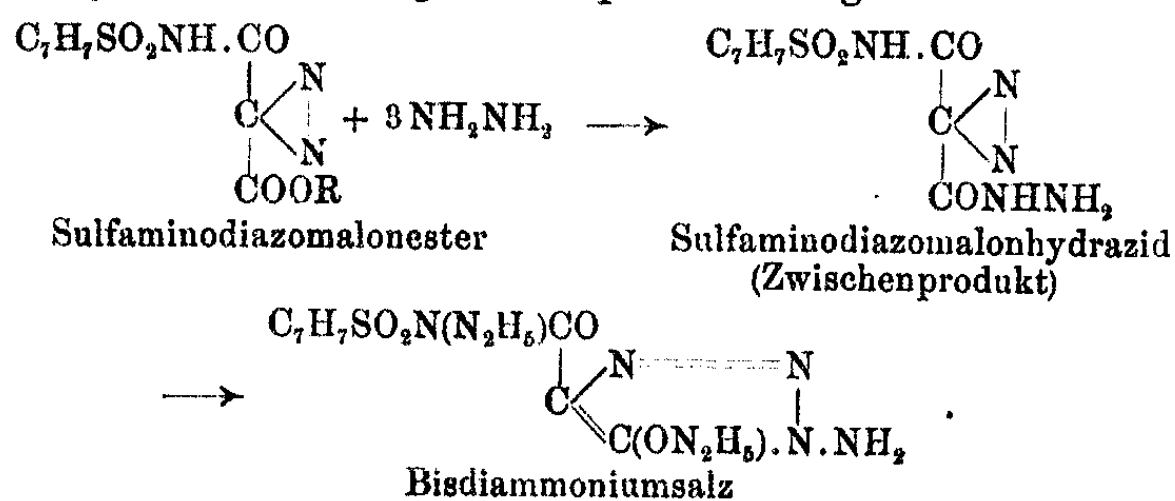
¹⁾ Ber. 39, 1383, 3898 (1906).

Die gleiche Reaktion wurde in der Bombe mit Anilin einzuleiten versucht, doch fand hierbei nicht einmal Abspaltung der Estergruppe statt.

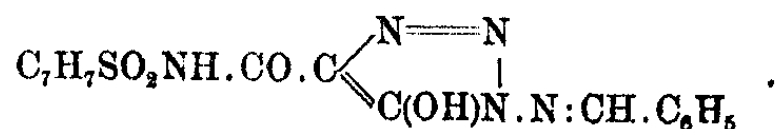
Durch Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester haben Th. Curtius, A. Darapsky und A. Bockmühl¹⁾ unter Ammoniakabspaltung Azidoessigsäurehydrazid erhalten:



Läßt man auf Toluolsulfaminodiazomalonester Hydrazin im Überschuß einwirken, so setzt zwar sofort eine lebhaft Ammoniak- und Stickstoffentwicklung ein, welche sich aber nach ganz kurzer Zeit beruhigt. Es konnte aber kein analoges Toluolsulfaminoazidomalonsäurehydrazid gefaßt werden. Dasselbe kann auch nicht in größeren Mengen entstanden sein, denn es scheidet sich nach einiger Zeit ein Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol vom Schmp. 212,5° in reichlichen Mengen ab. Diese Reaktion mit Hydrazin verläuft also in diesem Falle der mit Ammoniak vollkommen analog, nur daß beim Hydrazin der Ringschluß spontan erfolgt.



Mit verdünnter Salzsäure erhält man aus dem Bisdiammoniumsalz das freie 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol vom Schmp. 164° in farblosen Prismen mit stark saurem Charakter. Mit aromatischen Aldehyden liefert es wohl charakterisierte Kondensationsprodukte, z. B. mit Benzaldehyd:

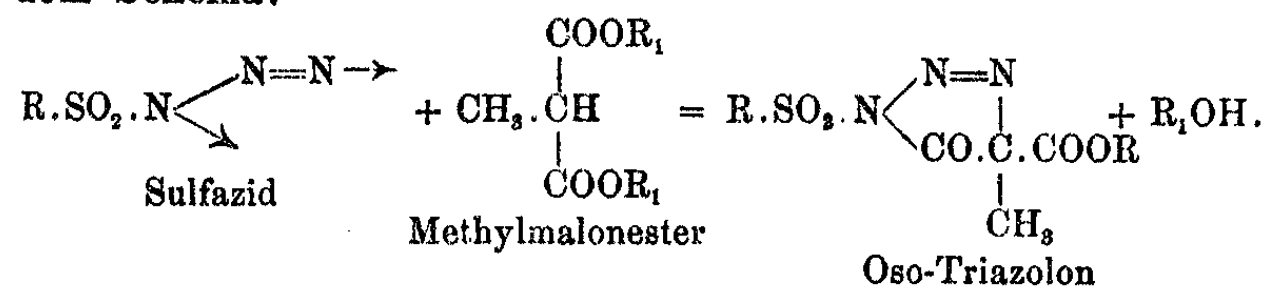


¹⁾ Ber. 41, 344 (1908).

Um die Stabilität des Oxytriazolringes in bezug auf die Ersetzbarkeit des Hydroxylwasserstoffatoms durch Radikale zu prüfen, ließen wir unter den verschiedensten Bedingungen Jodalkyl, Dimethylsulfat, Chlorkohlensäureester und sogar Benzoylchlorid unter Druck auf das Na-Salz des Toluolsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol einwirken. Es trat in keinem Falle eine Reaktion ein; die ursprünglichen Ester wurden vollkommen rein zurückerhalten, wie jeweils durch Schmelzpunkt und Analyse festgestellt werden konnte. Der Oxytriazolkörper scheint durch den Eintritt der stark negativen Substituenten merkwürdig widerstandsfähig gegen jegliche Substitution seines Hydroxylwasserstoffatoms geworden zu sein.

Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf monoalkylierte Malonsäureester.

Man hätte annehmen können, daß monoalkylierte Malonester ebenfalls mit Sulfazid reagieren würden und zwar nach dem Schema:



In diesem Falle wäre ein dreifach substituiertes Oso-triazolon zu erwarten gewesen, und zwar nur in obiger Form, weil Tautomerien wegen des fehlenden Wasserstoffatoms nicht in Frage kommen.

Die Untersuchung wurde sowohl mit Methylmalonester, als auch mit Äthylmalonester durchgeführt. Ein Produkt konnte nicht gefaßt werden. Allem Anschein nach tritt gar keine Reaktion ein, auch wenn man außer dem verminderten Druck noch neutral wirkende alkoholabspaltende Mittel, wie Chlorzink, Chlorcalcium, anwendet. Durch genaue Wägung vor und nach der Reaktion wurde kein Gewichtsverlust konstatiert.

Bei der Aufarbeitung des etwas dunkelgefärbten Produktes durch Behandlung mit Alkali bzw. Äthylat wurde nahezu alles Azid und ein großer Teil des angewandten Alkylmalonesters zurückgewonnen. Säuert man die alkalische Lösung an, so

entsteht unter Ausscheidung einer kleinen Menge des oft irreführenden p-Toluolsulfonamids, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$, vom Schmp. 138° stets ein eigentümlicher schwacher isonitrilartiger Geruch. Fast immer wurde als Nebenprodukt auch ein geringer Prozentsatz des vorhin beschriebenen Toluolsulfoncarbonsäureesteroxytriazols isoliert, welches von Verunreinigung des Methyl- bzw. Äthylester mit freiem Malonester bei der Darstellung herrührt.

Weiterhin wurde mit der Temperatur über den Eintritt der Stickstoffabspaltung des Azids hinausgegangen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das dunkelrot gefärbte, noch flüssige Produkt vorsichtig mit verdünntem Alkali aufgenommen, wobei sich Wärme entwickelte, aber auch vollkommene Verschmierung und Verharzung eintrat. Nach dem Digerieren mit Alkali fiel beim Ansäuern des dunkelrot gefärbten Filtrats in großen Mengen Toluolsulfamid aus, wiederum begleitet von dem starken, außerordentlich unangenehmen, Kopfschmerzen erregenden isonitrilartigen Geruch. Der letzterem zugrunde liegende Körper ist flüchtig und scheint unbeständig zu sein, denn nur in einem einzigen Fall konnte durch sofortiges Durchleiten von Wasserdampf durch die wieder alkalisch gemachte Lösung in vorgelegtem Silbernitrat ein schwach verpuffendes Silbersalz isoliert werden. Die Ausbeute war aber für die weitere Untersuchung zu gering.

O. Dimroth¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Phenylazid auf Na-Äthylmalonester das 1-Phenyl-4-äthyl-5-oxytriazol:



in verhältnismäßig guter Ausbeute und zwar durch einstündiges Kochen der ätherischen Lösung des Phenylazids mit Äthylmalonester in Gegenwart von trockenem Natriumäthylat. Diese Versuchsbedingung wandten wir auf die Reaktion mit p-Toluolsulfonazid an. Doch fand hier wieder keine Einwirkung statt. Sogar durch mehrstündiges Kochen mit Alkoholat in absolut alkoholischer Lösung trat nur Abspaltung von Stickstoffnatrium ein. Daneben entstand stets wieder, wenn auch in

¹⁾ Ber. 35, 4041 (1902).

kleinerer Menge, p-Toluolsulfonamid und der sogenannte Isonitrilgeruch.

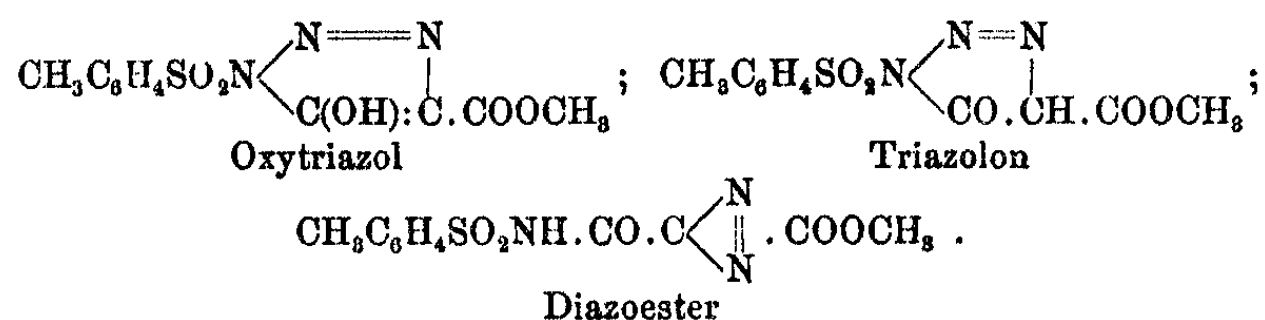
Ausführung und Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation von p-Toluolsulfonazid mit Malonsäureester.

1. In der Wärme unter vermindertem Druck mit nachherigem Zusatz von Natriumalkoholat.

Die Versuche wurden zuerst mit Malonsäuremethylester durchgeführt. Der Methylester war durch Veresterung von Calciummalonat mit gasförmiger Salzsäure dargestellt worden.

1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-oxytriazol und p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-triazolon bzw. p-Toluolsulfonamindiazomalonsäuremethylester,



9,8 g Toluolsulfonazid (1 Mol) werden mit 13,2 g Malonsäuremethylester (2 Mol) im Vakuumdestillationsapparat bei 20 mm Druck und 100° ungefähr 6 Stunden lang digeriert. Es findet keine Gasentwicklung statt. Man vermindert dann den Druck auf 12 mm und destilliert den überschüssigen Malonester ab. Das flüssige, im Verlauf der Einwirkung dunkelgelb sich färbende Produkt wird nach dem Erkalten mit der berechneten Menge Na-Methylat in absolutem Methylalkohol versetzt und darauf mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. Unverbrauchte Anteile von Ester und Azid werden ausgeäthert. Die klare, gelbe Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich sofort das 1-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-oxytriazol als schweres, gelbliches Öl aus, welches nach mehreren Stunden zum 1-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-triazolon bzw. zum Toluolsulfaminodiazomalonsäuremethylester

ester krystallinisch erstarrt. Die harte Masse wird aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Intensiv gelbe, etwas grünstichige, langgezogene Prismen vom Schmp. 83°. Ausbeute 12,4 g (85%).

0,2463 g gaben 0,4009 g CO₂ und 0,0806 g H₂O.
2,596 mg „ 0,322 ccm N bei 23° und 758 mm.

Berechnet für C ₁₁ O ₁₁ O ₅ N ₃ S (297):		Gefunden:
C	44,44	44,42 %
H	3,70	3,66 „
N	14,21	14,26 „

Dieser Methylester ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform oder Benzol, in der Wärme leicht löslich in Alkohol oder Ligroin, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkali, etwas löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, aus der er unverändert wieder auskrystallisiert.

Durch Zugabe von Na-Äthylat tritt Auflösung unter Rückbildung des Natriumsalzes des Oxytriazolesters ein. Auf Zusatz von Säure fällt das freie Oxytriazol wieder ölig aus. Derselbe befindet sich in fortgesetzter Umwandlung in die Diazoform, wie man deutlich an der zunehmenden Viscosität, Farbvertiefung und der schnell abnehmenden Eisenchlorid-Enolreaktion erkennen kann. Nach ungefähr 2 Stunden ist die Umlagerung beendet; dieselbe kann durch Impfen oder durch Umkrystallisieren sehr beschleunigt werden. Das Oxytriazol selbst zeigt ausgesprochen sauren Charakter, rötet Lackmus und löst sich leicht in verdünntem Alkali, was nach der Umlagerung in die Diazoform nicht mehr der Fall ist.

Der Enolester gibt als Säure eine Reihe gut charakterisierbarer Salze, sowohl mit anorganischen wie mit organischen Basen. Die Salze mit den Metallen der Alkalien und der Schwefelammongruppe sind löslich in Wasser und zeigen große Krystallisationsfähigkeit, so das gelbe Ammon- und Natriumsalz, das rote Ferrisalz, das grüne Nickelsalz, das rötliche Kobaltsalz. Dagegen sind die Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle sehr schwer löslich und meist amorph voluminös, wie das gelbe Barium- und Calciumsalz, das weiße Blei-, Silber- und Quecksilbersalz und das blaugrüne Kupfersalz. Das Silber- und Kupfersalz sind unbeständig und zersetzen sich nach der

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 75

Fällung unter Gasentwicklung und Schmierbildung. — Von den organischen Stickstoffbasen gibt das Piperidin ein besonders schön krystallisierendes Salz.

Das Natriumsalz des Oxytriazolcarbonsäuremethyl-esters gewinnt man durch Versetzen einer gesättigten heißen Lösung des Diazoesters in wäßrigem Methylalkohol mit der berechneten Menge Na-Methylat in Methylalkohol. Der krystalline Niederschlag ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Natronlauge, und besteht aus feinen, gelben Nadeln vom Zersetzungsp. 156° unter schwachem Verpuffen. Seine maximale Auslöschung zur Längsachse beträgt etwa 35° .

0,3808 g gaben 0,2725 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{SNa}$ (319):	Gefunden:
S 10,05	9,88 %.

Durch Umsetzung des in Wasser gelösten Na-Salzes mit Bariumchlorid erhält man das hellgelbe Bariumsalz als amorphes Pulver.

0,6716 g gaben 0,2171 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3\text{SBa}_2$ (364,5):	Gefunden:
Ba 18,84	18,80 %.

Durch Behandlung des Diazomalonesters mit wäßrigem Ammoniak tritt unter Wärmeentwicklung Auflösung ein. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Ammoniumsalz des Enolesters in großen prismatischen Tafeln vom Zersetzungspunkt 154° ab. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in starkem Ammoniak. Auslöschung zur Längsfläche etwa 10° .

3,550 mg gaben 0,548 ccm N bei $23,5^{\circ}$ und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{S}$ (314):	Gefunden:
N 17,85	17,67 %.

Das Piperidinsalz krystallisiert aus der heißen, alkoholischen Lösung des Diazoesters mit überschüssigem Piperidin nach einiger Zeit in gelben Rhomboedern, Schmp. 146° unter Zersetzung.

1,980 mg gaben 0,256 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4\text{S}$ (381):	Gefunden:
N 14,71	14,77 %.

In der Kälte leicht löslich in Alkohol oder Chloroform, in der Wärme löslich in Wasser und auch in Benzol, unlöslich in Äther oder Ligroin.

2. Kondensation von p-Toluolsulfonazid mit Malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol und Toluolsulfonaminodiazomalonsäureäthylester.

16 g Malonsäureäthylester (1 Mol) in 100 ccm absolutem Alkohol werden mit 2,3 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol versetzt. Zu der gut gekühlten Lösung fügt man unter Umschütteln 19,7 g Toluolsulfonazid (1 Mol). Schon bei dem ersten Zusatz des Azids tritt unter Wärmeentwicklung eine intensive Gelbfärbung auf, welche aber im Verlauf der Reaktion an Intensität nachläßt. Nach weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt man den Hauptanteil des Lösungsmittels. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, gelb gefärbtes Produkt, welches in Eiswasser gelöst wird. Zur Entfernung etwa nicht kondensierten Esters und Azids wird die neutral reagierende wäßrige Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol fällt als gelbes Öl zu Boden. Es zeigt nur undeutliche Eisenchloridreaktion. In bedeutend kürzerer Zeit wie beim Methylester ist die Umlagerung zur festen krystallinen Masse des 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon oder Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester beendet. Ausbeute: 28 g (90%). Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man einen im Habitus dem Methylester sehr ähnlichen, anisotropen Körper, von etwas hellerer Farbe und einer größeren maximalen Auslöschungsschiefe (42—44°) und vom scharfen Schmp. 85°.

0,2586 g gaben 0,4420 g CO₂ und 0,0936 g H₂O.

5,992 mg „ 0,740 ccm N bei 26° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ O ₆ N ₃ S (311):		Gefunden:
C	46,31	46,61 %
H	4,18	4,05 „
N	13,51	13,53 „

Verhalten und Löslichkeit ähnlich wie beim Methylester.

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 77

Die Salze des Enol-Äthylesters verhalten sich ähnlich denen des Methylesters.

Das Natriumsalz krystallisiert in rosettenförmig, angeordneten prismatischen Nadeln von intensiver Gelbfärbung und einer maximalen Auslöschungsschiefe von etwa 58°.

0,2346 g gaben 0,1621 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N ₃ SNa (333):	Gefunden:
S 9,26	9,71 %.

Das Bleisalz erhält man als voluminösen Niederschlag durch Umsetzung äquivalenter Mengen des Na-Enolesters mit Bleinitrat. Es bildet ein amorphes, weißes, kaum lösliches Pulver.

0,5204 g gaben 0,1423 g PbO.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N ₃ SPb ₂ (413,5):	Gefunden:
Pb 25,05	25,88 %.

Das Ammonsalz krystallisiert in gelben, langgezogenen, schiefwinklig begrenzten Prismen von monoklinem Aussehen mit einer maximalen Auslöschung von etwa 47°. Schmp. 154° unter Zersetzung.

1,666 mg gaben 0,249 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₅ N ₄ S (326):	Gefunden:
N 17,18	17,18 %.

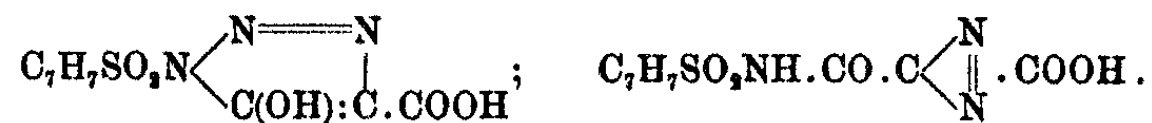
Das Piperidinsalz krystallisiert in groben, gelben Rhomboedern vom Schmp. 152° unter Zersetzung. Maximale Auslöschungsschiefe etwa 50°.

4,186 mg gaben 0,519 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₂₄ O ₅ N ₄ S (396):	Gefunden:
N 14,15	14,21 %.

In Alkohol ist seine Löslichkeit auch in der Wärme geringer, wie die des Piperidinsalzes des Methylesters.

1-Toluolsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol und Toluolsulfaminodiazomalonsäure,



Die Darstellung der freien Säure erfolgt nach den für den Methylester gemachten Angaben. Nur wird anstatt

mit Äthylat zu behandeln, ohne weiteres mit Natronlauge 1:10 in der Wärme verseift. Um die Säure rein zu erhalten, geht man aber besser vom fertigen Diazomalonester aus.

10 g Toluolsulfondiazomalonsäureäthylester werden mit Natronlauge (1:10) auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Ester nach etwa 20 Minuten in Lösung gegangen ist. Nach starker Kühlung der klaren, gelben Lösung säuert man vorsichtig mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure an. Die 1-Toluolsulfon-5-oxytriazol-4-carbonsäure fällt als zähes, schon stark gelb gefärbtes Öl aus, welches alsbald zur Toluolsulfaminodiazomalonsäure krystallin erstarrt. Ausbeute 7,5 g (80 %). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol vermeidet man, der leichten Zersetzbarkeit wegen, zu lange Behandlung in der Wärme. Die Säure erscheint in schwach anisotropen, gelben Kryställchen von undeutlichem Habitus. Sie schmilzt roh bei 115°, nach dem Umkrystallisieren bei 124°; nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator aber, wohl auf Zersetzung beruhend, erst bei 144°. Die Analyse wurde mit frisch vorbereitetem Material ausgeführt.

0,2355 g gaben 0,3678 g CO₂ und 0,0764 g H₂O.
4,981 mg „ 0,618 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₅ N ₃ S (283):		Gefunden:
C	42,40	42,59 %
H	3,18	3,69 „
N	14,84	14,75 „

Die Diazosäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther oder Chloroform, schwer löslich in Ligroin oder Benzol, unter Zersetzung löslich in heißem Wasser. Sie reagiert stark sauer und löst sich unter Wärmeentwicklung in verdünnten Alkalien oder Ammoniak, wobei unter Rückbildung in die Oxytriazolform saure und normale Salze gebildet werden.

Die sauren Alkalisalze wurden nur vorübergehend beobachtet; das normale, stark hygroskopische, Natronsalz, sowie das gleichfalls hygroskopische, schon bei Wasserbadtemperatur sich zersetzende Ammonsalz konnten wohl isoliert werden, indem man die Lösung im Exsiccator zur Trockne verdunsten ließ und den Rückstand mit absolutem Alkohol aufnahm, doch ergaben die Analysen nur ungenaue Werte. Das Natron- und Ammonsalz, besonders das letztere, sind

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 79

intensiv gelb gefärbt. — Auch die Metallsalze zeigten sich wenig beständig. Analysenrein wurde durch Umsetzung des normalen Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid nur das Dibariumsalz als intensiv gelbes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten.

1,1921 g gaben 0,6613 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₁₀ H ₇ O ₆ N ₃ S) ₂ Ba ₂ (836):	Gefunden:
Ba 32,86	32,65 %.

Mit Silbernitrat gibt die Ammonsalzlösung einen dicken, voluminösen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit unter Schwärzung in der Wärme sofort unter Spiegelbildung zersetzt. Mit Kupfersulfat wird eine blaugrüne, sich unter Gasentwicklung zersetzende Fällung erhalten. Desgleichen mit Ferro- und Ferrisalzen. Mit Bleinitrat gibt das Ammonsalz einen schwach gelblichen Niederschlag. Auch mit Piperidin konnte kein kristallisierendes Salz erhalten werden.

Hydrolyse der p-Toluolsulfaminodiazomalonsäure.

Toluolsulfaminoglykolsäure,
CH₃.C₆H₄SO₂NH.COCH₂(OH).

5 g Toluolsulfamino-diazomalonsäure werden mit der zehnfachen Menge Wasser am Verdrängungsapparat auf dem Wasserbade erwärmt. Es entwickelt sich schon bei etwa 85° unter Schaumbildung und Aufbrausen Kohlensäure und Stickstoff. Nach einer Viertelstunde ist unter Auflösung der Substanz die Gasentwicklung beendet. Erhalten wurde die berechnete Menge Kohlensäure und 1 Mol. Stickstoff. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Toluolsulfaminoglykolsäure in weißen filzigen Flocken aus. Ausbeute: 3,8 g (94 %).

Aus Wasser umkristallisiert, bildet sie lange, spießige Nadeln, die nach ihrer Längsfläche verwachsen sind, mit einer max. Auslöschung von etwa 35°. Schmp. 153°.

0,2664 g gaben 0,4610 g CO₂ und 0,1155 g H₂O.
2,662 g „ 0,141 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₄ NS (229):	Gefunden:
C 47,14	47,19 %
H 4,83	4,85 „
N 6,11	6,03 „

Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Eisessig oder Äther; fast unlöslich in Chloroform, Ligroin oder Benzol. Von verdünnten Alkalien wird sie aufgelöst und fällt durch verdünnte Säuren wieder aus; beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure wird sie in Toluol, Sulfamid und Glykolsäure gespalten.

Das abgeschiedene p-Toluolsulfonamid krystallisierte aus heißem Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 138° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther:

4,891 mg gaben 0,388 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_2NS$ (179):	Gefunden:
N 7,91	8,07 %.

Die Glykolsäure wurde nach Oxydation mit mäßig starker Salpetersäure durch Entfärbung von Permanganat charakterisiert.

Spaltung der Toluolsulfaminodiazomalonsäure durch Erhitzen in Toluol.

Verbindung, $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ oder $C_{19}H_{18}O_8N_4S_2$.

Man erwärmt 5 g Toluolsulfaminodiazomalonsäure mit 50 ccm Toluol am Verdrängungsapparat. Auch hier verläuft die Reaktion unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung sehr heftig, so daß des öfteren gekühlt werden muß. Zum Schluß tritt vollkommene Auflösung ein. Es wurde 60% der berechneten Kohlensäure und $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs abgespalten. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich der Körper grob krystallinisch ab. Ausbeute 2,8 g. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet er schwach gelbe, sternförmig angeordnete, anisotrope Nadeln von etwa 43° maximaler Auslöschung, Schmp. 192° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Äther oder Ligroin, wenig löslich in Benzol, löslich in Chloroform oder Alkohol, besonders in der Wärme.

Die Analysen ergaben übereinstimmende Werte, aus denen die Bruttoformel berechnet wurde. Die Gültigkeit derselben ist in Frage gestellt, weil man zur Ermittlung der Indizes durch den Schwefelwert dividieren muß.

I. 0,2112 g gaben 0,3592 g CO_2 und 0,0759 g H_2O .
 3,940 mg „ 0,392 ccm N bei 27° und 755 mm.
 0,1605 g „ 0,1481 g $BaSO_4$.

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 81

II. 0,2108 g gaben 0,3607 g CO₂ und 0,0755 g H₂O.
 3,320 mg „ 0,339 cem N bei 28° und 757 mm.
 0,2204 g „ 0,2067 g BaSO₄.

	Berechnet für	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₂ S (253):	C ₁₀ H ₁₈ O ₈ N ₄ S ₂ (494):	I.	II.
C	47,26	46,14	46,38	46,67 %
H	3,96	3,67	4,02	4,02 „
N	11,03	11,17	10,85	11,10 „
S	12,62	12,97	12,67	12,87 „

Die Verbindung reagiert gegen Lackmus neutral. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich auf, fällt aber auf Säurezusatz nur in verschmierter Form wieder aus. Das gelbliche Ammonsalz ist hygroskopisch.

5,254 mg gaben 0,694 cem N bei 21,5° und 754 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₃ O ₄ N ₃ S:	Gefunden:
N	15,51	15,19 %

Die Spaltung im Rohr mit 20 Prozent. Salzsäure bei 160 bis 170° ergab drei Körper, von denen bisher nur einer als p-Toluolsulfonsäure vom Schmelzpunkt 35° erkannt wurde; es wurde kein Sulfonamid abgespalten.

Die Sulfosäure krystallisierte nach Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbad und mehrstündigem Stehen im Exsiccator in farblosen, großen Prismen, welche zerfließlich waren und bei Handwärme schmolzen.

Der zweite Körper ist ein wasserdampffüchtiges wasser-, säure- und ätherunlösliches Öl vom nahezu gleichen spezifischen Gewicht wie Wasser.

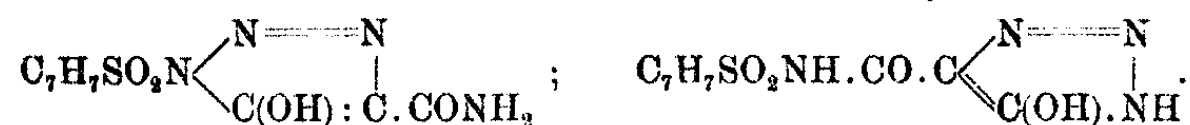
Der dritte Körper wird als weißes, wasserlösliches Salz in ganz kleiner Ausbeute vom Schmp. 230° erhalten.

2,108 mg gaben 0,282 cem N bei 21,5° und 754 mm.

Gefunden: 15,54 % N.

Diese beiden Körper sind noch nicht näher untersucht worden.

1-Toluolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxytriazol und
 4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol,



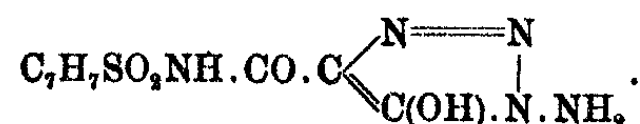
5 g Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester werden mit der dreifachen Menge konzentrierten wäßrigen Ammoniaks im

Rohr zwei Stunden lang auf 75° erhitzt. Man erhält eine vollkommen klare gelbe Lösung. Nachdem das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbad vertrieben ist, verdünnt man mit viel Wasser und säuert in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure an. 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxotriazol fällt als klebriges, gelbes Öl zu Boden, welches sich durch Aufkochen mit Alkohol in das 4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxotriazol vom Zersetzungsprodukt 140° umlagert. Ausbeute: 3,8 g (84%). Der Körper krystallisiert in stark anisotropen, schief abgebrochenen Prismen, und ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0,1736 g gaben 0,2700 g CO₂ und 0,0570 g H₂O.
3,850 mg „ 0,567 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₄ S (282):	Gefunden:
C 42,57	42,43 %
H 3,57	3,68 „
N 19,87	19,71 „

1-Amino-4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxotriazol,



15 g Toluolsulfonamino-diazomalonsäureäthylester werden in Alkohol gelöst und mit 11 g Hydrazinhydrat (etwas mehr wie 3 Mol.) auf dem Wasserbad erwärmt. Am Anfang tritt unter Rotfärbung Stickstoffentwicklung und Geruch nach Ammoniak auf; beide Erscheinungen lassen sehr schnell nach und hören ganz auf. Gibt man jedoch neue Mengen Hydrazin hinzu, setzten beide sofort wieder ein. Nach etwa einer halben Stunde scheidet sich aus der heißen Lösung ein fester Körper aus, der nach völligem Erkalten abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Ausbeute: 9,4 g (54%). Man erhält ihn als Bis-diammoniumsalz des 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxotriazols in langgezogenen, weißen, prismatischen Krystallen mit 44° Maximalauslöschung. Schmp. 212,5°.

0,2714 g gaben 0,3325 g CO₂ und 0,1260 g H₂O.
2,051 mg „ 0,615 ccm N bei 18° und 753 mm.

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 83

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₂ S (361):		Gefunden:
C	33,22	33,41 %
H	5,26	5,19 „
N	34,88	34,85 „

Das Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol.

Säuert man die heiße Lösung des Bis-diammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure an, so fällt das freie 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol fein krystallinische in fast berechneter Menge aus. Er bildet zarte, schwach anisotrope, schief abgebrochene Prismen. Schmp. 164° unter Zersetzung. Außer in viel heißem Alkohol, ist der Körper in allen andern gebräuchlichen Solvenzien schwer- bzw. unlöslich.

0,2192 g gaben 0,3254 g CO₂ und 0,0735 g H₂O.
2,242 mg „ 0,456 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₂ S (297):		Gefunden:
C	40,41	40,49 %
H	3,70	3,84 „
N	23,57	23,70 „

Benzalverbindung des 1-Amino-4-toluolsulfamino-carbonsäure-5-oxytriazol,



Die Lösung des Aminooxytriazols in heißem Alkohol wird mit wenigen Tropfen Benzaldehyd versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in voluminösen Flocken die Benzalverbindung aus. Man kocht noch einmal auf, saugt scharf ab und wäscht mit heißem Alkohol und Äther nach. Nach Trocknen im Exsiccator bei 100° erhält man die Benzalverbindung als weißes Pulver vom Schmp. 212° unter Zersetzung. Sie ist in viel heißem Wasser löslich, dagegen schwer in organischen Lösungsmitteln, und krystallisiert in ganz feinen, schiefwinklig begrenzten, anisotropen Prismen.

0,1889 g gaben 0,3644 g CO₂ und 0,0684 g H₂O.
3,110 mg „ 0,488 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_4N_5S$ (385):		Gefunden:
C	52,96	53,18 %
H	3,92	4,10 „
N	18,18	17,81 „

m-Nitrobenzalverbindung.



Dieselbe wurde wie die Benzalverbindung dargestellt. Sie krystallisiert in anisotropen, gelben Nadeln oder Schüppchen und schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

3,508 mg gaben 0,591 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6N_6S$ (430):		Gefunden:
N	19,55	19,41 %

o-Oxybenzalverbindung.

Man versetzt die heiße, alkoholische Lösung des Amino-oxytriazols mit wenigen Tropfen Salicylaldehyd und verdünnt nach dem Erkalten mit viel Wasser. Erst nach längerem Stehen fällt die Oxybenzalverbindung voluminös aus. In Wasser und Alkohol ist sie bedeutend leichter löslich, wie die beidenzuerst beschriebenen Benzalverbindungen. Sie krystallisiert in schwachgelben Schüppchen. Schmp. 190° unter Zers.

2,572 mg gaben 0,378 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_6S$ (401):		Gefunden:
N	17,46	17,19 %

II. Einwirkung von Toluolsulfonazid auf alkylierte Malonsäureäthylester.

Versuchsreihe I. Reaktion unter vermindertem Druck unterhalb der Stickstoffabspaltungstemperatur des Azids.

Angewandte Mengen:		Reaktionsdauer:
1 Mol. Toluolsulfonazid (19,7 g)	$t = 100^\circ$	10 Stunden
2 Mol. Alkylmalonester	$p = 25 \text{ mm}$	
(Methylmalonsäureäthylester: (34,8 g))		
(Äthylmalonsäureäthylester: (37,4 g)).		

Es findet keine Gasentwicklung statt. Das flüssige Gemisch färbt sich im Verlauf der Reaktion dunkel. Es konnte keine

Gewichtsabnahme konstatiert werden, welche bei erfolgter Kondensation 5,3 g hätte betragen müssen. Mehr als die Hälfte des angewandten Malonesters wurden wieder abdestilliert. Dieser Versuch wurde mehrere Male sowohl mit Methylmalonsäureäthylester als auch mit Äthylmalonsäureäthylester durchgeführt. Auch bei Gegenwart neutral wirkender alkoholabspaltender Mittel, wie Zinkchlorid oder Calciumchlorid, verliefen die Versuche negativ. — Die Trennung eines etwa entstandenen Reaktionsproduktes aus Azid und Ester wurde auf übliche Weise sowohl mit Na-Äthylat als auch mit wäbrigem Alkali (1:10) versucht. Es tritt in beiden Fällen kaum Lösung ein. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Ansäuern derselben trat ganz schwacher Isonitrilgeruch auf. Außer dem S. 72 erwähnten, als Verunreinigung aufzufassenden Toluolsulfoncarbonesteroxytriazol, fällt nach einigem Stehen der Lösung eine kleine Menge Toluolsulfonamid vom Schmp. 138° aus.

5,704 mg gaben 0,648 ccm N bei 16,5° und 757 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ O ₅ N ₃ S (311) Oxytriazol:	Gefunden:
N 13,51	13,31 %.

6,772 mg gaben 0,478 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für C ₇ H ₉ O ₃ NS (179) Sulfamid:	Gefunden:
N 7,91	8,03 %.

Außer diesen beiden Körpern wurde nach dem Eindampfen der sauren Lösung und Ausziehen mit absolutem Alkohol ein geringer Prozentsatz Isobernsteinsäure, vom Schmp. 129° bzw. Äthylmalonsäure vom Schmp. 111° gefaßt, die aus der Verseifung der Alkylmalonester herkommen.

Versuchsreihe II: Reaktion unter vermindertem Druck oberhalb der Stickstoffabspaltungstemperatur des Azids.

20 g Azid (1 Mol)	t: 110°	Dauer:
40 g Methylmalonsäureäthylester (2 Mol)	p: 95 mm	6 Stunden

Das Reaktionsprodukt ist nach Aufhören der Stickstoffentwicklung dunkelrot gefärbt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung tritt in verd. Natronlauge (1:50) Lösung ein unter Hinterlassung von dicken, klebrigen Schmierern, die nicht weiter untersucht wurden. Beim Ansäuern des schmutzig gefärbten

Filtrats trat neben jenem starken Isonitrilgeruch (S. 72) eine Fällung ein, welche sich wiederum als Toluolsulfonamid erwies:

2,864 mg gaben 0,215 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_2NS$ (179):	Gefunden:
N 7,91	8,26 %.

Versuchsreihe III. Reaktion mit trockenem Äthylat als Kondensationsmittel.

10 g Azid	Dauer:
9,6 g Äthylmalonsäureäthylester	5 Stunden
3,4 g Na-Äthylat	

Das Gemisch von Azid, Methylmalonsäureäthylester und Na-Äthylat wurde in trockenem Äther am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 5 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es bildete sich auf dem Wasser eine Schicht, welche im Scheidetrichter getrennt wurde, und sich als unverändertes Azid erwies. Die klare wäßrige, nur leicht gelb gefärbte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Beim Ansäuern schied sich wiederum etwas unverändert Toluolsulfoncarbonsäureäthylester-oxytriazol ab. Durch Destillieren des ätherischen Auszugs wurde nunmehr auch die Hauptmenge des Äthylmalonsäureesters (7,3 g) zurückgewonnen. Aus dem Rückstand krystallisierten weiße Schuppen eines Körpers aus, denen jener scharfe isonitrilartige Geruch anhaftete. Die Schuppen erwiesen sich durch die Analyse als Toluolsulfonamid.

3,213 mg gaben 0,225 ccm N bei 24° und 753 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_2NS$ (179):	Gefunden:
N 7,91	7,98 %.

Genau dieselbe Versuchsanordnung wurde mit absolutem Alkohol als Verdünnungsmittel und bei dessen Siedetemperatur durchgeführt. Es fand aber hier nur Abspaltung der Azidogruppe statt. Denn der im Verlauf der Einwirkung entstandene krystalline Niederschlag war Na-Azid, dessen wäßrige Lösung mit Eisenchlorid die bekannte blutrote Färbung gab. Durch Destillation der angewärmten Lösung in vorgelegtes Silbernitrat wurde Silberazid ausgefällt, welches beim Erhitzen in der Flamme detonierte.

Einw. von p-Toluolsulfonazid auf Malonester. 87

Versuche, mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols Substitutionsprodukte zu erhalten.

Dimethylsulfat: 5 g Natrium-Enoläthylester wurden in wenig Wasser gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in der Kälte tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung. Es scheidet sich der unveränderte Enolester vom Schmelzpunkt 85° in öliger Form ab; diese Erscheinung erklärt sich durch die Zersetzung des Dimethylsulfats mit Wasser unter Abspaltung von Schwefelsäure, welche den Ester aus seiner Natriumverbindung frei macht.

Jodäthyl, Chlorkohlensäuremethylester: Da ein Silber-Enolester nicht darzustellen war, wurde das Natriumsalz 4 Stunden lang mit Jodäthyl bzw. Chlorkohlensäuremethylester am Rückfluß gekocht. Nach Wegdestillieren der Halogenverbindungen und Auswaschen mit absolutem Äther hinterblieb das unangegriffene Natriumsalz.

Benzoylchlorid: Nachdem Versuche nach Schotten-Baumann negativ verlaufen waren, wurden äquivalente Mengen Natriumsalz und Benzoylchlorid in trockenem Äther auf 100° in der Bombe drei Tage lang erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war nur noch schwacher Geruch nach Benzoylchlorid zu bemerken. Trotzdem erwies sich der aus dem Äther sehr schön auskrystallisierende, gelbe Körper als der reine, ursprüngliche Ester vom Schmp. 85° .

3,548 mg gaben 0,403 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N_3S$ (311):	Gefunden:
N 13,51	13,46 %.

177. Die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester.

Von

Theodor Curtius und Bruno Jeremias.¹⁾

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

(Hierzu Tafel I.)

Bei der Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester ergab sich die überraschende Tatsache, daß das Radikal (Benzyl)' des Benzylsulfonazids, $C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot N_3$, sich von den rein aromatischen Radikalen (Phenyl)' des Benzolsulfonazids, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_3$ und (Tolyl)' des p-Methylsulfonazids, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N_3$, welche beide letzteren Sulfazide Th. Curtius mit G. Ehrhart und W. Klavehn²⁾ in ihrer Wirkung auf Malonester untersucht haben, wesentlich dadurch unterscheidet, daß bei Gegenwart von Natriumäthylat neben dem erwarteten 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol,



noch ein zweiter Körper, der Benzylsulfonmalonester,



entsteht.

Während aber bei der Anwendung von Äthylat beide Körper immer nebeneinander entstehen, wie weiter unten ausgeführt wird, hat man es bei der Kondensation mit wäßriger Natronlauge in der Hand, den einen oder den anderen

¹⁾ Bruno Jeremias, „Über die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Druck von Klohe und Silber.

²⁾ Vgl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 106, 66 (1923); 112, 65 (1926).

Körper allein darzustellen. Die Kondensation mit wäßriger Natronlauge ist für die Darstellung des 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolons weit einfacher und führt zu besseren Ausbeuten als die Verwendung von Äthylat nach Dimroth. Man braucht nur die Mischung von einem Mol. Azid und einem Mol. Malonester mit verdünnter Natronlauge unter mäßiger Kühlung zu schütteln, um sofort das Natriumsalz des Oxytriazolesters als intensiv gelb gefärbtes Öl zu erhalten, das schnell erstarrt. Die Mutterlauge ist dabei vollkommen klar und farblos. Mit Säuren entsteht aus dem Natriumsalz zunächst der Oxytriazolester als farbloses Öl, das nach einigen Minuten in den festen Triazolonester oder Sulfaminodiazomalonester übergeht, der aus Alkohol in schönen, gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 123° krystallisiert.

Auch die Triazolonsäure erhält man sehr bequem direkt aus Azid und Malonester, wenn man durch Kondensation mit Natronlauge unter Kühlung zunächst das Natriumsalz des Oxytriazolesters entstehen läßt und nach der Bildung des gelben Öls kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Ester verseift wird. Bei guter Kühlung fällt aus der so erhaltenen alkalischen Lösung mit HCl die Oxytriazolsäure als zähes, farbloses Öl aus, das beim Streichen auf Ton allmählich in die feste Triazolonsäure übergeht. Über die Darstellung derselben aus Triazolonester und über ihre Eigenschaften siehe S. 107 und folgende.

Während bei der Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester in der Kälte nur der Oxytriazolester entsteht, tritt in der Hitze die Bildung des Triazolkörpers zurück gegenüber der Bildung des Benzylsulfonmalonesters. Die Lauge wirkt also in der Hitze hauptsächlich so ein, daß sie Stickstoffwasserstoff abspaltet nach der Gleichung:



Daneben entsteht allerdings noch in geringer Menge die Oxytriazolsäure, die aber leicht vom Benzylsulfonmalonester zu trennen ist, da ihr Natriumsalz in der Lauge gelöst bleibt. Dagegen krystallisiert das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters beim Erkalten vollständig aus in farblosen

Blättern, aus deren Mutterlauge mit Säuren die kleine Menge der Oxytriazolsäure ausfällt. Das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters gibt mit verdünnter Schwefelsäure den Ester selbst vom Schmp. 83°.

Die Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester nach der Dimrothschen Methode, d. h. mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung, liefert die beiden mit wäßriger Natronlauge getrennt entstehenden Ester, den Oxytriazolester und den Benzylsulfonmalonester, immer nebeneinander. Bei der Fällung der alkalischen Lösung mit Säuren fallen sie zusammen als Öl aus, das schnell fest wird. Durch fraktionierte Krystallisation des Gemisches aus Alkohol gewinnt man zunächst nur den Triazolonester rein. Er krystallisiert aus der Lösung allein aus. Aus der Mutterlauge fällt je nach der Menge des angewandten Alkohols entweder direkt beim Absaugen, oder nach Einengen eine verfilzte Masse von weißen Nadeln aus, die bei 73° schmilzt. Es ist dies aber nicht der Benzylsulfonmalonester, sondern ein Gemisch von 2 Molekülen desselben mit einem Molekül des Triazolonesters, wie die Analyse und die Verseifung zeigte. Da sich der Triazolonester und Benzylsulfonmalonester in ihren Löslichkeitsverhältnissen ungemein gleichen, ist es uns nicht gelungen, die beiden Körper durch ein Lösungsmittel zu trennen. Immer fiel wieder der Körper vom Schmp. 73° aus, der daher zunächst für einheitlich gehalten wurde, und dessen Analysenwerte gerade auf jenen Benzylsulfonaminomalonester,



stimmt, der sich bei der Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff und Anlagerung des starren Restes $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}$ an den Malonester hätte bilden können, dessen Hydrolyse die α -Aminosäure-Glykokoll- hätte geben müssen. Doch hatte sich bei der Reaktion weder Stickstoff abgespalten, noch konnte bei der Hydrolyse mit Salzsäure eine Spur von Glykokoll erhalten werden. Die Trennung der beiden Körper gelingt dagegen durch Kochen mit Natronlauge, wodurch der Benzylsulfonmalonester in sein in der Lauge schwer lösliches Na-Salz verwandelt, der Triazolonester aber verseift wird. Beim Erkalten krystallisiert das Na-Salz des Benzyl-

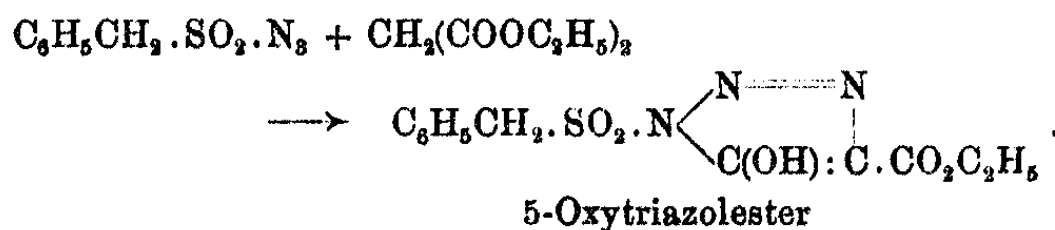
sulfonmalonesters in weißen, glänzenden Blättern vollständig aus, und aus dem Filtrat wird nunmehr mit konzentrierter HCl das 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol als weißes Öl gefällt. Aus der Lösung des Na-Salzes des Benzylsulfonmalonesters erhält man mit verdünnter Säure den Benzylsulfonmalonester selbst vom Schmp. 83°.

Wir haben bei unseren Untersuchungen unzweifelhaft festgestellt, daß die Anlagerung des Benzylsulfonazids an Malonester niemals für sich, sondern nur unter der Einwirkung von Äthylat oder Lauge erfolgt, daß dieselbe also ein vollkommenes Analogon zu den Reaktionen bildet, welche Dimroth¹⁾ zwischen Diazobenzolimid $C_6H_5.N_3$, aber auch Benzylazid $C_6H_5CH_2.N_3$ und Malonester schon früher aufgefunden hatte. Läßt man Benzylsulfonazid bei 20 mm Druck und 110° ohne gleichzeitigen Zusatz von Alkali mehrere Stunden auf Malonester einwirken und destilliert darauf den Malonester bei 12 mm Druck ab, so krystallisiert beim Erkalten die angewandte Menge des Benzylsulfonazids wieder unverändert aus.

Wir können nach unseren Erfahrungen auch mit Sicherheit behaupten, daß die Kondensationen von Benzolsulfonaziden mit Malonester, bei welchen Curtius mit Ehrhart und Klavehn zunächst angenommen hatten, daß dieselben spontan für sich erfolgten, erst unter der Einwirkung des nachher zugesetzten Äthylats erhalten worden sind.²⁾

I. Bildung und Reaktionen des 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazols.

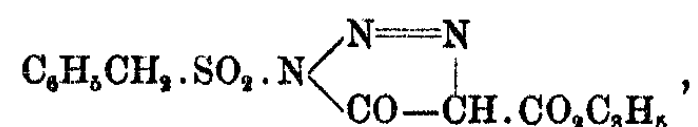
1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol bildet sich aus Benzylsulfonazid und Malonester unter Abspaltung von Alkohol nach der Gleichung:



¹⁾ Ber. 35, 1029 u. 4041 (1902); Ann. Chem. 335, 1 (1902).

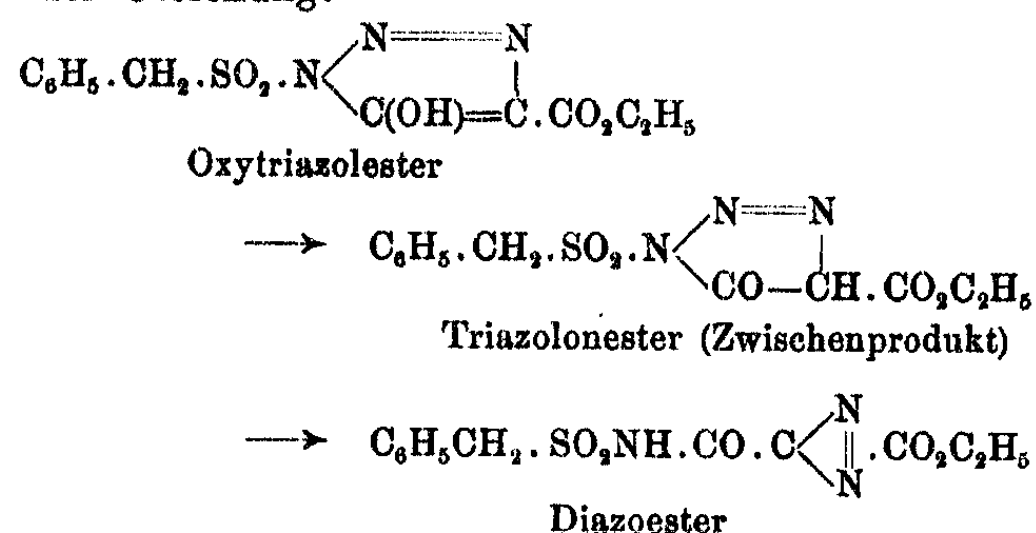
²⁾ Vgl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 106, 66 (1923); 112, 65 (1926).

Aus der Lösung des Natriumsalzes des Oxytriazolesters fällt mit Säuren zunächst das ölige 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxotriazol aus, das sich sehr schnell in ein festes Isomeres umlagert, welches zunächst als 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolon,



bezeichnet wurde. Betrachtet man aber seine Eigenschaften, vor allem sein Verhalten gegen Ammoniak und Hydrazin, sowie das Verhalten der durch Verseifung des Esters entstehenden Säure, so kommt man mit Dimroth zur Ansicht, daß die früher als Triazoloner beschrieben Körper nichts anderes sind als an der Aminogruppe substituierte Diazomalonsäureester, bei deren Bildung man den Triazoloner nur als Zwischenprodukt anzunehmen hat.

Der von uns erhaltene gelbe Körper vom Schmp. 123° bildet sich nach dieser Auffassung aus dem Oxytriazolester nach der Gleichung:



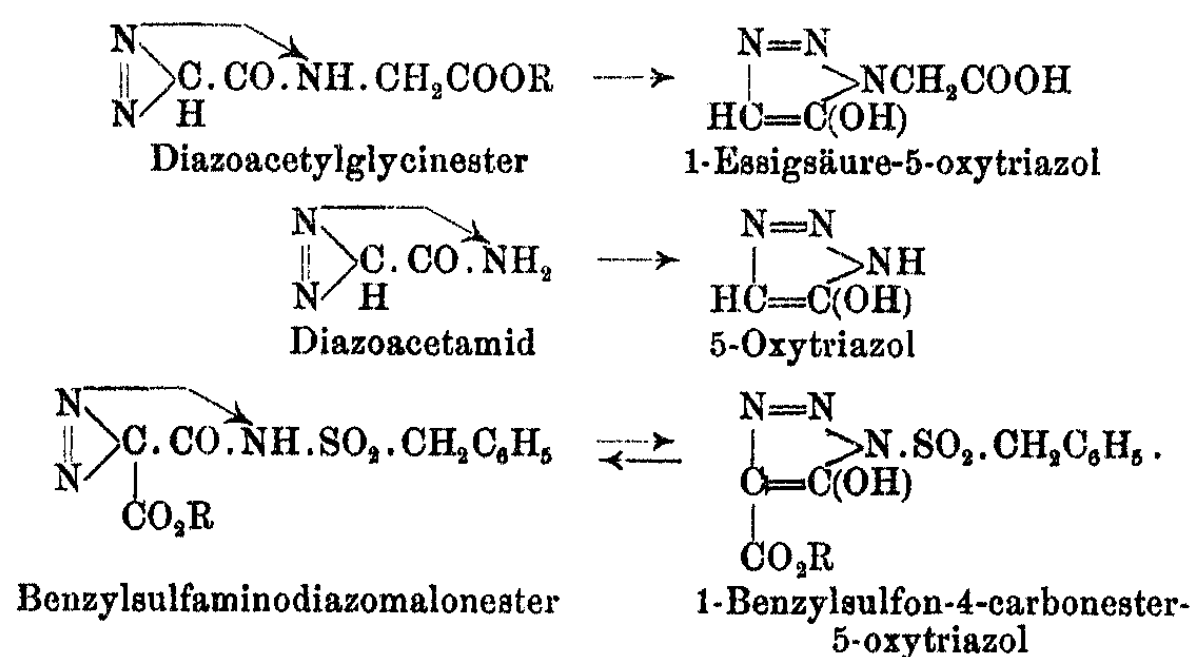
und ist als Benzylsulfaminodiazomaloner zu bezeichnen.

Diese Umlagerung eines Oxytriazols in einen Diazokörper, die durch Alkalien wieder rückgängig gemacht wird, entspricht vollständig der Umlagerung des Diazoacetylglycinesters in das 1-Essigsäure-5-oxotriazol¹⁾, sowie der des Diazoacetamids in das 5-Oxytriazol²⁾ selbst, die beide von

¹⁾ Ber. 39, 1383, 3398, 4140 (1906).

²⁾ Ber. 39, 4140 (1906).

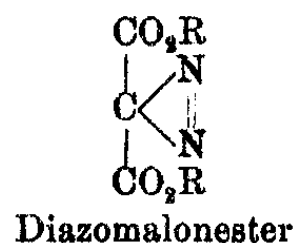
Th. Curtius und J. Thompson schon früher entdeckt worden waren:



Die Dimrothschen Oxytriazolester waren bis zu einem gewissen Grad beständig, sie lagerten sich ohne Lösungsmittel nur langsam in die isomeren Diazoester um. Doch fand Dimroth¹⁾, daß die Stabilität der Enolform mit zunehmender Azidität abnehme. Die von uns eingeführte negative Gruppe, der Benzylsulfonrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2$ — begünstigt nun die Diazoform so sehr, daß das Enol als solches nur ganz vorübergehend auftritt, aber in Form seiner Salze beständig bleibt. Von letzteren erhält man das reine Natrium- und Ammoniumsalz aus dem Diazoester sehr bequem mit Natriumäthylat bzw. alkoholischem Ammoniak. Aus ihrer wäßrigen Lösung fällen verdünnte Säuren, wie schon erwähnt, zunächst den Oxytriazolester als farbloses Öl aus, das sich aber nach wenigen Minuten schon unter Farbvertiefung nach Gelb in den festen Diazoester umlagert, der keine Eisenchloridreaktion gibt, auch wenn man diese sofort nach der Entstehung anstellt. Der Diazoester besitzt die charakteristische hellgelbe Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Er zeigt aber wenig vom Verhalten eines fetten Diazokörpers: Er ist beständig gegen Jod und gegen Säuren — er kommt sogar aus kochender konzentrierter Salzsäure unverändert heraus — und gibt erst weit über seinem Schmelzpunkt langsam Stickstoff ab. Dies spricht aber durchaus nicht gegen seine Konstitution als Diazo-

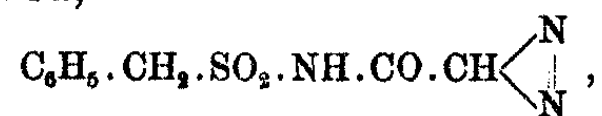
¹⁾ Ann. Chem. 338, 152 (1905).

körper. Man braucht nur, wie dies auch Dimroth¹⁾ getan hat, die Zunahme der Stabilität in der Reihe



zu bedenken, um zu begreifen, daß der Benzylsulfaminodiazo-malonester als Abkömmling des Diazomalonesters auch dessen Beständigkeit haben muß.

Anders ist dies bei der freien Benzylsulfaminodiazo-malonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}_2)\cdot\text{COOH}$, die man durch Verseifen des Diazoesters mit 10 Prozent. Natronlauge erhält. Bei guter Kühlung fällt aus der alkalischen Lösung mit konzentrierter HCl zunächst die Enolsäure, das 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol, als weißes, zähes Öl aus, das beim Streichen auf Ton ebenfalls nach einigen Minuten schon unter Umwandlung in die Diazosäure fest wird, aber ohne Annahme der Gelbfärbung. Lösen des Öls in Alkohol bewirkt sofort eine vollkommene Umlagerung, so daß also keine Färbung mit Eisenchlorid mehr erhalten wird. Die Diazosäure ist im Gegensatz zum Diazoester sehr unbeständig und zeigt besonders beim Verkochen mit Wasser das typische Verhalten eines Diazokörpers. Während man bei einer Triazolonsäure beim Verkochen nur die Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure unter Bildung eines beständigen Triazolons erwarten sollte, so wie die Dimrothschen Oxytriazol-säuren in Oxytriazole übergehen, geht bei der Diazosäure die Reaktion weiter. Es wird wohl auch hier zunächst die Kohlen-säure abgespalten und so intermediär Diazoessigsäure-benzylsulfonamid,



gebildet, aber dieses leitet sich nicht mehr vom stabilen Diazo-malonester ab, sondern vom Diazoessigester und reagiert dem-gemäß wie dieser, indem es sofort den Diazostickstoff verliert

¹⁾ Ann. Chem. 373, 339 (1910).

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 95

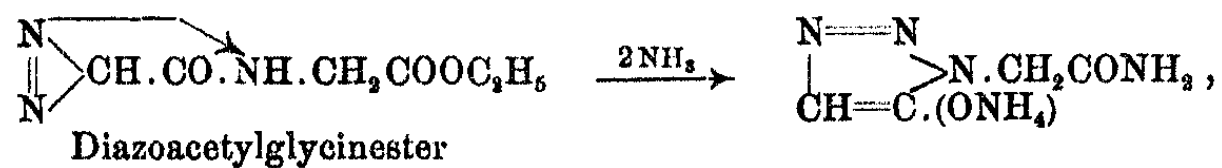
und dafür 1 Molekül Wasser aufnimmt: So bildet sich die Benzylsulfaminoglykolsäure,



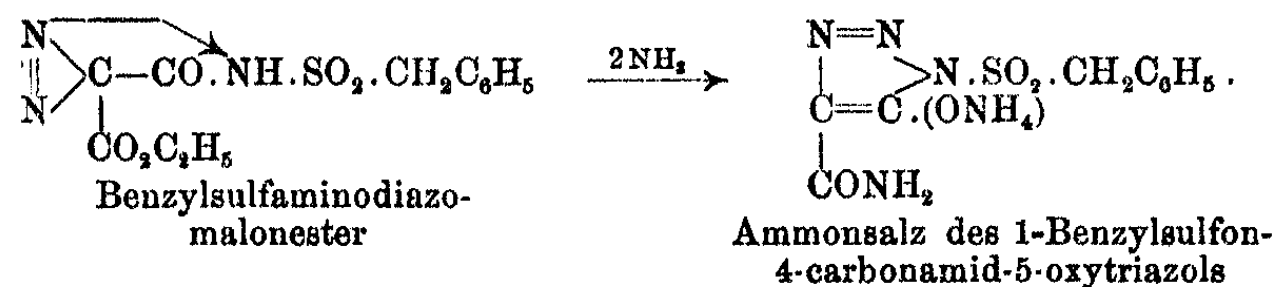
die aus Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° krystallisiert. Sie wird durch konzentrierte Salzsäure in Benzylsulfonamid und Glykolsäure gespalten.

Die Benzylsulfaminodiazomalonsäure ist auch sonst sehr unbeständig. Sie ändert fortwährend ihren Zersetzungspunkt, und die Analyse mußte jedesmal mit ganz frisch bereitetem Material vorgenommen werden.

Auch der Benzylsulfaminodiazomalonester läßt seine Diazonatur erkennen, wenn man Ammoniak oder Hydrazin auf ihn einwirken läßt. So wie nach den Untersuchungen von Th. Curtius und J. Thompson¹⁾ Diazoacetylglycinester durch Einwirkung von Ammoniak in das Ammonsalz des 5-Oxytriazolacetamids übergeht:



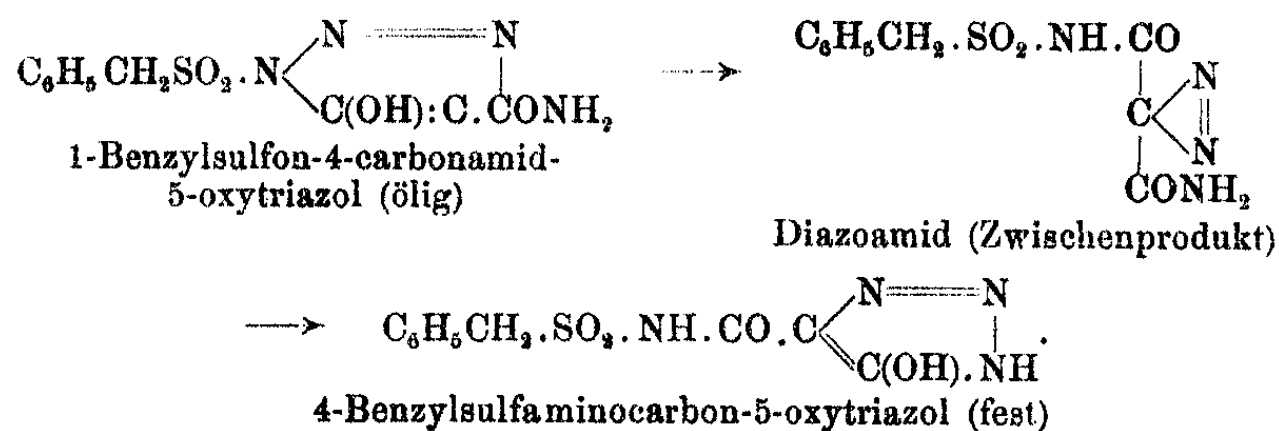
bildet sich auch aus Benzylsulfaminodiazomalonester und starkem wäßrigem Ammoniak, entweder durch Erhitzen unter Druck oder durch mehrtägiges Stehenlassen in einer geschlossenen Flasche, in ganz analoger Reaktion das Ammonsalz des 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols:



Es krystallisiert nach Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks aus der Lösung in großen, tief gelbgefärbten Krystallen, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Aus seiner Lösung in Wasser fällt beim Ansäuern das 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol ölig aus, das sich lang-

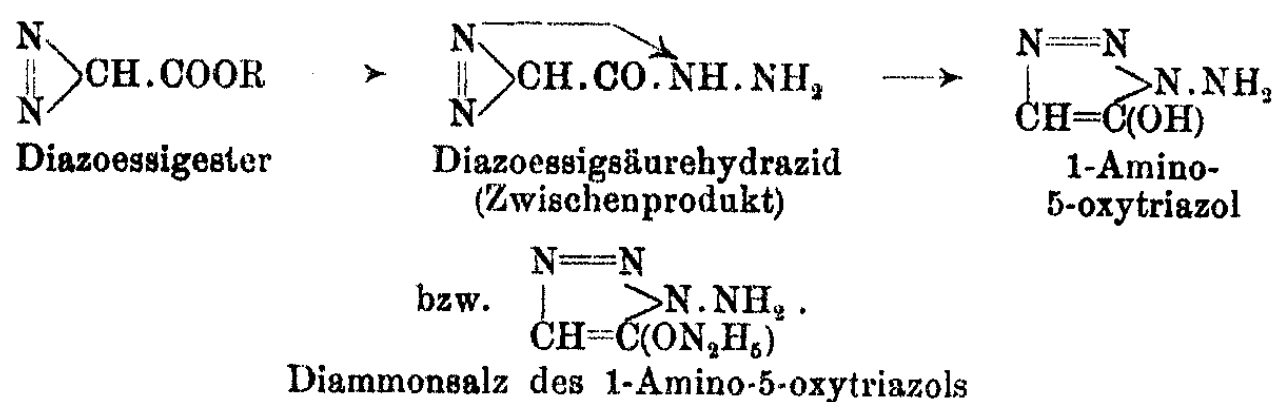
¹⁾ Ber. 39, 1383, 3398, 4140 (1906).

sam in das feste 4-Benzylsulfaminocarbon-5-oxytriazol umlagert, wohl unter Zwischenbildung des Diazoamids:



Diese Umlagerung erfolgt augenblicklich beim Aufkochen mit Alkohol, aus dem das 4-Benzylsulfonaminocarbon-5-oxytriazol in gelben Krystallen vom Zersetzungsp. 148° sich ausscheidet.

Da nach Th. Curtius und J. Thompson¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester das 5-Oxytriazol entsteht, hätte man erwarten sollen, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester 1-Amino-5-oxytriazol sich bilden würde, zunächst natürlich als Diammoniumsalz:



Th. Curtius, A. Darapsky und A. Bockmühl²⁾ erhielten aber an Stelle dieses bei der Einwirkung von Hydrazin von ihnen erwarteten Körpers unter Abspaltung von Ammoniak das Hydrazid der Azidoessigsäure:

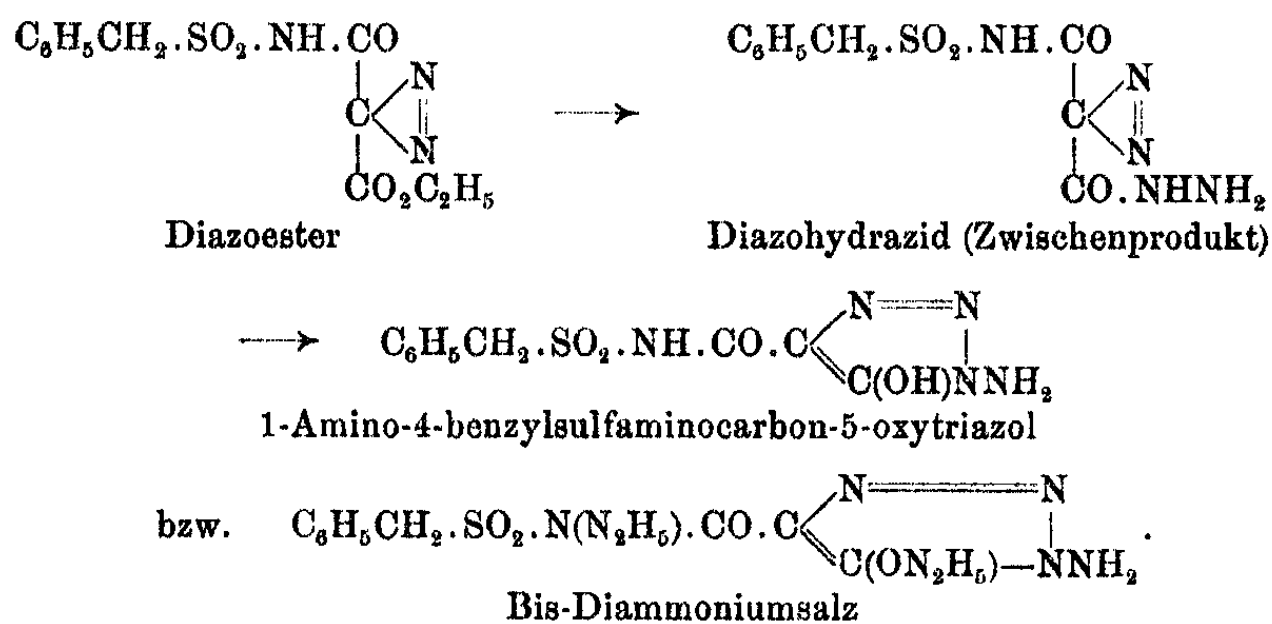


Ein analoger Körper konnte bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzylsulfaminodiazomalonester nicht

¹⁾ Ber. 39, 4140 (1906).

²⁾ Ber. 41, 344 (1908).

gefaßt werden. Er konnte auch höchstens nur in kleiner Menge entstanden sein, da nur eine geringe Gasentwicklung einsetzte. Dagegen schied sich in reichlicher Menge das Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbon-5-oxytriazols vom Zersetzungsp. 179° ab, jenes Körpers also, der dem von Curtius, Darapsky und Bockmühl erwarteten 1-Amino-5-oxytriazol entspricht:



Die Umlagerung aus dem Diazohydrazid in den Oxytriazolkörper erfolgt hier in der alkalischen Lösung spontan.

Mit verdünnter HCl erhält man aus dem Bis-Diammoniumsalz das freie 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbon-5-oxytriazol vom Zersetzungsp. 155°. Es liefert mit Aldehyden und Ketonen wohlcharakterisierte Kondensationsprodukte, von denen die Benzalverbindung, die o-Oxybenzalverbindung und die Acetonverbindung dargestellt wurden.

II. Bildung und Verhalten des Benzylsulfonmalonesters.

Bei der Reaktion zwischen Benzylsulfonazid und Malonester bildet sich, wie schon erwähnt, in zweiter Linie neben dem 1-Benzylsulfon-4-carbonester-5-oxytriazol noch Benzylsulfonmalonester. Dieser entsteht unter Abspaltung von N₂H bzw. N₂Na nach der Gleichung:

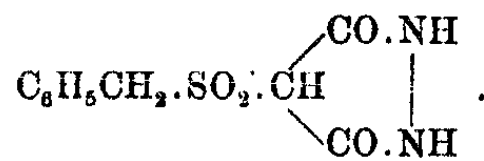


Die abgespaltene Stickstoffwasserstoffsäure ist nach der Fällung der beiden zunächst entstandenen Ester in deren

Filtrat leicht nachzuweisen. Die Konstitution des Benzylsulfonmalonesters wurde zudem durch eine Synthese aus Benzylsulfonchlorid und Natriummalonester sichergestellt.

Benzylsulfonmalonester (siehe S. 89 u. 105) krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 83°. Seine Lösung reagiert sauer, er löst sich in Soda, ebenso wie in warmer Natronlauge, woraus beim Erkalten das Natriumsalz in schönen, farblosen Blättern vom Schmp. 193° auskrystallisiert.

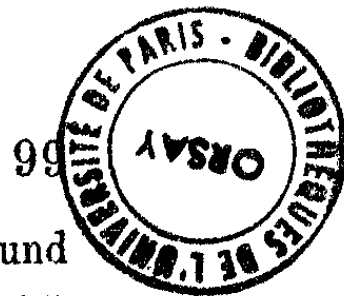
Merkwürdig verläuft die Einwirkung von Hydrazin auf Benzylsulfonmalonester, indem man an Stelle des zu erwartenden primären Benzylsulfonmalonhydrazids, $C_6H_5CH_2.SO_2.CH(CONHNH_2)_2$, in der Hauptsache Benzylsulfonessigsäurehydrazid vom Schmp. 148° $C_6H_5CH_2.SO_2.CH_2CONHNH_2$, und daneben in kleiner Menge das Diammoniumsalz des cyclischen sekundären Benzylsulfonmalonhydrazids vom Zersetzungsp. 232° erhält.



Sekundäres Hydrazid

Die Einwirkung von Hydrazin auf Benzylsulfonmalonester erfolgt sehr leicht. Schon beim Verreiben mit Hydrazinhydrat in der Kälte löst sich der Ester unter Erwärmen auf, und beim Erkalten krystallisiert ein Brei aus, der in der Hauptsache aus Benzylsulfonessigsäurehydrazid besteht. Wäscht man mit Alkohol nach und erwärmt das alkoholische Filtrat eine Zeitlang auf dem Wasserbade, so erhält man beim Erkalten eine kleine Menge des Diammonsalzes, gemischt mit etwas Benzylsulfonessigsäurehydrazid. Die gleichen Körper entstehen beim Kochen des Benzylsulfonmalonesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol. Trennen kann man sie durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Benzylsulfonessigsäurehydrazid löst sich in Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol leicht, das Diammoniumsalz ist dagegen in kaltem Wasser spielend löslich und in Alkohol auch beim Kochen so gut wie unlöslich.

Aus der wäßrigen Lösung des Diammonsalzes spaltet



Benzaldehyd eine Diammoniumgruppe als Benzalazin ab, und im Filtrat der Benzalazinfällung krystallisiert nach starkem Eindampfen die zugrunde liegende Säure, das sekundäre cyclische Hydrazid in wohl ausgebildeten Krystallen aus, die sich bei 253° zersetzen. Leider wurde das Diammoniumsalz nur in solch geringer Menge erhalten, daß zwar eine vollständige Analyse des Salzes und eine Diammoniumbestimmung ausgeführt, das cyclische Hydrazid selbst aber bis jetzt nicht analysiert werden konnte. Doch muß nach Abspaltung von einem N_2H_4 rein empirisch aus dem Körper $C_{10}H_{14}O_4N_4S$ der Körper $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ entstehen, für welchen wohl keine andere Konstitution als die eines cyclischen Hydrazids in Frage kommt, da er keine Benzalverbindung gibt, also keinen primären Hydrazinrest enthalten kann.

Zur Bildung des cyclischen Benzylsulfonmalonhydrazids gibt es mehrere Parallelen. Th. Curtius und E. Davidis¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phthalsäureester das cyclische Phthalhydrazid, Th. Curtius und A. Hösch²⁾ aus β -Nitrophthalsäureester das cyclische β -Nitrophthalsäurehydrazid. Auch die spontane Entstehung der Hydrazihydrazide, die Th. Curtius und seine Mitarbeiter³⁾ neben den normalen Trihydraziden bei solchen dreibasischen Säuren erhielten, die zwei Carboxylgruppen in 1,2-Stellung haben, bildet eine vollkommene Analogie zur Entstehung des cyclischen Benzylsulfonmalonhydrazids. Nur bildet dieses einen Fünfering, während in den anderen angegebenen Fällen die Hydrazikörper sechsgliedrig sind. Da es gelingt, fertige Trihydrazide leicht in Hydrazihydrazide und auch normale Malonsäurehydrazide in cyclische sekundäre Hydrazide umzuwandeln, wie dies Th. Curtius⁴⁾ gezeigt hat, wird man in allen Fällen, auch wo keine normalen primären Hydrazide isoliert werden konnten, doch deren Zwischenbildung annehmen dürfen. Eine halbseitige Verseifung und darauffolgende Abspaltung von einem Molekül Wasser führt diese dann in die sekundären Hydrazide

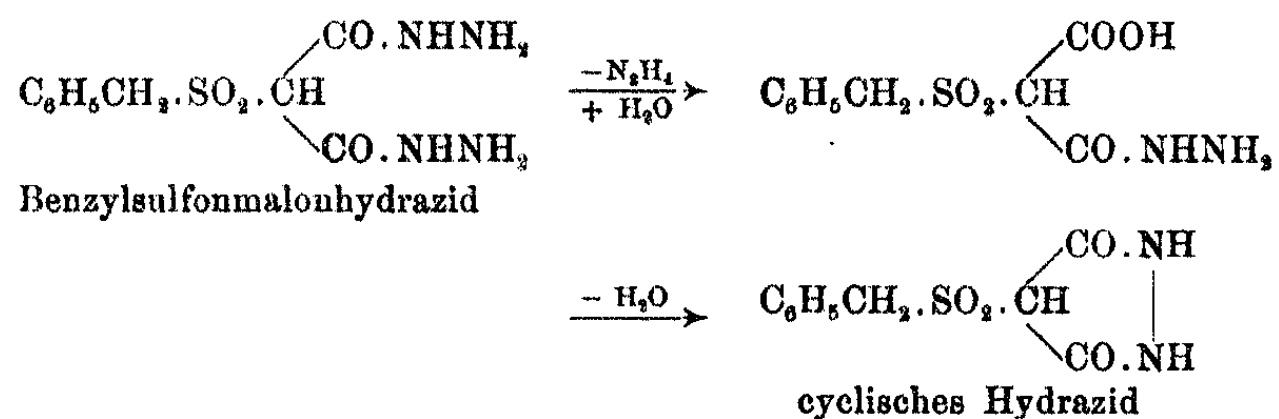
¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 66 (1896).

²⁾ Dies. Journ. [2] 76, 301 (1907).

³⁾ Dies. Journ. [2] 91, 40, 44 (1915); 95, 253 (1917).

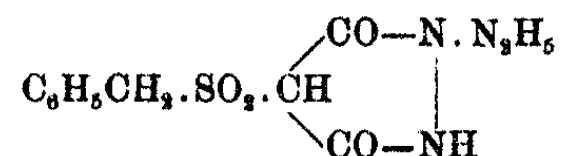
⁴⁾ Dies. Journ. [2] 91, 40 (1915); 94, 325 (1916); 334 (1916).

über, so daß die Bildung des cyclischen Benzylsulfonmalonhydrazids nach der Gleichung:

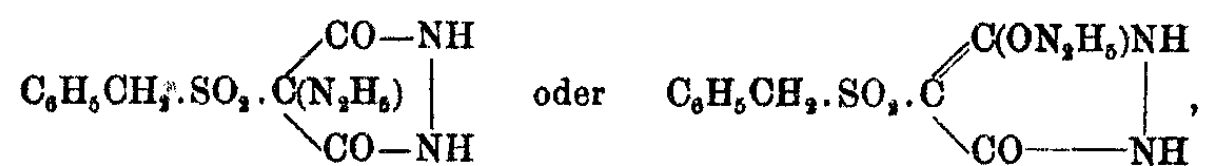


sich bilden wird.

Die cyclischen Hydrazide sind einsäurige Basen und wurden zum Teil, wie in vorliegendem Fall, zunächst als Diammoniumsalze erhalten. Die Stellung der Diammoniumgruppe ist in einigen Fällen vollständig eindeutig bestimmt, da nur eine NH-Gruppe als saure Gruppe in Frage kommt. Demgemäß wird man dem hier erhaltenen Diammoniumsalz die Konstitution



geben müssen. Doch da in vorliegendem Falle auch die Methin-Gruppe stark sauer ist, wie z. B. das beständige Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters zeigt, kann man auch die beiden folgenden Formeln dem erhaltenen Körper zugrunde legen.

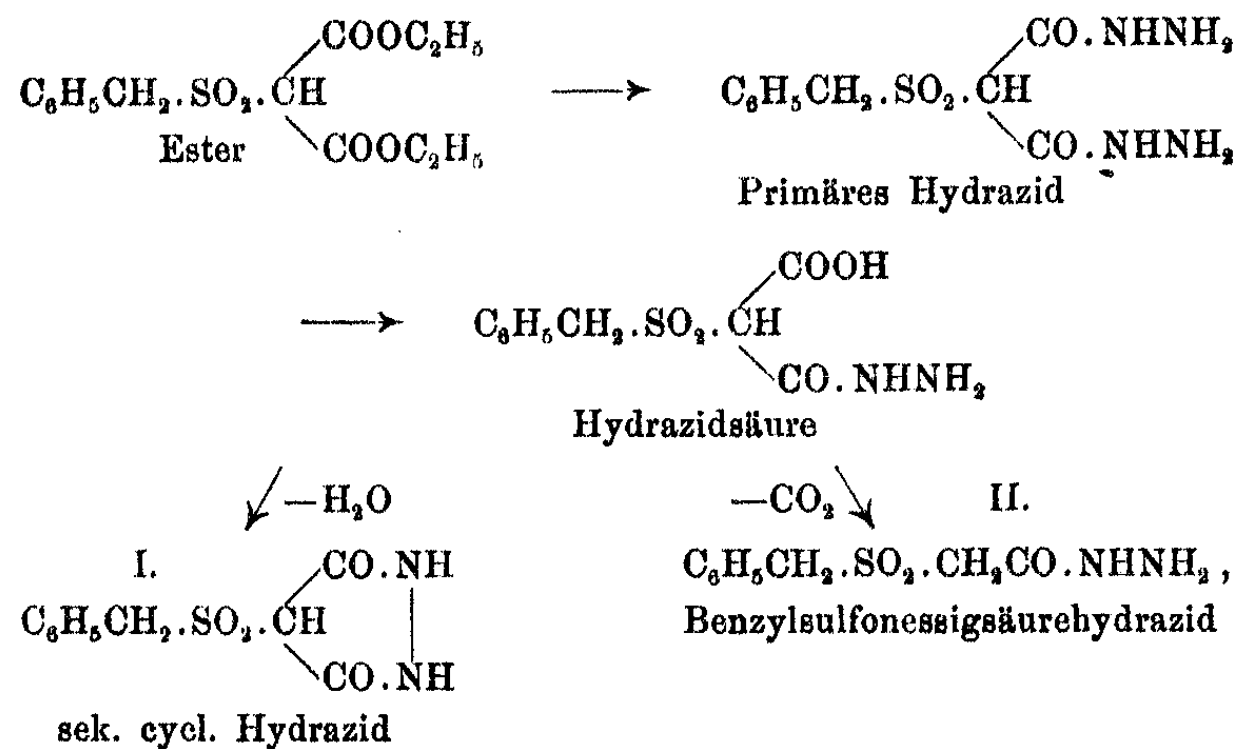


letztere, wenn man den Salzen des Malonesters die Enolform gibt.

Auch bei der Bildung des Benzylsulfonessigsäurehydrazids kann man zunächst die Zwischenbildung des Benzylsulfonmalonhydrazids und eine nachfolgende halbseitige Verseifung annehmen, worauf dann Abspaltung von Kohlensäure erfolgt.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Benzylsulfonmalonester geht nach dem Vorausbeschriebenen insgesamt nach folgendem Schema vor sich:

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 101



wobei die Reaktion II bei weitem überwiegt.

Das Benzylsulfonessigsäurehydrazid krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 148°. Es verhält sich, soweit untersucht, vollkommen normal: Es bildet eine schön krystallisierende Benzalverbindung, die bei 179° schmilzt. Beim Diazotieren geht es in das bei 81° sich zersetzende Benzylsulfonessigsäureazid über, das relativ beständig ist. Aus dem Azid erhielt ich mit Anilin in ätherischer Lösung das Benzylsulfonessigsäureanilid, mit p-Toluidin das Benzylsulfonessigsäure-p-toluidid, das bei 151° schmilzt. Das Anilid bildete vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 170°, während R. Lesser und A. Mehrländer¹⁾, das aus dem Chlorid dargestellte Produkt in schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 171° erhielten.

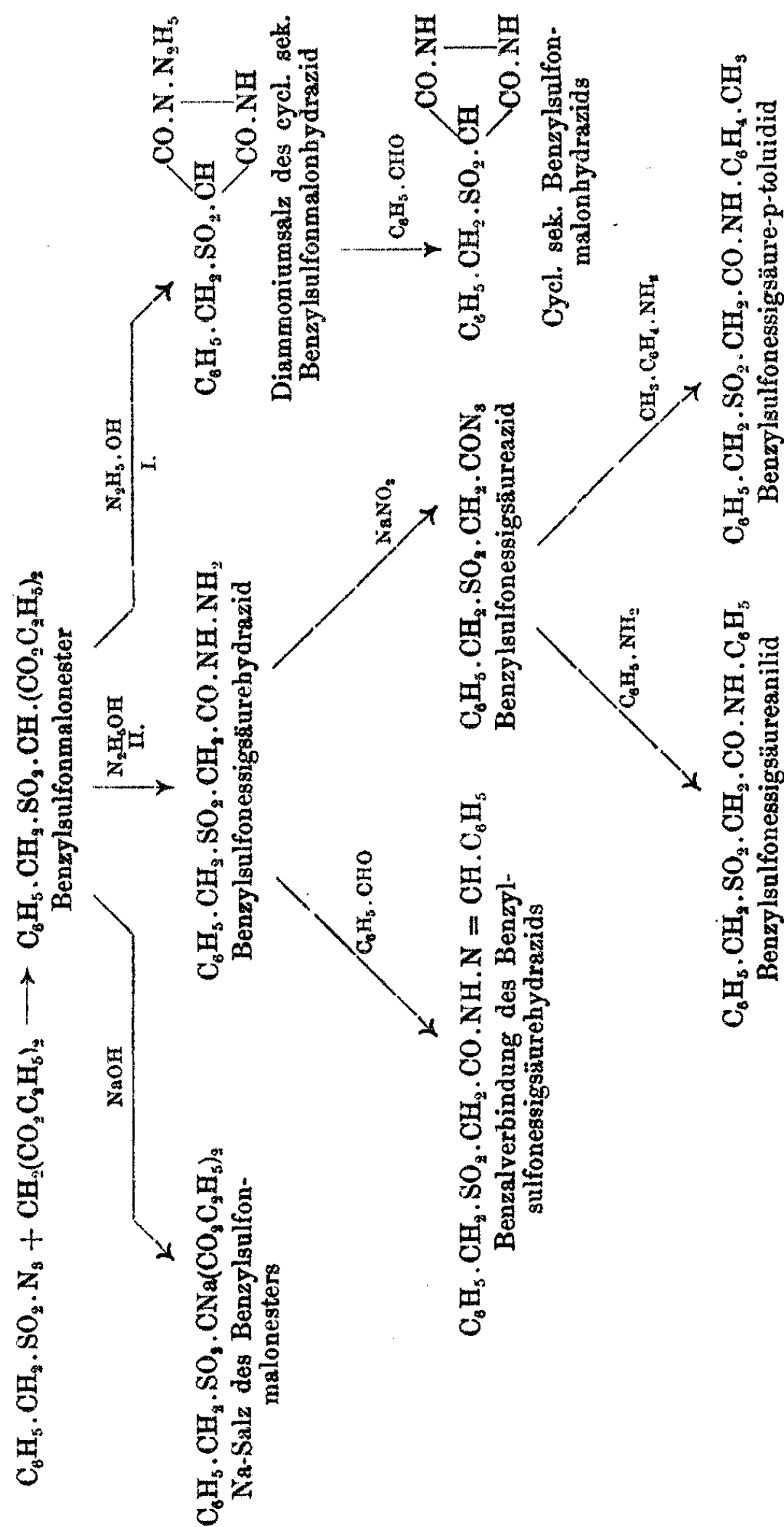
Ausführung und Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen nötige Benzylsulfonazid wurde nach den Angaben von Th. Curtius und W. Haas²⁾ in guter Ausbeute dargestellt. Verarbeitet wurden zu den nachstehenden Operationen im ganzen ungefähr 350 g.

¹⁾ Ber. 56, 1647 (1923).

²⁾ Dies. Journ. [2] 102, 98 (1921).

Übersicht über Bildung und Reaktionen des Benzylsulfonmalonesters.

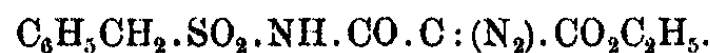


Versuch zur Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester in der Wärme unter vermindertem Druck.

4,9 g Benzylsulfonazid (1 Mol.) werden mit 8 g Malonester (2 Mol.) 5 Stunden lang bei 110° im Destillationsapparat bei etwa 20 mm Druck zur Einwirkung gebracht. Keine Gasentwicklung. Nach dem Abdestillieren des Malonesters bei etwa 12 mm krystallisiert aus dem dunkelbraunen Rückstand beim Erkalten das unveränderte Benzylsulfonazid aus, das, auf Ton abgepreßt, den Smp. 54° des reinen Azids zeigt.

Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester durch Natronlauge in der Kälte.

2 g Benzylsulfonazid (1 Mol.) werden mit 1,6 g Malonester (1 Mol.) versetzt und unter Kühlung mit 15 ccm doppelt normaler Natronlauge geschüttelt. Das Azid geht in Lösung und bald scheidet sich das Natriumsalz des Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazols als intensiv gelb gefärbtes Öl aus, das schnell erstarrt, während die Mutterlauge klar und farblos wird. Das Natriumsalz wird abgepreßt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgefallene ölige 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol wandelt sich schnell in den festen Benzylsulfaminodiazomalonester um:



Erhalten 2,3 g = 74%.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man ihn rein in glänzenden, schief abgebrochenen, zweiachsigen Prismen von schiefer Auslöschung. Seine Farbe ist hellgelb mit einem Stich ins Grünliche. Schmp. 123°. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Petroläther.

I.	0,2913 g	gaben	0,4930 g	CO ₂	und	0,1102 g	H ₂ O.
	0,2316 g	„	27,5 ccm	N	bei	19°	und 761 mm.
	0,1502 g	„	nach Carius	0,1120 g	BaSO ₄ .		
II.	0,2306 g	„	0,3925 g	CO ₂	und	0,0936 g	H ₂ O.
	2,993 mg	„	3,55 ccm	N	bei	20°	und 748 mm.
III.	0,2084 g	„	0,3547 g	CO ₂	und	0,0839 g	H ₂ O.
	3,651 mg	„	0,427 ccm	N	bei	17°	und 754 mm.

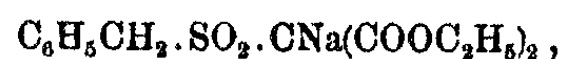
	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{12}H_{13}O_5N_3S$ (311):	I.	II.	III.
C	46,29	46,17	45,36	46,42 %
H	4,21	4,23	4,54	4,50 „
N	13,50	13,60	13,59	13,50 „
S	10,28	10,23	—	— „

Arbeitet man, wie oben beschrieben, bis zur Ausscheidung des gelben Öls und erwärmt darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade, so geht das Öl unter Verseifung zur Oxytriazolsäure schnell in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus. Man äthert geringe lösliche Anteile aus und fällt aus der alkalischen Lösung mit konzentrierter HCl unter guter Kühlung das 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol zunächst als zähes, farbloses Öl, das beim Streichen auf Ton allmählich krystallin wird unter Übergang in die Benzylsulfaminodiazomalonsäure.

Erhalten 0,8 g = 28 %. Rein erhält man die Säure durch Verseifen von reinem Benzylsulfaminodiazomalonester mit Natronlauge. Siehe S. 94 die Beschreibung der Säure.

Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester durch Natronlauge in der Wärme.

2 g Benzylsulfonazid (1 Mol.) werden durch schwaches Erwärmen in 1,6 g Malonester (1 Mol.) gelöst und auf dem Wasserbade mit 15 ccm heißer 2n-NaOH eine Viertelstunde erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters,



in farblosen Blättern aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Erhalten 1,3 g = 39 %. Aus der Mutterlauge fällt mit konzentrierter HCl eine kleine Menge Oxytriazolsäure aus.

Das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters ist leicht löslich in Wasser, aber schwer in Natronlauge und wird daher aus der wäßrigen Lösung durch Natron gefällt. Es schmilzt bei 193°. Seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

0,2036 g gaben 0,0430 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_6SNa$ (336):	Gefunden:
Na	6,84
	6,84 %

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 105

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter H_2SO_4 fällt Benzylsulfonmalonester aus. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, anisotropen Nadeln von schiefer Auslöschung und dem Schmp. 83° . Er löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie Benzylsulfonaminodiazomalonester (siehe S. 103).

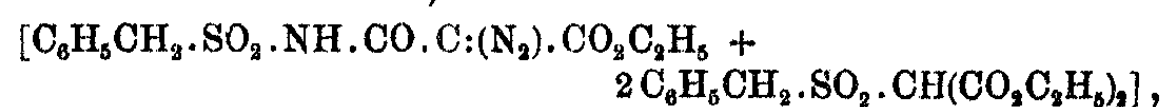
0,1953 g gaben 0,3808 g CO_2 und 0,1046 g H_2O .

0,2086 g „ nach Carius 0,1550 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6S$ (314):		Gefunden:
C	53,48	53,19 %
H	5,77	5,99 „
S	10,20	10,22 „

Kondensation von Benzylsulfonazid mit Malonester durch Natriumäthylat.

1,2 g Natrium werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten 8 g Malonester (1 Mol.) und dann allmählich 9,8 g Benzylsulfonazid (1 Mol.) fein gepulvert unter Kühlung zugegeben. Die Masse löst sich unter Erwärmen mit tief citronengelber Farbe auf, die Flüssigkeit trübt sich aber bald unter Annahme einer schmutziggelben Farbe, indem sich die Natriumsalze der beiden gebildeten Ester als feiner Brei allmählich ausscheiden. Nach längerem Stehen gibt man Wasser zu, äthert aus und fällt die nunmehr klare, gelbe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Das ausfallende Öl wandelt sich schnell in eine feste Masse um. Man preßt ab und löst in heißem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert daraus zunächst der Benzylsulfaminodiazomalonester, $C_6H_5CH_2.SO_2.NH.CO.C:(N_2).CO_2C_2H_5$, vom Schmp. 123° fast rein aus (siehe S. 103). Erhalten $6\frac{1}{2}$ g. Die Mutterlauge wird etwas eingeeengt und daraus $2\frac{1}{2}$ g des Gemisches von 1 Molekül Benzylsulfaminodiazomalonester mit 2 Molekülen Benzylsulfonmalonester,



als weiße Krystallmasse vom Schmp. 73° erhalten. Ausbeute an Benzylsulfonaminodiazomalonester 47%, an Benzylsulfonmalonester 10,5%.

Das Gemisch ändert seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Die Löslichkeitsverhält-

nisse gleichen vollkommen denen des Benzylsulfaminodiazomalonersters (S. 103).

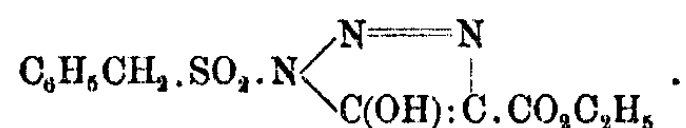
I.	0,1471 g	gaben	0,2756 g	CO ₂	und	0,0723 g	H ₂ O.
	0,1710 g	„	6,4 ccm	N	bei	15°	und 760 mm.
	0,1862 g	„	nach	Carius	0,1873 g	BaSO ₄ .	
II.	0,2368 g	„	0,4419 g	CO ₂	und	0,1129 g	H ₂ O.
	0,1283 g	„	4,7 ccm	N	bei	20°	und 760 mm.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₄₀ H ₄₉ O ₁₇ N ₃ S ₃ (940):		I.	II.
C	51,09		51,11	50,91 %
H	5,25		5,50	5,34 „
N	4,47		4,36	4,17 „
S	10,24		10,13	— „

Zur Trennung des Gemisches werden 15 g mit 9 g festem Natron und 80 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach einer Viertelstunde klare Lösung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich aus der gelben Lösung das Natriumsalz des Benzylsulfonmalonesters (S. 104) in weißen, glänzenden Blättern aus. Erhalten 10,5 g = 98%.

Im Filtrat des Natriumsalzes fällt mit konzentrierter HCl bei guter Kühlung 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol als zähes Öl aus, das in diesem Falle viel langsamer erstarrt als die bei der Verseifung von reinem Benzylsulfaminodiazomalonester erhaltene Oxytriazolsäure.

1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-
1,2,3-triazol und einige Salze desselben,



Das Natriumsalz dieses Oxytriazols erhält man, außer durch Kondensation von Benzylsulfonazid und Malonester mit kalter Natronlauge (S. 103), wenn man den Benzylsulfaminodiazomalonester mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natriumäthylat in absolutem Alkohol übergießt. Unter Erwärmen löst sich der Ester, worauf die Flüssigkeit sofort zu einem Brei des Natriumsalzes erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in schwach gelb gefärbten, radialstrahligen Rosetten von gerader Auslöschung. Schmp. 184° unter Zer-

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 107

setzung und Braunfärbung. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0,2862 g gaben 0,0603 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_3\text{SNa}$ (333):	Gefunden:
Na 6,90	6,82 %.

Aus der Lösung in Wasser fällen Säuren das 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol als farbloses Öl, das aber nach wenigen Minuten schon in den krystallinen gelben Benzylsulfaminodiazomalonester übergeht.

Das Ammonsalz des Oxytriazols entsteht durch Behandeln des Diazomalonesters mit alkoholischem Ammoniak. Der Ester geht in Lösung und allmählich scheidet sich das Ammonsalz in schwach gelb gefärbten, kleinen anisotropen Prismen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch eine weitere Menge des Salzes. Schmp. 140° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und in Alkohol.

0,1101 g gaben 16,7 cem N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ (328):	Gefunden:
N 17,07	17,08 %.

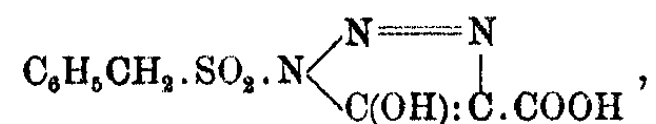
Beim Versetzen einer Lösung des Natrium- oder Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid erhält man das Bariumsalz als weißen, krystallinen Niederschlag.

0,2113 g gaben 0,0643 g BaSO_4 .

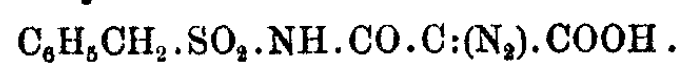
Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Ba}$ (758):	Gefunden:
Ba 18,13	17,91 %.

Mit CaCl_2 gibt die Lösung des Natriumsalzes keinen Niederschlag, auch nicht mit Mn-, Zn-, Co-Salzen. Mit FeCl_3 entsteht eine gelbe, mit CuSO_4 in der Wärme eine weiße Fällung, mit AgNO_3 tritt in der Kälte sofort Zersetzung ein.

1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol,



und Benzylsulfonaminodiazomalonsäure,



10 g Benzylsulfaminodiazomalonester werden mit 50 cem 10 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach etwa einer Viertelstunde klare Lösung mit gelber Farbe ein-

getreten ist. Man versetzt unter Kühlung in einer Kältemischung tropfenweise mit kalter konzentrierter Salzsäure. Jeder Tropfen bewirkt eine weiße Fällung, die beim Umschütteln wieder verschwindet und schließlich bei eingetretener Neutralisation bestehen bleibt. Die gefällte Oxytriazolsäure stellt eine zähe, schmierige, farblose Masse dar, die beim Streichen auf Ton in einigen Minuten zur Benzylsulfamindiazomalonsäure erstarrt. Ein kleiner Teil der Fällung ist vorher schon kristallin. Ausbeute 7,6 g = 84%.

Diese Säure ist sehr unbeständig und ändert fortwährend ihren Zersetzungspunkt. Die Analyse wurde mit frisch bereitetem Material vorgenommen.

0,2804 g gaben 0,3569 g CO₂ und 0,0744 g H₂O.
0,2887 g „ 36,2 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₆ N ₃ S (288):		Gefunden:
C	42,39	42,26 %
H	3,20	3,61 „
N	14,84	14,36 „

Benzylsulfamindiazomalonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Durch heißes Wasser wird sie wie folgt zersetzt:

Benzylsulfaminoglykolsäure,



10 g Benzylsulfamindiazomalonsäure werden mit der fünffachen Menge Wasser in einem Schliffkolben am Verdrängungsapparat auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 70° beginnt schon eine lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff, die nach kurzer Zeit zu Ende ist. Der Stickstoff ist fast quantitativ abgespalten worden. Erhalten 720 ccm N₂. Die Substanz ist bis auf einen kleinen Rest, von dem abfiltriert wird, in Lösung gegangen. Beim Erkalten schieden sich 3 1/2 g Benzylsulfaminoglykolsäure aus, durch Eindampfen noch weitere 2 g. Ausbeute 68%. Die Säure hat die Neigung, zuerst ölig auszufallen, das Öl wandelt sich aber schnell in farblose Nadeln von gerader Auslöschung um, die bei 119° schmelzen. Sie wird aus heißem Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 120°.

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 109

0,2081 g gaben 0,8579 g CO₂ und 0,0964 g H₂O.
 0,1505 g „ 8,4 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₄ NS (229):		Gefunden:
C	47,14	46,92 %
H	4,84	5,18 „
N	6,11	6,81 „

Benzylsulfaminoglykolsäure ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in Benzol, schwer löslich in Äther oder Ligroin.

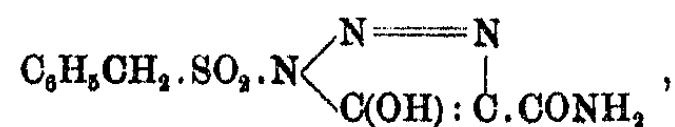
Durch konzentrierten HCl wird sie beim Kochen in Benzylsulfamid und Glykolsäure gespalten. Das Benzylsulfamid fällt beim Erkalten ebenfalls zunächst ölig aus. Kristallisiert aus Wasser in farblosen Prismen vom angegebenen Schmp. 105°.¹⁾

0,1450 g gaben 10,7 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für C ₇ H ₉ O ₂ NS (171):		Gefunden:
N	8,18	8,24 %

Die Glykolsäure wurde im Filtrat des Benzylsulfamids nach Erwärmen mit mäßig starker Salpetersäure als Oxalsäure nachgewiesen.

1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxy-1,2,3-triazol,



Ammonsalz desselben und 4-Benzylsulfamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol,



4 g Benzylsulfaminodiazomalonester werden mit der dreifachen Menge starkem, wäßrigem Ammoniak im Rohr einige Stunden auf 75° erhitzt. Die entstandene, klare, rotgelbe Lösung wird zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, etwas mit Wasser ver-

¹⁾ v. Pechmann, Ber. 6, 535 (1873). Otto u. Lüders geben den Schmp. 102° an; Ber. 13, 1287 (1880).

dünnt und in der Kälte mit Schwefelsäure angesäuert. Es fällt 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol als rotgelbes, klebriges Öl aus, daneben allmählich farblose Kryställchen, in Berührung mit welchen das Öl schnell krystallin wird unter Umlagerung in 4-Benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol. Ausbeute 3,2 g = 88,5 %. Die Umlagerung erfolgt schneller beim Aufkochen mit wenig Alkohol, woraus das 4-Benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol in gelben Prismen krystallisiert.

Reiner bekommt man die beiden Körper, wenn man auf den Benzylsulfaminodiazomalonester in einer geschlossenen Flasche einen Überschuß von starkem, wäßrigem Ammoniak mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Die Lösung ist in diesem Fall hellgelb und nach dem Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation erhält man das Ammoniumsalz des 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols in schwefelgelben, zentimetergroßen, zweiachsigen Krystallen, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,0875 g gaben 18,9 ccm N bei 25° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N_5S$ (299):		Gefunden:
N	23,41	23,49 %

Aus der Lösung des Ammonsalzes in Wasser fällt verdünnte Schwefelsäure wieder zunächst das farblose ölige 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol aus, das sich allmählich in das feste 4-Benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazol umlagert, welches aus Alkohol in gelben, anisotropen Prismen von gerader Auslöschung krystallisiert. Es schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

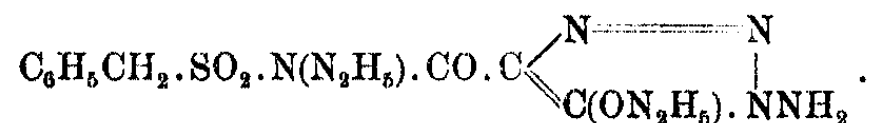
0,1908 g gaben 0,2962 g CO_2 und 0,0670 g H_2O .

0,1299 g „ 23,0 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4S$ (282):		Gefunden:
C	42,54	42,35 %
H	3,57	3,93 „
N	19,86	19,49 „

Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, leicht in heißem Alkohol.

Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols,



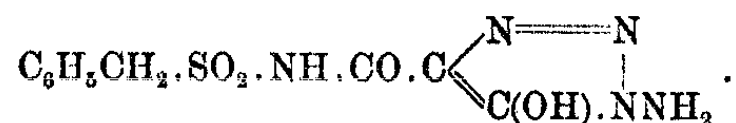
7,5 g Benzylsulfaminodiazomalonester werden in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 3 Mol. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Rotfärbung setzt eine geringe Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein, die aber bald aufhört. Nach etwa einer halben Stunde beginnt plötzlich die Ausscheidung des Bis-Diammoniumsalzes, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Im Filtrat fällt beim Erwärmen mit noch etwas Hydrazinhydrat eine weitere Menge des Salzes aus. Erhalten $5\frac{1}{2}$ g = 63%. Das Salz ist farblos und krystallisiert aus Wasser in sehr harten anisotropen Krusten, die sich bei 179° zersetzen.

0,2018 g gaben 0,2461 g CO_2 und 0,0938 g H_2O .
0,0967 g „ 29,7 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_9\text{S}$ (361):		Gefunden:
C	33,23	33,27 %
H	5,29	5,20 „
N	34,90	35,04 „

Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser.

1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol,

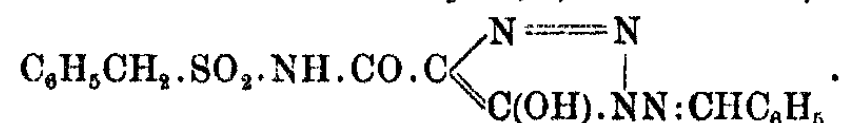


Säuert man die Lösung des Bis-Diammoniumsalzes in heißem Wasser mit verdünnter Salzsäure an, so fällt 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol fein krystallisiert aus. Es bildet anisotrope, farblose Prismen vom Zersetzungsp. 155° und ist in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther schwer löslich, leichter in Alkohol und heißem Wasser.

0,2097 g gaben 0,3089 g CO_2 und 0,0706 g H_2O .
0,1515 g „ 31,6 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₃ S (297):		Gefunden:
C	40,93	40,19 %
H	3,73	3,77 „
N	23,57	23,59 „

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



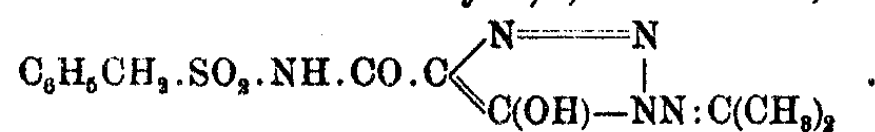
Man versetzt die heiße, alkoholische Lösung des 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazols mit etwas Benzaldehyd. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung der Benzalverbindung in kleinen, schwach gelb gefärbten Kryställchen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Schief abgebrochene anisotrope Prismen, die sich bei 190° zersetzen.

0,1282 g gaben 20,8 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N ₃ S (385):		Gefunden:
N	18,18	18,30 %

Schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin, löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol und Chloroform.

Acetylverbindung des 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols,

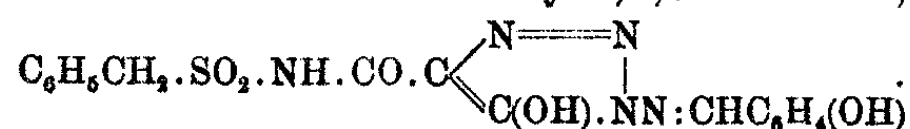


Sie scheidet sich nach dem Versetzen der heißen, alkoholischen Lösung des 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazols mit etwas Aceton sofort in schwach gelb gefärbten anisotropen Nadelchen vom Zersetzungsp. 178° ab.

0,1369 g gaben 25,9 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ O ₄ N ₃ S (337):		Gefunden:
N	20,77	20,77 %

o-Oxybenzalverbindung des 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols,



Zur heißen, alkoholischen Lösung des 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazols gibt man einige Tropfen

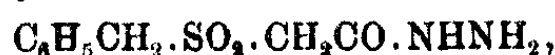
Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 113

Salicylaldehyd. Erst nach längerer Zeit scheidet sich die o-Oxybenzalverbindung in kleinen gelben anisotropen Kryställchen ab, die sich bei 187° zersetzen.

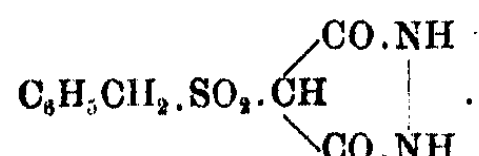
0,0842 g gaben 13,0 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₆ N ₅ S (401):	Gefunden:
N 17,46	17,22 %.

Benzylsulfonessigsäurehydrazid,



und cyclisches sekundäres Benzylsulfonmalonhydrazid,



6 g Benzylsulfonmalonester werden mit 3 g Hydrazinhydrat verrieben. Der Ester geht unter Erwärmung in Lösung, und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus Benzylsulfonessigsäurehydrazid besteht. Erhalten 3,4 g = 78%. Man saugt ab und wäscht mit absolutem Alkohol. Erwärmt man das alkoholische Filtrat kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten 0,3 g (= 5,5%) des Diammoniumsalzes des cyclischen Benzylsulfonmalonhydrazids aus, unreinigt durch etwas Benzylsulfonessigsäurehydrazid.

Die gleichen Ausbeuten erhält man, wenn man Benzylsulfonmalonester und Hydrazinhydrat in absolutem Alkohol löst und unter Rückfluß kocht. Hat man gerade die zum Lösen nötige Menge Alkohol genommen, so scheidet sich das Diammoniumsalz in der Hitze nach etwa einer halben Stunde aus. Man saugt heiß ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man das Benzylsulfonessigsäurehydrazid.

Benzylsulfonessigsäurehydrazid schmilzt roh bei etwa 144°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, der die kleinen Mengen von beigemengtem Diammoniumsalz ungelöst läßt, schmilzt es bei 148°. Farblose, anisotrope Blätter, schwer löslich in Wasser, Äther, etwas leichter in Benzol, Chloroform, Ligroin, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,1098 g gaben 0,1917 g CO₂ und 0,0520 g H₂O.

0,1111 g „ 12,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_3N_2S$ (228):		Gefunden:
C	47,84	47,68 %
H	5,30	5,30 „
N	12,28	12,68 „

Das Diammoniumsalz des cyclischen sekundären Benzylsulfonmalonhydrazids wird durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol von beigemengtem Benzylsulfonessigsäurehydrazid befreit. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, seidenartigen, anisotropen Nadeln vom Schmp. 232° unter Zersetzung. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

0,1479 g gaben 0,2273 g CO_2 und 0,0634 g H_2O .
0,0886 g „ 14,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4S$ (286):		Gefunden:
C	41,94	41,93 %
H	4,93	4,80 „
N	19,58	19,66 „

Versetzt man die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes mit Benzaldehyd, so wird die Diammoniumgruppe als unlösliches Benzalazin abgespalten.

0,1510 g gaben 0,1069 g Benzalazin.
Berechnet: 0,1098 g.

Man filtriert vom Benzalazin ab, befreit das Filtrat durch Ausäthern von überschüssigem Benzaldehyd und erhält dann durch Eindampfen das cyclische, sekundäre Benzylsulfonmalonhydrazid in farblosen zweiachsigen Krystallen, die, aus Wasser umkrystallisiert, wohl ausgebildete Tafeln bilden. Schmp. 253° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und gibt mit $AgNO_3$ allmählich einen weißen Niederschlag. Zu einer Analyse reichte die Menge der Substanz nicht aus.

Benzalverbindung des Benzylsulfonessigsäurehydrazids,



Die Lösung des Benzylsulfonessigsäurehydrazids in sehr verdünnter Salzsäure wird mit einigen Tropfen Benzaldehyd

Einw. von Benzylsulfonazid auf Malonester. 115

geschüttelt. Alsbald beginnt die Ausscheidung der Benzalverbindung in dichten, weißen Flocken. Nach einiger Zeit wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und dann noch mit Äther gewaschen. Die weiße Benzalverbindung krystallisiert aus Alkohol in wohlausgebildeten, kleinen, glänzenden, zweiachsigen Kryställchen von rhombischem Habitus. Schmp. 179°.

0,1815 g gaben 0,4025 g CO₂ und 0,0811 g H₂O.
0,1158 g „ 9,3 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N ₂ S (316):		Gefunden:
C	60,73	60,50 %
H	5,10	5,00 „
N	8,86	9,11 „

Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, leichter in heißem Alkohol.

Benzylsulfonessigsäureazid,
C₆H₅CH₂.SO₂.CH₂CO.N₃.

Benzylsulfonessigsäurehydrazid wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Das Azid fällt als weißer Niederschlag fast quantitativ aus. Es wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und in trockenem Äther gelöst, aus dem es beim Verdunsten im Vakuum krystallisiert. Es ist farblos, anisotrop, zersetzt sich bei 81° und verpufft in der Flamme ziemlich lebhaft.

0,0992 g gaben 15,0 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für C ₆ H ₉ O ₃ N ₃ S (239):		Gefunden:
N	17,87	16,73 %

Schwer löslich in Wasser, Ligroin; leichter in Äther und Benzol; leicht in Alkohol und Chloroform.

Benzylsulfonessigsäureanilid,
C₆H₅CH₂.SO₂.CH₂CO.NHC₆H₅.

1 g Benzylsulfonessigsäureazid wird in Äther gelöst und dazu die berechnete Menge frisch destilliertes Anilin gegeben. Nach teilweisem Abdampfen des Äthers krystallisiert das Anilid in schwach gelb gefärbten Kryställchen aus, die

beim Waschen mit Äther farblos werden und roh bei 165° schmelzen. Erhalten 1 g = 83%. Aus Alkohol oder Benzol erhält man farblose anisotrope Prismen vom Schmp. 170°, während R. Lesser und A. Mehrländer¹⁾ aus dem Chlorid mit Anilin gelbe Krystalle vom Schmp. 171° erhielten.

0,1529 g gaben 7,0 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ O ₃ NS (289):	Gefunden:
N 4,84	5,02 %.

Schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin; leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol, Chloroform.

Benzylsulfonessigsäure-p-toluidid,
C₆H₅CH₂.SO₂.CH₂CO.NHC₆H₄CH₃.

Die Darstellung ist analog der des Anilids. Ausbeute fast quantitativ. Das Toluidid schmilzt roh bei 145°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151°. Farblose, wohl ausgebildete, hemimorphe, anisotrope Prismen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Anilid.

0,1908 g gaben 8,2 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₃ NS (303):	Gefunden:
N 4,62	4,79 %.

¹⁾ Ber. 56, 1647 (1923).

**178. Über das Hydrazid und Azid
der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure.¹⁾**

Von

Theodor Curtius und Wilhelm Stoll.

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

Wir haben das Hydrazid der Acetylsulfanilsäure dargestellt und näher untersucht und sind weiter durch Verseifung der Acetylgruppe zum Hydrazid der Sulfanilsäure selbst gelangt, zu dessen Gewinnung die gebräuchliche Methode der Einwirkung von Hydrazin auf Sulfochloride keine Anwendung finden konnte, da das Sulfanilsäurechlorid²⁾ nicht erhalten werden konnte.

Das als Ausgangsmaterial dienende acetylsulfanilsaure Natrium wurde nach der Angabe von G. Schroeter³⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sulfanilsäure dargestellt. Durch Chlorieren dieses Natriumsalzes mit Phosphor-pentachlorid war das Acetylsulfanilsäurechlorid in 80% Ausbeute erhalten worden. Es gelang uns indessen nicht, die Ausbeute über 50% zu steigern, zumal das Chlorid infolge seiner geringen Löslichkeit in Benzol sich nur schwierig umkrystallisieren und reinigen ließ. Durch längeres Stehen in feuchter Luft, namentlich in der Wärme, wird das Chlorid, wie wir fanden, unter Salzsäureabspaltung zersetzt, die verseifend auf die Acetylgruppe einwirkt, so daß zuletzt wieder Sulfanilsäure resultiert. Das in feinen, gelblichen Nadelchen krystallisierende Chlorid hatte den angegebenen Schmp. 149°.

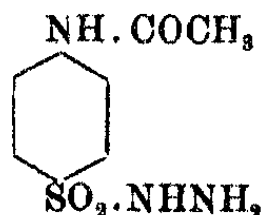
¹⁾ Wilhelm Stoll, „Über das Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure (Bildung von Azofarbstoffen, welche Sulfazidgruppen enthalten)“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925; Druck von Weiss und Hameier, Ludwigshafen a/Rh.

²⁾ C. Laar, „Beiträge zur Kenntnis der Sulfanilsäure“. Dies. Journ. [2] 20, 250 (1879).

³⁾ Ber. 39, 1561 (1906).

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure.

Trägt man fein verriebenes Acetylsulfanilsäurechlorid in eine mit Wasser verdünnte Hydrazinhydratlösung ein, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das Acetylsulfanilsäurehydrazid:



Um der Bildung eines sekundär symmetrischen Bisacidylhydrazids, $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHNH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$, vorzubeugen¹⁾, wurde ein Überschuß der berechneten Menge Hydrazinhydrat angewandt und das Sulfochlorid langsam in kleinen Anteilen zur Hydrazinlösung gegeben.

Das primäre Hydrazid der Acetylsulfanilsäure, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHNH}_2$, ist ein aus Wasser in glänzenden Schuppen krystallisierender Körper, der sich nur in heißem Wasser und Alkohol löst. Er besitzt amphoteren Charakter, löst sich einerseits spielend in verdünnten Mineralsäuren bei kurzem Erwärmen, andererseits in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte; in beiden Fällen unter Salzbildung. Beim Abkühlen einer heißgesättigten salzsauren Lösung läßt diese auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat des Acetylsulfanilsäurehydrazids ausfallen.

Ein Natriumsalz des Acetylsulfanilsäurehydrazids erhält man, wenn man der Lösung des Hydrazids in absolutem Alkohol die berechnete Menge Natriumäthylat zusetzt. Der Wasserstoff der Imidogruppe im Hydrazinrest wird durch Alkalimetalle vertreten; sowohl die Benzal- als auch die Acetonverbindung können solche Natriumsalze bilden. Mit Silbernitrat entsteht ein Anlagerungssalz von 2 Mol. Acetylsulfanilsäurehydrazid an 1 Mol. Silbernitrat.

Das Acetylsulfanilsäurehydrazid kondensiert sich, wie alle Säurehydrazide, mit Aldehyden und Ketokörpern zu gut krystallisierenden Derivaten. So erhält

¹⁾ Th. Curtius u. F. Lorenzen, „Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren“. Dies. Journ. [2] 58, 160 (1898).

man in einer sehr verdünnt schwefelsauren Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd das Benzalacetylsulfanilsäurehydrazid.

Ebenso leicht entsteht die schön krystalline Acetonverbindung des Acetylsulfanilsäurehydrazids.

Diese Kondensationsprodukte sind farblose, aus heißem verdünnten Alkohol gut krystallisierende Körper, die in Wasser und Äther vollkommen unlöslich sind. In verdünnten Alkalien lösen sie sich schon in der Kälte unter Salzbildung. Durch Säuren werden sie in der Wärme in ihre Komponenten zerlegt.

Acetylsulfanilsäurehydrazid reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbersalzlösung schon in der Kälte, letztere bei kurzem Erwärmen fast augenblicklich unter Spiegelbildung. Benzal- und Acetonverbindung zeigen diese Eigenschaft nicht. Auf dem Spatel erhitzt, schmelzen die Derivate des Hydrazids, sowie dieses selbst unter Gasentwicklung, Dunkelfärbung und starkem Aufblähen.

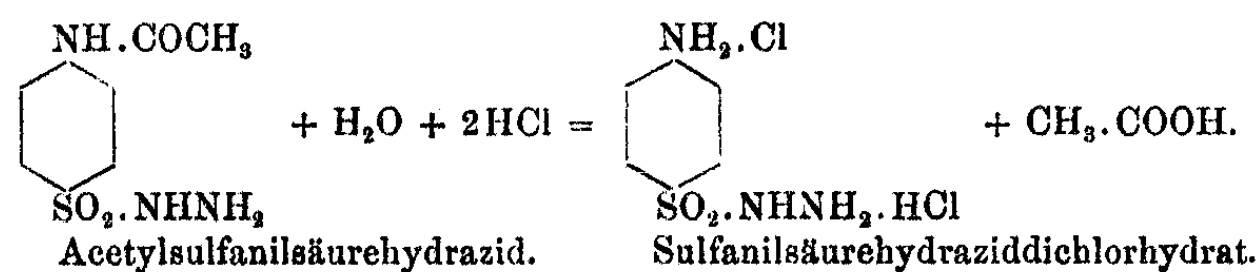
Das Acetylsulfanilsäureazid, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.SO}_2\text{.N}_3$, wurde sowohl aus dem Acetylsulfanilsäurehydrazid mittels Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, als auch aus Acetylsulfanilsäurechlorid durch Umsatz mit Natriumazid erhalten. Bei der Darstellung vermeide man es, das Acetylsulfanilsäurechlorid zu lange mit Alkohol zu erwärmen, da dabei nicht nur Veresterung, sondern weitgehende Spaltung eintritt, die bis zur Rückbildung der Sulfanilsäure führen kann.

Acetylsulfanilsäureazid ist leicht löslich in Äther und Alkohol, in Chloroform und Benzol nur in der Hitze; unlöslich in Wasser und Ligroin. Aus Benzol erhält man das Azid in Form kleiner weißer Nadelchen. Gegen heißes Wasser und Alkohol ist das Acetylsulfanilsäureazid verhältnismäßig beständig. Durch verseifende Mittel wird es jedoch leicht angegriffen. So spaltet es beim Kochen mit verdünnten Alkalien die Acetylgruppe und Stickstoffalkali ab unter Bildung von Natriumsulfanilat. Durch längeres Kochen mit verdünnten Mineral-säuren entsteht Sulfanilsäure neben Stickstoffwasserstoffsäure und Essigsäure. Das Acetylsulfanilsäureazid schmilzt bei 107° und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel nach vorherigem Schmelzen unter Gasentwicklung und unter Bildung von dichtem braunen Rauch und voluminösen Rußflocken.

Hydrazinhydrat auf das nicht bekannte Sulfanilsäurechlorid¹⁾ nicht zur Anwendung gebracht werden.

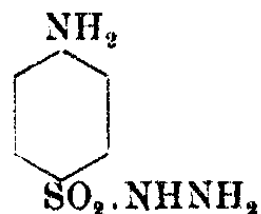
Versuche über das Acetylsulfanilsäurechlorid, durch Abspaltung der Acetylgruppe zu dem gesuchten Sulfochlorid zu gelangen, scheiterten daran, daß zugleich mit der Acetylgruppe stets auch das Sulfochlorid verseift wurde.

Es wurde deshalb versucht, vom bereits fertigen Acetylsulfanilsäurehydrazid, zu dem gesuchten Sulfanilsäurehydrazid zu gelangen. Es ist nicht leicht, die Verseifung so zu leiten, daß einerseits die Acetylgruppe vollkommen abgespalten, andererseits das Säurehydrazid nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Als gänzlich ungeeignet erwiesen sich alkalische Mittel. Sie wirken in der Kälte kaum ein. In der Wärme tritt weitgehendste Zersetzung ein unter Bildung schmieriger, nach Mercaptan riechender Stoffe. Verdünnte Mineralsäuren zeigen in der Kälte keine Einwirkung; bei längerem Erhitzen entsteht das gesuchte Hydrazid nur in geringer Ausbeute neben viel Sulfanilsäure. Erwärmt man dagegen das Acetylsulfanilsäurehydrazid nur kurze Zeit mit wenig konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade, so erhält man das zweifach salzsaure Salz des gesuchten Hydrazids in befriedigender Ausbeute:



Durch Zugabe von Sodalösung wird aus diesem Chlorhydrat das Hydrazid selbst leicht in Freiheit gesetzt.

Das Hydrazid der Sulfanilsäure,



löst sich verhältnismäßig leicht in heißem Wasser ohne merkliche Zersetzung und krystallisiert aus absolutem Alkohol in

¹⁾ C. Laar, a. a. O.

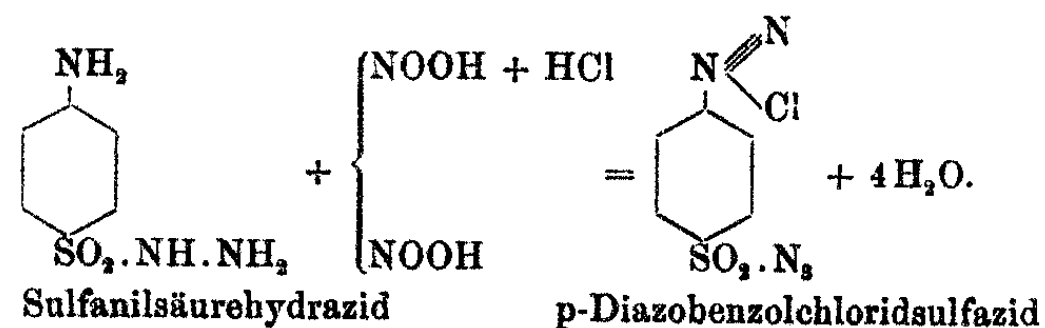
Form wasserheller Prismen vom Schmp. 131°. Von verdünnten Säuren wird es unter Salzbildung leicht aufgenommen. Aus der heißen konzentrierten salzsauren Lösung krystallisiert das zweifach salzsaure Salz des Sulfanilsäurehydrazids in Form von gelblichen Blättchen aus, die sich in wenig Wasser klar lösen.

Sulfanilsäurehydrazid reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bei längerem Stehen schon in der Kälte. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung.

Zur Charakterisierung wurde die Benzal- und Acetylverbindung des Sulfanilsäurehydrazids dargestellt. Beide krystallisieren in farblosen oder schwach gelblichen Nadelchen.

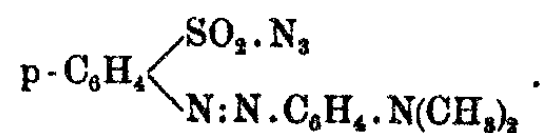
Diazotierung des Sulfanilsäurehydrazids
(p-Diazobenzolchloridsulfazid).

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Sulfanilsäurehydrazid in salzsaurer Lösung entsteht p-Diazobenzolsulfazid in Form seines salzsauren Salzes:



Dasselbe bleibt in der diazotierten Flüssigkeit in Lösung. Versetzt man dieselbe mit Dimethylanilin, so bildet sich ein aus Alkohol in prächtig rubinroten Nadeln krystallisierender, dem Helianthin entsprechender Amidoazofarbstoff, das

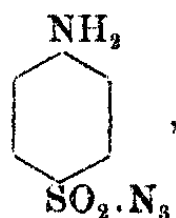
p-Dimethylamino-azo-benzolsulfazid,



Der Farbstoff besitzt einen scharfen Schmelzpunkt, ist in kaltem Wasser kaum löslich und wird von heißem Alkohol leicht aufgenommen.

Sulfanilsäureazid.

Auch zur Darstellung des Sulfanilsäureazids selbst, des p-Amidobenzolsulfazids:



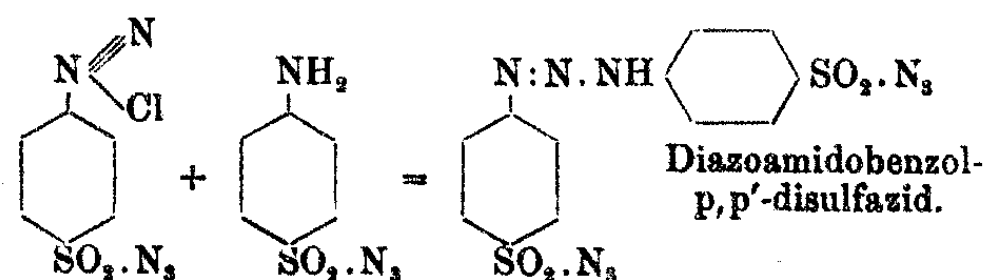
konnte nur die Verseifung des entsprechenden Acetylderivats in Frage kommen. Kocht man das Acetylsulfanilsäureazid nur wenige Minuten mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich beim Abkühlen aus der konzentrierten Lösung das erwartete Azid in Form seines salzsauren Salzes in guter Ausbeute aus.

Setzt man aus diesem Chlorhydrat das Azid mit Sodalösung in Freiheit, so scheidet sich die Base, das p-Amidobenzolsulfazid, als Öl aus, das nur schwer zur Krystallisation zu bringen ist.

Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Äther. Von Alkalien wird die Sulfazidgruppe angegriffen; gegen konzentrierte Salzsäure ist dieselbe aber verhältnismäßig beständig. Sulfanilsäureazid schmilzt bei 36° und verpufft, höher erhitzt, lebhaft unter starker Rauchentwicklung.

Diazotierung des Sulfanilsäureazids (Bildung von Azofarbstoffen mit Sulfazidresten).

Wie zu erwarten, läßt sich die freie Amidogruppe des so gewonnenen Azids leicht diazotieren. Führt man diese Reaktion in ganz schwach saurer, fast neutraler Lösung aus, so wirkt ein Molekül des diazotierten Sulfanilsäureazides auf ein Molekül unveränderten Azids ein und ein Wasserstoff der Amidogruppe wird durch den Diazorest ersetzt. Es entsteht das Diazoamidobenzol-p,p'-disulfazid:



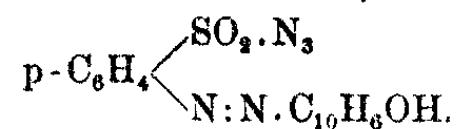
Das Produkt scheidet sich in dichten, gelben Flocken aus und krystallisiert aus Alkohol in langen, gelben Nadeln. In Säuren ist es unlöslich.

Mit Aminen und Phenolen reagiert das diazotierte Sulfanilsäureazid unter Bildung von Azofarbstoffen, die in Wasser unlöslich sind, sich aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen lassen und scharfe Schmelzpunkte besitzen.

So entsteht mit Dimethylanilin das bereits weiter oben beschriebene p-Benzolsulfazid-azo-Dimethylanilin. Durch Mischschmelzpunkt wurden die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Farbstoffe als identisch erkannt.

Mit β -Naphthol entsteht ein dem „Orange II“ entsprechender Oxyazofarbstoff mit ähnlichen Eigenschaften, das

p-Benzolsulfazid-azo- β -Naphthol,

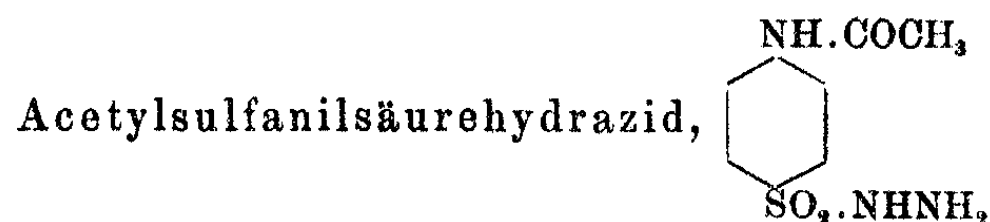


Die dargestellten Azofarbstoffe sind vor allen bisher erhaltenen dadurch charakterisiert, daß sie einen Azidrest (N_3) besitzen. Sie verpuffen trotzdem nur sehr schwach, zuweilen schmelzen sie unter langsamer Gasentwicklung. Dagegen explodiert die beschriebene Diazoamidoverbindung im Röhrchen wenige Grade über dem Schmelzpunkt äußerst heftig.

Sulfanilazid und Malonester.

Das Verhalten des Sulfanilazids gegen Malonester war das normale. Mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel bildet sich unter Gelbfärbung zunächst das erwartete Natriumsalz des Triazolesters. Dasselbe krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in Form warzenförmiger, strahliger Krystalle von schmutziggelber Farbe. Der Charakter eines beim Ansäuern sich zunächst bildenden Triazolesters konnte nicht festgestellt werden; eine Enolreaktion war nicht nachzuweisen, es schied sich vielmehr sofort der Diazoester als pulvriger, schwach gelbgrüner Körper ab, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert den Schmp. 132° zeigte.

Ausführung der Versuche.



In 10 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 2 Mol.), die man mit dem gleichen Volumen Eiswasser verdünnt, werden langsam unter Umrühren 23 g fein verriebenes Acetylsulfanilsäurechlorid¹⁾ eingetragen. Das sich stark erwärmende Gemisch kühlt man durch Einstellen in Eis. Nach längerem Stehen wird der gelbliche Krystallbrei des Hydrazids abgesaugt und zur Entfernung des gebildeten Hydrazinchlorids mit Eiswasser gut gewaschen. Man löst in heißem Wasser, filtriert von Spuren fester Substanz (Dihydrazid?) und kühlt die Lösung schnell ab, da sonst partielle Zersetzung des Hydrazids eintritt. Dabei scheidet sich das Acetylsulfanilsäurehydrazid in glänzenden Schuppen vom Schmp. 173° aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem absoluten Alkohol erhält man kleine weiße Nadelchen, die nunmehr bei 177—178° unter starker Gasentwicklung schmelzen.

Acetylsulfanilsäurehydrazid ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, in Äther, Benzol, Toluol und Chloroform, leicht löslich in heißem Wasser, nur schwierig in heißem absoluten Alkohol. Kocht man das Hydrazid längere Zeit mit Wasser oder verdünntem Alkohol, so tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein, dagegen zeigt es durch Kochen mit absolutem Alkohol keinerlei Veränderung.

0,1678 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2563 g CO₂ und 0,0781 g H₂O.

0,1658 g gaben 36,0 ccm N bei 16° und 753 mm.

0,1788 g „ nach Carius 0,1826 g BaSO₄.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₂ N ₂ S (229,2):		Gefunden:
C	41,88	41,67 %
H	4,84	4,87 „
N	18,34	18,35 „
S	13,99	14,04 „

¹⁾ Vgl. S. 117.

Acetylsulfanilsäurehydrazidchlorhydrat.

Acetylsulfanilsäurehydrazid löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Schon wenige Tropfen konzentrierter Salzsäure lassen das salzsaure Acetylsulfanilsäurehydrazid aus der Lösung in Form kleiner weißer Blättchen fast vollkommen ausfallen. Man saugt ab und befreit im Kaliexsiccator von überschüssiger Salzsäure. Das Produkt ist vollkommen rein und schmilzt bei 163—165° unter Gasentwicklung.

Das salzsaure Salz zeigt Blättchen mit zum Teil guter krystallographischer Begrenzung, die optisch zweiachsig (negativ) sind. Es löst sich leicht in verdünntem Alkohol, spaltet aber beim Erhitzen Salzsäure ab. In Wasser tritt Dissoziation ein, aus konzentrierter Lösung scheidet sich das Hydrazid aus.

0,1534 g gaben in salpetersaurer Lösung mit AgNO_3 gefällt 0,0816 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{ClS}$ (265,7):	Gefunden:
Cl 13,34	13,16 %.

Natriumsalz des Acetylsulfanilsäurehydrazids.

Gibt man zu einer kalten Lösung von Acetylsulfanilsäurehydrazid in absolutem Alkohol eine alkoholische Lösung der berechneten Menge Natrium, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Natriumsalz des Acetylsulfanilsäurehydrazids aus. Der Körper wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bildet nach dem Trocknen ein weißes, mikrokristallines Krystallpulver, das nicht hygroskopisch ist und beim Erhitzen sich unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzt.

In wenig Wasser löst sich das Salz klar auf. Beim Verdünnen und Ansäuern fällt jedoch das Hydrazid aus.

0,2293 g gaben 0,0650 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{NaS}$ (251,2):	Gefunden:
Na 9,15	9,18 %.

Silbernitratsalz des Acetylsulfanilsäurehydrazids.

Löst man Acetylsulfanilsäurehydrazid in siedendem Wasser und kühlt sofort, so scheidet sich auf Zusatz von wäßrigem Silbernitrat ein weißer, pulveriger, amorpher Niederschlag ab, der sich leicht schwärzt. Löst man hingegen das Hydrazid in

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure. 127

absolutem Alkohol und versetzt mit absolut alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein farbloses, schwer lösliches Anlagerungssalz von zwei Molen Acetylsulfanilsäurehydrazid an ein Mol AgNO_3 aus, das abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, kleine glänzende Blättchen zeigt, die sich im Licht nur langsam dunkel färben. Beide Produkte zeigten denselben Silbergehalt.

I. 0,1570 g gaben 0,0274 g Silber.
II. 0,1262 g „ 0,0220 g Silber.

Berechnet für		Gefunden:	
$(\text{COCH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHNH}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$ (628,3):		I.	II.
Ag	17,17	17,45	17,43 %.

Benzalacetylsulfanilsäurehydrazid.

Eine Lösung von 2,3 g Acetylsulfanilsäurehydrazid in heißem Wasser wird tropfenweise mit der äquimolaren Menge (1 g) Benzaldehyd versetzt. Beim Schütteln scheidet sich die Benzalverbindung in dichten weißen Flocken in kurzer Zeit aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Alkohol und Äther, um etwa überschüssiges Benzaldehyd zu entfernen und trocknet. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (50%) erhält man kleine, weiße, seideglänzende Nadelchen vom Schmp. 182° , die sich zu filzigen Büscheln vereinigen. Die Ausbeute kommt der berechneten sehr nahe. Von verdünnten Alkalien wird die Benzalverbindung schon in der Kälte unter Salzbildung leicht aufgenommen und kann durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden.

0,1682 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3496 g CO_2 und 0,0718 g H_2O .

0,1227 g gaben 14,2 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (317,3):		Gefunden:
C	56,73	56,70 %
H	4,76	4,77 „
N	13,24	13,45 „

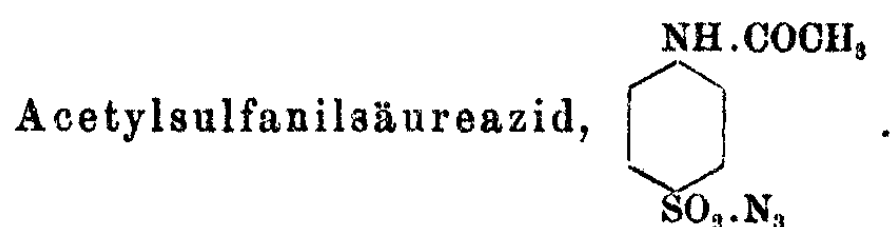
Acetonylacetylsulfanilsäurehydrazid.

Löst man das Acetylsulfanilsäurehydrazid in verdünnter Salzsäure und versetzt mit der äquivalenten Menge Aceton, so scheidet sich die Verbindung in Form eines dichten,

weißen Niederschlages vom Schmp. 160° ab. Ein reineres Produkt erhält man, wenn man eine klare Lösung des Hydrazids in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsiccator verdunstet. Es hinterbleibt ein weißes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 172° , das sich in heißem Alkohol und Aceton leicht löst. Aus verdünntem Alkohol erhält man mikroskopisch kleine Blättchen von oft deutlich hexagonalem Umriß (Auslöschung nicht vorhanden), die konstant bei 174° schmelzen.

0,1906 g gaben 25,3 ccm N bei 14° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_3S$ (269,3):	Gefunden:
N 15,61	15,48 %.



1. Darstellung aus dem Hydrazid mit salpetriger Säure.

2,3 g Acetylsulfanilsäurehydrazid werden in etwa 25 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und in etwa 1 Liter Wasser gegossen. Zu der eiskalten Lösung fügt man dann unter lebhaftem Rühren tropfenweise etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit. Das Azid scheidet sich sofort als milchige Trübung aus, die in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war der Schmelzpunkt bei 107° konstant.

2. Darstellung aus Acetylsulfanilsäurechlorid und Stickstoffnatrium.

Folgende Methode erwies sich am vorteilhaftesten:

Man löst 4 g NaN_3 (etwas mehr als ein Molekül) in möglichst wenig Wasser auf, und 11,5 g Acetylsulfanilsäurechlorid in etwa 50 ccm 97 prozent. Alkohol. Zu der Chloridlösung gibt man in kleinen Anteilen unter Umschütteln die Natriumazidlösung. Die Lösung erwärmt sich schwach unter Ausscheidung einer feinen Trübung von Kochsalz. Nach längerem Schütteln gießt man die Lösung in etwa 1 Liter kaltes Wasser, wodurch das ausgeschiedene Kochsalz wieder in Lösung gebracht wird und das Azid sich gelblich krystallin abscheidet.

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure. 129

Die Ausbeute aus 11,5 g Chlorid betrug 11 g Azid = 93% der Theorie.

Acetylsulfanilsäureazid bildet aus Benzol umkrystallisiert farblose, federförmige Wachstumskryställchen (optisch zweiachsig) vom Schmp. 107°, die in Äther und Alkohol bereits in der Kälte, in Benzol nur in der Hitze leicht löslich sind. In kaltem Wasser ist das Azid unlöslich; beim Kochen damit schmilzt es zu einer zähen, öligen Masse, ohne merklich in Lösung zu gehen. Von verdünnter und konzentrierter Salzsäure wird es bereits in der Kälte leicht aufgenommen. Selbst kurzes Aufkochen mit konzentrierter Salzsäure verändert das Azid nicht, dagegen tritt beim Kochen mit verdünnten Alkalien rasch Verseifung ein.

Das Azid erwies sich mit dem aus dem Hydrazid mit salpetriger Säure dargestellten, wie durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde, identisch.

0,1499 g gaben 0,2116 g CO₂ und 0,0434 g H₂O.
0,1227 g „ 23,0 ccm N bei 20° und 759 mm.
0,1182 g „ nach Carius 0,1092 g BaSO₄.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₃ N ₄ S (240,2):		Gefunden:
C	39,98	40,21 %
H	3,35	3,37 „
N	23,33	23,37 „
S	13,34	13,27 „

Kondensation von Acetylsulfanilsäureazid mit Malonester.

Man löst 0,6 g Natrium in 30 ccm Alkohol, versetzt die erkaltete Lösung mit 4 g Malonester und fügt schließlich unter Umschütteln und Kühlen 6 g Acetylsulfanilsäureazid (1 Mol.) in wenig Alkohol gelöst hinzu. Die Lösung färbt sich unter lebhafter Erwärmung sofort tief gelb, scheidet aber erst nach längerem Stehen das Natriumsalz des Triazolesters in büscheligen Nadeln aus. Man destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab, versetzt mit Wasser, äthert zur Entfernung von überschüssigem Malonester aus und fällt die nunmehr klare, gelbe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

Das zunächst ausfallende zähe, dunkelgelbe Öl erstarrt nach dem Streichen auf Ton strahlig zu einer festen Masse. Man

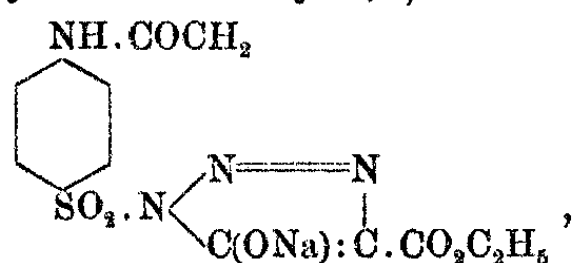
löst in heißem Alkohol; beim Erkalten krystallisiert daraus der Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonsäureäthylester (S. 120).

Er krystallisiert in feinen, hellgelben, verfilzten Nadelchen mit grünlichem Schimmer. Schmp. 146°. Erhalten 5,5 g = 60% der Theorie. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol.

0,1110 g gaben 0,1788 g CO₂ und 0,0416 g H₂O.
0,1368 g „ 18,6 ccm N bei 23° und 764 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₆ N ₄ S (354,3):		Gefunden:
C	44,05	43,95 %
H	3,98	4,19 „
N	15,82	15,76 „

Natriumsalz des Acetylsulfanilsäure-4-carbonsäure-
äthylester-5-oxy-1,2,3-triazol,

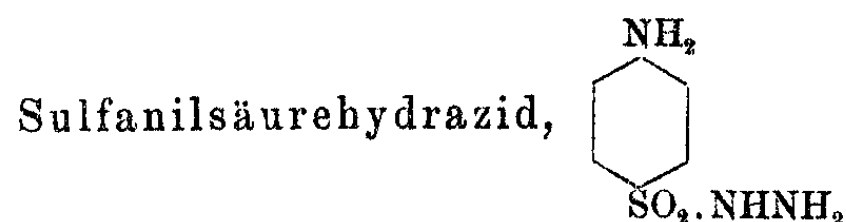


entsteht außer durch Kondensation von Acetylsulfanilsäureazid und Malonester mit Natriumäthylat, wenn man den Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonester mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natriumäthylat in absolutem Alkohol übergießt. Der Ester löst sich unter Erwärmen, worauf nach längerem Stehen das Natriumsalz fast rein auskrystallisiert. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol. Ausbeute fast theoretisch. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in weißen verfilzten Nadelchen mit uneinheitlicher Auslöschung. Beim Erhitzen färbt es sich unter Zersetzung langsam dunkel ohne zu schmelzen.

Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Säuren fällen aus seiner Lösung in Wasser das Acetylsulfanilsäure-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol als gelbes Öl, das aber nach wenigen Minuten schon zu dem krystallinen Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonester erstarrt.

0,1034 g gaben 0,0190 g Na₂SO₄.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₆ N ₄ NaS (376,3):		Gefunden:
Na	6,11	5,95 %



5 g Acetylsulfanilsäurehydrazid werden unter ständigem Rühren auf dem Wasserbade während 5 Minuten mit möglichst wenig konzentrierter Salzsäure behandelt. Das Gemisch verflüssigt sich anfänglich und scheidet dann das Hydrazid als zweifach salzsaures Salz aus. Es ist unbedingt notwendig, die angegebene Zeit einzuhalten, da bei längerer Einwirkung der Salzsäure unter Gasentwicklung schmierige Zersetzungsprodukte entstehen. Man läßt erkalten und setzt das Sulfanilsäurehydrazid mit $\frac{1}{2}$ -n-Sodalösung in Freiheit. Es scheidet sich als weißes Pulver vom Schmp. 120° ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist der Schmelzpunkt bei 131° konstant.

Sulfanilsäurehydrazid wird sowohl von heißem Wasser als auch verdünntem Alkohol aufgenommen und krystallisiert aus letzterem in großen prismatisch ausgebildeten, rhombischen Krystallen von guter Spaltbarkeit. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbersalzlösung werden reduziert. Es löst sich leicht in Alkalien und Säuren zu den entsprechenden Salzen. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es zuerst unter Gasentwicklung und Aufblähen; höher erhitzt tritt Verpuffung ein unter Hinterlassung voluminöser Rußflocken. Ausbeute = 3 g (75%).

0,1842 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0828 g H_2O .
0,1168 g „ 23,2 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (187,2):		Gefunden:
C	38,48	38,30 %
H	4,84	5,03 „
N	22,45	22,74 „

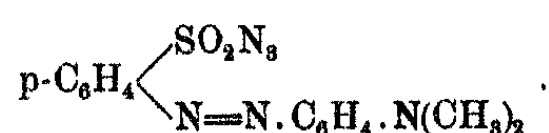
Sulfanilsäurehydraziddichlorhydrat.

Löst man Sulfanilsäurehydrazid in wenig verdünnter Salzsäure unter schwachem Erwärmen und versetzt mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure, so krystallisiert aus der Lösung das zweifach salzsaure Salz. Man saugt ab und befreit über Kali von überschüssiger

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure. 133

Wasser verdünnte, unter schwachem Erwärmen gelöst. Man fügt noch weitere 200 ccm Wasser hinzu und läßt in die eisgekühlte Lösung 7 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser so lange unter lebhaftem Umrühren langsam zufließen, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Die Lösung trübt sich und färbt sich schwach gelblich infolge einer geringfügigen Ausscheidung der Diazoamidoverbindung (siehe S. 135).

Fügt man zu dieser Diazolösung 5,2 g Dimethylanilin, das man zuvor mit Salzsäure neutralisierte, so entsteht ein Farbstoff, der sich in dichten rotbraunen Flocken abscheidet, das p-Amidobenzolsulfazid-azo-dimethylanilin,

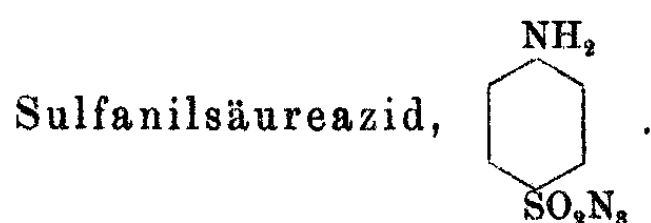


Durch Hinzufügen wäßriger 1/n-Natriumacetatlösung kann die Ausscheidung bedeutend vermehrt werden. Der Farbstoff löst sich weder in heißem noch kaltem Wasser, dagegen ziemlich leicht in heißem Alkohol, aus dem er in langen, prächtig rubinroten, stäbchenförmigen Krystallen von prismatischer Begrenzung erhalten wird. Der Körper schmilzt bei 158° und zeigt starken Pleochroismus (violettrot-gelb). In verdünnter und konzentrierter Salzsäure löst er sich in der Kälte wenig, leicht in der Hitze mit bläuroter Farbe (salzsaures Salz des Farbstoffs).

0,1528 g gaben 0,2834 g CO₂ und 0,0551 g H₂O.

0,1352 g „ 30,2 ccm N bei 25° und 750 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₆ S (330,3):		Gefunden:
C	50,87	50,60 %
H	4,23	4,03 „
N	25,45	25,25 „



5 g Acetylsulfanilsäureazid löst man in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure. Kocht man die klare Lösung nur wenige Minuten, so scheidet sich beim Abkühlen

das salzsaure Salz des Sulfanilsäureazids in Form eines dicken, weißen Krystallbreis ab, der aus feinen weißen Nadelchen besteht. Man befreit durch Absaugen von der überschüssigen Säure und setzt das Azid mit Sodalösung in Freiheit. Es scheidet sich dabei als gelbes, zähes Öl aus, das in einer Kältemischung erstarrt, aber kein analysenreines Produkt lieferte. Ausbeute = 2 g (50% der Theorie).

Sulfanilsäureazid löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwieriger in Chloroform und Benzol und konnte aus diesen Lösungsmitteln nur als Öl gewonnen werden, das auch in der Kälte nicht mehr erstarrte. Um das Rohprodukt zu reinigen, löst man das Azid am besten in Äther und leitet in die ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas ein. Das Azid scheidet sich als salzsaures Salz in dünnen weißen Blättchen aus und wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen daraus durch Eintragen in eine eiskalte verdünnte Sodalösung in Form schwach gelblicher Blättchen von prismatischer Begrenzung (optisch positiv) erhalten. Schmp. 36°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

Gegen Säuren ist Sulfanilazid verhältnismäßig beständig, von Alkalien wird es namentlich in der Hitze schnell und vollständig verseift.

0,1868 g gaben 0,2420 g CO₂ und 0,0514 g H₂O.
 0,1402 g „ 33,9 ccm N bei 16° und 749 mm.
 0,2031 g „ nach Carius 0,2399 g BaSO₄.

Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ N ₄ S (198,2):		Gefunden:
C	36,34	36,22 %
H	3,05	3,08 „
N	23,28	23,15 „
S	16,17	16,22 „

Sulfanilsäureazidchlorhydrat.

Man erhält das Salz leicht bei der Verseifung des Acetyl-sulfanilsäureazids. Man befreit durch Absaugen von der überschüssigen Salzsäure und nimmt die letzten Spuren Säure im Kaliexsiccator. Das salzsaure Salz krystallisiert in gelblichen, monoklinen Nadelchen mit Verzwilligungen und guter Spaltbarkeit nach der Längsrichtung.

Ein reineres Produkt erhält man, wenn man aus einer ätherischen Lösung von Sulfanilazid dieses mit trockenem Salz-

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure. 135

säuregas wieder ausfällt. Das Salz erleidet schon in wenig Wasser Dissoziation unter Abscheidung des freien Azids und färbt sich mit der Zeit gelblich bis braun.

0,1178 g gaben 0,0710 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_6O_2N_4S(HCl)$ 234,7:	Gefunden:
Cl 15,11	14,92 %.

Diazoamidobenzolsulfazid.

Man bringt 10 g salzsaures Sulfanilazid in etwa 100 ccm Wasser. Infolge des schwach basischen Charakters des Azids tritt zwar sofort Dissoziation ein, aber durch lebhaftes Rühren bringt man die Base in feine Verteilung. Hierauf läßt man in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter ständigem Rühren langsam zufließen. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich sofort in dichten, gelben Flocken ab. Man filtriert, wäscht mehrmals mit Wasser nach, preßt auf einem Tonteller ab und erhält die Verbindung aus Alkohol in Form schöner, gelbglänzender Nadeln, die jedoch mit der Zeit ihren Glanz verlieren.

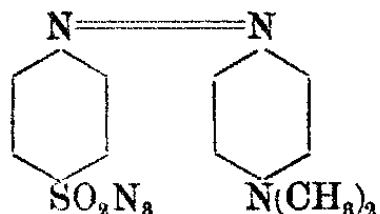
Ein Schmelzpunkt konnte wegen der großen Neigung, schon im Röhrchen sehr heftig zu explodieren, nicht bestimmt werden.

0,2206 g gaben 0,2839 g CO_2 und 0,0469 g H_2O .

0,1536 g „ 41,3 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{12}H_6O_4N_6S_2$ (407,3):	Gefunden:
C 35,36	35,11 %
H 2,23	2,37 „
N 30,96	30,78 „

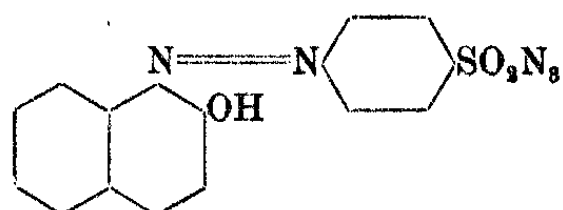
p-Benzolsulfazid-azo-Dimethylanilin,



2 g salzsaures Sulfanilazid werden mit etwa 2 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Man fügt 50 ccm Wasser hinzu und bringt die sich infolge Dissoziation teilweise ausscheidende Base durch lebhaftes Rühren in feine Verteilung. Man läßt

hierauf in eine mit Eis gekühlte Lösung 0,7 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser so lange zuffießen, bis freie salpetrige Säure nachweisbar ist. Zu dieser Diazolösung fügt man 1 g Dimethylanilin, das man zuvor mit Salzsäure neutralisierte. Der Farbstoff scheidet sich sofort in rotbraunen Flocken ab und erwies sich identisch mit dem Farbstoff, wie er S. 133 durch Diazotieren des Sulfanilsäurehydrazids und nachheriges Kuppeln mit Dimethylanilin bereits dargestellt und beschrieben wurde. Ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

p-Benzolsulfazid-azo- β -Naphthol,



10 g Sulfanilsäureazid werden in etwa 80 ccm verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst. Die alsdann wieder mit Eis gekühlte Lösung (es scheiden sich dabei geringe Mengen von schwefelsaurem Sulfanilazid aus) wird mit 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser in üblicher Weise diazotiert. Zu der Diazolösung fügt man unter Rühren eine Lösung von 7,3 g β -Naphthol in 9 g festem Ätznatron und 1000 ccm Wasser. Der Farbstoff fällt sofort in dichten rotbraunen Flocken aus. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser und erhält aus Alkohol feine rotgelbe Nadelchen vom Schmp. 161° . Unter dem Mikroskop zeigt der Körper optisch zweiachsige, faserig-spießig ausgebildete Kryställchen mit unvollständiger Auslöschung und deutlichem Pleochroismus (violett getöntes Rotgelb, getöntes Rot).

0,1882 g gaben 32,5 ccm N bei 22° und 750 mm.

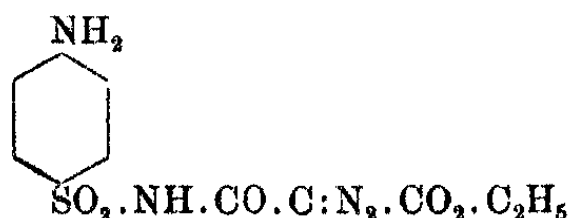
Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3N_3S$ (353,3):	Gefunden:
N 19,83	19,72 %.

Kondensation von Sulfanilsäureazid mit Malonester.

Löst man 0,6 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol, versetzt die Lösung allmählich mit 4 g Malonester und fügt endlich unter Umschütteln und Kühlen 5 g Sulfanilsäureazid zu, das man zuvor in wenig Alkohol löste, so färbt sich unter

Hydrazid und Azid der Acetylsulfanilsäure. 137

lebhafter Erwärmung die Lösung schmutziggelb und scheidet nach mehrtägigem Stehen das Natriumsalz des Oxytriazol-esters in warzenförmigen Krystallen aus. Man destilliert den Alkohol auf dem Wasserbade ab, äthert den überschüssigen Malonester aus und fällt die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich sofort der Sulfanilsäure-aminodiazomalonester,

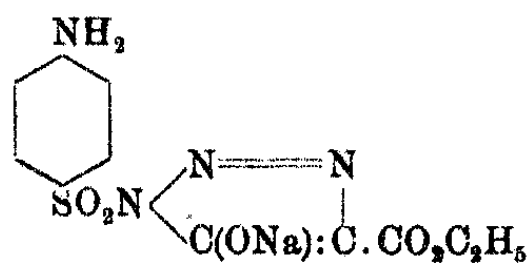


als pulveriger, dunkelgelber Körper aus. Aus Alkohol kristallisiert er in schmutziggelben, fächerförmigen Blättchen, die optisch zweiachsig sind und dem monoklinen System angehören.

Der Ester löst sich leicht in heißem Alkohol und Benzol, nur schwierig in Wasser, von Äther wird er überhaupt nicht aufgenommen.

Berechnet für	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4\text{S}$ (312,2):	Gefunden:
C	42,29	42,46 %
H	3,87	4,07 „
N	17,94	17,64 „

Natriumsalz des Sulfanilsäure-4-carbonsäure-äthylester-5-oxy-1,2,3-triazols,



0,1237 g gaben 0,0266 g Na_2SO_4 .

Berechnet für	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4\text{NaS}$ (334,2):	Gefunden:
Na	6,88	6,96 %

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der
Universität zu Breslau.

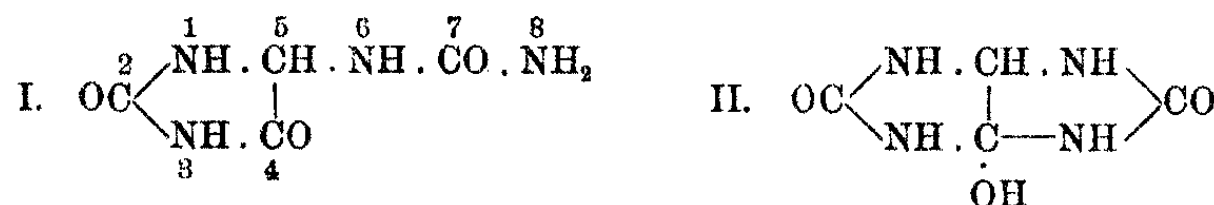
Versuche zur Herstellung von 8-Alkyl-allantoinen;
zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Hydroxonsäure
und 5-Amino-hydantoin.

Von

Heinrich Biltz und Helmut Hanisch.

(Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

Eine eingehende Untersuchung über Allantoin und seine Alkylabkömmlinge¹⁾ hatte ergeben, daß für Allantoin in erster Linie die alte Grimaux-Formel I in Betracht kommt. Ausgeschlossen ist allerdings die Formel II eines Oxy-acetylen-

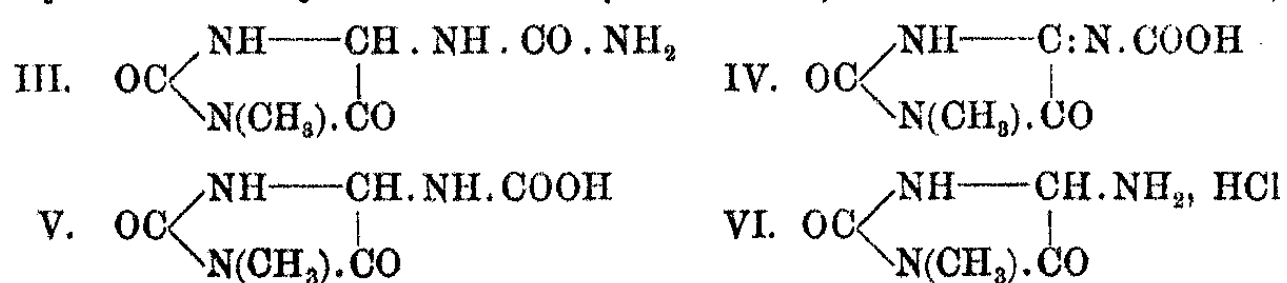


diureins nicht. Entsprechend der größeren Symmetrie von Formel II ist die Zahl von Alkylabkömmlingen bei ihr geringer: nämlich 2 Monomethyl-allantoine (nach Grimaux 4), 4 Dimethyl-allantoine (nach Grimaux 6) und 2 Trimethyl-allantoine (nach Grimaux 4). Nun haben die ausgedehnten Versuche zur Herstellung methylierter Allantoine bisher nur zu so viel Methyl-allantoinen geführt, als der Oxyacetylen-diurein-Formel entspricht. Da das Verhalten der Allantoine aber viel besser durch die Grimaux-Formel wiedergegeben wird, worüber an der angeführten Stelle zusammenfassend berichtet ist, haben wir uns zu neuen Versuchen vereint, die noch fehlenden Allantoine zu erhalten. Es fehlen alle Allantoine, die in der offenen Harnstoffkette an 6 und 8 je ein

¹⁾ H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2451 (1921).

Methyl tragen, also die Allantoine mit Methyl in 6,8, in 1,6,8 und 3,6,8; ferner 3,6, 6 und 8.

Im folgenden sind Versuche zur Gewinnung einiger der noch fehlenden Methylallantoine beschrieben. Alkyl-allantoine mit dem Alkyl in 6 oder 8 hätten aus Alloxansäure und Monoalkylharnstoffen entstehen können (Kap. I); oder letztere aus Hydroxonsäure durch Überführung in ihre Alkamide (Kap. II); oder aus freiem 5-Amino-hydantoin und Alkylisocyanat (Kap. III und IV). Alle unsere Bemühungen zur Verwirklichung dieser Umsetzungen waren ergebnislos. Soweit unser Beobachtungsmaterial aber zur Charakterisierung der Stoffe nützlich ist, sei es mitgeteilt. Unsere Bemühungen, freies 5-Amino-hydantoin aus seinem Hydrochlorid herzustellen (Kap. IV), ergaben Schwierigkeiten, die wir durch Einführung eines Methyls in Stellung 3 zu beheben suchten (Kap. V). In der Tat gelang es, aus 3-Methyl-allantoin (Formel III) über 3-Methyl-oxonsäure (Formel IV) und die noch nicht bekannte 3-Methyl-hydroxonsäure (Formel V) das 3-Methyl-5-amino-hydantoin-hydrochlorid (Formel VI) in reinem Zustande,



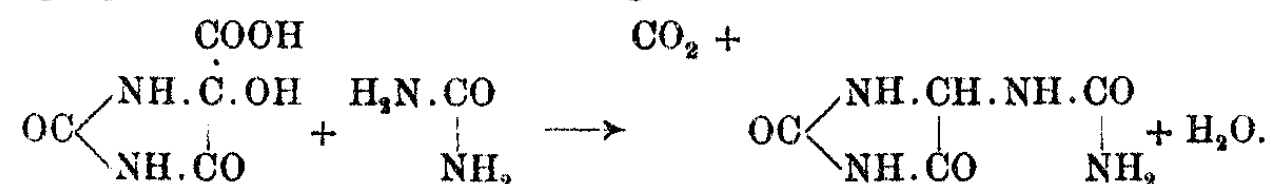
und die freie Base als unreines Rohprodukt zu erhalten; sie mit Alkylisocyanaten zu kuppeln, gelang nicht. Aber aus dem salzsauren Salze wurde mit Kaliumcyanat das 3-Methyl-allantoin zurückerhalten, das für diese Versuchsreihe als Ausgangsmaterial gedient hatte. Es liegt somit ein Analogon zu der Gieslerschen Untersuchungsreihe vor, die von Allantoin über Oxonsäure, Hydroxonsäure, 5-Amino-hydantoin-hydrochlorid zum Allantoin zurückgeführt hatte.

I. Versuche zur Gewinnung von Allantoinen aus Alloxansäure und Harnstoffen.

Eine Synthese von Allantoin glückte Behrend und Zieger¹⁾ durch Kondensation von Harnstoff mit Alloxansäure, wobei Essigsäureanhydrid

¹⁾ R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. **410**, 340 (1915).

als Kondensationsmittel diente; statt Alloxansäure konnte der bequemer zugängliche alloxansaure Harnstoff genommen werden.



Dies Verfahren wurde genauer geprüft, und dabei auch die Einwirkung substituierter Harnstoffe erprobt. Die Versuchsreihe war wenig erfolgreich. Bestätigt wurde die Bildung von Allantoin aus alloxansurem Harnstoff, nicht aber aus den getrennten Komponenten Harnstoff und Alloxansäure; offenbar, weil letztere zu leicht Kohlendioxyd verliert, und das dabei gebildete 5-Oxy-hydantoin eine Umsetzung zu „Glyoxylharnstoff“¹⁾ erleidet, ehe es überhaupt auf den Harnstoff zur Einwirkung kommt.

Ein Gemisch von 0,88 g alloxansurem Harnstoff und 0,72 g Harnstoff (3 Mol.) wurde in 4 ccm siedendes Essigsäureanhydrid eingetragen. Sobald alles gelöst war, wobei reichlich Gas entwich, wurde gekühlt. Im Exsiccator schieden sich über Nacht 0,3 g Krystalle aus, die beim Umkrystallisieren aus Wasser 0,16 g Allantoin (26% ber.) und außerdem Acetylharnstoff ergaben.

Aus freier Alloxansäure und Harnstoff wurde auf keine Weise Allantoin erhalten; weder in Gegenwart von Essigsäureanhydrid noch von Phosphoroxchlorid, Thionylchlorid, das den Harnstoff in Cyanamid und Dicyandiamid überführte, chlorwasserstoffhaltigem Alkohol oder wäßriger Salzsäure — und zwar bei verschiedenen Temperaturen; auch ein Verschmelzen bei 125° oder 140° lieferte kein Allantoin. Aus Äthylharnstoff, Alloxansäure und Essigsäureanhydrid wurde nur ein Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Auch Versuche, Verbindungen von Alloxansäure mit Methyl- oder Äthylharnstoff herzustellen, hatten keinen Erfolg. Eine Wiedergabe unserer Bemühungen, die in der Dissertation Hanisch, Breslau 1924, zu finden ist, erübrigt sich an dieser Stelle.

II. Versuche zur Überführung von Hydroxonsäure in Allantoine.

Nachdem die Hydroxonsäure durch die Untersuchung von Giesler²⁾ als Hydantoin-5-carbaminsäure (Formel VII) erkannt war, war der Wunsch aufgetreten, ihre Beziehungen zum Allantoin als ihrem Säureamid (Formel VIII)

¹⁾ H. Biltz, M. Kobel, B. 54, 1802 (1921).

²⁾ H. Biltz, E. Giesler, Ber. 46, 3410 (1913).



experimentell zu belegen. Das war Giesler nicht gelungen. Eine Wiederholung brachte auch uns nicht zum Erfolge. Auch nicht, als wir das übliche Verfahren der Amidbildung, nämlich Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf den Ester der Hydroxonsäure anwandten. Ein Säurechlorid der Hydroxonsäure, das sich mit Ammoniak hätte umsetzen können, war nicht zu erhalten. Alle diese Schwierigkeiten hängen ersichtlich mit der Stellung des Carboxyls an Stickstoff zusammen und sind dafür charakteristisch; sie zeigten sich in gleicher Weise schon früher beim Uramil-7-carbonsäureester.¹⁾ Interessant ist andererseits eine Beeinflussung, die der Carbaminsäurerest auf den Hydantoin-kern ausübt; in diesem läßt sich sonst bekanntlich der in 3 stehende Wasserstoff leicht durch Methyl ersetzen, so daß 3-Methyl-hydantoin, oder aus Allantoin entsprechend 3-Methyl-allantoin entsteht. Eine gleiche Methylierung gelang bei der Hydroxonsäure und auch bei ihrem Methyl-ester nicht. Vgl. S. 155.

1 g Hydroxonsäure-methylester wurde mit 2,8 ccm konz. wäßriger Ammoniaklösung im Röhrchen 8 Stunden im Wasserbade auf 60° erwärmt. Nach dem Einengen wurde aus der klaren Lösung 0,6 g hydroxonsaures Ammonium durch Essigsäure gefällt. Bei einem entsprechenden Versuche mit Methylaminlösung entstand beim Verreiben des Abdampfungsrückstandes mit Alkohol das Methylammoniumsalz. Beim Verschmelzen von Hydroxonsäure-methylester mit Harnstoff entstand bei etwa 140° eine klare Schmelze, aus der Ammoniak entwich; weiterhin färbte sie sich gelb und bei 180° rot; beim Aufarbeiten wurde etwas hydroxonsaures Ammonium erhalten.

Bei Versuchen zur Bildung von Hydroxonsäure-chlorid ergab sich, daß weder Thionylchlorid, noch Phosphoroxychlorid, Oxalylchlorid, Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid in Acetylchloridlösung einwirken. Phosphorpentachlorid für sich wirkte entweder nicht ein oder verkohlte; ähnlich wirkte Phosphorpentachlorid auf den Methyl-ester.

Salze der Hydroxonsäure.

Im Anschlusse wurden einige noch nicht beschriebene Salze der Hydroxonsäure hergestellt.

¹⁾ H. Biltz, K. Strufe, Ann. Chem. 404, 139, 206 (1914).

Methylammoniumsalz. Das eben erwähnte Methylammoniumsalz wurde aus Hydroxonsäure durch Lösen in der zehnfachen Menge 33 prozent. wäßriger Methylaminlösung unter Erwärmen und Fällen mit Alkohol hergestellt. Umkrystallisiert wurde aus wenig Wasser.

0,2392 g gaben 0,2807 g CO_2 und 0,1005 g H_2O .

0,1460 g „ 38,9 ccm N bei 18° und 746 mm über 23 prozent. KOH.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3$:		Gefunden:
C	31,6	32,0 %
H	5,3	4,7 „
N	29,5	30,1 „

Das Salz löste sich sehr reichlich in Wasser; sehr wenig in Methyl- und Äthylalkohol; und kaum oder gar nicht in organischen Lösungsmitteln.

Bariumsalz. Dies schon von Ponomarew dargestellte Salz entstand in fast quantitativer Ausbeute, als eine Lösung von 5 g gereinigter Hydroxonsäure in 250 ccm verdünnter Ammoniaklösung mit 100 ccm Bariumchloridlösung gefällt wurde. Mikrokrystallinisch. Ausbeute 7,5 g.

0,2609 g gaben 0,1298 g BaSO_4 .

Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Ba	29,1	29,3 %

Dikaliumsalz. Während die nahestehende Oxonsäure wohlcharakterisierte saure und neutrale Salze bildet, hatte sich die Hydroxonsäure bisher nur als einbasische Säure gezeigt. Wir stellten fest, daß sie mit starker Kalilauge ein Dikaliumsalz bildet, in dem das zweite Kalium den am Stickstoff in 3 stehenden Wasserstoff ersetzt hat; wahrscheinlich unter Enolisierung nach 2.

2 g hydroxonsaures Kalium lösten sich in 30 ccm etwa 50 prozent. Kalilauge bei schwachem Erwärmen. Es sei bemerkt, daß sich das Salz in weniger starker Lauge leichter auflöst. Beim Kühlen kamen feine Blättchen von rhombischem Umriss. Ausbeute 1,6 g. Durch Alkohol wird das Salz amorph in Flocken abgeschieden. Von 280° ab gelb; bei etwa 313° (k. Th.) Zersetzung.

0,3326 g gaben 0,1967 g KCl.

0,2000 g verbrauchten nach Kjeldahl 32,9 ccm, und bei einem zweiten Versuche 32,8 ccm n/10-Lauge (log Titer 13572).

Berechnet für $C_4H_3O_4N_3K_2, H_2O$:		Gefunden:	
K	30,9	31,0	— %
N	16,6	16,5	16,5 „

Das Krystallwasser war fest gebunden und ließ sich, wie auch sonst bei Hydroxonsäuresalzen, unmittelbar nicht bestimmen. Es wurde bei 110° und 10 mm nicht abgegeben.

Das Salz löste sich in Wasser leicht; aus der Lösung krystallisierte das bekannte Monokaliumsalz; nach mehrfachem Umkrystallisieren war es rein.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	19,8	19,9	20,1 %

III. Versuche zur Gewinnung von freiem 5-Amino-hydantoin.

Allantoine mit Alkyl an dem in 8 stehenden Stickstoff mußten aus freiem 5-Amino-hydantoin und Isocyansäureestern darstellbar sein. Es wurde versucht, 5-Amino-hydantoin durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Hydroxonsäure zu erhalten; aber weder Erhitzen der freien Hydroxonsäure noch ihres Gemisches mit Bariumhydroxyd, noch ihres Bariumsalzes führten zum Ziele. Diese Versuche interessieren, weil die entsprechende, um 2 Wasserstoffe ärmere Oxonsäure Kohlendioxyd außerordentlich leicht verliert und Allantoxaidin liefert. Weitere Versuche, die eine Reduktion von Allantoxaidin zu 5-Amino-hydantoin erstrebten, hatten ebenfalls keinen Erfolg. Ebenso wenig eine Versuchsreihe, die Allantoxaidin mit Isocyansäureestern in 5 kuppeln¹⁾ und das Umsetzungsprodukt zu Allantoinen reduzieren sollte.

2 g sorgfältig getrocknete Hydroxonsäure wurde in einem Probierring, das mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert war, mit fächelnder Flamme vorsichtig erhitzt, bis leichte Bräunung einzutreten begann. Gasentwicklung war nicht zu beobachten; das Gewicht nahm nur um 1 mg ab. Auf diese Weise läßt sich also die gewünschte Umsetzung zu Amino-hydantoin nicht erreichen.

In gleicher Weise wurde ein Gemisch von 1,6 g Hydroxonsäure und 3 g Bariumhydroxyd oder von 3,4 g hydroxonsaurem Barium und 2,9 g Bariumhydroxyd erhitzt; auch hier veränderte sich die Hydroxonsäure nicht.

Zur Reduktion von Allantoxaidin wurden 2 g mit 50 ccm Wasser und 80 g $2\frac{1}{2}$ prozent. Natriumamalgam bei

¹⁾ Nach W. Dieckmann, H. Kämmerer, Ber. 38, 2980 (1905), 40, 3737 (1907), scheint ein 1,3-Diphenyl-allantoxaidin mit Phenylisocyanat zu einer Phenylcarbaminyl-Verbindung zusammenzutreten.

Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Beim Aufarbeiten wurden 0,6—1,4 g Allantoxaidin zurtückerhalten; außerdem 0,2—0,4 g Biuret und etwas sirupöses Material, das aber kein Aminohydantoin enthielt. Ähnlich waren die Ergebnisse bei 0° oder erhöhter Temperatur. Oder als mit Äthylalkohol und Natrium oder kochendem Amylalkohol und Natrium reduziert wurde.

Wurde Aluminium in Gegenwart von Essigester, oder Alkohol und etwas Wasser, oder von Wasser allein als Reduktionsmittel verwendet, und zwar je bei verschiedenen Temperaturen, so war beim Aufarbeiten nur Allantoxaidin und Aluminiumacetat (Schmp. etwa 60°) zu fassen.

Einige Versuche, Allantoxaidin nach Paal-Skita in wäßriger Lösung zu reduzieren, hatten auch keinen Erfolg. Beim Aufarbeiten wurde ausschließlich das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Die vorstehenden Reduktionsversuche ermöglichten in alkalischer und neutraler Lösung ebensowenig eine Reduktion des Allantoxaidins wie frühere Versuche, die Giesler in saurem Medium ausführte. Nach allen diesen Bemühungen ist wenig Aussicht vorhanden, daß es glücken wird, Aminohydantoin durch Reduktion aus Allantoxaidin zu erhalten.

Zur Prüfung, ob Isocyan säureester auf Allantoxaidin einwirken, wurden 2,2 g Allantoxaidin, das bei 150° sorgfältig entwässert war, mit 3 g Methylisocyanat in ein Rohr eingeschmolzen. Nach achttägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde das noch vorhandene Methylisocyanat weggedunstet. Ein Benzolauszug des Rückstandes enthielt wesentlich Polymerisationsprodukte von Methylisocyanat, während Allantoxaidin unverändert zurückblieb. Ebensowenig wirkte Phenylisocyanat bei Zimmertemperatur ein; auch bei 120° blieb die Hauptmenge Allantoxaidin unverändert; ein Teil war offenbar zersetzt; auch war etwas symmetrischer Diphenylharnstoff zu fassen. Ähnlich war das Ergebnis, als Allantoxaidin mit Toluol und Phenylisocyanat auf 150° erhitzt wurde.

Das gesuchte Amino-hydantoin hätte bei einer Kondensation von Alloxansäure und Ammoniak unter Austritt von Kohlendioxyd und Wasser entstehen können. Wir versuchten eine Lösung von 3 g Ammoniumacetat in 20 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur mit 0,8 g Alloxansäure

umzusetzen. Nach mehreren Wochen wurde bei Unterdruck eingedampft; beim Aufarbeiten des gelben Sirups wurde nur Ammoniumacetat gefaßt.

IV. Versuche zur Gewinnung freien 5-Amino-hydantoin aus seinem salzsauren Salze.

Es war Giesler¹⁾ gelungen, aus Hydroxonsäure mittels kochenden Essigsäureanhydrids Kohlendioxyd abzuspalten und unter Eintritt dreier Acetyls 1,3-Diacetyl-5-acetylamino-hydantoin zu erhalten, aus dem mit Salzsäure das salzsäurere 5-Amino-hydantoin entstand. Es gelang, dies mit Kaliumcyanat zu Allantoin umzusetzen, wodurch seine Konstitutionsformel sichergestellt ist. Zur Umsetzung mit Isocyan säureester, die uns besonders interessierte, war natürlich die freie Base erforderlich. Schon Giesler hatte sich bemüht, sie aus dem salzsauren Salze herzustellen, aber ohne Erfolg. Mit Basen gelang es nicht; wie wir annehmen, deshalb nicht, weil Aminohydantoin ein amphoterer Stoff ist, der an der Aminogruppe mit Säuren, an Stelle 3 mit Basen Salze bildet. Wir haben die Gieslerschen Versuche unter allen möglichen Vorsichtsmaßregeln nachgemacht, und neue Versuche ihnen angeschlossen, haben aber das Ziel ebensowenig wie er erreicht. Dagegen wurden verschiedene interessante Beobachtungen gemacht, die hier mitgeteilt seien.

1-Acetyl- und 1,3-Diacetyl-5-acetylamino-hydantoin.

Die Gieslersche Vorschrift II bewährte sich bestens. Durch 8 stündiges Kochen von 20 g Hydroxonsäure und 500 bis 600 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid, Eindampfen bei Unterdruck und 4—5 faches Abrauchen des sirupösen Rückstandes mit entwässertem Alkohol, Aufnehmen mit 80 ccm entwässertem Alkohol und langsames Auskrystallisieren lassen, wurde reichlich die Diacetylverbindung erhalten. Die Mutterlauge wurde wieder eingedampft, und die alkoholische Lösung des Rückstandes wieder mehrere Tage auskrystallisieren gelassen. So wurden insgesamt 18—19 g Rohprodukt erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war. Ausbeute 16—17 g. Umkrystallisiert kann auch aus Aceton oder Wasser werden.

Durch Acetylieren wurde die Triacetylverbindung in der von Giesler angegebenen Ausbeute erhalten. Beim Umkrystallisieren erhält man entsprechend den Angaben Gieslers zunächst fast rechteckige Täfelchen; bei längerem Stehen

¹⁾ H. Biltz, E. Giesler, B. 46, 3410 (1913).

mit der Mutterlauge verändern sich diese Krystalle aber und gehen in sechsseitige Prismen mit domatischer Endigung über, wie sie Giesler aus Benzol erhielt.

5-Acetylamino-hydantoin.

Bei fünfstündigem Kochen einer Lösung von 1,99 g Diacetylamino-hydantoin in 250 ccm entwässertem Alkohol erfolgte keine Abspaltung von Acetyl. Die Lösung wurde eingedampft und gab 1,95 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Dagegen spaltete kochendes Wasser ein Acetyl ab. Allerdings langsam. So wurde bei fünfstündigem Kochen einer Lösung von 1,99 g Diacetyl-aminohydantoin in 250 ccm Wasser, Abdestillieren im Wasserdampfstrom und mehrstündiges Behandeln des Rückstandes mit Wasserdampf ein Destillat erhalten, in dem titrimetrisch 0,29 g Essigsäure nachzuweisen waren, während sich für Abgabe eines Mols Essigsäure 0,6 g berechnet. Durch Eindampfen des neutralisierten Destillates und Anstellen der Kakodylprobe wurde Essigsäure qualitativ festgestellt.

Zur präparativen Bereitung der Monoacetylverbindung wurde eine Lösung von 6,7 g Diacetylverbindung in 500 ccm Wasser während 20 Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade und Abrauchen des Rückstandes mit Alkohol wurden 5 g Rohprodukt als weiße, feste Masse erhalten. Umkrystallisiert wurde aus wenig heißem Eisessig. Kleine, beiderseits dachförmig endende Prismen. Sintern von 199° ab; das Sintern verstärkte sich und bei 218—219° (k. Th.) war die Probe völlig geschmolzen. Ausbeute 94% der berechneten.

0,1335 g gaben 0,1915 g CO₂ und 0,0542 g H₂O.

0,1085 g „ 0,1537 g „ „ 0,0434 g „ .

0,0819 g „ 18,7 ccm N bei 19° und 747 mm.¹⁾

	Berechnet für C ₅ H ₇ O ₃ N ₃ :	Gefunden:	
C	38,2	39,1	38,6 %
H	4,5	4,5	4,5 „
N	26,7	26,2	— „

Die Analysen zeigen, daß unser Präparat nicht ganz rein war, sondern noch etwas Diacetylverbindung (C 42,2%, H 4,5%, N 21,1%) enthielt.

¹⁾ Abgelesen über 50 Prozent. KOH; ebenso bei den übrigen N-Bestimmungen dieser Abhandlung.

Sehr leicht löslich im Wasser, ziemlich wenig in Methyl- und noch weniger in Äthylalkohol; leicht in heißem, wenig in kaltem Eisessig.

Der Stoff ließ sich nicht mit Kaliumcyanat zu Allantoin umsetzen; auch nicht unter Zugabe von etwas Salzsäure. Daraus ist zu folgern, daß das eine noch vorhandene Acetyl in der Aminogruppe in 5 steht.

Methylierung zu 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin. Die Monoacetylverbindung nahm mit Diazomethan verhältnismäßig leicht ein Methyl auf. 0,2 g waren nach 3 Tagen umgesetzt. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wurden kleine Rosetten von Prismen erhalten, die beiderseits domatisch endigten. Sintern von 186° (k. Th.) ab; die gesinterte Probe wurde bei 210° (k. Th.) klar. Bräunung bei etwa 230°.

0,1039 g gaben 0,1603 g CO₂ und 0,0480 g H₂O.

0,1326 g „ 28,1 ccm N bei 21° und 753 mm.

	Berechnet für C ₆ H ₉ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	42,1	42,1 %
H	5,3	5,2 „
N	24,6	24,3 „

Reichlich löslich in Methyl- und Äthylalkohol; etwas weniger in Essigester. Kochende Jodwasserstoffsäure zerstörte langsam weitgehend, so daß beim Aufarbeiten nur Ammoniumjodid und Methylammoniumjodid zu fassen waren.

Acetylierung zu 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin. Eine Lösung von 0,3 g 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin in 5 ccm Essigsäureanhydrid wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der sirupöse Rückstand zur Entfernung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid mehrfach mit entwässertem Alkohol abgeraucht. Aus 5 ccm Alkohol krystallisierte langsam 0,18 g 1-Acetyl-3-methyl-5-acetylamino-hydantoin. Starkes Sintern von 204° ab; völliges Niederschmelzen bei etwa 221—222°. Der Stoff ist auf S. 158—159 ausführlich beschrieben; seine dort mitgeteilte Bildung aus 3-Methylhydroxonsäure beweist, daß das Methyl seinen Platz in 3 besitzt.

Natriumsalz des 5-Acetylamino-hydantoin. Beim Versuche, beide Acetyle aus 1-Acetyl-5-acetylamino-hydantoin

mit Natriumhydroxyd zu entfernen, trat nur 1 Acetyl aus, zweifellos aus Stellung 1. Es wurde ein Natriumsalz erhalten, das das Metall wahrscheinlich an Stelle des in 3 stehenden Wasserstoffs — unter Enolisierung — trägt. Außerdem ist 1 Mol. Krystallwasser vorhanden, das wohl aus dem nicht ganz wasserfreien Alkohol stammt. Eine Lösung von 0,23 g Natrium und 2 g 1-Acetyl-5-acetylamino-hydantoin in 150 ccm entwässertem Alkohol wurde 15 Minuten gekocht. Von einigen braunen Flöckchen wurde abgesogen und auf 50 ccm eingeengt. Die beim Abkühlen kommende, reichliche Abscheidung wurde unter Feuchtigkeitsabschluß abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen; aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen ein zweiter Anteil erhalten. Ausbeute 1,6 g. Das Rohprodukt wurde mehrfach aus 125 ccm entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Anscheinend Blättchen von sechsseitigem Umrisse. Im Schmelzpunktröhrchen wurde bei etwa 66° Niedergehen und bei etwa 106° Aufschäumen beobachtet.

0,1292 g gaben 0,1440 g CO₂ und 0,0492 g H₂O.
 0,2344 g „ 0,0884 g Na₂SO₄.
 0,3176 g „ 0,1134 g „ .
 0,3762 g „ 0,1350 g „ .

Ber. für C ₈ H ₈ O ₃ N ₂ Na, H ₂ O:		Gefunden:		
C	30,5	30,4	—	— %
H	4,1	4,3	—	— „
Na	11,7	11,5	11,6	11,6 „.

Der Stoff zerfloß mit Wasser; löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, wenig bei Zimmertemperatur; in organischen Lösungsmitteln kaum löslich. Die wäßrige Lösung reagierte stark alkalisch. Allantoin war aus salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat nicht zu erhalten; also ist das Acetyl am Amino in 5 noch vorhanden. Eine Methylierung des Natriumsalzes mit Jodmethyl glückte nicht. Aus diesem Grunde, und weil das als Krystallwasser angenommene H₂O außerordentlich fest sitzt, wurde auch die Formel vom Natriumsalze einer α -Acetylamino-hydantoinensäure in Betracht gezogen.

Silbersalz des 5-Acetylamino-hydantoin. Eine Lösung von 0,3 g Natriumsalz wurde mit 0,3 g Silbernitrat umgesetzt. Sofort kam eine weiße Fällung von 0,3 g Silber-

salz, das sich nicht umkrystallisieren ließ. Am Lichte dunkelt es bald.

0,3435 g gaben 0,1237 g Ag.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_3Ag, H_2O$:	Gefunden:
N	38,3	36,0 %.

Einwirkung von Äthylisocyanat auf Diacetylaminohydantoin.

Die vorstehenden Versuche hatten gezeigt, daß das am Stickstoff in 5 stehende Acetyl bemerkenswert fest haftet. Das gleiche zeigte sich bei einem Versuche, es bei Einwirkung von Isocyansäureester zu verdrängen. Es wurde 1,6 g 1-Acetyl-5-acetylamino-hydantoin mit 2 g Äthylisocyanat in ein Röhrchen eingeschmolzen. Als nach einer Woche keine sichtbare Veränderung eingetreten war, wurde 4 Stunden auf 50° erwärmt. Als der Abdampfungsrückstand davon aus Alkohol umkrystallisiert wurde, wurde die Diacetylverbindung unverändert zurück-erhalten.

Salzsaures 5-Amino-hydantoin.

Giesler hatte Aminohydantoin als salzsaures Salz durch Abrauchen seiner Acetylverbindungen mit konz. Salzsäure hergestellt. Es ist nicht leicht, auf diese Weise reine Präparate zu bekommen; meist enthalten sie etwas Ammoniumchlorid und lassen sich schlecht umkrystallisieren. Besser ist folgendes Verfahren.

8 g Diacetylaminohydantoin — oder auch die Triacetylverbindung — wurden mit 150 ccm Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff annähernd gesättigt war, auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Aus der bald entstehenden Lösung schied sich beim Kochen nach etwa 1 Stunde ein weißer Stoff ab. Als sich seine Menge nach 4 Stunden nicht wesentlich vermehrte, und starkes Stoßen einsetzte, wurde abgesogen. Gewaschen wurde mit Essigester und Äther. Das Filtrat gab nach Einengen bei Unterdruck eine weitere Abscheidung. Insgesamt 5,5 g, d. h. 91% ber. Dies Rohprodukt ist von vornherein frei von Ammoniumchlorid und von sirupösen Bestandteilen. Es kann zu weiteren Umsetzungen als solches benutzt werden. Völlig gereinigt kann es werden durch Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol, was bei kleinen Mengen übrigens schlecht gelingt und auch bei größeren zu Verlusten

bis zu 30% führt. Die Eigenschaften waren die von Giesler angegebenen.

Bestätigt wurde die wichtige, von Giesler beschriebene Überführung in Allantoin. Aus 0,15 g wurde mit 0,2 g Kaliumcyanat in starker wäßriger Lösung ein Krystallbrei erhalten, der beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser 0,08 g reines Allantoin lieferte. Mit Äthylisocyanat setzte sich das salzsaure Salz, wie auch nicht zu erwarten war, nicht um. Durch salpetrige Säure konnte es nicht in 5-Oxy-hydantoin umgewandelt werden¹⁾; vielleicht war dieser Stoff entstanden, beim Aufarbeiten aber in den amorphen „Glyoxylharnstoff“ übergegangen.

Versuche zur Herstellung freien 5-Amino-hydantoin.

Wir haben viel Mühe auf die Lösung der scheinbar einfachen Aufgabe, aus dem salzsauren Salze die freie Base zu gewinnen, verwendet, aber ebensowenig Erfolg damit wie Giesler gehabt. Von den zahlreichen Versuchen seien nur einige wiedergegeben.

Es lag nahe, die Salzsäure mit Silberoxyd herauszunehmen. Dabei vermieden wir einen Überschuß, da nach Gieslers Beobachtungen sonst Silber in Stellung 3 eintritt. Ein Gemisch von 0,75 g Hydrochlorid, 0,65 g Silberoxyd und 150 ccm entwässertem Alkohol wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Langsam ging das Salz in Lösung. Nach 2 Stunden wurde abgesogen. Der Filterinhalt enthielt außer unverändertem Silberoxyd reichlich organische Substanz, die sich nicht mit organischen Lösungsmitteln, wohl aber mit Salzsäure ausziehen ließ; dieser salzsaure Auszug lieferte Aminohydantoin-hydrochlorid. Also war auch diesmal, als Silberoxyd nicht im Überschusse angewendet war, ein Aminohydantoin-silbersalz entstanden. Auch aus dem alkoholischen Filtrate krystallisierte Aminohydantoin-hydrochlorid (0,22 g), dem die Säure also durch Silberoxyd nicht entzogen war. Und aus der stark eingengten Mutterlauge einige Kryställchen, die sich gegen 200° zersetzten, in der Krystallform an Allantoin erinnerten, von ihm aber verschieden waren. Die gesuchte Base lag nicht vor.

Bei einem anderen Versuche mit 1,5 g Hydrochlorid, 2,3 g Silberoxyd und 300 ccm entwässertem Methyalcohol wurde nach 10stündigem Kochen aus dem silberoxydhaltigen Niederschlage 0,82 g unreines Hydrochlorid, und aus der Lösung 0,15 g reines zurückerhalten.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde versucht, die Salzsäure mit Natronlauge zu binden. Da Lauge zersetzt, wurde ein Überschuß vermieden. Zunächst wurde eine Titration des Hydrochlorids mit n/10-Natronlauge gegen Phenolphthalein ausgeführt; dabei begann Rötung

¹⁾ H. Biltz u. M. Kobel, Ber. 54, 1818 (1921).

nach Verbrauch von etwa 75% eines Mols NaOH. Nach Zugabe von insgesamt 90% der einem Mol. NaOH entsprechenden Menge wurde bei möglichst niedriger Temperatur und Unterdruck eingedampft. Der Rückstand gab an Aceton und an Methylalkohol nur etwas Sirup ab, aus dessen Lösung in wenig Essigester durch Äther einige Kryställchen abgeschieden wurden; doch war ihre Menge für eine Weiterverarbeitung viel zu gering.

Diese Erfahrungen führten uns dazu, die ersichtlich störende Stellung 3 durch Methyl zu besetzen. Wir stellten die noch nicht beschriebene 3-Methyl-hydroxonsäure und das salzsaure 3-Methyl-5-amino-hydantoin her. Hierüber sei im folgenden berichtet.

V. 3-Methyl-hydroxonsäure und 3-Methyl-5-amino-hydantoin.

Ausgegangen wurde von 3-Methyl-allantoin, das nach der Roblschen Vorschrift¹⁾ aus Allantoin und Dimethylsulfat leicht gewonnen wurde. Einige Versuche, durch Änderung der Mengenverhältnisse die Ausbeute noch etwas zu verbessern, führten nicht zum Ziele. Das Allantoin muß durch Umkrystallisieren gereinigt sein.

Die Oxydation zu 3-Methyl-oxonsäure¹⁾ konnte etwas vereinfacht werden. Zu warnen ist davor, auf einmal mehr als 10 g, allerhöchstens 15 g 3-Methyl-allantoin zu verarbeiten, weil sonst die Ausbeute stark sinkt. Eine Lösung von 10 g 3-Methyl-allantoin in einem Gemische von 50 ccm Wasser und 30 ccm 10prozent. Kalilauge wurde bei -2 bis -3° unter kräftigem Rühren mit einem Rührwerke nach und nach mit 6,2 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Das Umsetzungsgemisch blieb dabei dauernd alkalisch. Es wurde über Nacht im Eisschranke aufbewahrt. Die Lösung war dann fast farblos und wurde, falls nötig, durch einen Tropfen Alkohol völlig entfärbt. Das ist wichtig; denn wenn vor völliger Entfärbung angesäuert wird, erfolgt Zersetzung unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases. Nun wurde filtriert und stark gerührt. Dabei schied sich alsbald 4,5 bis 5 g methyloxonsaures Kalium (rund 40% ber.) ab. Durch Eindampfen bei niedriger Temperatur und Unterdruck kann aus dem Filtrate ein wenig mehr erhalten werden. Eine Ver-

¹⁾ H. Biltz u. R. Robl, B. 54, 2449 1921).

besserung der Ausbeute über die eben genannte, auch von Robl angegebene, konnte auf keine Weise erreicht werden.

3-Methyl-oxonsäure ist ebenso wie die Oxonsäure wenig beständig. Sie verliert sehr leicht Kohlendioxyd und geht, wie Robl schon feststellte, dabei in 3-Methyl-allantoxidin über. Diese Umsetzung erfolgt, wie wir fanden, schon beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes.

Zur Herstellung eines Methylesters der 3-Methyl-oxonsäure wurden 3 g Kaliumsalz in 125 ccm Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, unter starker Kühlung eingetragen. Die Mischung blieb 24 Stunden im Eisschranke stehen. Es wurde von ausgeschiedenem Kaliumchlorid abfiltriert und mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Äther versetzt. Dabei schied sich 0,5 g freie Methyloxonsäure ab. Das Filtrat gab nach Eindunsten auf $\frac{1}{4}$ bei Zimmertemperatur auf weiteren Zusatz von Äther noch 0,7 g. Es gelang, das Rohprodukt umzukristallisieren, und zwar durch Aufnehmen in möglichst wenig Methylalkohol bei Zimmertemperatur und Fällen mit Äther oder Chloroform. Kurze, fast würfelförmige, vierseitige Prismen. Zersetzung erfolgte bei 214° (k. Th.) unter Aufschäumen, also um einige Grade niedriger als Robl gefunden hatte. Leichtes Sintern von 202° ab, stärkeres bei 208° . Da beim Schmelzen Kohlendioxyd abspaltet, und Methylallantoxidin entsteht, erklären sich die verschiedenen Angaben über die Zersetzungstemperatur leicht. Gut löslich in Wasser und Methylalkohol; weniger in Äthylalkohol; kaum in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln (ber. N 24,6; gef. 24,8%).

Ebensowenig wie sich 3-Methyl-oxonsäure nach diesen Erfahrungen verestern läßt, war es gelungen, die Oxonsäure in ihre Ester überzuführen.¹⁾ Da die nahestehenden Hydroxonsäure und Methylhydroxonsäure leicht in ihre Ester überzuführen sind, muß bei den Oxonsäuren die Doppelbindung 5,6 das Störende sein.

Interessant ist, daß die freie 3-Methyl-oxonsäure sich auch mit Diazomethan nicht verestern läßt. Es erfolgt zwar sofort eine stürmische Gasentwicklung, die später langsamer wird

¹⁾ J. Ponomarew, B. 11, 2156 (1878); H. Biltz u. Robl, B. 53, 1976 (1920).

und nach 2 Tagen beendet ist. Aber unter dieser milden Bedingung ist quantitativ Kohlendioxyd abgespalten, und fast die berechnete Menge Dimethylallantoxaidin¹⁾ entstanden. Schmp. 164° (k. Th.). Die Eigenschaften unseres Präparates waren genau die angegebenen (ber. N 29,8; gef. 29,6%).

Bisher war festgestellt, daß von den 2 Methylen im Dimethylallantoxaidin das eine in Stellung 3 seinen Platz hat; das andere konnte in 1 oder 6 stehen. Die eben beschriebene Gewinnung aus 3-Methyl-oxonsäure spricht für letzteres, nämlich für die Formel eines 3-Methyl-5-methylimino-hydantoin. Denn die unter bemerkenswert milden Umständen erfolgende Abspaltung eines Carboxyls kann nur durch eine Verdrängung mittels eintretenden Methyls erklärt werden.

Dasselbe Dimethylallantoxaidin entstand auch, als 1 g Allantoxaidin-silbersalz²⁾ mit 2 g Jodmethyl 14 Tage im Einschmelzrohr aufbewahrt und dann einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Ausbeute 0,4 g. Wurde das gleiche Gemisch nur unter Rückfluß erhitzt, so wurde 3-Methylallantoxaidin erhalten, das durch ein wenig Dimethylverbindung verunreinigt war und von ihr durch Lösungsmittel leicht befreit werden konnte.

Biuretspaltung des 3-Methylallantoxaidins. 0,5 g 3-Methylallantoxaidin und 20 ccm 5prozent. Salzsäure wurden 15 Minuten in schwachem Sieden erhalten. Nach Zusatz von 2 g Natriumacetat wurde bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit Essigester ausgezogen. Beim Verdunsten des Essigesters blieb ein klarer Sirup, der zweifellos das ω -Methylbiuret enthielt. Zu dessen Nachweis wurde der Sirup mit 3 ccm 10prozent. Salzsäure aufgenommen, und die Lösung unter Eiskühlung mit einigen Kryställchen Natriumnitrit versetzt. Es kam unter lebhafter Gasentwicklung eine fast farblose, flockige Ausscheidung kleiner Kryställchen, die sich, wenn auch schwer, aus Essigester umkrystallisieren ließ. Ausbeute 0,04 g; Schmp. 139° (k. Th.). Es lag ω -Nitroso- ω -methylbiuret³⁾ vor. Hieraus ergibt sich die Umsetzung⁴⁾:

¹⁾ H. Biltz u. R. Robl, B. 53, 1982 (1920); 54, 2450 (1921).

²⁾ H. Biltz u. R. Robl, B. 53, 1981 (1920).

³⁾ H. Biltz u. A. Jeltsch, Ber. 56, 1919 (1923).

⁴⁾ H. Biltz u. R. Robl, Ber. 54, 2446 (1921). Als vergleichbar kann die Spaltung von Oxalsäure, die dem Allantoxaidin zugrunde



3-Methyl-hydroxonsäure.

Zur Darstellung eignete sich die Reduktion von 3-Methyl-oxonsäure. Ein Gemisch von 4,5 g 3-methyl-oxonsäurem Kalium und 100 ccm Wasser wurde mit 80 g frischem, gepulvertem 2 $\frac{1}{2}$ prozent. Natriumamalgam 5 Minuten kräftig geschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde filtriert, alsbald mit Salzsäure angesäuert, bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zur Entfernung allen Chlorwasserstoffs mehrmals in gleicher Weise mit je 20 ccm Wasser abgeraucht. Der farblose, krystallinische Rückstand wurde viermal mit je 100 ccm entwässertem Alkohol ausgekocht; beim Eindampfen der Auszüge blieb 3,2 g Rohprodukt, d. h. 71% ber. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser kamen sechsseitige Prismen mit domatischer Endigung, die bei längerem Stehen in der Mutterlauge in haar- oder nadelförmige Gebilde übergingen. Bei schneller Krystallabscheidung krystallisierten auch kleine, übereinander gelagerte Blättchen. Methylhydroxonsäure krystallisiert viel besser als Hydroxonsäure. Schmp. 246—247° (k. Th.).

0,1309 g gaben 0,1690 g CO₂ und 0,0478 g H₂O.
 0,1262 g „ 0,1616 g „ „ 0,0491 g „
 0,1178 g „ 24,9 ccm N bei 15° und 743 mm.

	Berechnet für C ₅ H ₇ O ₄ N ₃ :	Gefunden:	
C	34,9	35,2	34,9 %
H	4,1	4,1	4,4 „
N	24,4	24,4	„

Der Stoff löste sich leicht in Wasser; etwas weniger in Methyl-, noch weniger in Äthylalkohol; sehr wenig in Aceton, Essigester, und sonst kaum. Im Vergleiche zu Hydroxonsäure ist die Löslichkeit gestiegen. Natriumcarbonatlösung nahm unter Kohlensäureentwicklung auf. Warme Natronlauge zerstörte; dagegen veränderte kochende 2n-Salzsäure in $\frac{1}{4}$ Stde. kaum.

liegt, in Ameisensäure und Kohlendioxyd angeführt werden, worauf mich Herr L. Claisen freundlichst aufmerksam machte.

Vergeblich wurde versucht, 3-Methyl-hydroxonsäure aus Hydroxonsäure durch Methylieren zu erhalten. So wurde eine bei Zimmertemperatur hergestellte Lösung von 2 g Hydroxonsäure in 30 ccm 10prozent. Kalilauge mit 5 ccm Dimethylsulfat kräftig geschüttelt. Als in einigen Tagen sich aus der sauer gewordenen Lösung nichts ausschied, wurde eingedampft; neben Kaliumsulfat wurde nur ein Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Hydroxonsaures Kalium löste sich in Dimethylsulfat beim Erwärmen leicht auf. Beim Aufarbeiten wurde nur Kaliummethylsulfat erhalten.

1 g Hydroxonsäure-dikaliumsalz und 2 g Jodmethyl blieben einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt und 8 Stunden im Kochen erhalten. Beim Aufarbeiten wurde knapp 0,1 g Hydroxonsäure-methylester erhalten. Auch Diazomethan setzte sich mit Hydroxonsäure-methylester nicht um.

Es ist sehr auffällig, daß bei keinem dieser Versuche Methyl an Stellung 3 trat, während diese Stelle in zahlreichen analogen Stoffen sich leicht methylieren läßt.

Über die Ausbeute an 3-Methyl-hydroxonsäure aus Harnsäure ist zu sagen, daß man aus 100 g roher Harnsäure etwa 45 g reines Allantoin, 30 g 3-Methyl-allantoin, 13—15 g 3-Methyl-oxonsäure-kaliumsalz und 9 g 3-Methyl-hydroxonsäure erhält. Bei der Darstellung der nicht methylierten Hydroxonsäure sind die entsprechenden Zahlen: 45 g Allantoin, 36 g oxonsaures Kalium, 26—28 g Hydroxonsäure.

Salze der 3-Methyl-hydroxonsäure.

Ammoniumsalz. Eine Lösung von 0,5 g Methylhydroxonsäure in 2n-Ammoniaklösung wurde mit Essigsäure angesäuert und stark eingedampft. Beim Abkühlen kristallisierten 0,45 g Nadelchen, die zu Rosetten zusammengewachsen waren. Umkrystallisiert wurde aus wenig Wasser. Im Schmelzpunktröhrchen färbte sich das Salz von etwa 252° ab gelblich und zersetzte sich bei etwa 260° unter Aufschäumen.

0,1160 g gaben 26,6 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_5H_6O_4N_3 \cdot NH_4 \cdot H_2O$:	Gefunden:
N	26,9
	26,2 %

Die geringe Neigung zur Hydrolyse dieses Salzes ist ein Beweis für erhebliche Stärke der Methylhydroxonsäure.

Kaliumsalz. Es wurde entsprechend hergestellt und umkrystallisiert. Langgestreckte Blättchen, die zu Büscheln

vereinigt waren. Von 257° ab schwache Färbung, die sich weiterhin vertiefte, bei etwa 270° braun und einige Grade höher Aufschäumen.

0,2703 g gaben 0,1030 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_5H_6O_4N_3K, H_2O$:		Gefunden:
K	17,1	17,1%

Ein geringer Teil des Krystallwassers (etwa 2%) entwich im Exsiccator, wurde an der Luft aber wieder aufgenommen. Bei 150° und 10 mm wurden in 8 Stunden weitere 4% abgegeben. Da das Salz 7,5% H_2O enthält, ist auf bemerkenswert große Haftfestigkeit zu schließen.

Silbersalz. Aus wäßriger Lösung von 0,5 g Ammoniumsalz krystallisierte auf Zusatz von Silbernitrat 0,4 g Silbersalz als lange, flache Prismen. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Am Lichte färbt es sich langsam, schneller beim Erhitzen. Im Schmelzpunktröhrchen wurde bei etwa 150° Färbungsbeginn beobachtet; bei etwa 156° war die Farbe braun, bei 170° schwarz, und bei etwa 192° war Zersetzung zu beobachten.

0,2201 g gaben 0,0837 g Ag.

Berechnet für $C_5H_6O_4N_3Ag$:		Gefunden:
Ag	38,5	38,0%

Bariumsalz. In gleicher Weise wurde aus 0,5 g Ammoniumsalz 0,6 g Bariumsalz erhalten. Blättchen von rhombischem, dem Rechtecke nahe kommendem Umriss, oft zu Zwillingen verwachsen. Etwas oberhalb 265° (k. Th.) Zersetzungsbeginn. Das Salz ließ sich aus Wasser umkrystallisieren, was bei hydroxonsaurem Barium nicht gelang.

0,3447 g gaben 0,1824 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_6O_4N_3)_2Ba$:		Gefunden:
Ba	28,5	31,1%

Bleisalz. Es wurde in gleicher Weise mit Bleiacetat gewonnen. Aus 0,4 g Ammoniumsalz wurde 0,6 g erhalten. Nadeln. Gelblich von 256—258° ab. Zersetzung bei etwa 350°.

0,2891 g gaben 0,1579 g $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_6O_4N_3)_2Pb$:		Gefunden:
Pb	37,6	37,3%

Ester der 3-Methyl-hydroxonsäure.

Die Veresterung bereitet ebenso wie bei der Hydroxonsäure keine Schwierigkeit.

Äthylester. In ein Gemisch von 0,3 g Methylhydroxonsäure und 50 ccm Alkohol wurde Chlorwasserstoff geleitet, bis sich — bald — alles gelöst hatte. Am nächsten Tage wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrfach aus Essigester umkrystallisiert. Kleine, stäbchenförmige Krystalle. Schmp. 172—173° (k. Th.).

0,1045 g gaben 0,1603 g CO₂ und 0,0487 g H₂O.

0,0842 g „ 15,3 ccm N bei 16° und 749 mm.

	Berechnet für C ₇ H ₁₁ O ₄ N ₃ :	Gefunden:
C	41,8	41,8%
H	5,5	5,2 „
N	20,9	21,1 „

Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol; etwas weniger in Äthylalkohol, Essigester; sonst kaum oder nicht.

Da Methylhydroxonsäure außerordentlich leicht verestert wird, ist bei ihrer Darstellung — wie S. 154 beschrieben — völlige Entfernung der Salzsäure nötig, ehe mit Alkohol aufgenommen werden darf. Sonst entsteht der Ester.

Methylester. In ein Gemisch von 3 g Methylhydroxonsäure und 100 g Methylalkohol wurde bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff geleitet, bis in etwa ³/₄ Stunden alles gelöst war. Beim Abkühlen mit Eiswasser krystallisierten 1,3 g Rohprodukt; nach Eindampfen des Filtrates weitere 1,2 g. Kleine Blättchen von rhombischem Umriss. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Schwaches Sintern von 199° ab; Schmp. 210—211° (k. Th.), ohne Zersetzung.

0,1378 g gaben 0,1940 g CO₂ und 0,0579 g H₂O.

0,1271 g „ 24,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet für C ₆ H ₉ O ₄ N ₃ :	Gefunden:
C	38,5	38,4%
H	4,8	4,7 „
N	22,5	22,7 „

Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol; weniger in Äthylalkohol; wenig in Essigester.

Der gleiche Stoff entstand aus 3-Methyl-hydroxonsäure mit Diazomethan. Der in 1 stehende Wasserstoff wurde dabei nicht methyliert.

3-Methyl-1-acetyl-5-acetylamino-hydantoin.

Der eben genannte Stoff wurde auf sehr verschiedene Weise bereitet und bildet deshalb Brücken zu den verschiedenen Ausgangsmaterialien. Dadurch beweist er die Stellungen von Substituenten in ihnen, z. B. die Stellung der Acetyle in 1-Acetyl-5-acetylamino-hydantoin.

a) Aus 1-Acetyl-5-acetylamino-hydantoin. Dieses setzt sich lebhaft und quantitativ mit Diazomethan um, so daß dieser Weg für die Darstellung kleiner Mengen dieses Stoffes Vorteile bietet. Immerhin dauerte es bei Verarbeitung von 2 g 5 Tage, bis Diazomethan nicht mehr einwirkte. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Vierseitige Prismen mit fast rechteckig ansetzenden Endflächen; kürzere Krystalle ähneln dem Würfel. Sinterbeginn von 199° ; das Sintern verstärkte sich, und bei $221-222^{\circ}$ (k. Th.) war die Probe geschmolzen. Ein scharfer Schmelzpunkt war auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht zu erreichen. Ebensowenig wie bei dem oben beschriebenen 5-Acetylamino-hydantoin.

0,1209 g gaben 0,2010 g CO_2 und 0,0535 g H_2O .
 0,1103 g „ 0,1880 g „ „ 0,0482 g „
 0,1138 g „ 20,4 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$:	Gefunden:	
C	45,0	45,3	45,2%
H	5,2	5,2	4,9 „
N	19,7	20,5	— „

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Aceton, Methylalkohol; weniger in Essigester, Äthylalkohol, Chloroform; noch weniger in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff; und kaum in Äther.

Dimethylsulfat als Methylierungsmittel bewährte sich nicht. Einmal greift Natronlauge das Ausgangsmaterial an; und dann ist das Methylierungsprodukt in Wasser zu leicht löslich, als daß seine Gewinnung bequem wäre. Beim Verschmelzen mit Dimethylsulfat wird unterhalb 150° ein Teil methyliert, seine Trennung von dem nicht methylierten Teile bereitet aber Schwierigkeiten.

b) Aus 1,3-Diacetyl-5-acetylamino-hydantoin. Die Umsetzung mit Diazomethan verlief, wie eben beschrieben ist. Sie interessiert, weil bei ihr ein Acetyl aus Stellung 3 ab-

gespalten und durch Methyl ersetzt wird, was bei an N stehendem Acetyl selten erfolgt. Hier tritt diese Umsetzung ein, weil das Acetyl an der aziden Stelle 3 locker sitzt.

Das abgespaltene Acetyl wurde als Essigsäure überdestilliert und mit der Kakodylreaktion nachgewiesen.

c) Aus 3-Methyl-hydroxonsäure. Diese Umsetzung entspricht völlig der Darstellung von 1,3-Diacetyl-5-acetyl-amino-hydantoin¹⁾ aus Hydroxonsäure; die Ausbeute betrug nur etwa 25%. 1 g Methylhydroxonsäure löste sich in 15 g Essigsäureanhydrid bei kurzem Kochen. Nach einigen Stunden Kochens wurde die gelbliche Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand durch Abrauchen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und weiterhin mehrfach mit Essigester — alles ebenfalls bei Unterdruck — völlig von Essigsäureanhydrid befreit. Aus alkoholischer Lösung kristallisierte langsam 0,25 g; durch Aufarbeiten der Mutterlauge konnte die Ausbeute noch etwas gesteigert werden; übrig blieb ein wenig nicht kristallisierbarer Sirup.

Bisweilen wurde in sehr geringer Menge ein Nebenprodukt erhalten, das sich in allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löste und bei 105—106° schmolz. Blättchen von rhombischem Umriss. Seine Aufklärung gelang nicht.

d) Auf die Bereitung aus 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin, die auf S. 147 beschrieben ist, sei verwiesen.

3-Methyl-5-amino-hydantoin.

Das salzsaure Salz des 3-Methyl-5-amino-hydantoin's ließ sich aus der eben beschriebenen Diacetylverbindung recht leicht gewinnen. Eine Lösung von 1,65 g in 125 ccm Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, wurde unter Rückfluß 4 Stunden gekocht. Schon nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen begann sich das salzsaure Salz abzuscheiden. Schließlich wurde auf etwa 30 ccm eingeengt, abgekühlt und abgesogen. Aus dem Filtrate kam nach Einengen noch etwas mehr. An Rohprodukt wurde 1,24 g, d. h. die berechnete Menge, erhalten. Umkristallisiert wurde aus Methylalkohol, was leicht gelang, während das Umkristallisieren von 5-Amino-

¹⁾ H. Biltz u. E. Giesler, Ber. 46, 3421—3423 (1913).

hydantoin-hydrochlorid wesentliche Schwierigkeiten bereitet. Sechseckige Blättchen. Schmp. 239—242° (k. Th.); die gelbe Schmelze zersetzte sich gegen 350°. Der Schmelzpunkt liegt also höher als beim 5-Amino-hydantoin-hydrochlorid, das sich bei 218—222° zersetzt.

0,1364 g gaben 0,1460 g CO₂, 0,0591 g H₂O und 0,0293 g Cl.
0,1243 g „ 27,3 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für C ₄ H ₇ O ₂ N ₃ , HCl:	Gefunden:
C	29,0	29,2 %
H	4,9	4,8 „
N	25,4	25,6 „
Cl	21,4	21,5 „

Der Stoff löste sich spielend in Wasser, mäßig in Methylalkohol; wenig in Äthylalkohol; und kaum in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln.

Das Perchlorat wurde erhalten, als 0,3 g Hydrochlorid mit 4 ccm Überchlorsäurelösung in einer Abdampfschale auf dem Wasserbade eingedampft wurden. Der zurückbleibende Sirup erstarrte beim Verreiben mit 2 ccm Eisessig zu farbloser Krystallmasse. Diese wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei anscheinend rhombische Bisphenoide entstanden. Schmp. 222° (k. Th.). Die Ausbeute betrug etwa 90%.

0,1008 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für C ₄ H ₇ O ₂ N ₃ , HClO ₄ :	Gefunden:
N	18,3	18,4 %

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Methylalkohol, Aceton; weniger in Äthylalkohol, Eisessig; wenig in Essigester; kaum in Benzol, Toluol, Chloroform.

Das rhodanwasserstoffsäure Salz entstand, als eine Lösung von 0,82 g Hydrochlorid in 2 ccm Wasser mit einer Lösung von 0,87 g Kaliumrhodanid in 2 ccm Wasser versetzt wurde. Die sofort kommende Fällung wurde abgesogen und mit Essigester und Äther gewaschen (0,65 g); aus der Mutterlauge wurde durch Eindampfen noch 0,2 g erhalten. Umkrystallisiert wurde aus wenig Methylalkohol unter Zusatz von Äther. Blättchen von rhombischem Umriss, die häufig durch Zwillingsbildung verwachsen waren. Schmp. 188—189° (k. Th.) unter Zers.

0,1398 g gaben 35,7 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet für $C_5H_8O_2N_4S$:	Gefunden:
N	29,8	29,7%.

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser und Methylalkohol; weniger in Äthylalkohol; sonst kaum. Umkrystallisieren aus Eisessig ergab undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkte 241°, die schwefelfrei waren und nicht näher untersucht wurden.

Daß das rhodanwasserstoffsäure Salz vorlag, ergab sich außer aus der Analyse auch aus der Rhodanreaktion, die es gab. Ferner wurde es mit Kaliumcyanat zu 3-Methyl-allantoin umgesetzt.

Überführung in 3-Methyl-allantoin. Unter Kühlung durch Eis wurde eine Lösung von 0,4 g 3-Methyl-5-amino-hydantoin-hydrochlorid in 1 ccm Wasser mit einer Lösung von 0,4 g Kaliumcyanat versetzt. Bald erfolgte Aufschäumen und weiterhin Krystallabscheidung. Abgesaugt wurde 0,38 g Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser war der Stoff rein und erwies sich nach Krystallform und sonstigen Eigenschaften als 3-Methyl-allantoin. Sintern von 220°, Schmp. 225° (k. Th.) unter Zersetzung und Grünlichfärbung. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem Vergleichspräparate lag ebenso. Vierseitige Prismen mit schräger, fast rechteckig angesetzter Endfläche. Ausbeute 85% der berechneten.

Mit 3-Methyl-allantoin ist man zum Ausgangspunkte der ganzen Umsetzungsreihe zurückgekehrt; seine Rückgewinnung beweist, daß das Ringsystem keine Veränderung dabei erfahren hat.

Die Gewinnung der freien Base machte Schwierigkeiten. Zunächst wurde versucht, sie aus dem Hydrochlorid mit Silbercarbonat zu erhalten. Eine Lösung von 1 g 3-Methyl-5-amino-hydantoin-hydrochlorid in 40 ccm Wasser wurde mit 3 g frisch bereitetem, alkalifreiem Silbercarbonat versetzt, worauf sofort Kohlendioxyd entwich. Die Mischung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt und nach weiteren 4 Stunden filtriert. Aus dem Filtrate schieden sich nach Zugabe von etwas Alkohol kleine Krystallprismen ab, die silberhaltig

waren, am Lichte bald dunkelten und beim Umkrystallisieren aus Wasser Zersetzung erfuhren, wobei anscheinend Glykolsäure und Oxalsäure entstanden; die wäßrige Lösung entfärbte Kaliumpermanganat und gab mit Essigsäure und Calciumchlorid eine Trübung. Aus dem Silberniederschlage wurde mit Wasser noch ein wenig der gleichen Silberverbindung erhalten; insgesamt 0,15 g Rohprodukt. Das gewünschte Ergebnis war also nicht erreicht. Wurde Silberoxyd genommen, so war das Versuchsbild dasselbe. Diese Erfahrungen führen zu dem Schlusse, daß die Störungen, die eine Gewinnung freien Aminohydantoin mit Silbercarbonat oder Silberoxyd verhindern, nicht nur auf dem aziden Wasserstoff in Stellung 3 beruhen, sondern daß Aminohydantoin, und ebenso 3-Methylamino-hydantoin an Silbersalze als Komplexbildner herantreten.

Mehr Erfolg hatten Versuche mit Magnesiumoxyd, das nach Gieslers Erfahrungen bei 5-Amino-hydantoin versagt hatte. 1,2 g Hydrochlorid wurden mit 2 g Magnesiumoxyd und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Wasser weggedampft war. Dies Abrauchen mit Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Der staubtrockne Rückstand wurde mit 50 ccm Benzol ausgezogen, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Als nun aber mit 50 ccm, und darauf noch einmal mit 30 ccm Methylalkohol ausgekocht wurde, kam beim Eindampfen dieser Auszüge ein klarer Sirup, in dem einige wenige Kryställchen zu sehen waren. Er wurde durch Aufnehmen in wenig Methylalkohol und Eindampfen des Filtrats von ihnen befreit.

Der so erhaltene hellbräunliche, sirupöse Stoff besteht zweifellos in der Hauptsache aus der gesuchten freien Base. Er gab mit Überchlorsäure glatt das Perchlorat. Auch stimmte eine Stickstoffbestimmung annähernd.

0,2486 g gaben 67,6 ccm N bei 21° und 757 mm.

	Berechnet für $C_4H_7O_2N_3$:	Gefunden:
N	32,6	31,6%.

Der Stoff löste sich spielend in Wasser, leicht in Methylalkohol und zwar mit grüner Fluorescenz; weniger in Äthylalkohol, und sonst wenig oder nicht. Seine wäßrige Lösung bläute Lackmus.

Trotzdem eine völlige Reindarstellung von 3-Methyl-5-amino-hydantoin nicht erreicht war, wurde versucht, das Rohprodukt mit Alkyl-isocyanaten umzusetzen. Verwandt wurde Methyl-, Äthyl- und Phenyl-isocyanat. Die Gemische wurden in Röhrchen eingeschmolzen, teilweise unter Zusatz von Benzol. Eine Einwirkung erfolgte auch in Wochen bei Zimmertemperatur nicht; nach Wegdampfen des Isocyanats verhielt sich der Rückstand wie vorher. Der Grund für das Ausbleiben liegt wohl darin, daß Amino-methylhydantoin sich in den Alkylisocyanaten nicht löst. Lösungsmittel, die das Amino-methylhydantoin lösen, konnten nicht zugesetzt werden, da alle in Betracht kommenden selbst auf Alkylisocyanate einwirken.

Um eine energischere Einwirkung zu veranlassen, wurde ein Gemisch von 0,3 g Amino-methylhydantoin und 6 g Phenylisocyanat unter Rückfluß 6 Stunden gekocht. Dabei sublimierte etwas Diphenylharnstoff hoch, und das Amino-methylhydantoin löste sich fast völlig. Nun wurde mit 30 ccm Toluol verdünnt, filtriert und stark eingedampft. Beim Abkühlen kamen Krystalle, die sich als ein Gemisch von Diphenylharnstoff und Monophenylharnstoff (0,1 g) herausstellten.

Das Entstehen von Monophenylharnstoff zeigt, daß unter den Versuchsbedingungen Ammoniak aus Amino-methylhydantoin abgespalten ist. Das Filtrat von dem Gemische der Phenylharnstoffe wurde bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand mit Überchlorsäure auf einen Gehalt an unverändertem Amino-methylhydantoin geprüft. Dies war nicht nachzuweisen. Es war unter den Versuchsbedingungen also völlig zerstört.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
II. Universität Moskau.

5. Die Dehydratation des Benzylalkohols nach der
Xanthogenatmethode.

Von

S. Nametkin und D. Kursanoff.

(Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

L. Tschugaeff hat gezeigt, daß die verschiedenen Xanthogenate der alicyclischen Alkohole (ihrer Ester, Amide usw.) sich beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe zersetzen.

Die genaueren Untersuchungen erwiesen, daß diese Reaktion in drei Richtungen verlaufen kann. In einigen Fällen findet die Bildung des normalen Dehydratationsprodukts, des ungesättigten dem Ausgangsalcohol entsprechenden Kohlenwasserstoffs statt. So z. B. entsteht bei der Zersetzung der Menthylxanthogenate-Menthen¹⁾; aus dem Bornylxanthogenaten-Bornylen²⁾; beim 1,4-Methylcyclohexanol wurde gleichfalls der Übergang zum 1,3-Methylcyclohexen verwirklicht³⁾ usw.

Viel seltener ist die Zersetzung der Xanthogenate von einer Isomerisation des Systems des ursprünglichen Alkohols begleitet. Solche Reaktionsrichtungen wurden bis zur Gegenwart nur in drei Fällen mit voller Sicherheit konstatiert, nämlich bei der Zersetzung der Isobornyl-, Fenchyl- und Camphenilylxanthogensäureester. Im ersten Falle wurde die

¹⁾ L. Tschugaeff, Ber. 32, 3332 (1899); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 1116 (1903).

²⁾ L. Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1029 (1904).

³⁾ S. Nametkin u. L. Brüssoff, Ber. 56, 1807 (1923).

Entstehung des Camphens¹⁾, im zweiten des D,1-Fenchens²⁾, im dritten des Apobornylens³⁾ beobachtet.

Die letzte der beobachteten Richtungen der Wasserabspaltung geht nicht zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2, sondern zwischen 1 und 3 vor sich, unter Bildung eines neuen inneren tricyclischen Ringes. Bei den bicyclischen Alkoholen begleitet wahrscheinlich die letzterwähnte Reaktion immer die beiden erstgenannten. So entsteht aus den Bornylxanthogenaten neben dem Bornylen auch Tricyclen⁴⁾; aus den Fenchylxanthogenaten neben dem D,1-Fenchon das Fenchocyclen; aus den Camphenilylxanthogenaten neben dem Apobornylen das Apocyclen.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Richtung, die die Xanthogenatreaktion beim Benzylalkohol nimmt, aufzuklären, d. h. in einem Falle, wo die Reaktion in keiner der beiden ersterwähnten Richtungen vor sich gehen kann.

Die Dehydratation des Benzylalkohols wurde schon früher studiert; jedoch wurden für die Wasserabspaltung zu starke Reagenzien, wie z. B. Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, Zinkchlorid, Borfluorid und Borsäureanhydrid angewendet. Als Produkt der Reaktion erhielt man in einigen Fällen eine harzartige Substanz, C₁₄H₁₂ (Cannizzaro)⁵⁾; in anderen eine kristallinische von der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Molekulargewicht, die den Schmp. 163° hatte (P. Schickler).⁶⁾ In Anbetracht der anerkannten Vorzüge der Xanthogenatmethode vermuteten wir, daß sie eine bessere Aufklärung über die Produkte der Dehydratation des Benzylalkohols liefern könnte.

Wir stellten die im folgenden beschriebenen Xanthogenate des Benzylalkohols dar und untersuchten die Zersetzung des Benzylxanthogensäuremethylesters beim Erhitzen. Als Haupt-

¹⁾ G. Wagner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 537 (1903).

²⁾ S. Nametkin u. A. Seliwanoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 49, 417 (1917); Chem. Zentralbl. 1923, III, 665; auch Dies. Journ. [2] 106, 28 (1923); vgl. auch W. Quist, Ann. Chem. 417, 278 (1918).

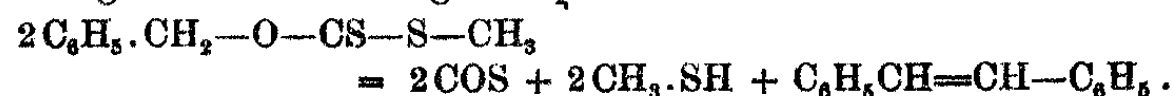
³⁾ G. Komppa u. R. H. Roschier, Ann. Chem. 429, 175 (1922).

⁴⁾ L. Tschugaeff u. Budrick, Ann. Chem. 388, 280 (1912).

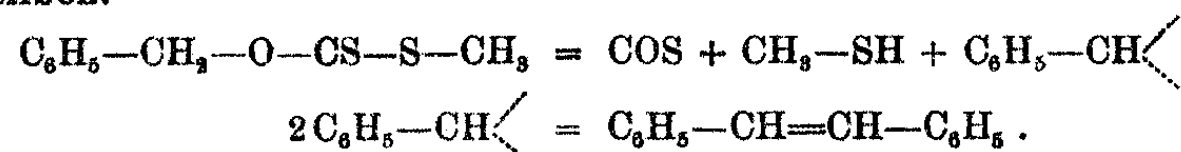
⁵⁾ Ann. Chem. 92, 114 (1854).

⁶⁾ Dies. Journ. [2] 53, 369 (1896).

produkt dieser Reaktion bekamen wir Stilben, dessen Bildung der folgenden Gleichung entspricht:



Die bisher mit der Xanthogenatmethode gemachten Erfahrungen führen zu dem Schluß, daß diese Reaktion im Falle des Benzylxanthogensäuremethylesters in zwei Phasen verläuft: zuerst bildet sich bei der Zersetzung des Esters ein Zwischenprodukt mit dem zweiwertigen Kohlenstoff und zwei solche ungesättigte Radikale vereinigen sich dann zu einem Molekül Stilben.



Somit wurde eine neue Richtung des Verlaufs der Xanthogenatreaktion aufgefunden, die in gewissem Sinne der Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffs bei der Reaktion von A. Würtz entspricht:



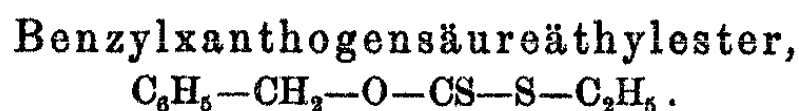
Beschreibung der Versuche.

Benzylxanthogensäuremethylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CS} - \text{S} - \text{CH}_3.$

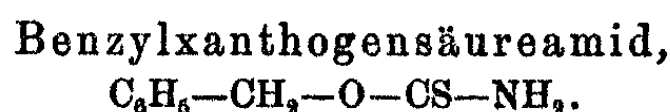
Zu 54 g Benzylalkohol (0,5 Mol), gelöst in 35 g Xylol, wurde die theoretische Menge Natrium zugefügt. Die von selbst beginnende Bildung des Alkoholats wurde durch Erhitzen im Ölbad beendigt. Ungefähr 0,5 g Natrium traten nicht in Reaktion und wurden mechanisch entfernt. Zu dem Alkoholat wurden 100 ccm absoluter Äther und 88 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach 8 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Xylol gewaschen. Den so erhaltenen Stoff behandelten wir mit Dimethylsulfat (in 100 ccm Benzol) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben. Die Veresterung des benzylxanthogensäuren Salzes begann von selbst; zu ihrer Vollendung wurde das Gemisch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und schließlich das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der nach dem Abkühlen erstarrte Rückstand stellte fast reinen Ester dar. Die Ausbeute erreichte 60% der Theorie.

Der Benzylxanthogensäuremethylester ist leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. Aus einem Gemisch von Alkohol und Äther scheiden sich bei langsamem Krystallisieren farblose Prismen aus, die bis 2 cm lang und oft zu Drusen vereinigt sind; Schmp. 29°.

0,1526 g gaben 0,3674 g BaSO ₄ (nach Carius).		
Berechnet für C ₉ H ₁₀ OS ₂ :		Gefunden:
S	32,36	33,07 %.



Der Äthylester wurde unter den gleichen Bedingungen wie der Methylester mittels Diäthylsulfat gewonnen. Nach der Entfernung des Benzols erhielten wir ein nicht krystallisierbares gelbes Öl. Beim Destillieren im Vakuum bemerkte man deutlich den Geruch von Mercaptan. Der Hauptteil des Produktes, der fast reine Benzylxanthogensäureäthylester, siedete bei 170—171° (14 mm) und erstarrte nicht bei -20° C. Er hatte einen deutlichen Geruch nach Mercaptan.



Zu 250 ccm alkoholischem Ammoniak wurden 22 g Benzylxanthogensäuremethylester hinzugefügt. Man ließ das Gemisch 14 Tage lang bei einer Temperatur von 0 bis +5° stehen und goß es dann in 600 ccm kaltes Wasser. Eine reichliche Bildung von Mercaptan wurde beobachtet. Der Amid schied sich in krystallinischem Zustande aus; Ausbeute 75%.

Bei langsamem Krystallisieren aus Alkohol schoß das Benzylxanthogensäureamid in großen rhombenförmigen Krystallen vom Schmp. 61,5—62° an.

0,1649 g gaben 0,2368 g BaSO ₄ (nach Carius).		
Berechnet für C ₉ H ₉ ONS:		Gefunden:
S	19,19	19,72 %.

Zersetzung des Benzylxanthogensäuremethylesters.

Erwärmt man 23 g des Benzylxanthogensäuremethylester in einem Kolben in einem Bade aus Woodschem Metall, so beginnt die Zersetzung bei 180°. Wie in allen ähnlichen Fällen entstanden hierbei Kohlenoxysulfid und Mercaptan, die in gewöhnlicher Weise erkannt wurden. Allmählich wurde die

Temperatur des Bades bis auf 350° gesteigert. Zuerst destillierte eine rote Flüssigkeit über und dann eine Substanz, die in der Vorlage erstarrte. Auch der Rückstand im Kolben krystallisierte teilweise. Die beiden Produkte der Reaktion wurden für sich untersucht.

1. Die in der Vorlage erstarrte krystallinische Substanz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist den Schmp. 123—124°. Die Mischprobe mit dem reinen Stilben schmolz bei derselben Temperatur.

0,1129 g gaben 0,3887 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ :		Gefunden:
C	93,83	93,89 %
H	6,67	6,70 „

Daraus folgt die Identität der einen bei der Zersetzung des Benzylxanthogensäuremethylesters erhaltenen krystallinischen Substanzen mit Stilben.

Das flüssig bleibende Produkt hatte den scharfen Geruch der schwefelhaltigen Verbindungen und gab bei wiederholtem Destillieren immer neue Mengen von Stilben. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge von abdestilliertem Benzylxanthogensäuremethylester mit den Produkten seiner Zersetzung. Nach wiederholtem Destillieren hatte sich der flüssige Anteil auf 0,5 bis 0,8 g vermindert: das Übrige ging in Stilben über, wovon wir im ganzen mehr als 5 g erhielten.

2. Das andere krystallinische Produkt der Zersetzung des Benzylxanthogensäuremethylesters, das bei 350° noch nicht übergang, ist in Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol und Äther. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt man eine hellgelbe Substanz vom Schmp. 184—185°. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen, nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung ausgeführt, ergaben folgende Resultate: Mol.-Gew. 392 und 399. Die Substanz erwies sich als schwefelhaltig. Eine Bestimmung des Schwefels ergab 8,45 %. Diese Zahlen stehen im Einklang mit der Formel C₂₈H₂₆S (Mol.-Gew. 394, Schwefelgehalt: 8,12 %).

Mangel an Material verhinderte aber die nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes der Zersetzung des Benzylxanthogensäuremethylesters.

**6. Über die quantitative Bestimmung
von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart
von gesättigten und tricyclischen; zugleich ein Beitrag
zur Lösung der Frage nach der Richtung der
Dehydratation der Alkohole.**

Von

S. Nametkin und Lydia Brüssoff.

(Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Die Frage nach der Konstitution der Produkte der Dehydratation von Alkoholen wird bisweilen noch dadurch verwickelt, daß neben den verschiedenen Isomerisationsmöglichkeiten die Wasserabspaltung nicht nur in normaler Weise durch Bildung einer 1,2-Doppelbindung, sondern auch in der Richtung 1,3 unter Bildung des dreigliedrigen Ringes vor sich gehen kann. Als Beispiele solcher anomalen Dehydratationen alicyclischer Alkohole mögen folgende Fälle dienen: Die Bildung von Tricyclen bei der Dehydratation des Borneols neben Camphen (G. Wagner¹), Moycho und Zienkowsky²), ferner von Bornylen (L. Tschugaeff und Budrick³); die Bildung von Cyclofenchen bei der Dehydratation des Fenchylalkohols (I. Kondakoff und Lutschinin⁴), S. Nametkin und A. Selivanoff⁵), W. Quist⁶) und wahrscheinlich auch des Isofenchylalkohols (S. Nametkin und A. Ruschenezeff⁷); endlich die Bildung von Apocyclen bei der Dehydratation des Camphenilols (Komppa und Roschier⁸). Ja, es ist möglich, daß eine

¹) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 537 (1903).

²) Ann. Chem. 340, 17 (1905).

³) Ann. Chem. 388, 280 (1912).

⁴) Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900); 75, 540 (1907).

⁵) Dies. Journ. [2] 106, 28 (1923).

⁶) Ann. Chem. 417, 278 (1918).

⁷) Dies. Journ. [2] 106, 83 (1923).

⁸) Ann. Chem. 429, 175 (1922).

teilweise Dehydratation der Alkohole, besonders der bicyclischen, in der Richtung 1,3 eine allgemeine Erscheinung ist, und daß daher in jedem einzelnen Falle die Frage nach der Individualität und der Einheitlichkeit des erhaltenen Kohlenwasserstoffes gestellt werden muß.

Es ist jedoch zu konstatieren, daß wir bisher keine einfache und sichere Methode besitzen, um unter Benutzung einer geringen Menge des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffes die Frage zu lösen, ob dieser Kohlenwasserstoff eine Doppelbindung oder einen dreigliedrigen Ring enthält. Die schöne Methode der Ozonisierung erfordert eine spezielle Apparatur; die klassische Methode der Oxydation mit Chamäleon erweist sich in vielen Fällen als nicht ausreichend, oder verlangt wenigstens eine sehr komplizierte Apparatur¹⁾; außerdem erfordert sie, mit der anschließenden Untersuchung der Produkte der Oxydation des Kohlenwasserstoffes, viel Arbeit und bedeutende Substanzmengen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Beseitigung solcher methodischen Mängel.

N. Prileschaeff²⁾ hat gefunden, daß Äther- oder Chloroformlösungen des Benzoylhydroperoxydes schon in der Kälte mit den Kohlenwasserstoffen, die eine doppelte Bindung enthalten, reagieren, und daß dabei die zugehörigen Oxyde entstehen. Wie wir unten zeigen werden, verläuft bei einigem Überschuß an Benzoylhydroperoxyd diese Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen quantitativ, während die isomeren tricyclischen Kohlenwasserstoffe, wie Tricyclen und Cyclofenchen, unter den gleichen Bedingungen, mit Benzoylhydroperoxyd gar nicht reagieren. Dadurch ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes gegeben; wenn wir das nicht in Reaktion getretene Benzoylhydroperoxyd titrieren, so ergibt sich die Menge des Benzoylhydroperoxydes, die zur Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes verbraucht wurde, ohne weiteres aus der Differenz und damit die Zusammensetzung des Gemisches. Eine solche Bestimmung erfordert nur 0,2—0,3 g Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 45, 1423 (1913).

²⁾ Ber. 42, 4811 (1909); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 42, 1387 (1910); 43, 609 (1911); 44, 613 (1912).

Man sieht, daß diese Methode bei der Untersuchung der Produkte der Dehydratation der Alkohole zu einer schnellen und sicheren Bestimmung der Richtung, in welcher die Dehydratation vor sich ging, benutzt werden kann, d. h. ob sich dabei der Kohlenwasserstoff mit Doppelbindung bildete, oder ob sich, unter Wasserabspaltung in der Richtung 1,3, ein dreigliedriger Ring geschlossen hat. In denjenigen Fällen, wo die Dehydratation des Alkohols in diesen beiden Richtungen verläuft, kann die Methode zur quantitativen Bestimmung des Verlaufes der Dehydratation dienen.

Endlich kann die gegebene Methode auch für die Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen in einem Kohlenwasserstoffe dienen, da, wie das unten mitgeteilte Beispiel des Limonens zeigt, bei einem Überschuß an Benzoyl-hydroperoxyd die Oxydation auch an der zweiten Doppelbindung quantitativ vor sich geht.

Beschreibung der Versuche.

Die quantitative Bestimmung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes wird auf folgende Weise ausgeführt. In einen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenen Stopfen wägt man eine geeignete Quantität (0,1—0,3 g) Kohlenwasserstoff genau ein und fügt eine Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd hinzu, die so bemessen ist, daß man doppelt soviel Benzoyl-hydroperoxydmenge hat, als die Theorie verlangt. Man läßt den Kolben 2—3 Tage lang bei Zimmertemperatur (15—20°) stehen, und titriert dann das unverbrauchte Benzoyl-hydroperoxyd zurück. Da sich die Lösungen des Benzoyl-hydroperoxydes bei längerem Stehen merklich zersetzen, so muß man gleichzeitig eine besondere Probe der Benzoyl-hydroperoxydlösung ohne Kohlenwasserstoffzusatz aufzustellen und sie nach der gleichen Zeit titrieren. Zur besseren Kontrolle der beiden Bestimmungen empfiehlt es sich, jede von ihnen gleich doppelt zu machen. Am besten verwendet man eine Chloroformlösung des Benzoyl-hydroperoxyds, die 0,4—0,5% aktiven Sauerstoff enthält. In Äther geht die Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes mittels Benzoyl-hydroperoxyd etwas langsamer vor sich, als in Chloroformlösung; außerdem gibt die Titration in Ätherlösung nicht so deutliche Resultate. Die Bestimmungen sind daher

nicht genügend genau, während in Chloroformlösung, bei genauer Arbeit und beim Einhalten der gleichen Versuchsbedingungen die Resultate zweier paralleler Bestimmungen, wie aus den unten angeführten Beispielen zu sehen, gewöhnlich nicht mehr als um 0,5—1% auseinander liegen.

1. Menthen. Der Kohlenwasserstoff war durch die Dehydratation von Menthol mit Bernsteinsäure gewonnen worden¹⁾; Sdp. 167—168° bei 750 mm. Zu zwei genau gewogenen Mengen Menthen wurden je 10 ccm einer Chloroformlösung von Benzoylhydroperoxyd, mit 0,48% aktivem Sauerstoff, zugefügt (A). Gleichzeitig wurden zwei ebenso große Proben der Benzoylhydroperoxyd-Lösung ohne Kohlenwasserstoff aufgestellt (B). Nach 38 Stunden (t — 23°) wurde die Titration ausgeführt. Man fügte zu jeder Probe 20 ccm einer 10prozent. Kaliumjodid-Lösung und 12 ccm 10prozent. Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n-Thiosulfat gemessen. Es verbrauchten:

A. 1.	0,2260 g Subst.	27,83 ccm	n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ .
2.	0,1987 g	32,00 ccm	„
B. 1.	Titration:	60,55 ccm	„
2.	„	60,51 ccm	„

Das zur Oxydation des Menthens gebrauchte Benzoylhydroperoxyd erfordert bei:

1. 32,70 ccm Na₂S₂O₃, entsprechend 99,93% Menthen.
2. 28,58 ccm „ „ 99,22 „ „

2. Limonen von Schimmel und Co., Sdp. 175—176° bei 751 mm. Die Oxydation dauerte 38 Stunden bei ungefähr 23°.

1. 0,1369 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 40,20 ccm n/10-Na₂S₂O₃ äquivalent ist; das entspricht 99,94% Limonen.

2. 0,1092 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 32,27 ccm n/10-Na₂S₂O₃ äquivalent ist; das entspricht 100,56% Limonen.

3. Tricyclen. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Oxydation von Campherhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten²⁾; Schmp. 65,5—66°. Die Oxydation dauerte 36 Stunden bei ungefähr 18°.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 721 (1902).

²⁾ H. Meerwein, K. van Emster, Ber. 53, 1815 (1920).

Quant. Bestimmung unges. Kohlenwasserstoffe. 173

1. 0,2675 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 1,40 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist; das entspricht 3,57 % ungesättigten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

2. 0,2824 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 1,53 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist; das entspricht 3,67 % ungesättigten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Somit enthält ein Tricyclen, das in der geschilderten Weise dargestellt wurde, ungefähr 3,5 % ungesättigten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Camphen.

4. Fenchocyclen (Cyclofenchene). Dieser tricyclische Kohlenwasserstoff wurde von uns, analog dem Tricyclen d. h. durch Oxydation des Fenchonhydrazons mit gelbem Quecksilberoxyd, bereitet. Seine Konstanten waren folgende:

Sdp. 143,0–143,5° bei 754 mm.

$d_4^{20} = 0,8603$; $n_{20} = 1,4515$.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:
Mol.-Refr. 42,48

Gefunden:
42,65.

Die Oxydation des Cyclofenchens dauerte 45 Stunden bei 18–20°.

1. 0,2784 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 0,71 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist; entsprechend 1,74 % ungesättigten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

2. 0,2765 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 0,65 ccm n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist, entsprechend 1,60 % ungesättigten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Die Analysen zeigen, daß das von uns erhaltene Cyclofenchene als fast reiner tricyclischer Kohlenwasserstoff, mit nur geringer Beimengung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff, anzusehen ist.

5. α -Methyl-camphen. Dieses nächste Homologe des Camphens wurde zuerst von N. Zelinsky durch Abspaltung von Wasser aus tertiärem Methyl-fenchylalkohol¹⁾, erhalten und neuerdings fast gleichzeitig von Bredt²⁾, Ruzicka³⁾ und auch in unserem Laboratorium⁴⁾ untersucht.⁵⁾

¹⁾ Ber. 34, 2883 (1901).

²⁾ Dies. Journ. 98, 96 (1918).

³⁾ Helv. chem. acta 1, 110 (1918).

⁴⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 51, 139 (1919); 50, 254 (1918); Ann. Chem. 432, 207 (1923).

⁵⁾ Ich benutze die Gelegenheit um eine literarische Richtigstellung persönlichen Charakters bezüglich dieses Kohlenwasserstoffs vorzunehmen.

Der Kohlenwasserstoff, den wir für die Oxydation mit Benzoylhydroperoxyd benutzten, wurde durch Abspaltung von Wasser aus tertiärem Methyl-fenchylalkohol mittels Kaliumbisulfat erhalten. Schmp. 44—48°. Die Oxydation dauerte 36 Stunden bei 18—20°.

1. 0,2776 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 36,16 ccm n/10-Na₂S₂O₈ äquivalent ist, entsprechend 97,78% ungesättigtem Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₈.

2. 0,2850 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 37,24 ccm n/10-Na₂S₂O₈ äquivalent ist, entsprechend 98,09% ungesättigtem Kohlenwasserstoff.

Man sieht also, daß α -Methyl-camphen 98% ungesättigten Kohlenwasserstoff und nur 2% durch Benzoylhydroperoxyd nicht oxydierbaren Kohlenwasserstoffes enthält. Vermutlich ist der letztgenannte das Methyl-cyclen (Schmp. 110,5—111°¹⁾. Wir erblicken hierin eine neue Bestätigung derjenigen Ansicht über die Struktur dieses Kohlenwasserstoffes, die früher schon mehrmals von uns geäußert worden ist (a. a. O.).

6. Bornylen ist aus Borneol durch die Xanthogenatmethode von L. Tschugaeff erhalten worden; nach Umkristallisieren aus Äthylalkohol schmolz der Kohlenwasserstoff bei 101,5—102,5°. Die Oxydation dauerte 72 Stunden bei 26—27°.

In einer speziell gegen mich gerichteten Abhandlung (Ann. Chem. 440, 382) behauptet Hr. Ruzicka, indem er sich nur auf die Referate im Chem. Zentralblatt aus meinen früheren Arbeiten über die Identität der durch Dehydratation der tertiären Methyl-fenchyl- und Methyl-bornylalkohole erhaltenen Kohlenwasserstoffe stützt, daß in diesen Arbeiten mit keinem Worte die Oxydation von α -Methyl-camphen zu Fenchon erwähnt sei, und daß ich erst im Jahre 1923 in meiner Annalenarbeit über diese Umwandlung berichtet hätte. Ich erlaube mir hier mein Erstaunen über solche, nur auf Grund von kurzen Referaten ausgesprochene Behauptung auszudrücken. Hätte Hr. Ruzicka von meinen Originalarbeiten Kenntnis genommen gehabt, so hätte er gesehen, daß der von ihm erwähnte Übergang von α -Methyl-camphen in Fenchon schon lange in unserem Laboratorium ausgeführt worden ist. Die entsprechenden Zeilen meiner Annalenarbeit [Ann. Chem. 432, 216, Zeile 10 von unten (1923)], sind nichts anderes, als eine wörtliche Übersetzung meiner früher im russischen Journal veröffentlichten Arbeit [Journ. russ. phys.-chem. Ges. 50, 257, Zeile 10 von unten (1918)].

¹⁾ Ber. 57, 1258 (1924).

Quant. Bestimmung unges. Kohlenwasserstoffe. 175

1. 0,1850 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 21,49 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist, entsprechend 79,07% ungesättigtem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

2. 0,2161 g Subst. verbrauchten zur Oxydation soviel Benzoylhydroperoxyd, wie 24,89 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist, entsprechend 78,40% ungesättigtem Kohlenwasserstoff.

Wie unsere Analysen zeigen, enthält das Xanthogenat-bornylen in Wirklichkeit nur 80% Bornylen, die übrigen 20% bestehen aus einem Kohlenwasserstoff, der mit Benzoylhydroperoxyd nicht reagiert; im vorliegenden Falle ist es das Tricyclen. Dieses Ergebnis steht im Einklang einerseits mit dem zu niedrigen Schmelzpunkt des Xanthogenat-bornylens gegenüber dem reinen Bornylen von Bredt¹⁾ (Schmp. 113°), andererseits den Erfahrungen von L. Tschugaeff, dem es in Gemeinschaft mit Budrick²⁾ gelang, aus Xanthogenat-bornylen wirklich ein Tricyclen abzuscheiden. Da aus der Literatur hervorgeht, daß Bornylen mit Benzoylhydroperoxyd nur äußerst langsam reagiert, ist es übrigens möglich, daß die wirkliche Menge des Tricyclens im Bornylen etwas geringer ist, als es von uns gefunden wurde.

7. Ein Gemisch von Limonen und Menthan. In einigen Literaturangaben findet man, daß bei der Einwirkung von Permanganat auf ein Gemisch von ungesättigtem Kohlenwasserstoff mit einem gegen Permanganat beständigen gesättigten dieser letztere mit in Reaktion tritt.³⁾ Wir haben daher besondere Oxydationsversuche mit Benzoylhydroperoxyd an einem solchen Gemisch ausgeführt, und zwar haben wir ein Gemenge von Limonen mit Menthan verwendet. Die Oxydation dauerte 64 Stunden bei 15°.

1. Zu 0,1509 g Limonen wurden 0,1851 g chemisch reines Menthan hinzugefügt. Für die Oxydation wurde so viel Benzoylhydroperoxyd verbraucht, wie 44,07 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist, entsprechend 99,39% des in dem Gemische enthaltenen doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

¹⁾ Ann. Chem. 366, 1 (1909).

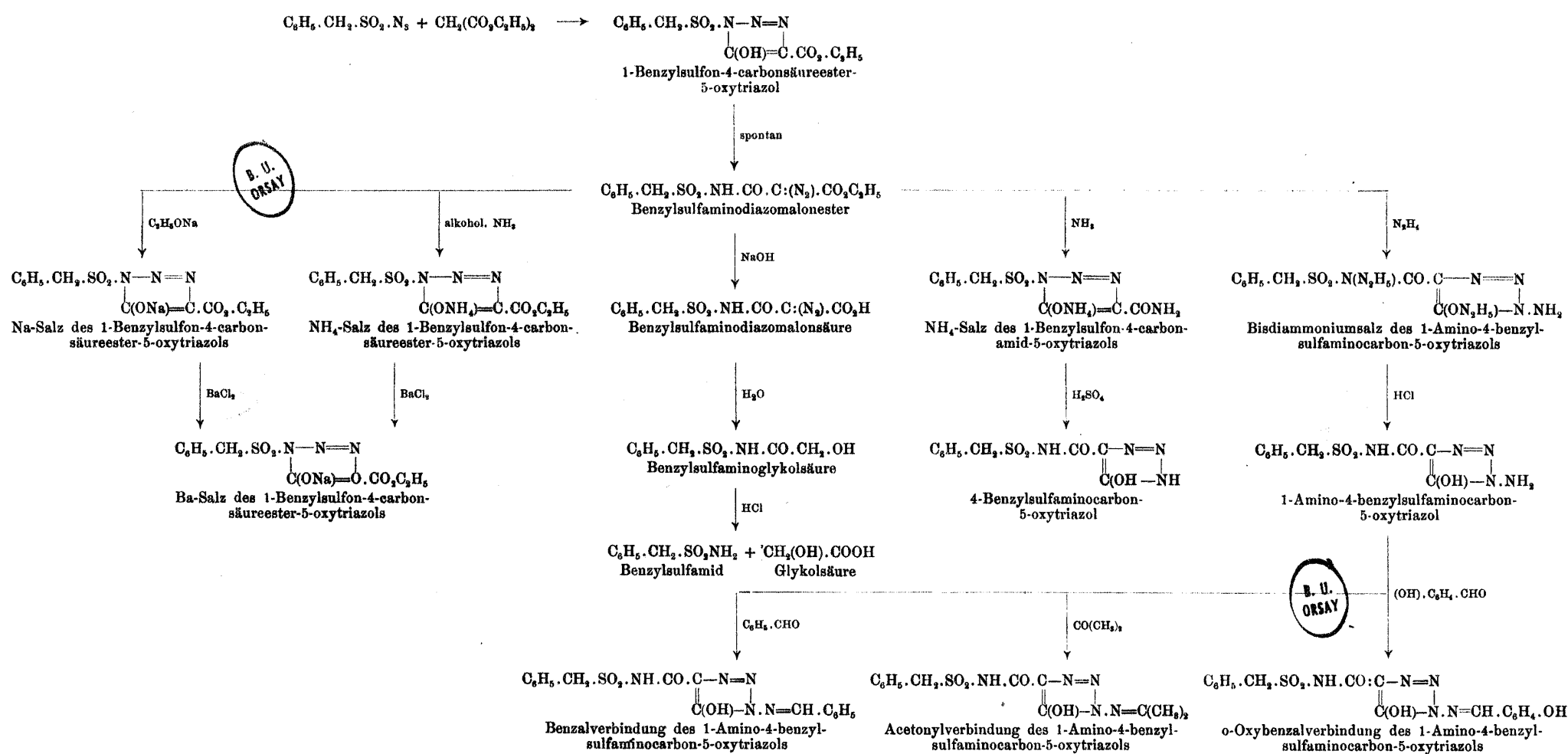
²⁾ Ann. Chem. 388, 280 (1912).

³⁾ N. Zelinsky u. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 959 (1905); N. Kischer, Ebenda 44, 1748 (1912); 45, 1788 (1913).

2. Zu 0,0960 g Limonen wurden 0,1598 g chemisch reines Menthan gegeben. Zur Oxydation wurde so viel Benzoyl-hydroperoxyd verbraucht, wie 28,97 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent ist, entsprechend 99,51% Limonen.

Diese experimentellen Daten zeigen unzweifelhaft, daß in einem Gemisch von Limonen und Menthan nur der ungesättigte Kohlenwasserstoff durch Benzoyl-hydroperoxyd oxydiert wird. Genau so wie in denjenigen Fällen, wo wir Limonen allein angewendet haben, verläuft auch hier die Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes quantitativ, während der gesättigte Kohlenwasserstoff unangegriffen bleibt, sogar bei einem Überschuß an Oxydationsmittel.

Übersicht über Bildung und Reaktionen des 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxotriazols.



Th. Curtius und B. Jeremias.

B. U.
ORSAY

Mitteilung aus dem Karpow-Institut für Chemie,
Moskau.

Über den anomalen Verlauf Grignardscher Reaktionen.

Von

G. Stadnikoff und **Anna Weizmann.**

(Eingegangen am 7. November 1925.)

G. Stadnikoff hat eine Reihe von Fällen des anomalen Verlaufes der Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Estern untersucht¹⁾; dabei hat sich herausgestellt, daß bei der Einwirkung von Estern hochmolekularer Alkohole auf magnesiumorganische Verbindungen die Reaktion nicht bei der Bildung eines sekundären oder tertiären Alkohols stehen bleibt, sondern weiter geht, indem sich solche Verbindungen bilden, die bei den gewöhnlichen Bedingungen der Grignardschen Synthesen unter den Reaktionsprodukten nicht beobachtet wurden.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über eine andere Art des anomalen Verlaufes der Grignardschen Reaktion. Es handelt sich um die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und Aldehyden, wobei bei der Zerlegung mit Wasser anstatt des erwarteten sekundären Alkohols die Ausgangsmaterialien zurückerhalten wurden.

Ein analoger Fall des Verlaufes der Grignardschen Reaktion wurde schon früher von G. Stadnikoff und S. Kusmina-Aron beobachtet²⁾, die gefunden haben, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die Verbindung von Propylmagnesiumjodid und Benzhydrylbutyläther oder Benzhydrylpropyläther eine Verbindung gebildet wird, die mit Wasser nicht zerlegbar ist, aber bei der Einwirkung schwacher Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure in Benzhydryläther und Propan zerfällt. Die dabei erwartete Buttersäure wird

¹⁾ Ber. 57, 1 (1924).

²⁾ Dies. Journ. [2] 88, 20 (1913).

gar nicht gebildet. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Komplexe aus Alkylmagnesiumhalogeniden mit N-Dimethylanilin ebenso reagieren.

G. Stadnikoff hat früher mitgeteilt¹⁾, daß ein Gemisch von Äthyljodid, Dimethylanilin und Magnesium zur Bildung von Dimethyl-äthyl-phenylammoniumjodid führt; dabei wird das Magnesium gar nicht angegriffen und behält seinen metallischen Glanz. Es wurden dann in zwei zugeschmolzenen Flaschen zwei folgende Gemische angesetzt:

I. 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid und 20 g Dimethylanilin;

II. 1,2 g Magnesium, 10 g Äthyljodid, 10 g Dimethylanilin und 20 g Benzol.

Das erste Gemisch erstarrt beim Stehen in der Kälte vollständig krystallinisch und ist in diesem Zustande bis jetzt aufbewahrt worden; das Magnesium hat sich in diesem Gemisch gar nicht verändert.

Das zweite Gemisch verwandelte sich sehr bald in eine krystallinische Masse, die von Benzol durchtränkt war; das Magnesium nahm auch in diesem Falle keinen Anteil an der Reaktion und behielt seinen metallischen Glanz.

Nach einem Jahre konnte man jedoch bemerken, daß am Boden des Gefäßes sich ein schweres Öl absetzte; gleichzeitig war ein Teil der Krystalle des Dimethyläthylphenylammoniumjodids verschwunden, das Magnesium verlor den Glanz und löste sich teilweise. Diese Reaktion ging sehr langsam vor sich. Ein Jahr später war deutlich zu sehen, daß die Menge der Krystalle abgenommen hatte und sich am Boden des Gefäßes ein schweres schwach gelb gefärbtes Öl sammelte; oberhalb dieses Öls befand sich die Benzolschicht. Es war kein Zweifel mehr, daß sich zwischen Magnesium und Dimethyläthylphenylammoniumjodid in Gegenwart von Benzol eine Reaktion abspielte.

Zu gleicher Zeit wurden noch zwei Versuche (III und IV) angesetzt, und zwar mit je 2,4 g Magnesium, 20 g Äthyljodid, 20 g Dimethylanilin und 40 g Benzol.

Schon am nächsten Tage hatten sich in beiden Flaschen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 19 (1913).

Krystalle des substituierten Ammoniumjodids gebildet; nach einem Jahre war die Bildung eines schweren Öls und die Auflösung des Magnesiums zu konstatieren.

Im Laufe der Zeit waren in der zweiten und dritten Flasche die Krystalle verschwunden, das Magnesium war ganz aufgelöst und der ganze Inhalt hatte sich in zwei Schichten getrennt. Bei weiterer Aufbewahrung der Flaschen vergrößerte sich die untere Schicht, wogegen sich die Benzolschicht entsprechend verkleinerte. Während der letzten drei Jahre waren keine Veränderungen in diesen Flaschen zu bemerken. In der vierten Flasche war das ganze Magnesium aufgelöst; es sonderte sich eine schwer-ölige Schicht ab, in der sich ziemlich große durchsichtige Krystalle bildeten, allerdings nur in kleiner Menge. Der Inhalt dieser Flaschen wurde untersucht.

Versuch II. Die schwere ölige Schicht wurde von Benzol getrennt und zur Beseitigung des nicht angegriffenen Magnesiums durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Die Trennung der Schichten und das Filtrieren wurde in trockener Wasserstoffatmosphäre in einem besonderen Apparat ausgeführt. Dabei wurden 28 g schweres Öl und 4 g Benzol erhalten.

Die Probeentnahme zur Analyse geschah auch in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Flasche mit dem Öl wurde dann rasch mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen und im Exsiccator aufbewahrt.

Während des Aufbewahrens im Exsiccator teilte sich das zuerst ganz homogene Öl in zwei Schichten: eine schwere ölige Schicht und eine obere leichtbewegliche Benzolschicht. Diese Erscheinung zeigt an, daß das von Benzol getrennte Produkt keine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Lösung war, die sich im Gleichgewicht mit der oberen Benzolschicht befand; deswegen war es auch unmöglich auf Grund der Analyseergebnisse eine Formel für das ölige Produkt abzuleiten; die bei der Analyse des filtrierten Öls erhaltenen Zahlen beweisen aber, daß wir es hier mit einer magnesiumorganischen Verbindung zu tun haben:

C 48,09%; H 5,66%; N 4,38%; J 36,32%.

Die Zahlen entsprechen annähernd der Formel $C_{16}H_{22}NMgJ$, für die sich berechnet:

C 50,6%; H 5,8%; N 3,7%; J 33,5%.

12*

Die Analyse weist somit auf die folgende von mir im voraus vermutete Zusammensetzung komplexer Aminverbindung des Äthylmagnesiumjodids $(C_6H_5)(CH_3)_2NC_2H_5MgJ \cdot C_6H_6$.

Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator war zu bemerken, daß sich die magnesiumorganische Verbindung allmählich zersetzte, indem sich Jod und Benzol abscheiden; das Benzol sammelte sich oberhalb der Ölschicht an. Nach einigen Tagen trennte sich das ganze Reaktionsprodukt scharf in zwei Teile: einen krystallinischen und einen flüssigen (Benzol).

Das Produkt wurde unter Eiskühlung mit Wasser zerlegt, wobei eine geringe Gasentwicklung zu beobachten war. Das gebildete Magnesiumhydroxyd wurde in 10prozent. Schwefelsäure gelöst, die obere Schicht abgehoben, mit Lauge zur Entfernung von Jod gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 5 g. Das Produkt siedete bei $79-80^\circ$ und zeigte $n_D = 1,504$; es war also Benzol.

Die wäßrige Schicht wurde mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug wurde mittels Kaliumhydroxyd entwässert. Nachdem der Äther abdestilliert war, hinterblieb ein Öl (3 g), das bei $189-192^\circ$ siedete; es war N-Dimethylanilin.

Die wäßrig-alkalische Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt, um die gesamte Schwefelsäure zu entfernen. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und mit absolutem Alkohol zweimal ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine sirupähnliche Masse, die mit wäßriger Kalilauge zerlegt und mit Äther ausgezogen wurde. Der Ätherauszug hinterließ beim Destillieren eine stark nach aliphatischen Aminen riechende Flüssigkeit (2 g), die bei $70-75^\circ$ (760 mm) siedete.

Versuch III. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt. Aus der Benzolschicht wurden 5 g Dimethylanilin vom Siedep. $188-191^\circ$ (760 mm) gewonnen. Aus der wäßrigen Schicht wurden durch Ausziehen mit Äther zwei Fraktionen erhalten:

1. $50-90^\circ$ (760 mm) 2 g, scharf nach Aminen riechend.
2. $190-192^\circ$ „ 10,5 g Dimethylanilin.

Die Untersuchung der Produkte dieser beiden Versuche zeigt, daß das aus Dimethylanilin und Äthyljodid erhaltene Salz des vierfach substituierten Ammoniums bei Anwesenheit von Benzol langsam mit Magnesium reagiert und als Endprodukt eine magnesiumorganische Verbindung ergibt. Aus der letzteren wird kein Äthan beim Zerlegen mit Wasser entwickelt; außerdem wird ein Teil des Dimethylanilins in aliphatische tertiäre Amine umgesetzt. Somit verläuft die Zerlegung des Aminkomplexes des Äthylmagnesiumjodids mit Wasser ganz analog der Zerlegung des Komplexes aus Propylmagnesiumjodid mit Benzhydrylbutyläther.¹⁾

Zur näheren Charakterisierung wurde die erhaltene magnesiumorganische Verbindung mit Benzaldehyd behandelt. Zu diesem Zwecke wird das Gemisch aus schwerem Öl, Krystallen und Benzol (Versuch IV) in einen Kolben übergeführt und unter Eiskühlung mit 20 g Benzaldehyd versetzt. Da dabei die Masse in dem Kolben ziemlich dick wurde, konnte man schließen, daß eine Reaktion zwischen Benzaldehyd und der magnesiumorganischen Verbindung eingetreten war. Nach der Zerlegung mit Wasser und entsprechender Umarbeitung wurden folgende Fraktionen bei 15 mm erhalten:

1.	70—72°	1,2 g
2.	72—74°	8,8 g
3.	74—75°	1,6 g

Alle Fraktionen rochen nach Benzaldehyd. Bei der Analyse ergab die Fraktion 72—74° folgende Resultate:

Berechnet für C ₇ H ₆ O:		Gefunden:
C	79,24	79,55 %
H	5,66	6,68 „

Das Produkt war also Benzaldehyd, dem etwas Kohlenwasserstoff beigemischt war. Beim Aufbewahren an der Luft verwandelte sich das Produkt in Benzoesäure (Schmp. 120—121°).

Somit setzte sich die magnesiumorganische Verbindung mit Benzaldehyd um; aber das dabei gebildete Reaktionsprodukt lieferte bei der Zerlegung keinen sekundären Alkohol, wie es zu erwarten war, sondern zerfiel unter Bildung von Benzaldehyd.

¹⁾ G. Stadnikoff, Dies. Journ. [2] 88, 1 (1913) und „Die Anomalien der Grignardschen Reaktion“ S. 115, Odessa 1916 (russisch).

Um noch ein weiteres Beispiel einer magnesiumorganischen Verbindung zu finden, die in ihrem Verhalten zu Benzaldehyd die gleiche Anomalie zeigt, und um gleichzeitig Sicherheit über ihre Natur als Alkylmagnesiumhalogenid zu erhalten, haben wir die Reaktion des Komplexes aus Propylmagnesiumjodid und Benzhydryl-butyl-äther mit Benzaldehyd untersucht.

4,8 g Magnesium, 34 g Propyljodid wurden in 100 g Benzol in Reaktion gebracht; zur Beschleunigung wurden einige Tropfen Dimethylanilin (nach Tschelinzeff) zugesetzt. Die Reaktion ging ganz lebhaft vor sich. Das gebildete Propylmagnesiumjodid wurde unter Kühlung mit 48 g Benzhydrylbutyläther versetzt. Das erhaltene Monoätherat versetzten wir tropfenweise mit 2,2 g Benzaldehyd. Die ersten Tropfen des Benzaldehyds reagierten energisch, indem die Mischung sich merklich erwärmte; deswegen wurde der Benzaldehyd unter äußerer Kühlung und energischem Schütteln zugegeben. Nachdem die Gesamtmenge des Benzaldehyds eingetragen war, ließ man das Reaktionsprodukt einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und zerlegte dann mit Wasser. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. 110—120° (55 mm) 10 g.
2. 140—165° (25 mm) 5 g.
3. 165—190° „ 27 g.
4. 190—195° „ 6 g.
5. Im Kolben hinterblieb ein beim Abkühlen krystallinisch werdender Rückstand, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 207° schmolz; es war Tetraphenyläthan.

Die Fraktion 165—190° (25 mm) wurde zweimal über Cu-Pulver destilliert. Das erhaltene Produkt vom Siedep. 165—170° (12 mm) ergab bei der Analyse:

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:
C	84,93	85,92 %
H	8,41	8,25 „

Wir haben es also mit Benzhydrylbutyläther, der Beimengungen von Kohlenwasserstoff enthält, zu tun. Die niedrig siedenden Fraktionen wurden zusammengemischt und mit Natriumbisulfit behandelt; die ganze Flüssigkeit verwandelte sich in eine krystallinische Masse, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Aus der Bisulfitver-

bindung wurden 7 g Benzaldehyd ausgeschieden; Siedep. 173 bis 179° (760 mm).

Wasch-Alkohol und -Äther wurden zusammengemischt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das nach dem Abdampfen der Lösungsmittel hinterbliebene Produkt lieferte bei der Destillation folgende zwei Fraktionen:

1. 110—150° (15 mm) 3,3 g.
2. 150—160° „ 1,6 g.

Die Fraktion 150—160° wurde analysiert:

- Gef.: 1. C 86,20; H 8,27 %.
2. C 86,35; H 8,32 %.

Man erhält also wieder Benzhydrylbutyläther, der mit Kohlenwasserstoff verunreinigt war und für den sich berechnet:

C 84,98 und H 8,41 %.

Fraktion 110—150° ergab bei der Analyse:

1. C 80,41; H 7,97 %.
2. C 80,17; H 7,75 %.

Für das erwartete Phenylpropylcarbinol $C_{10}H_{14}O$ berechnen sich:

C 80,00; H 9,33 %.

Somit treten bei diesem Versuch höchstens sehr geringe Mengen von Phenylpropylcarbinol auf. Die Hauptreaktionsprodukte sind Benzaldehyd und Benzhydrylbutyläther, der teilweise in Tetraphenyläthan verwandelt wird.

Der Versuch mit Propylmagnesiumjodid wurde wiederholt. Es wurden 4,4 g Magnesium, 31 g Propyljodid in 150 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. Zu der magnesiumorganischen Verbindung wurden unter Abkühlen mit Eiswasser 44 g Benzhydrylbutyläther und dann 20 g frisch destillierter Benzaldehyd tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Kolbeninhalt, der aus zwei Schichten — einer unteren dickflüssigen und oberen ätherischen — bestand, wurde am nächsten Tage unter Kühlung mit Wasser zerlegt. Bei der entsprechenden Aufarbeitung schieden sich aus der Ätherschicht 6 g eines in Äther unlöslichen krystallisierten Produktes aus.

Aus Eisessig umkrystallisiert hatte es den Schmp. des Tetraphenyläthans 207°.

Die flüssigen Reaktionsprodukte ergaben nach dem Fraktionieren:

1.	bis 125° (35 mm)	10,8 g.
2.	125—150°	„	5,8 g.
3.	155—182°	„	8,0 g.
4.	182—198°	„	20,6 g.

Die ersten zwei Fraktionen wurden vereinigt und mit Natriumbisulfit geschüttelt. Die Bisulfitverbindung wurde filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es wurden 15 g eines Produktes erhalten, aus welchem 7 g Benzaldehyd vom Siedep. 175—178° (760 mm) abgeschieden wurden.

Das mit Bisulfit nicht reagierende Produkt ergab bei der Fraktionierung:

1.	bis 185° (35 mm)	2 g.
2.	185—180°	„	8 g.
3.	180—190°	„	1,7 g.

Die Fraktion 135—180° (35 mm) wurde analysiert.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$:		Gefunden:	
C	80,00	1. 81,23	2. 81,58 %
H	9,33	8,08	8,14 „

Die Fraktion 180—190° (35 mm) wurde mit der Fraktion 155—182° von der ersten Destillation vermischt und über Kupferpulver destilliert:

1.	bis 140° (15 mm)	2,8 g.
2.	140—175°	„	4,5 g.

Fraktion 140—175° (15 mm):

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	84,93	1. 85,35	2. 85,50 %
H	8,41	8,47	8,35 „

Es war also Benzhydrylbutyläther.

Somit sehen wir, daß der erwartete Alkohol-Phenylpropylcarbinol (Fr. 135—180°) nur in ganz unbedeutender Menge erhalten wurde.

Den dritten Versuch führten wir unter denselben Bedingungen, wie den zweiten durch; nur mit dem Unterschied, daß nach dem Eintragen der entsprechenden Menge Benzaldehyd das Reaktionsgemisch während zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde.

Die Mengen der Ausgangsmaterialien waren: 2,5 g Magnesium, 18 g Propyljodid, 25 g Benzhydrylbutyläther, 12 g Benzaldehyd und 100 ccm absoluten Äther.

Nach entsprechender Aufarbeitung und Destillation bei 15 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	115—130°	5,9 g.
2.	130—145°	3,9 g.
3.	145—165°	5,7 g.
4.	165—177°	18,5 g.

In diesem Falle wurde kein Tetraphenyläthan erhalten. Man erhält ungefähr 0,5 g eines krystallisierten Produktes, das bei 104° schmolz; man könnte Dibenzhydryläther vermuten.

Die ersten drei Fraktionen wurden mit Bisulfit behandelt; die Bisulfitverbindung wurde filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das mit Bisulfit nicht reagierende Produkt gab bei der Destillation:

1.	bis 120° (18 mm)	5 g.
2.	120—140°	„	3 g.
3.	140—175°	„	2,2 g.

Die beiden niedrigen Fraktionen wurden vereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur destilliert. Man erhielt 5 g einer Flüssigkeit vom Siedep. 200—215°.

Fraktion 140—175° (18 mm):

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:		Gefunden:	
C	84,93	1. 86,58	2. 86,37 %
H	8,41	8,58	8,56 „.

Also besteht diese Fraktion und ebenso die bei der ersten Destillation erhaltene vom Siedep. 165—177° (15 mm) aus Benzhydrylbutyläther; seine Gesamtmenge betrug 20,2 g.

Die Fraktion 200—215° (760 mm) konnte den erwarteten Phenylpropylcarbinol enthalten. Um uns von der Anwesenheit dieses Alkohols in den entsprechenden Fraktionen, die bei der Analyse unbestimmte Resultate ergeben hatten, zu überzeugen, behandelten wir sie mit Phenylisocyanat. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Fraktionen verwendet:

1. 110—150° (15 mm) vom ersten Versuch.
2. 135—180° (35 mm) vom zweiten Versuch.
3. 200—215° (760 mm) vom dritten Versuch.

Jede Fraktion wurde mit dem gleichen Volumen Phenylisocyanat gemischt und einige Tage stehen gelassen. Die in

kleinen Mengen ausgeschiedenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt: 1. 233°, 2. 232,5° und 3. 232°.

Alle drei Krystallisationen wurden zusammengenommen und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz bei 233–234°. Für eine Analyse war die Menge nicht zureichend.

Man sieht, daß in allen drei Fällen der sekundäre Alkohol tatsächlich auftrat, aber nur in sehr geringer Menge.

Aus diesen Versuchen kann man folgende interessante Schlüsse ziehen: das Grignardsche Propylmagnesiumjodid und andere Grignardsche Alkylmagnesiumhalogenide reagieren normal mit Benzaldehyd und führen zur Bildung sekundärer Alkohole; dieselben magnesiumorganischen Verbindungen jedoch in Form von Komplexen mit Dimethylanilin oder mit Benzhydrylbutyläther reagieren zwar mit Benzaldehyd, geben aber entweder gar keine sekundären Alkohole oder doch nur unbedeutende Mengen. Aus der Arbeit von G. Stadnikoff und Kusmina-Aaron¹⁾ folgt, daß Propylmagnesiumjodid, das mit Kohlensäure bei den Grignardschen Bedingungen Buttersäure gab, als Komplex mit Benzhydrylbutyläther durch Kohlensäure ein Produkt liefert, das bei der Zerlegung mit Schwefelsäure Kohlendioxyd entwickelt und Benzhydrylbutyläther ausscheidet, aber keine Buttersäure entstehen läßt. Wir haben hier zwei extreme Fälle, zwischen denen eine große Menge Grignardscher Reaktionen liegt, die zur Verringerung der Ausbeuten an dem Hauptprodukt (auf 20% der Theorie und weniger) und zur Erhöhung der Ausbeuten an den meistens ununtersucht gebliebenen Nebenprodukten führten. Die Bildung dieser Nebenprodukte findet in jedem besonderen Falle ihre Erklärung in dem chemischen Charakter der reagierenden Agenzien. Es ergibt sich hier aber als eine allgemeine Regel: mit der Vergrößerung der Masse des Moleküls des Endkomplexes der magnesiumorganischen Verbindung kompliziert sich der Gang der Reaktion immer mehr. Als Beweis für diesen Schluß können auch die Resultate der Untersuchung der Reaktion von Alkylmagnesiumhalogenide mit Estern hochmolekularer Alkohole angesehen werden.²⁾

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 57, 1 (1924).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn.

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme.

2. Mitteilung:

Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit
Mischungslücken.¹⁾

Von

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen.

(Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

In der ersten Mitteilung²⁾ wurde das „Auftau-Schmelzdiagramm“ solcher Komponenten betrachtet, die im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar, im festen Zustand dagegen ineinander unlöslich sind. Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem „Auftau-Schmelzdiagramm“ solcher Stoffe, die im festen Zustand dasselbe Verhalten zeigen, deren Schmelzen dagegen nur eine begrenzte Mischbarkeit besitzen. Das Zustandsdiagramm derartiger Komponenten weist, entsprechend ihrer gegenseitigen Löslichkeit, eine mehr oder weniger ausgedehnte „Mischungslücke“ auf.

1. Bilden die beiden Komponenten miteinander keine Verbindung, so liegen in dem Zustandsdiagramm drei Punkte vor, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die beiden reinen Stoffe *A* und *B*, sowie das eutektische Gemisch beider Komponenten. Dem Schmelzpunkt aller anderen Mischungsverhältnisse geht ein „Auftauen“ bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation voraus. Die „Auftaukurve“

¹⁾ Vorgetragen in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 6. VII. 1925; vgl. Z. f. angew. Chem. 38, 970 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 242—272 (1925); vgl. ferner Arch. Pharm. 1925, 513.

verläuft also von dem „Auftaupunkt“ des Stoffes *A* steil herab zu der eutektischen Horizontale *a—b*, der sie durch fast das ganze Diagramm hindurch folgt, und endet in dem „Auftaupunkt“ der Komponente *B*, wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist. Die „Schmelzkurve“ weist zwischen *d—e* ein horizon-

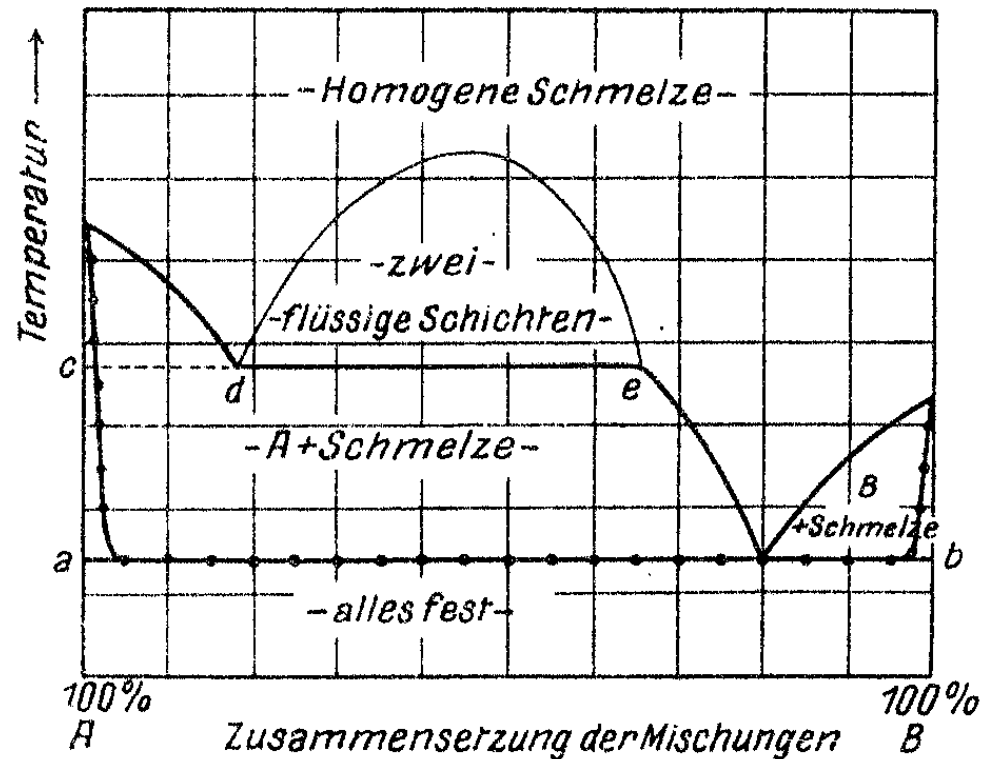


Abb. 1.

tales Stück auf, das gekennzeichnet ist durch die Temperatur, bei der beim Aufschmelzen der Gemische die letzten festen Anteile verschwinden, und ein System zweier flüssiger Schichten entsteht, die sich erst bei höherer Temperatur zu einer homogenen Schmelze lösen. Das Maximum der Löslichkeitskurve der beiden Schmelzen entspricht der „kritischen Lösungstemperatur“.

Je geringer die Löslichkeit zweier Stoffe ineinander ist, um so ausgedehnter ist die „Mischungslücke“. Im Grenzfall vollkommener Unlöslichkeit werden wir daher zwei horizontale Linien erhalten, die nahezu das ganze Diagramm durchschneiden, die „Auftaukurve“ in der Höhe des „Auftaupunktes“ der tiefer schmelzenden Komponente *B*, die „Schmelzkurve“ bei dem Schmelzpunkt des höher schmelzenden Stoffes *A*.

2. Bilden die beiden Komponenten miteinander eine Verbindung, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Liegt die Verbindung außerhalb der „Mischungslücke“, so bietet das

„Auftau-Schmelzdiagramm“ nichts Neues und ergibt sich durch Kombination des Diagramms nach Abb. 1 mit einem der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Kurventypen.¹⁾ Fällt dagegen die Verbindung in den Bereich der „Mischungslücke“, d. h. kommt es zur Ausbildung einer Verbindung, die unter Bildung zweier Flüssigkeitsschichten schmilzt, die sich erst bei höherer Temperatur homogen mischen, so ergeben sich neue Verhältnisse, die durch Abb. 2 veranschaulicht werden. In diesem

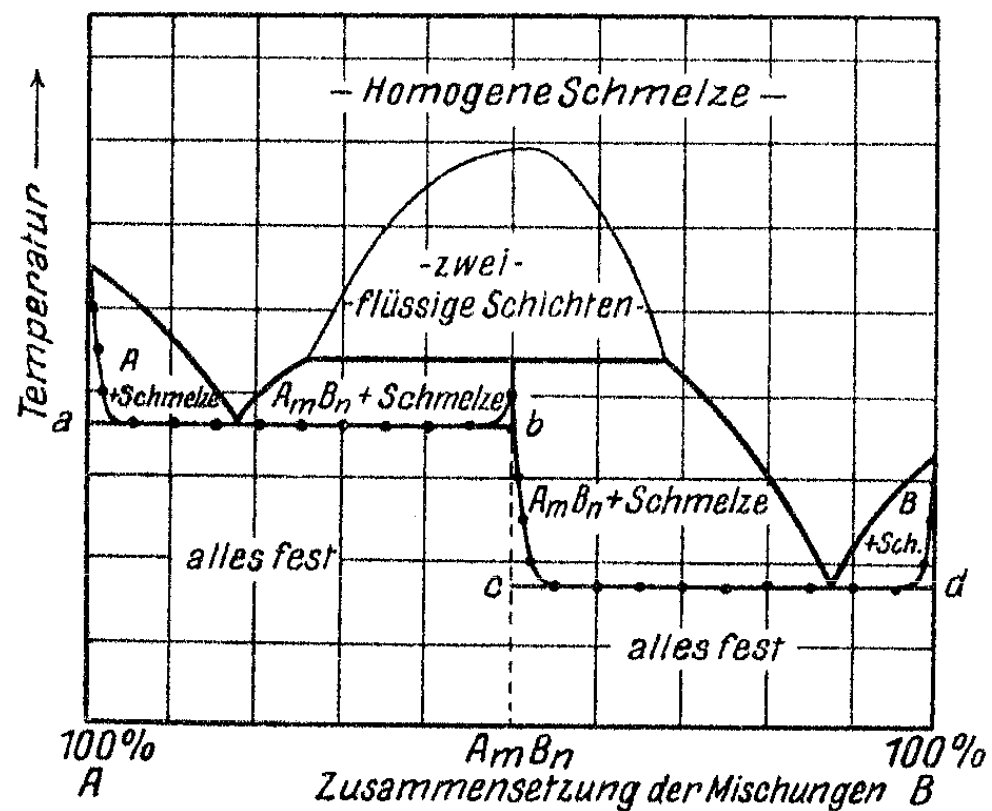


Abb. 2.

Falle weist die „Schmelzkurve“ zwei Eutektika auf; die „Auftaukurve“ fällt von dem „Auftaupunkt“ der Komponente *A* steil herab zu der eutektischen Horizontale *a—b*, folgt dieser über das Eutektikum hinaus bis in die Nähe der Lage der Verbindung $A_m B_n$, verläuft von dieser steil abwärts zu der zweiten eutektischen Horizontale *c—d*, der sie über das zweite Eutektikum hinaus bis nahe an den reinen Stoff *B* folgt, um in dessen „Auftaupunkt“ zu enden. Außer bei der Konzentration der beiden reinen Komponenten und in den beiden eutektischen Punkten kann die „Auftaukurve“ nur bei der

¹⁾ Vgl. Abb. 23 bei Kremann, „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen“ (Stuttgart 1909), oder Abb. 36 bei R. Ruer, „Metallographie“, 2. Aufl. (Leipzig 1922).

Lage der Verbindung die „Schmelzkurve“ berühren, so daß sich für diesen Fall theoretisch fünf Punkte scharfen Schmelzens ergeben.

Beispiele.

Die Bestimmungen wurden, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, im Capillarröhrchen ausgeführt. Nur zur Bestimmung der Temperatur der homogenen Lösung zweier flüssiger Schichten mußte mitunter etwas mehr Substanzgemisch in weiteren Schmelzpunktröhrchen angewendet werden, wenn die Menge einer Schicht im Verhältnis zur anderen relativ gering war. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Bestimmung der Temperatur der homogenen Löslichkeit getrennt von der Bestimmung des „Auftau“- und „Schmelzpunktes“ vorzunehmen. Wir haben diesmal die Einwagen der Komponenten für die Schmelzen angegeben, um zu zeigen, mit welchen Substanzmengen sich bequem arbeiten läßt. Von den Schmelzen werden jeweils nur Bruchteile für die Einzelbestimmungen benötigt.

I.

Die Komponenten bilden keine Verbindung.

1. Pikrinsäure : Triphenylmethan.

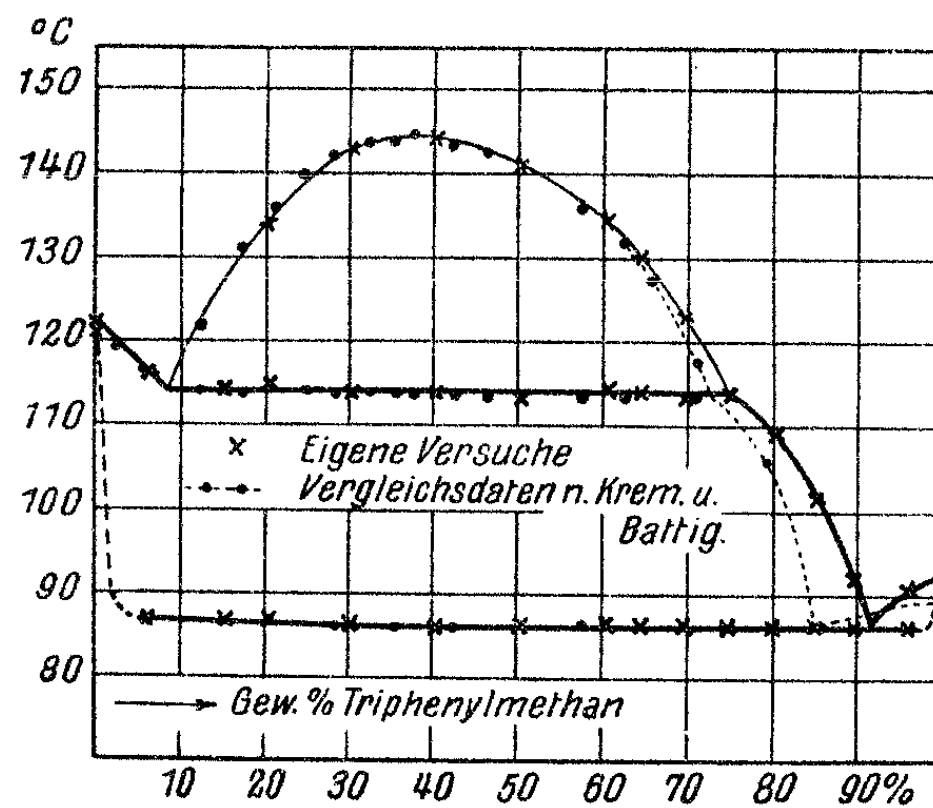


Abb. 3.

Nach der Untersuchung von Kremann und Battig¹⁾ weist dieses System im flüssigen Zustande eine Mischungslücke auf, die von 8 bis 73 Gew.-Proz. Triphenylmethan reicht; die Gleichgewichtstemperatur der beiden flüssigen Schichten mit fester Pikrinsäure wurde bei 114° gefunden, die kritische Lösungstemperatur bei etwa 144,5°. Die Resultate unserer Untersuchung stimmen mit diesen Angaben prinzipiell überein. Nach dem „Auftau-Schmelzdiagramm“ erstreckt sich die Mischungslücke von 8,5 bis 75 Gew.-Proz. Triphenylmethan bei 114°; die kritische Lösungstemperatur ist 144,5°. Eine Abweichung gegenüber den Kremannschen Resultaten zeigt nur der rechte Teil des Diagramms, indem das Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Triphenylmethan nach unseren Versuchen bei 91,5 Gew.-Proz. Triphenylmethan und 86° liegt, während Kremann 85% Triphenylmethan und 86,5° angibt. Diese Differenz mag darauf zurückzuführen sein, daß von Kremann zwischen 100 und 84,6% Triphenylmethan kein Mischungsverhältnis untersucht wurde, und bei letzterem nur die eutektische Krystallisation beobachtet werden konnte.

Die Pikrinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt; das Triphenylmethan wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzpunktrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Pikrin- säure g	Triphenyl- methan g	Gew.-Proz. Triphenyl- methan	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Homogene Schmelze ° C
1.	—	—	0,0	121,5	122,5	
2.	0,1894	0,0124	6,1	87,0	116,0	
3.	0,1698	0,0310	15,4	87,0	114,5	
4.	0,1601	0,0415	20,6	87,0	115,0	134,0
5.	0,1393	0,0607	30,4	86,5	114,0	143,0
6.	0,1196	0,0806	40,3	86,0	114,0	144,5
7.	0,0500	0,0508	50,4	86,5	113,5	141,0
8.	0,0791	0,1216	60,6	86,5	114,5	134,5
9.	0,0706	0,1294	64,7	86,5	114,0	130,0
10.	0,0608	0,1404	69,8	86,5	113,5	ca. 123,0
11.	0,0500	0,1494	74,9	86,0	114,0	
12.	0,0404	0,1640	80,2	86,0	109,0	
13.	0,0293	0,1682	85,2	86,0	101,5	
14.	0,0102	0,0891	89,7	86,0	92,0	
15.	0,0077	0,1919	96,1	86,0	90,5	
16.	—	—	100,0	91,0	92,0	

¹⁾ R. Kremann u. K. Battig, Monatsh. 42, 144 (1921).

2. 2,4-Dinitrotoluol : Harnstoff.

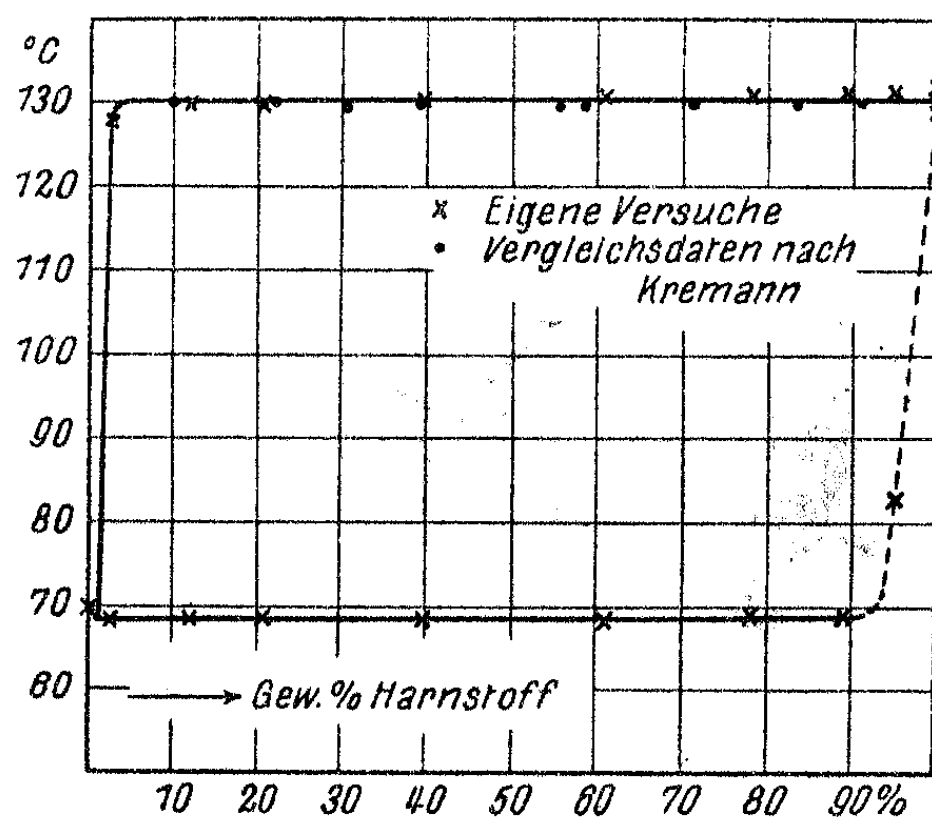


Abb. 4.

Dieses System, das von Kremann und Petritschek¹⁾ untersucht wurde, haben wir als Beispiel gewählt für den Fall, daß die Komponenten im flüssigen Zustande ineinander nahezu unlöslich sind. Nach Kremann weist das System zwischen 1 und 99 Gew.-Proz. Harnstoff eine Mischungslücke auf, innerhalb derer primär Harnstoff bei 130,0° zur Abscheidung kommt; das Eutektikum liegt ganz in der Nähe des reinen Nitrokörpers bei 69,4°. Unsere Resultate stimmen mit diesen Angaben überein: Die „Auftaukurve“ verläuft bei 68,5°, liegt also nur $\frac{1}{2}^{\circ}$ tiefer als der „Auftaupunkt“ des Dinitrotoluols, und steigt kurz vor dem reinen Harnstoff zu dessen „Auftaupunkt“ empor. Die „Schmelzkurve“ durchschneidet bei etwa 130,5°, also $1\frac{1}{2}^{\circ}$ unterhalb des Schmelzpunktes vom Harnstoff, fast das ganze Diagramm.

Beide Komponenten wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Die Schmelzen wurden im Röhrchen hergestellt.

¹⁾ R. Kremann u. B. Petritschek, Monatsh. 38, 403 (1917).

Nr.	Dinitrotoluol g	Harnstoff g	Gew.-Proz. Harnstoff	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	69,0	70,0
2.	0,0973	0,0026	2,6	68,5	128,0
3.	0,0888	0,0122	12,1	68,5	130,0
4.	0,0816	0,0210	20,5	68,5	130,0
5.	0,0643	0,0417	39,3	68,5	130,5
6.	0,0398	0,0622	61,0	68,5	131,0
7.	0,0226	0,0795	77,9	69,0	131,0
8.	0,0108	0,0896	89,2	69,0	131,5
9.	0,0049	0,0958	95,1	83,0	131,5
10.	—	—	100,0	129,0	132,0

II.

Die Komponenten bilden eine Verbindung, die zu zwei flüssigen Schichten schmilzt.

Dieser Fall ist selten; es scheint bisher nur ein einziges Beispiel zweier organischer Komponenten beobachtet worden zu sein.

3. m-Phenylendiamin : Triphenylmethan.

Dieses System wurde von Kremann und seinen Mitarbeitern zweimal beschrieben. In beiden Fällen wurde nur ein Eutektikum ermittelt, und das Zustandsdiagramm (Abb. 6) ließ als solches keinen Schluß auf die Existenz einer Verbindung zu. Daher kamen Kremann und Zawodski¹⁾ zu dem Urteil, daß in dem System „keine Verbindung beider Komponenten, sondern nur ein einfaches Eutektikum“ vorliegt. Erst die wiederholte Untersuchung des Systems durch Kremann und Mauermann²⁾ unter Verfolgung der Zeitabkühlungskurven ergab Anhaltspunkte für das Auftreten einer Verbindung beider Komponenten im Bereich der Mischungslücke: „Da bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung die Haltezeiten der Krystallisation aus den beiden flüssigen Phasen ein Maximum zeigen, die eutektischen Haltpunkte verschwinden, dürfen wir vermuten, daß m-Phenylendiamin und Triphenyl-

¹⁾ R. Kremann u. O. Zawodski, Monatsh. 42, 126 (1921).

²⁾ R. Kremann u. O. Mauermann, Monatsh. 43, 321 (1922).

methan gleichwohl eine Verbindung bilden, die aus dem System der beiden flüssigen Schichten zur primären Abscheidung gelangt.“

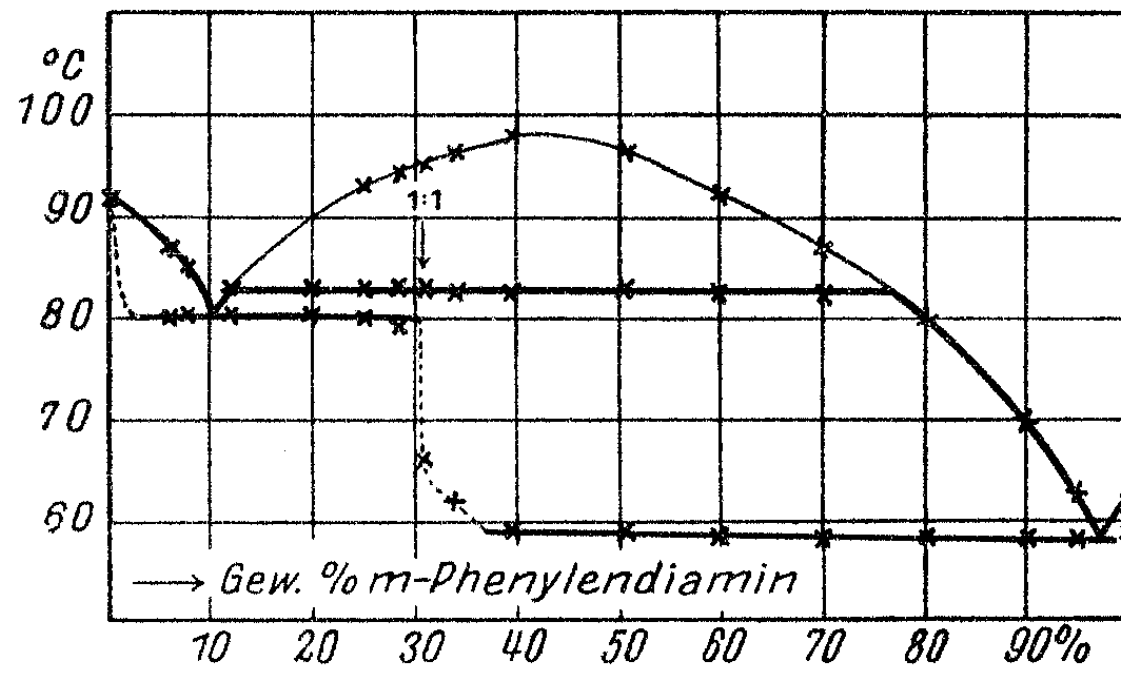


Abb. 5.

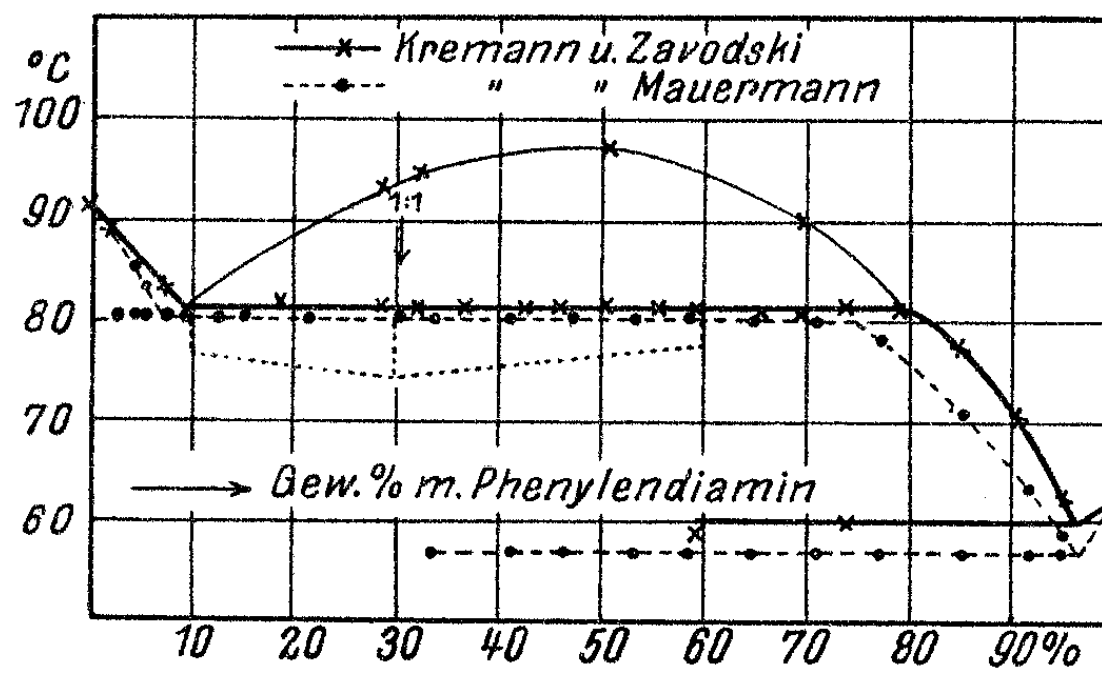


Abb. 6.

Demgegenüber weist das „Auftau-Schmelzdiagramm“ durch das Auftreten zweier Eutektika, von denen das eine allerdings wenig ausgeprägt ist, unmittelbar auf die Existenz einer Verbindung hin, und der Verlauf der „Auftaukurve“ kennzeichnet ihre Zusammensetzung als äquimolekular.

Die Daten des „Auftau-Schmelzdiagramms“ (I) sind mit den Resultaten der Untersuchungen von Kremann und Za-

wodski (II) sowie von Kremann und Mauermann (III) nachstehend zusammengestellt:

	I.	II.	III.	
Mischungslücke	11,5 — 77 83°	9 — 80 81°	7,5 — 75,5 80°	Gew.-Proz. Phenylendiamin
Eutektika. . . .	80° 58,5° 10 97	— 60° — 96,5	— 57° — 96	Gew.-Proz. Phenylendiamin.
Krit. Lös.-Temp.	98°	97°	—	

Die Übereinstimmung nach den verschiedenen Methoden ist befriedigend. Um das „Auftau-Schmelzdiagramm“ (Abb. 5) nicht zu unübersichtlich zu gestalten, wurden die Vergleichsdaten nach den Kremannschen Untersuchungen gesondert wiedergegeben (Abb. 6). Der Verlauf unserer „Schmelzkurve“ kommt dem der Erstarrungskurve nach Kremann und Zawodski am nächsten.

Das von Kahlbaum bezogene m-Phenylendiamin war schmelzpunktrein; über die Reinigung des Triphenylmethans siehe bei 1. Die Komponenten wurden im Röhrchen verschmolzen.

Nr.	Triphenylmethan g	m-Phenylendiamin g	Gew.-Proz. m-Phenylendiamin	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C	Homogene Schmelze ° C
1.	—	—	0,0	91,0	92,0	
2.	0,0953	0,0061	6,0	80,0	87,0	
3.	0,0917	0,0075	7,6	80,5	85,0	
4.	0,0890	0,0119	11,8	80,5	83,0	
5.	0,0800	0,0200	20,0	80,5	83,0	—
6.	0,0750	0,0248	24,9	80,0	83,0	93,0
7.	0,0710	0,0280	28,3	79,0	83,0	94,5
8.	0,0689	0,0306	30,8	66,0	83,0	95,0
9.	0,0664	0,0341	33,9	62,0	82,5	96,0
10.	0,0607	0,0397	39,5	59,0	82,5	98,0
11.	0,0500	0,0509	50,5	59,0	83,0	96,5
12.	0,0403	0,0600	59,8	58,5	82,5	92,0
13.	0,0299	0,0690	69,8	58,5	82,5	87,0
14.	0,0200	0,0794	79,9	58,5	80,0	
15.	0,0104	0,0901	89,7	58,5	70,0	
16.	0,0052	0,0943	94,8	58,5	63,0	
17.	—	—	100,0	60,5	62,0	

Bonn, im Dezember 1925.

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

Über die Kondensation
von γ -Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden.

Von

J. Tröger und E. Dunker.

(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hatten wir über noch nicht abgeschlossene Versuche berichtet, die ursprünglich die Synthese des Galipins oder einer mit diesem Angosturaalkaloid isomeren Base bezweckten, einer Synthese, die auf demselben Wege, den wir anfangs einzuschlagen beabsichtigten, schon vor Erscheinen unserer ersten Mitteilung von E. Späth und H. Eberstaller²⁾ erreicht wurde. Genannte Autoren sowie E. Späth und G. Brunner³⁾ haben das Galipin und das Kusparin erhalten, als sie γ -Methoxychinaldin mit Veratrumaldehyd bzw. Piperonal in Gegenwart von Chlorzink kondensierten und die hierbei erhaltenen Dehydrobasen nachträglich hydrierten. Sie haben bei ihren Versuchen das bei der Kondensation entstehende Wasser durch öfteres Evakuieren beseitigt, während wir bei unseren Kondensationsversuchen das γ -Methoxychinaldin mit verschiedenen aromatischen Aldehyden meist unter Druck und nur in einigen Fällen unter vermindertem Druck erhitzen. Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ist nun bewiesen, daß, wenn man unter Druck arbeitet, das Reaktionsprodukt das vom γ -Methoxychinaldin herrührende Methyl nicht mehr am O, sondern am N des Chinolinrings aufweist, es ist also eine Umlagerung unter Bil-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 88 (1924).

²⁾ Ber. 57, 1687 (1924).

³⁾ Ber. 57, 1243 (1924).

dung eines Chinaldonderivates eingetreten. Daß aber auch unter starkem Minderdruck eine solche Chinaldonumlagerung möglich ist, lehren unsere Versuchsreihen mit o- und m-Methoxybenzaldehyd, bei denen unter scheinbar denselben Bedingungen sowohl eine hoch als auch eine niedrig schmelzende Base entstanden, während bei unseren Versuchsreihen mit p-Methoxybenzaldehyd und mit Benzaldehyd unter vermindertem Druck die niedrig schmelzenden und unter Druck die hochschmelzenden Verbindungen erhalten wurden. Wir haben auch den Kondensationsversuch mit Piperonal, der E. Späth und H. Eberstaller die Dehydrobase des Kusparins geliefert hat, wiederholt, indem wir die Komponenten nach dem Verfahren der genannten Autoren sowie nach dem von uns benutzten Vakuumverfahren erhitzen. Wir konnten in beiden Fällen dieselbe Dehydrobase fassen und durch Hydrierung in Kusparin überführen. Von dem synthetisch dargestellten Kusparin haben aber vorgenannte Autoren eine Zeiselbestimmung ausgeführt und normale Werte erhalten, ein Zeichen, daß bei ihrer Bestimmung während des Versuchs eine CH_3 -Wanderung vom O zum N nicht eingetreten. Die gleiche Beobachtung machten wir auch bei dem γ -Methoxychinaldin selbst, das wir bei einer Versuchsreihe isoliert und anfangs für ein Nebenprodukt gehalten hatten, das aber nach gründlicher Reinigung als nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial erkannt wurde. Dieses γ -Methoxychinaldin gab uns eine annähernd stimmende Zeiselbestimmung, während das aus derselben Reaktionsmasse isolierte Hauptprodukt, das 2 (OCH_3) -Gruppen enthalten mußte, nach Herzig-Meyer zwar 2 CH_3 , nach Zeisel aber nur 1 (OCH_3) gab. Es war somit der in der Literatur schon bekannte Fall eingetreten, daß infolge einer Wanderung des Alkyls die Gesamtmenge der an O gebundenen CH_3 -Gruppen nur nach Herzig-Meyer sich ermitteln läßt, d. h. die Zeiselbestimmung also versagt. Da wir, wie aus unserer früheren Mitteilung zu ersehen, sehr häufig große Schwierigkeiten hatten, bei Anwendung von Chlorzink als wasserentziehendem Mittel, das Zink aus den isolierten Kondensationsprodukten zu entfernen, so haben wir in der Mehrzahl unserer neuen Versuchsreihen uns des Kaliumbisulfates zur Wasserbindung bedient. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit

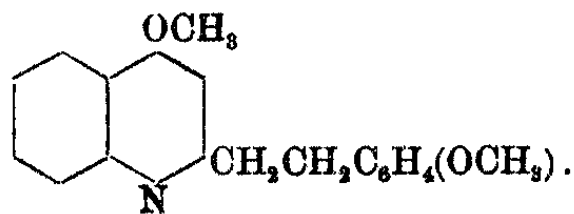
war aufklärend zu wirken hinsichtlich der Konstitution der von uns in der ersten Mitteilung beschriebenen, aus γ -Methoxychinaldin erhaltenen Reaktionsprodukte und gleichzeitig die Frage nach der Konstitution des Kuspareins auf synthetischem Wege anzuschneiden. Dieses dritte, neben den beiden Hauptalkaloiden (Kusparin und Galipin) zuweilen in der Angosturarinde anzutreffende Alkaloid ist zuerst von H. Beckurts und G. Frerichs¹⁾ in geringer Menge erkannt worden. Genannte Autoren haben es einmal aus einer großen Menge Extrakt der Angosturarinde nur in einer Menge von 7 g isolieren können. Sie stellten fest, daß dieses Alkaloid äußerst hitzebeständig ist, gegen 300° sich destillieren läßt und ermittelten dafür die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_5$. In größerer Menge (50 g) wurde es von J. Tröger und O. Müller²⁾ zum zweiten Male in genanntem Extrakt aufgefunden. Von dem Extrakt waren 6,9 kg, die aus 150 kg Rinde stammten, zur Gewinnung und Trennung der Angosturaalkaloide verwandt worden. Von den letztgenannten Autoren wurde die Formel $C_{35}H_{44}N_2O_3$ für das Kusparein aufgestellt und die Anwesenheit von Methoxyl in diesem Alkaloid ermittelt. Von J. Tröger und H. Runne³⁾ ist dann das von J. Tröger und O. Müller (a. a. O.) isolierte Alkaloid nochmals eingehend untersucht worden. Hierbei wurde festgestellt, daß man niedere, aber gleichmäßige C- und H-Werte für dieses Alkaloid erhält, als sie J. Tröger und O. Müller erhalten haben, wenn man das Alkaloid in normaler Weise verbrennt und die Verbrennungszeit nicht so stark ausdehnt, wie es die letzteren Autoren getan haben. Als Formel wurde nunmehr $C_{10}H_{13}N(OCH_3)_2$ aufgestellt, das Mol.-Gewicht auf physikalischem Wege kontrolliert und die Zahl der Methoxylgruppen zu 2 ermittelt. Salze in krystallinischer Form sind bisher von diesem Alkaloid nicht zu isolieren gewesen, wiewohl die Zinkstaubdestillation es als ein Chinolinderivat erkennen läßt. Die einzige krystallinische Verbindung, die J. Tröger und H. Runne aus diesem Alkaloid bereiten konnten, war das Jodmethylat, aus dem ein Pt-Salz

¹⁾ Arch. Pharm. 243, 470 (1905).

²⁾ Apoth.-Ztg. 1909, Nr. 79 und Dissertation O. Müller (1909).

³⁾ Arch. Pharm. 249, 174 (1911).

des Chlormethylates bzw. der Kuspareinmethylammoniumbase gewonnen werden konnte, während der Hofmannsche Abbau die letztgenannte Base in Methylalkohol und Kusparein spaltete. Da zwischen den Analysenbefunden von O. Müller und denen von J. Tröger und H. Runne Widersprüche hinsichtlich der unitären Zusammensetzung des Kuspareins bestehen und das Jodmethylat das einzige bisher erhaltene krystallisierte Derivat dieses Alkaloides ist, durch welches eine Kontrolle der neu aufgestellten Formel möglich war, so war es immerhin nicht ausgeschlossen, daß dieses nur zufällig und nicht regelmäßig in der Angosturarinde anzutreffende Alkaloid gleich dem Galipin und Kusparin zwischen einem Chinolin- und einem Benzolkern eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Brücke aufzuweisen habe. Läge dann diesem Alkaloid derselbe γ -Methoxychinolinkern zugrunde wie den beiden Alkaloiden, dem Kusparin und dem Galipin, so könnte diesem Alkaloid die Formel eines Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldins zukommen:



Mit einer solchen Verbindung würden, abgesehen von dem infolge zu langer Verbrennungsdauer zu hoch gefundenen Wasserstoffwerten die von O. Müller ermittelten C-Werte (77,40, 77,42, 77,31, 77,70, 77,52) in Einklang zu bringen sein. Für eine Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, die $\text{C} = 77,81$ und $\text{H} = 6,53\%$ verlangt, würden die von J. Tröger und H. Runne erhaltenen Werte für H annehmbar, für C zu niedrig sein, was letzten Endes doch seinen Grund in der schweren Verbrennlichkeit dieses Alkaloides haben könnte. Mit dieser unitären Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ würden aber auch die für das Jodmethylat des Kuspareins ermittelten Werte sich einigermaßen in Einklang bringen lassen. Unsere Versuchsreihen, eine Base von der unitären Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ aufzubauen, die OCH_3 in γ -Stellung im Chinolinkern und das zweite OCH_3 in dem Benzolkern enthält, der mittels $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ mit dem γ -Methoxychinolinkern verbunden ist, haben nicht zum Kusparein geführt. Auch eine Base, die beide OCH_3 -Gruppen, wie beim Galipin im Benzolkern

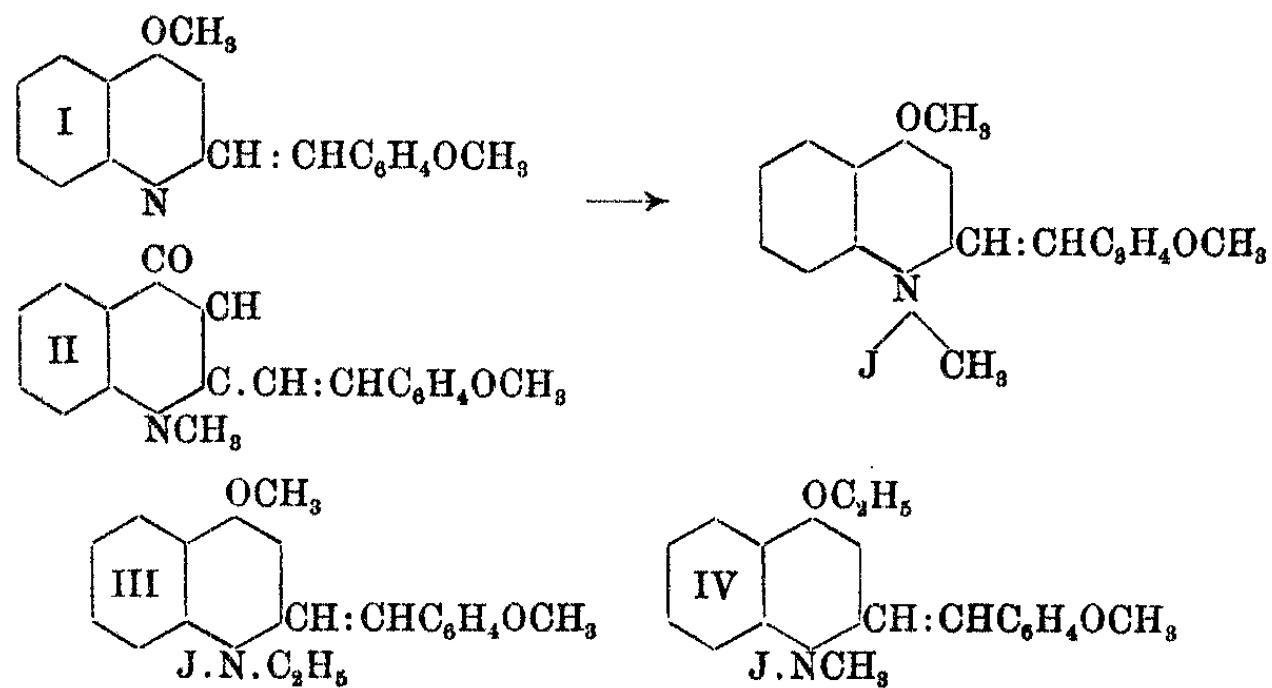
enthält, konnte mit dem Kusparein nicht identifiziert werden. Gegen das γ -Methoxyl scheint der Umstand zu sprechen, daß die quaternäre Ammoniumbase, die aus dem Jodmethylat des Kuspareins bereitet werden kann, beim Erhitzen in wäßriger Lösung in Methylalkohol und das Ausgangsalkaloid zerfällt, während man nach Analogie mit dem Galipin und Kusparin, die beide ein γ -Methoxyl aufweisen, eine Wanderung des CH_3 vom O zum N hätte erwarten sollen. Ein weiterer Umstand, der bisher nicht publiziert, aber in älteren Notizen des einen von uns sich verzeichnet findet, nämlich, daß Kusparein sich beim Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten von Jodmethyl-dampf nicht ebenso isomerisieren läßt wie der eine von uns es gemeinsam mit W. Müller¹⁾ beim Kusparin und gemeinsam mit K. Bönicke²⁾ beim Galipin erkannt haben, würde gleichfalls gegen ein $\gamma(\text{OCH}_3)$ sprechen. Diese Isomerisierung, die auf der Wanderung des CH_3 vom O zum N beruht, wie in den vorgenannten Arbeiten gezeigt ist, ist lediglich als eine Chinaldonumlagerung anzusehen. Da eine solche Umlagerung bei dem Kusparein nicht eintrat, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß im Kusparein eines der beiden in diesem Alkaloide nachgewiesenen Methoxyle nicht in γ -Stellung im Pyridinkern sich befinden wird. Es muß daher in dem Kusparein ein anderer Chinolinkomplex und vielleicht auch eine andere C-Brücke vorliegen wie in dem Galipin und Kusparin. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Basen von der unitären Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ mit 2 (OCH_3) -Gruppen haben sich mit dem Kusparein nicht identisch erwiesen. Sie stimmen weder im Schmelzpunkt noch in dem schwach basischen Charakter mit dem genannten Alkaloide überein. Wodurch die Eigenschaft des Kuspareins, mit Mineralsäuren keine faßbaren Salze zu bilden, verursacht ist, läßt sich vorläufig noch nicht sagen, da sämtlicher in dieser Base enthaltene O an CH_3 gebunden ist, somit weder als CO oder C(OH) schwächend auf die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns wirken kann.

Um nun für die eingangs erwähnte Chinaldonumlagerung einen experimentellen Beweis liefern zu können, haben wir

¹⁾ Arch. Pharm. 252, 459 (1914).

²⁾ Arch. Pharm. 258, 250 (1920).

sowohl von dem hoch- als auch dem niedrig schmelzenden Reaktionsprodukte Jodalkylate dargestellt. Hierbei resultierte in beiden Fällen das gleiche Jodmethylat, hingegen wurden bei Einwirkung von Jodäthyl zwei verschiedene Jodalkylate erhalten. Dieser Fall ist speziell bei den aus γ -Methoxychinaldin und Anisaldehyd entstandenen Reaktionsprodukten eingehend studiert worden. Hierbei gaben das α -(p)-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (Formel I) vom Schmp. 144° dasselbe Jodmethylat (Schmp. 168°) wie das α -(p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (Formel II) vom Schmp. 283° , während Verbindung I mit C_2H_5J das Jodäthylat III u. Verbindung II



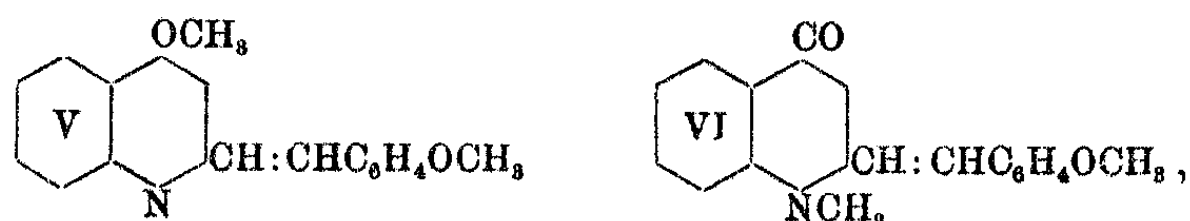
mit Jodäthyl das Jodmethylat des α -(p)-Methoxybenzylidin- γ -äthoxychinaldins (IV) liefern mußte. Beide Verbindungen zeigten die gleiche unitäre Zusammensetzung, aber verschiedene physikalische Eigenschaften. Ihr Hofmannscher Abbau führt zu den Basen vom Schmp. 144° und 283° zurück.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente mit Ausnahme einer Versuchsreihe, bei der Veratrumaldehyd mit Chinaldin kondensiert wurde, für die Kondensationsversuche mit verschiedenen Aldehyden das γ -Methoxychinaldin, das nach der Vorschrift von M. Conrad und L. Limpach¹⁾ bereitet wurde.

¹⁾ Ber. 20, 954 (1887); 21, 1965 (1888).

Die Kondensation von γ -Methoxychinaldin mit Anisaldehyd kann in zweierlei Weise erfolgen. Arbeitet man während der Kondensation dauernd unter Minderdruck, den man mit dem von uns schon bei früheren Versuchen¹⁾ angewandten Vakuumapparat erzeugt, so gelangt man zu dem p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (Formel V),



während man beim Erhitzen der Komponenten unter Druck im geschlossenen Rohre zu dem entsprechenden n-Methylchinaldon (Formel VI) kommt. Bei den früheren Kondensationsversuchen hatten wir uns als wasserentziehendem Mittel des Chlorzinks bedient, das den Nachteil besaß, daß die Reaktionsprodukte oft sehr schwierig zinkfrei zu erhalten waren. Wir haben deshalb bei diesen neuen Versuchsreihen Kaliumbisulfat als wasserbindendes Agens benutzt. Durch weitere Versuchsreihen wurde ferner bewiesen, daß man zu dem p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin kommt, wenn man Anisaldehyd und γ -Methoxychinaldin im Rohr mit oder ohne Chlorzink oder mit Kaliumbisulfat unter dauerndem Evakuieren auf 125° erhitzt. Bei der Kondensation ohne Kondensationsmittel wurde durch Evakuieren das gebildete Wasser entfernt und es entstand, wie die Analyse und der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes zeigen, das Stilbazol und nicht etwa das Alkin. Es sind zuweilen auch höhere Erhitzungstemperaturen (150—190°) angewendet worden, doch hat sich gezeigt, daß ein etwa 1½ stündiges Erhitzen des Rohinhaltes im Ölbad auf 125° ausreicht, wenn man durch Evakuieren für einen Druck von nur 20 mm Hg-Säule Sorge trägt. Während des Erhitzens schmelzen die organischen Komponenten zunächst zusammen zu einer braunroten Flüssigkeit, die immer zähflüssiger wird, schließlich eine gelbe Farbe annehmend, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Ist die Reaktion beendet, so bringt man den festen klebrigen gelben

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 106 (1924).

Rohrinhalt mit heißer alkoholischer Salzsäure in Lösung und sammelt das aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Chlorhydrat. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch ein Nebenprodukt, einen öligen Bestandteil, der nach hinreichender Reinigung sich als nicht in Reaktion getretenes Methoxychinaldin erwies. Wenn man mit Kaliumbisulfat kondensiert hat, bleibt dasselbe beim Entleeren des Rohrinhaltes mit Alkohol und Salzsäure als unlöslicher Anteil zurück, man bekommt sofort ein reines Chlorhydrat der Chinaldinbase, während bei Anwendung von Chlorzink das ausgeschiedene Chlorhydrat, selbst die daraus durch Umsetzung mit Ammoniak gewonnene Base mehr oder weniger zinkhaltig sich erwiesen hat und deshalb eine wiederholte Reinigung notwendig machte. Aus reinem Chlorhydrat wird die freie Base durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme, Sammeln, Waschen mit Wasser und Krystallisieren aus wenig, eventuell mit etwas Wasser verdünntem Alkohol in großen, stark glänzenden flachen blaßgelben Blättchen vom Schmp. 144° gewonnen. Die Analyse bestätigt die unitäre Zusammensetzung eines *p*-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2$ (Formel V).

0,1147 g gaben 0,3289 g CO_2 und 0,0611 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,17 %
H	5,88	5,92 „

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$, ist in alkoholischer Salzsäure leichter löslich als in wäßriger Salzsäure und wird aus ersterer in gelben Nadeln erhalten, die bei 105° einen Gewichtsverlust zeigen, der 2 Mol. H_2O entspricht.

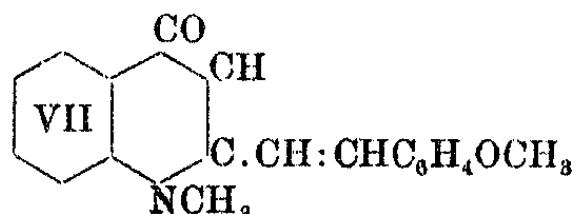
- I. 0,1633 g gaben bei 105° eine Abnahme von 0,0173 g.
 II. 0,1059 g „ „ 105° „ „ „ 0,0107 g.
 III. 0,1446 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0629 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
H_2O	9,9	10,59	10,10	— %
Cl	10,82	—	—	10,61 „

Bleibt die alkoholische Lösung, aus der das Chlorhydrat ursprünglich sich abgeschieden hatte, längere Zeit stehen, so scheidet sich nach dem Verdunsten des größten Teiles des

Alkohols ein öliger Bodenkörper ab, der basische Eigenschaften besitzt und nach gründlicher Reinigung, zuletzt durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser als das bei 82° schmelzende, mit dem Aldehyd nicht in Reaktion getretene γ -Methoxychinaldin erkannt wurde. Anfangs, als wir uns zur Reinigung des öligen Bodenkörpers anderer Lösungs- bzw. Krystallisationsmittel bedienten, gelangten wir zu einem krystallinisch erstarrenden Öle von bedeutend niederem Schmelzpunkte (57—58°, 62°), dessen endgültige Reinigung durch Krystallisieren aus Wasser gelang. Für das Ausgangsmaterial spricht auch die Zeiselbestimmung, die 16,9% OCH_3 gab, während ein Methoxychinaldin 17,9% verlangt. Zu der genannten Bestimmung hatte allerdings ein noch nicht aus Wasser krystallisiertes Produkt gedient, daher die große Differenz zwischen dem gefundenen Resultate und der Berechnung.

α -(p)-Methoxybenzylidin-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (Formel VII). Diese Verbindung haben



wir bereits in unserer früheren Mitteilung (a. a. O.) unter dem Namen p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin angeführt. Wir erhielten die genannte Base damals als ein gelblichweißes amorphes hochschmelzendes Pulver, ferner ein krystallisiertes Chlorhydrat und ein krystallisiertes Jodmethylat, deren Analysen uns einwandfreie Werte lieferten. Unsere neuen Untersuchungen haben uns nun überzeugt, daß es sich in dieser Base nicht um ein γ -Methoxychinaldinderivat, sondern um ein N-Methylchinaldon handelt. Auch ist es uns inzwischen gelungen, diese Base in gut krystallisiertem Zustande zu erhalten. Man gelangt nun zu dieser Verbindung, wenn man γ -Methoxychinaldin und Anisaldehyd mit Chlorzink oder Kaliumbisulfat im Rohr unter Druck etwa 2 Stunden auf 185 bis 190° im Ölbad erhitzt. Der Rohrinhalt bildet nach dem Erkalten eine feste braunrote Masse, die, mit alkoholischer Salzsäure in der Hitze behandelt, das Chinaldon als Chlor-

hydrat löst, während Kaliumbisulfat¹⁾ ungelöst zurückbleibt. Aus der heißen alkoholisch salzsauren Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in orangegelben Nadeln ab, die nach dem Sammeln und Trocknen mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme digeriert, das freie Chinaldon in amorphem Zustande ergeben. Die Reinigung durch Krystallisation ist nicht leicht, da die Verbindung selbst beim anhaltenden Erhitzen mit viel Alkohol unter häufigem Schütteln nur sehr schwierig in Lösung geht und aus dieser Lösung beim Erkalten sehr schwierig und meist in geringer Menge nur sich abscheidet. Die perlmutterglänzende Emulsion, die wir bei unseren früheren Versuchen erhalten hatten, zeigte das Flimmern der krystallinischen Verbindung gewissermaßen in Form einer kolloidalen Lösung. Am besten hat sich bisher das Krystallisieren dieser Base erzielen lassen, wenn man sie durch hinreichende Mengen von Alkohol und langanhaltendes Erhitzen in Lösung bringt, dann die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen einengt und allmählich erkalten läßt. So gewinnt man die Verbindung in Form von sehr leichten hellgelben, stark silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 283°.

0,0892 g gaben 0,2572 g CO₂ und 0,0508 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,66 %
H	5,88	6,37 „

Die anfängliche Vermutung, daß es sich in der bei 283° schmelzenden Verbindung um ein Polymeres der Verbindung vom Schmp. 144° handeln könne, wird durch die Molekulargewichtsbestimmungen, die mittels Carbonsäure als Lösungsmittel nach Eykman ausgeführt sind, widerlegt. Aus der Phenollösung läßt sich das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewinnen.

I. 0,1068 g gaben in 10,0018 g Phenol 0,29° Depression.
 II. 0,1734 g „ „ 10,0018 g „ 0,52° „
 III. 0,0992 g „ „ 10,2083 g „ 0,27° „

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Mol. 291,15	265,5	241,4	295,14 .

¹⁾ Es ist zweckmäßiger KHSO₄ an Stelle von ZnCl₂ zu verwenden, da im letzteren Falle das Zink schwer aus der Base zu entfernen ist.

Wenn bei der Kondensation des γ -Methoxychinaldins mit Anisaldehyd eine Chinaldonumlagerung eingetreten, so mußte die Zeiselbestimmung hierüber Aufschluß bringen.

0,1302 g gaben nach der Zeisel-Methoxylbestimmung 0,1092 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
1 CH ₃	5,16	5,86 %
2 CH ₃	10,32	— „

Wir haben das hochschmelzende Chinaldon noch aus dem bei 144° schmelzenden Chinaldinderivat bereiten können, indem wir durch die geschmolzene Verbindung Jodmethyldampf hindurchleiteten, ein Weg, den der eine von uns schon bei der Umwandlung der beiden Alkaloide Kusparin und Galipin in ihre Methylimidbasen angewandt hatte. Je nach der Länge der Einwirkungszeit der CH₃J-Dämpfe auf die geschmolzene Base vom Schmp. 144° erhält man mehr oder weniger reines Chinaldon, dessen Schmp. etwa um 270° lag. Den höheren Schmp. 283° haben wir zuerst an einem Präparate beobachtet, das bei Bestimmung des Molekulargewichtes in Carbonsäure gelöst und aus dieser Lösung wieder isoliert war. Wir haben dann auch bei niedriger schmelzenden Präparaten den Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisieren auf 283° erhöhen können. Daß beim Durchleiten von CH₃J eine Wanderung des CH₃ vom γ -ständigen OCH₃ zum N unter Bildung einer NCH₃-Gruppe eingetreten und Veranlassung zur Bildung des hochschmelzenden Chinaldons gegeben hat, lehren die Methoxylbestimmung nach Zeisel und die Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer.

0,2516 g gaben nach Zeisel 0,1909 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
1(OCH ₃)	10,65	10,01 %

0,1698 g gaben nach Herzig-Meyer 0,2677 AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
2 CH ₃	10,31	10,07 %

Von den beiden Methoxylgruppen, die in den beiden Versuchskomponenten, dem γ -Methoxychinaldin und dem Anisaldehyd vorgelegen, ist nur eine (OCH₃)-Gruppe noch nachzuweisen, das zweite nach Herzig-Meyer nachgewiesene CH₃ muß somit als NCH₃ in dem bei 283° schmelzenden Reak-

tionsprodukte vorliegen. Da das γ -Methoxychinaldin zur Chinaldonbildung befähigt ist und Chinaldone meist einen höheren Schmelzpunkt als Chinaldine mit OCH_3 zeigen, so waren wir, als wir aus denselben Komponenten zwei isomere Verbindungen vom Schmp. 144° und 283° erhielten, zunächst der Ansicht, daß es sich in der ersten Verbindung um die normale, in der zweiten um die umgelagerte Verbindung, das Chinaldon handeln dürfte, wofür ja die erwähnte Methoxylbestimmung des Produktes vom Schmp. 283° spricht. Als wir daher die bei 144° schmelzende Verbindung auf ihre Methoxylgruppen prüften, mußten wir leider feststellen, daß diese bei genannter Bestimmung sich der hochschmelzenden Verbindung analog verhielt und nur eine Methoxylgruppe nach Zeisel, aber 2CH_3 -Gruppen nach Herzig-Meyer nachzuweisen waren.

I. 0,2977 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Zeisel 0,2460 g AgJ.

II. 0,1160 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Zeisel 0,958 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
1(OCH_3)	10,65	10,90	10,88 %.

0,2620 g der bei 144° schmelz. Verbindung gaben nach Herzig-Meyer 0,4476 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:
2CH_3	10,81	10,90 %.

Da, wie aus weiteren Versuchsreihen zu ersehen, eine cis- und trans-Isomerie, die z. B. von C. R ath und E. Lehmann¹⁾ in der Reihe der Stilbazole festgestellt ist, bei den beiden isomeren Reaktionsprodukten vom Schmp. 144° und 283° ausgeschlossen ist, ein Polymeres aber in der bei 283° schmelzenden Verbindung nicht nachzuweisen war, so bleibt als letzter Ausweg nur die Möglichkeit übrig, daß die Zeiselbestimmung deswegen zu einem falschen Resultate geführt, weil während der Bestimmung schon eine Wanderung des CH_3 vom O zum N erfolgt. Wenn auch derartige Fälle selten vorkommen mögen, so sind doch schon Beweise hierfür in der Literatur vorhanden, daß bei N-haltigen Substanzen während der Reaktion das Alkyl an den Stickstoff wandert und dann

¹⁾ Ber. 58, 342 (1925).

nur nach Herzig-Meyer bestimmt werden kann. Ein derartiger Fall ist z. B. von Decker¹⁾ beobachtet worden.

Daß die beiden Verbindungen vom Schmp. 144° und 283° das gleiche Molekulargewicht haben müssen, wird durch die Analyse ihrer Chlorhydrate, Jodmethyle und Jodäthyle außer der schon früher angeführten Molekulargewichtsbestimmung bewiesen.

Wir haben, da von dem bei 283° schmelzenden Chinaldon das Chlorhydrat schon in unserer ersten Mitteilung beschrieben ist, nur noch das bisher unbekannte salzsaure Salz von dem bei 144° schmelzenden Produkte dargestellt und analysiert (vgl. oben).

Jodmethylat des bei 144° schmelzenden p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2 \cdot CH_3J$. Dieses aus der Base vom Schmp. 144° erhaltene Jodmethylat ist identisch mit dem Jodmethylat, das wir in unserer früheren Mitteilung beschrieben haben. Die früher bereitete Verbindung ist aber ein Chinaldonderivat. Mithin muß, wenn beide Jodmethyle identisch sind, bei der Base vom Schmp. 144° das CH_3J am N aufgenommen sein, bei der Chinaldonbase das Jod vom CH_3J an der NCH_3 -Gruppe und das CH_3 am γ -ständigen CO. Das Jodmethylat ist aus der niedriger schmelzenden Base leichter zu erhalten, als aus der hochschmelzenden schwerlöslichen Base. Es entsteht, wenn man gleiche Mengen von Base (Schmp. 144°) und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in einer Druckflasche etwa 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das Jodmethylat im Rohr in Form von langen gelben Nadeln abgeschieden, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

0,1081 g gaben 0,0570 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,31	29,88 %.

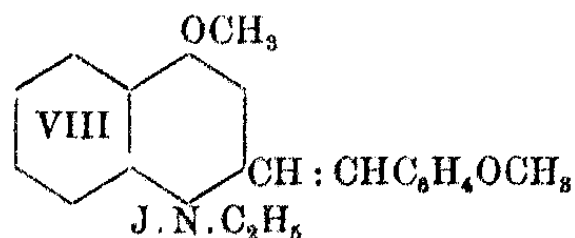
Wir haben unseren früheren Versuch der Darstellung des Jodmethylenes aus der hochschmelzenden Base (Schmp. 283°) wiederholt und konnten die frühere Angabe betreffs des Schmp. 168° bestätigen. Allerdings gelingt die Bereitung des Jodmethylenes nur dann, wenn man etwa gleiche Gewichts-

¹⁾ Ber. 35, 3221 (1902).

mengen von Base und Jodmethyl (etwa 0,5 g) in einer hinreichenden Menge Methylalkohol in der Druckflasche erhitzt. Von einer abermaligen Analyse haben wir abgesehen, da eine solche schon in unserer ersten Mitteilung (a. a. O.) angeführt ist.

Wenn nun unsere Vermutung richtig war, daß die Base vom Schmp. 144° das γ -Methoxychinaldinderivat und die Base vom Schmp. 283° das N-Methylchinaldinderivat ist, so mußte die Einwirkung von Jodäthyl zu zwei verschiedenen Jodalkylaten führen, da bei der niedriger schmelzenden Base das C_2H_5J am N allein gebunden, bei der höher schmelzenden Base das Jod an der Methylimidgruppe und C_2H_5 am CO aufgenommen werden mußte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, d. h. wir sind zu zwei verschiedenen Jodalkylaten von gleicher unitärer Zusammensetzung gelangt.

Jodäthylat des bei 144° schmelzenden p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_2 \cdot C_2H_5J$ (Formel VIII). Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde je 1 g



der Base und Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung 4 Stunden in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte der Flascheninhalt goldgelbe lange Nadeln ausgeschieden, die, gesammelt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen und getrocknet, bei 236° zu sintern begannen und bei 246° schmolzen.

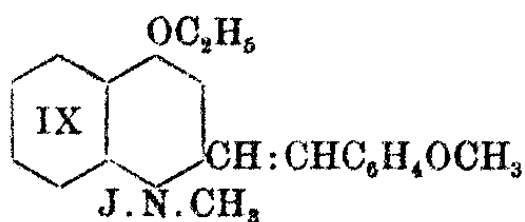
0,1086 g gaben 0,0574 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,39	28,57 %.

Jodäthylverb. des bei 283° schmelzenden α -(p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto chinolins,



(Formel IX). Es wurden zur Darstellung dieses Derivates



0,5 g Base und 0,5 g Jodäthyl mit reichlich viel Äthylalkohol in der Druckflasche im Wasserbade 8 Stunden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Da die Lösung freies Jod gelöst enthielt, so wurde der Flascheninhalt nach dem Erkalten mit metallischem Quecksilber geschüttelt und das Filtrat auf ein kleineres Volumen eingeengt. Hat man hierbei den richtigen Konzentrationsgrad erreicht, so scheidet sich das Jodäthylat sofort in schönen gelben Krystallen ab, andernfalls in braunen Öltröpfchen, die beim Verweilen in der alkoholischen Lösung in gut ausgebildete, zu Drusen angeordnete Krystalle übergehen, deren Schmp. zu 208° gefunden wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmp. auf 219°.

0,0978 g gaben 0,0516 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,39	28,52 %.

Als wir nun auf die beiden Jodäthylate in alkoholischer, mit etwas Wasser versetzter Lösung feuchtes Silberoxyd einwirken ließen, sind wir zu den Ausgangsbasen vom Schmp. 144° bzw. 283° zurückgelangt, deren Bildung durch Abspaltung von Methyl- bzw. Äthylalkohol aus den intermediär entstehenden quaternären Ammoniumbasen zu erklären ist.

Daß Methylchinaldon schon bei Zimmertemperatur, rasch und vollständig bei 100° Jodmethyl aufnimmt unter Bildung eines Pseudojodmethyلاتes und letzteres beim Schmelzen unter Abgabe von Jodmethyl das Methylchinaldon zurückliefert, hat bereits L. Knorr¹⁾ nachgewiesen. Analog dem Schmelzen verläuft nach genanntem Verfasser die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat, wobei ein Zerfall der Ammoniumbase in Methylalkohol und Methylchinaldon eintritt. Daß unser Jodmethylat von der Base, Schmp. 144° bei Einwirkung von Silberoxyd diese Base zurückliefert und nicht die bei 283° schmelzende Base ergab, muß auffallen, da zahlreiche Beispiele in der Literatur anzutreffen sind, bei denen die Umsetzung des Jodalkylates eines Alkoxychinolinderivates mit Silberoxyd zu einem Chinaldonderivat führt. Ferner muß es auffallen, daß bei der Zeiselbestimmung die Base 144° eine

¹⁾ Ber. 30, 922 (1897).

Wanderung des CH_3 vom O zum N erfährt, während das zur Bereitung dieser Base benutzte γ -Methoxychinaldin bei der genannten Bestimmung normal sich verhält, wie aus dem früher Mitgeteilten zu ersehen ist.

Vielleicht ist die geringere Reaktionsfähigkeit der Base 144° mit HJ daran schuld; es ist, wie der Versuch lehrt, ziemlich langes Erhitzen nötig, ehe in der alkoholischen Silbernitratlösung der Niederschlag entsteht und während der längeren Erhitzungszeit wird die Wanderung des CH_3 vom O zum N erfolgen können.

Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob es sich in den Basen vom Schmp. 144° und 283° um cis- und trans-Isomere handeln kann, haben wir diese Basen am Benzalrest hydriert, sind hierbei aber zu verschiedenen Produkten gelangt, wodurch diese Annahme widerlegt wird.

α -(p)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (Formel X). Zur Gewinnung dieser Dihydroverbindung wurden



0,3 g der bei 144° schmelzenden Base in verdünnter Essigsäure gelöst und mit 1 g einer 1prozent. Palladiumtierkohle unter ständigem Schütteln so lange mit Wasserstoff behandelt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Alkalisirt man dann das Filtrat von der Tierkohle mit Soda, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdampft dann den Äther, so hinterbleibt ein Öl, das nach 12 Stunden krystallinisch erstarrte. Die Krystalle zeigten den Schmp. 92° .

0,1115 g gaben 0,3166 g CO_2 und 0,0672 g H_2O .

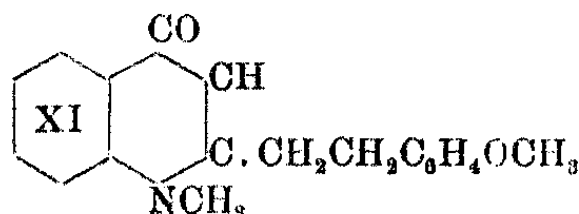
	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,46 %
H	6,53	6,74 „

Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} = 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Löst man die hydrierte Base in konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich aus dieser Lösung beim Stehen das Salz in blaßgelben langen Nadeln aus.

- I. 0,1542 g verloren bei 105° 0,0125 g.
 II. 0,1268 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,0550 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
1½ H ₂ O	7,8	8,12 %
Cl	10,76	10,73 „

α-(p)-Methoxybenzyl-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin, C₁₉H₁₉NO₂ (Formel XI). Behandelt man die Base vom



Schmp. 283° in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff, so wird letzterer sehr rasch aufgenommen und die anfangs gelbe Lösung entfärbt. Alkalisiert man nun das Filtrat von der Tierkohle mit Kalilauge, so entstehen weiße Schlieren, die von Äther nicht gelöst werden, nach dem Sammeln aber sich aus Alkohol krystallisieren lassen. Man gewinnt so die Dihydroverbindung in weißen, zu Drusen angeordneten Nadelchen, die bei 214° schmelzen.

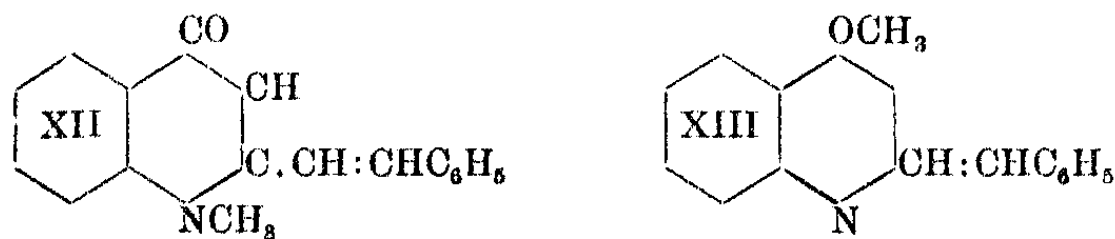
0,1200 g gaben 0,3419 g CO₂ und 0,0711 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,70 %
H	6,53	6,63 „

Das salzsaure Salz dieser Dihydroverbindung bildete lange, weiße, bei 197° schmelzende Nadeln.

Um festzustellen, ob diese beim Anisaldehyd-Kondensationsversuch beobachtete Chinaldonbildung auch bei anderen Aldehydkondensationsprodukten auftritt, haben wir unseren, in der ersten Mitteilung schon beschriebenen Kondensationsversuch mit Benzaldehyd wiederholt. Wir waren damals, als wir Benzaldehyd mit γ-Methoxychinaldin und Chlorzink im Rohr 28 Stunden auf 180° erhitzt hatten, zu einer krystallinischen, bei 297° schmelzenden Verbindung gelangt, deren Analyse auf ein Benzyliden-γ-methoxychinaldin stimmte. Nach unseren, an dem Anisaldehydkondensationsprodukt gemachten Erfahrungen muß in dieser hochschmelzenden Form aber das α-Benzyliden-N-methyl-Py-γ-ketochinaldin (Formel XII) vorliegen, während das Benzyliden-γ-methoxychinaldin, C₁₈H₁₅NO

(Formel XIII) aus denselben Komponenten im Vakuum erhalten wird. Wir haben uns hierbei sowohl des Chlorzinks



als auch des Kaliumbisulfates als wasserentziehendem Mittel bedient und sind zu gleichem Resultate gelangt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem Anisaldehydversuch, nur wurde zu Anfang des Versuches wegen starken Schäumens die Temperatur auf 70° gehalten und während des 2 stündigen Erhitzens auf 125° gesteigert. Das dickflüssig gewordene rote Reaktionsprodukt löst man in Alkohol, trennt es vom ungelösten Kaliumbisulfat, wenn solches als Kondensationsmittel Verwendung gefunden hatte, und filtriert die alkoholische Lösung in konzentrierte Salzsäure. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in gelben Nadelchen aus. Das gesammelte Chlorhydrat wurde von neuem in Alkohol gelöst, mit Natronlauge zur Base umgesetzt und die ölig abgeschiedene Base vom Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade befreit, wobei sie fest wurde. Aus wenig heißem Alkohol läßt sie sich krystallisieren. Man erhält sie so in weißen, zu kugeligen Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 142° schmolzen.

0,1356 g gaben 0,4108 g CO_2 und 0,0756 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,72	82,65 %
H	5,79	6,24 „

Als wir nun mit dieser Substanz die Zeisel-Bestimmung ausführten, konnte Methoxyl nicht ermittelt werden. Der gefundene Wert (0,1869 g gaben 0,0108 g AgJ, entsprechend 0,73 % OCH_3) lag innerhalb der Fehlergrenze, die bei einer derartigen Bestimmung zulässig ist. Als wir dann die Methoxyl- und daran anschließend die Methylimidbestimmung nach Herzig-Meyer ausführten, erhielten wir bei der ersteren wieder ein negatives Resultat und bei letzterer den für 1CH_3 stimmenden Wert.

- I. 0,2146 g gaben nach Zeisel 0,0078 g AgJ.
 II. 0,2146 g „ „ Herzig-Meyer 0,2116 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
1OCH ₃	11,88	0,4	— %
1CH ₃	5,75	—	6,29 „

Nach diesen Resultaten ist anzunehmen, daß bei der Zeisel-Bestimmung bereits die gleiche Umlagerung des CH₃ vom O zum N eintritt, wie es bei dem Anisaldehydversuch schon beschrieben ist und daß die Methylgruppe nach der vorherigen Wanderung nur noch nach Herzig-Meyer erkannt wird.

Um festzustellen, ob der von E. Späth¹⁾ bei der Synthese des Kusparins eingeschlagene Weg zu dem gleichen Resultate wie das bei unseren Kondensationen angewendete Vakuumverfahren führt, haben wir das γ -Methoxychinaldin mit Piperonal einerseits nach den Angaben von Späth, andererseits nach dem im früheren Teile der Arbeit kurz skizzierten Verfahren kondensiert. In beiden Fällen entstand die gleiche Dehydrobase vom Schmp. 186°, die bei der Hydrierung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff das Kusparin vom Schmelzpunkt 91,5° lieferte. Da E. Späth in seinem synthetisch dargestellten Kusparin nach Zeisel 2 Methoxylgruppen ermitteln konnte, so mußte eine Wanderung des CH₃ vom O zum N bei der Darstellung der Dehydrobase ausgeschlossen sein, da sonst nach der Hydrierung die bei 194° schmelzende Methylimidbase hätte resultieren müssen. Da unsere bereits beschriebenen Kondensationsprodukte des γ -Methoxychinaldins mit Anisaldehyd und Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen bereitet sind wie das vorgenannte Kondensationsprodukt mit Piperonal, so ist zu vermuten, daß unsere Reaktionsprodukte vom Schmp. 144° und 142° das γ -Methoxyl noch ebenso unverändert enthalten wie das synthetische Kusparin und seine bei 186° schmelzende Dehydrobase und daß die von uns gefundenen Werte für die Zeisel-Bestimmung ihre Erklärung in einer während der Bestimmung erfolgenden Methylwanderung finden.

¹⁾ Ber. 57, 1250 (1924).

Daß bei solchen beobachteten Umlagerungen der im α -CH₃ des Chinaldinderivates bei der Kondensation eingetretene Aldehydrest nicht ohne Einfluß ist, lehren die beiden folgenden Versuchsreihen mit *o*- und mit *m*-Methoxybenzaldehyd, bei denen im Vakuum vorzugsweise niedrig schmelzende, zuweilen aber auch hochschmelzende Reaktionsprodukte erhalten wurden. Letztere verdanken ihre Entstehung beim Arbeiten im Vakuum mehr einem Zufall, da ihre Wiedergewinnung uns Schwierigkeiten bot. Diese Körper unter Benutzung von Druck darzustellen, haben wir unterlassen, da uns nur die Hydrierungsprodukte der normalen Chinaldinderivate interessierten und als solche mußten wir nach den gemachten Erfahrungen die niedriger schmelzenden Reaktionsprodukte ansehen.

$\alpha(o)$ -Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, C₁₉H₁₇NO₂. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von γ -Methoxychinaldin und *o*-Methoxybenzaldehyd, der nach der Vorschrift von H. Voswinkel¹⁾ bereitet war, mit Kaliumbisulfat unter anhaltendem Evakuieren erhitzt. Bei 135° trat lebhaftes Aufwallen ein, bei 165° wurde der Rohrinhalt rot und dickflüssig, ohne fest zu werden. Löst man den Rohrinhalt nach dem Erkalten in alkoholischer Salzsäure, trennt vom ungelösten Kaliumbisulfat, so scheidet das Filtrat beim Erkalten zitronengelbe Nadeln aus, die den Schmp. 191° zeigten. Digestion dieses Salzes mit wäßrigem Ammoniak in der Wärme liefert die freie Base, die aus Alkohol krystallisiert, lange gelbe, bei 130° schmelzende Nadeln bildet.

I. 0,2112 g gaben 0,6047 g CO₂ und 0,1110 g H₂O.
II. 0,1240 g „ 5,5 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	78,31	78,11	— %
H	5,88	5,88	— „
N	4,81	—	5,09 „

$\alpha(o)$ -Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin, C₁₉H₁₉NO₂. Diese Dihydroverbindung erhielten wir, wenn die bei 130° schmelzende Base in essigsaurer Lösung mit Palladiumtier-

¹⁾ Ber. 15, 2024 (1882).

kohle und Wasserstoff so lange unter Schütteln behandelt wird, bis die berechnete Menge von Wasserstoff aufgenommen ist. Das essigsaure Filtrat war noch gelb gefärbt; gab mit Ammoniak ein klebriges Produkt, dessen ätherische Lösung nach dem Trocknen einen festen Rückstand lieferte, der beim Krystallisieren aus Ligroin sich in gelbe harte Drusen (Dehydroverbindung) und weiße, bei 102° schmelzende Krystalle zerlegen ließ. Die erste Fraktion, in der das nicht hydrierte Ausgangsmaterial vorlag, wurde abermals hydriert, gab dann eine farblose Lösung und bei der Weiterverarbeitung eine neue Menge der bei 102° schmelzenden Dihydroverbindung. Aus verdünntem Alkohol wurde dann das gesamte Dihydroprodukt nochmals umkrystallisiert, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 108° erhöhte.

0,0974 g gaben 0,2783 g CO_2 und 0,0584 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	77,81 %
H	6,53	6,71 „

Wir haben auch von dem bei 191° schmelzenden Chlorhydrat eine Chlorbestimmung ausgeführt, die vermuten läßt, daß das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält. Erhitzen des Salzes bei 105° ließ eine deutliche Gewichtsabnahme erkennen, doch war die Menge des zur Wasserbestimmung dienenden Salzes zu gering, so daß dieser von uns für den eventuellen Wassergehalt ermittelte Wert keinen Anspruch auf allzu große Genauigkeit machen kann.

Das Pikrat der Dihydrobase, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, dieses Salz entsteht aus der hydrierten, bei 108° schmelzenden Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung in Form von gelben, bei 176° schmelzenden Nadeln. Es ist bedeutend leichter in Alkohol löslich als das Pikrat der nicht hydrierten Base (Schmp. 130°), dessen Schmp. 208° ergab und das aus feinen gelben, zu Drusen angeordneten Nadelchen bestand.

0,1098 g gaben 10,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,73	10,87 %

α (o)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Wir sind zu dieser hochschmelzenden

Verbindung auf demselben Wege gelangt, der uns zu dem Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin geführt hat. Es müssen in diesem speziellen Falle, als diese Chinaldonverbindung entstand, für eine Umlagerung besonders günstige Verhältnisse vorgelegen haben, da nach unseren bisherigen Versuchen die Wanderung des CH_3 vom γ -ständigen OCH_3 zum N nur unter Druck, in dem vorliegenden Falle aber unter Minderdruck eingetreten war. Der hohe Schmelzpunkt aber und die Analyse sprechen entschieden für ein Chinaldonderivat. Es wurde die Base unter denselben Bedingungen erhalten wie die Base vom Schmp. 130° , gleiche Substanzmengen, gleiche Temperatur- und Minderdruck wurden in beiden Fällen angewandt, wir vermögen daher vorderhand nicht zu entscheiden, welches Moment die eigentliche Veranlassung zu der Chinaldonumlagerung gegeben hat. Das aus dem Reaktionsprodukte isolierte Chlorhydrat bildete gelbe Nadelchen, die freie, durch Umsetzung mit Ammoniak erhaltene und aus Alkohol krystallisierte Base bildete ein aus mikroskopisch kleinen balkenförmigen Krystallen bestehendes schwefelgelbes Pulver und schmolz bei 268° .

0,0888 g gaben 0,2540 g CO_2 und 0,0510 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,81	78,03 %
H	5,88	6,42 „

$\alpha(m)$ -Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Diese Verbindung ist schon von uns früher¹⁾ dargestellt, doch konnte damals für die krystallisierte Base vom Schmp. $134,5^\circ$ kein einwandfreies Analysenmaterial erhalten werden. Wir haben die Versuche wiederholt und sind, als wir äquivalente Mengen von *m*-Methoxybenzaldehyd und γ -Methoxychinaldin unter vermindertem Druck in Gegenwart von Chlorzink erhitzen, zu der schon früher erhaltenen Base gelangt, als wir mit Kaliumbisulfat aber arbeiteten, sind wir zu einem hochschmelzenden Produkte (231°) gelangt, dessen Wiedergewinnung uns Schwierigkeiten bot und dessen Entstehung einem Zufall zuzuschreiben ist, wie wir ihn analog bei dem *o*-Methoxybenzaldehydkondensationsversuch beobachten konnten. Wir erhielten den bei 231° schmelzenden Körper, in dem

¹⁾ Dieses Journ. [2] 109, 114 (1924).

sicher ein durch Umlagerung entstandenes Chinaldonderivat vorliegt, in gelblichweißen dünnen Nadelchen. Da die Elementaranalyse verunglückte und die Wiedergewinnung unter vermindertem Druck nicht gelang, so haben wir uns auf das Studium der bei $134,5^{\circ}$ schmelzenden Base beschränkt. Letztere haben wir sowohl als zweite Krystallfraktion neben dem bei 231° schmelzenden Produkte als auch als alleiniges Reaktionsprodukt bei der mit Chlorzink ausgeführten Kondensation isolieren können. Das salzsaure Salz dieser Base, aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukte mit alkoholischer Salzsäure gewonnen und aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, bildet hellzitronengelbe Nadelchen vom Schmp. 207° . Umsetzung dieses Salzes mit Ammoniak und Krystallisieren der freien Base aus Alkohol liefert diese in Form von kleinen gelblichen Rhomben. Die letzten Spuren von Zink wurden der Base in essigsaurer Lösung mittels H_2S entzogen, das Filtrat nach Austreiben des H_2S mit Soda alkalisiert und die gefällte Base durch abermaliges Umkrystallisieren gereinigt. Hierdurch erhöhte sich der Schmelzpunkt von $133,5$ auf $134,5^{\circ}$.

0,1082 g gaben 0,3084 g CO_2 und 0,0584 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	77,80 %
H	5,88	6,04 „

$\alpha(m)$ -Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$. Als die bei $134,5^{\circ}$ schmelzende Base in essigsaurer Lösung in der üblichen Weise hydriert wurde, war nach mehrstündiger Einwirkung die anfangs gelb gefärbte essigsaurer Lösung entfärbt und gab nach dem Filtrieren, Alkalisieren mit Ammoniak und Ausäthern ein Öl, das nach längerem Stehen zu weißen, schuppenartigen Drusen erstarrte. Letztere schmolzen bei 49° .

0,1354 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,0764 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,81	78,26 %
H	6,53	6,31 „

Platinsalz, $(C_{19}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$, aus der salzsauren Lösung der hydrierten Base mit Platinchlorid erhalten und aus der Lösung in alkoholischer Salzsäure in gelben derben Prismen gewonnen, die sich als krystallwasserfrei erwiesen.

Kondensation von γ -Methoxychinaldin. 219

0,0714 g gaben 0,0140 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,67	19,61 %.

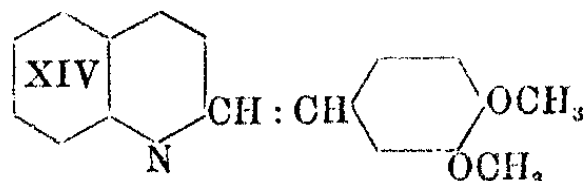
Pikrat, $C_{19}H_{19}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das in alkoholischer Lösung bereitete Salz bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 154° .

0,1128 g gaben 10,6 ccm N bei 26° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,73	10,79 %.

Zum Schluß sei noch über einen Kondensationsversuch berichtet, bei dem wir Chinaldin mit Veratrumaldehyd kondensierten und auf diese Weise zu einem Stilbazol gelangten, das 2(OCH₃)-Gruppen in der Phenylgruppe des α -ständigen Benzylidenrestes enthält.

3,4-Dimethoxybenzylidenchinaldin, $C_{19}H_{17}NO_2$ (Formel XIV). Zur Bereitung dieser Verbindung wurden äqui-



valente Mengen von Chinaldin und Veratrumaldehyd mit Kaliumbisulfat unter vermindertem Drucke etwa 2 Stunden auf 130° erhitzt. Aus dem erkalteten Rohrinhalt wurde mit alkoholischer Salzsäure unter gleichzeitiger Abtrennung des Kaliumbisulfates das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes isoliert. Dasselbe bildet rote Krystalle, liefert bei der Digestion mit wäßrigem Ammoniak die freie Base, die aus Alkohol in weißen derben Krystallen von balkenförmiger Beschaffenheit und vom Schmp. $109-110^\circ$ erhalten wird.

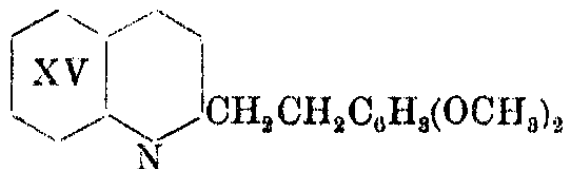
0,1033 g gaben 0,2964 g CO₂ und 0,0537 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,26 %
H	5,88	5,77 „

Als wir bei einer anderen Versuchsreihe als Erhitzungstemperatur 155° bei Minderdruck anwandten, war die Umsetzung der Komponenten schon nach 15 Minuten erreicht. Aber auch bei niedriger Temperatur (110°) gelingt die Umsetzung schon, nur ist dann eine längere Erhitzungszeit erforderlich. Als wir an Stelle von Kaliumbisulfat Chlorzink als kondensierendes Agens benutzten, war das isolierte Produkt

ölig und die aus diesem Öle gewonnenen Salze, das krystallisierte Chlorhydrat und das krystallisierte Platinsalz gaben bei der Analyse schlechte Werte.

3,4-Dimethoxybenzylchinaldin, $C_{19}H_{19}NO_2$ (Formel XV). Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde die Base vom Schmelz-



punkt $109-110^{\circ}$ in essigsaurer Lösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff in der üblichen Weise behandelt, das Filtrat von der Tierkohle nach vollendeter Reduktion ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Ausschüttelung gab nach dem Abdunsten ein öliges Produkt, das nach etwa 8 tägigem Stehen zu weißen Krystalldrüsen erstarrte, die bei 52° schmolzen. Die Base bildet ein krystallisiertes Chlorhydrat und ein krystallisiertes Platindoppelsalz $(C_{19}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$, das in krystallwasserfreien blattartigen Gebilden von orangener Farbe aus alkoholisch salzsaurer Lösung mit Platinchlorid erhalten wurde.

- I. 0,1323 g gaben nach Dennstedt 0,2229 g CO_2 , 0,0525 g H_2O ,
0,0259 g Pt und 0,1142 g AgCl.
II. 0,1090 g gaben 0,0208 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,97	45,97	— %
H	4,06	4,46	— "
Pt	19,68	19,58	19,2 "
Cl	21,45	21,35	— "

Durch die vorstehend angeführten Versuchsreihen ist zu ersehen, daß weder die Dehydrobasen, die aus γ -Methoxychinaldin und p-, o-, oder m-Methoxybenzaldehyd, noch die aus Chinaldin und Veratrumaldehyd entstehen, bei der Hydrierung das Kusparein gaben, da die mit p- und o-Methoxybenzaldehyd gewonnenen Verbindungen viel höhere Schmelzpunkte als dieses Alkaloid zeigen, während die Schmelzpunkte der beiden anderen dargestellten Basen niedriger liegen. Vor allem aber spricht gegen dieses Alkaloid der ausgesprochen basische Charakter, den unsere hydrierten Basen aufweisen, was durch die Darstellung von Salzen bzw. Doppelsalzen bewiesen wird.

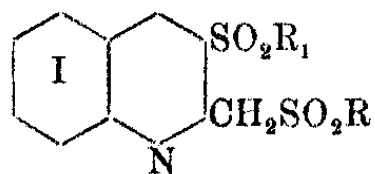
Über die Synthese von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie über ihre Konstitutionsbestimmung.

Von

J. Tröger und G. Pahle.

(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

Zweierlei Gesichtspunkte sind für die vorliegende Arbeit maßgebend gewesen, erstens sollte festgestellt werden, ob in den β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen (Formel I) beide



schwefelhaltigen Reste bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff sich in Form von Thiophenolderivaten abspalten lassen und zweitens, ob außer der Säurespaltung noch ein anderer Weg sich finden ließe, um bei Verbindungen vom Typ I mit verschiedenen Radikalen R und R₁ die Konstitution bestimmen zu können. J. Tröger und K. v. Seelen¹⁾ haben Verbindungen von der allgemeinen Formel I aus Diarylsulfonacetonen und o-Amidobenzaldehyd dann erhalten, wenn sie, von sehr reinen Ausgangsmaterialien ausgehend, diese ohne Lösungsmittel und Katalysator erhitzen. Zeit und Höhe des Erhitzens mußte auf rein empirischem Wege in jedem einzelnen Falle ermittelt werden. Bei Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist deren Reingewinnung dadurch erschwert, daß diese Chinolinabkömmlinge keine ausgesprochen basischen Eigenschaften mehr zeigen und von nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial, sowie von Umwandlungsprodukten des Amidobenzaldehydes nur mittels fraktionierter Krystallisation getrennt werden können. Wenn in dem zur Synthese be-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 105, 208 (1922).

nutzten Diarylsulfonaceton eine Verbindung mit zwei verschiedenen Radikalen vorliegt $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{R}_1$, so sind bei der Friedländerschen Chinolinsynthese zwei Möglichkeiten denkbar, R_1 kann in β - oder in α -Stellung am Sulfonradikal gebunden sein. Genannte Autoren haben sich in solchen Fällen der Säurespaltung bedient, d. h. die im α - CH_2 stehende SO_2R - oder SO_2R_1 -Gruppe durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck abgespalten, während die β -ständige SO_2R_1 - oder SO_2R -Gruppe diesem Eingriff widersteht. Schmelzendes Ätzkali läßt beide schwefelhaltigen Reste unberührt und naszierender Wasserstoff (Sn und Salzsäure) eliminiert beide Gruppen, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird. Ein Versuch, durch eine schwächere Reduktion nur die Abspaltung der α -ständigen SO_2R -Gruppe zu erreichen, hat sich praktisch nicht durchführen lassen, so daß zur Konstitutionsbestimmung nur der alte Weg übrig blieb, d. h. die von genannten Autoren benutzte Säurespaltung, die insofern eine kleine Änderung erfuhr, als rauchende Salzsäure an Stelle der früher benutzten konzentrierten Salzsäure trat. Daß nicht jedes Ketonderivat bei der Friedländerschen Chinolinsynthese mit *o*-Amidobenzaldehyd reagiert, ist aus der Literatur zu ersehen. Mit der Größe des Molekulargewichtes des angewandten Ketons beginnt die katalytische Wirkung von Natronlauge und Natriumäthylat bei der genannten Synthese abzunehmen oder ganz zu versagen. Wie J. Tröger und W. Menzel¹⁾ gezeigt, reagiert *o*-Amidobenzaldehyd glatt in alkoholischer, etwas Alkali enthaltender Lösung mit einem Monoarylsulfonaceton



während bei den Diarylsulfonacetonen $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{R}$ und bei Arylsulfonessigsäurederivaten $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ nach den Versuchen von J. Tröger und K. v. Seelen²⁾, sowie von J. Tröger und Köppen-Kastrop³⁾ nur das Erhitzen der reinen trocknen Komponenten zum Ziele führt. Bei den letzterwähnten Umsetzungen wurden Temperaturen über und unter 200° gewählt und die Erhitzungsdauer schwankte bei

¹⁾ Dies Journ. [2] 103, 188 (1921).

²⁾ Dasselbst 105, 208 (1922).

³⁾ Dasselbst 104, 335 (1922).

den einzelnen Versuchen zwischen Minuten und Stunden. In der vorliegenden Arbeit ist nun der Beweis erbracht, daß man auch bei niederer Temperatur (Wasserbad) eine Kondensation erreichen kann, wenn man die Erhitzungszeit verlängert. Wie schon früher erwähnt, bewirkt aus Zinn und Salzsäure entwickelter Wasserstoff im atomaren Zustande die gleichzeitige und nicht eine stufenweise Abspaltung der SO_2R -Gruppen in den β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen, während gegen Natriumamalgam diese Verbindungen resistent sind. Nach Friedländer und Lucht¹⁾ sind bei den Sulfosäuren des Naphthalins durch Natriumamalgam α -Sulfosäuregruppen abspaltbar, während die SO_3H -Gruppe in β -Stellung in der Regel fester haftet und nur bei sehr langer Einwirkung unter Eintritt von Nebenreaktionen eliminiert wird. Auch an Chinolinderivaten ist von E. Besthorn und B. Geisselbrecht²⁾ die lockere Bindung der SO_3H -Gruppe in α -Stellung nachgewiesen, da sowohl Chinolin- als auch Lepidin- α -sulfosäure schon beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von SO_2 in Carbostyryl, bzw. α -Oxylepidin übergehen. Daß die in der vorliegenden Arbeit behandelten Chinolinderivate gegen Ätzkali und gegen alkalische Reduktionsmittel im Gegensatz zu den Chinolinsulfosäuren so beständig sind, dürfte wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß in ersteren Sulfone und keine Sulfosäuren vorliegen. Sulfone sind bekanntlich gegen Reagenzien sehr beständig, die Sulfosäuren hingegen sehr reaktionsfähig. Die im experimentellen Teile dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsversuche sind analog ausgeführt, wie sie J. Tröger und K. Brohm³⁾ bei β -Arylsulfonchinaldinen und J. Tröger und D. Dimitroff³⁾ bei α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen beschrieben haben, sie führten bei gleichen Radikalen (R) zu einem Thiophenolderivat, bei ungleichen Radikalen (R) und (R₁) zu einem Gemisch zweier Thiophenolderivate, als zweites Spaltungsstück entstand Tetrahydrochinaldin. Durch eine neuere Arbeit von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss⁴⁾, die sich mit der Hydrierung des Chin-

¹⁾ Ber. 26, 3028 (1893).

²⁾ Ber. 53, 1017 (1920).

³⁾ Dies Journ. [2] 111, 176 u. 193 (1925).

⁴⁾ Ber. 56, 1338 (1923).

aldins (im Druckhydrierungsapparat mit Ni als Katalysator und Tetralin oder Dekalin als Suspensionsmittel) befaßt, ist der Nachweis geliefert, daß nicht bloß der Pyridinkern, sondern auch der Benzolkern hydriert wird, wenn letzterer keinen Substituenten enthält. CH_3 in α im Pyridinkern veranlaßt die Bildung von 4% Bzl. Tetrahydroprodukt neben 96% Py.-Tetrahydroprodukt; CH_3 in β oder γ bewirken, daß 33% Bzl. neben 66% Py.-Tetrahydroprodukt sich bilden. Die von genannten Autoren mit Benzoylierung durchgeführte Trennung des Bzl.- und Py.-Hydrierungsproduktes ist auch in der vorliegenden Arbeit, soweit das schwierig zu beschaffende Ausgangsmaterial ausreichte, versucht worden und lehrte, daß auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure der Benzolkern hydriert wird, man somit ein Gemenge zweier Hydrierungsprodukte erhält. Die alte Methode der Reduktion mit Zinn und Salzsäure scheint frei von Nebenreaktionen zu sein, was bei anderen Reduktionsmitteln nicht immer der Fall ist, da z. B. Padoa und Carughi¹⁾ bei der Reduktion von Chinolin mit Nickel und Wasserstoff zum α -Methylindol gelangten. Daß die Beschaffenheit des zur Reduktion verwendeten Zinns für die Schnelligkeit der Reaktion von großer Bedeutung ist, hat bereits Th. Methner²⁾ gezeigt. Um zu den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Chinolinderivaten zu kommen, sind Monoarylsulfonacetonbromide, $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$, durch Bromieren des entsprechenden Ketons bereitet, diese Bromide wurden dann mit sulfinsaurem Salz in Diarylsulfonacetone umgesetzt und letztere mit *o*-Amidobenzaldehyd zu den Chinolinen kondensiert. Es ist auch der Versuch gemacht worden, in den genannten Bromiden statt des zweiten Sulfonrestes eine einfachere Gruppe einzuführen, doch haben alle Bemühungen bisher nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Man kann zwar das Brom durch Chlor und Jod, nicht aber durch OH, OR oder NO_2 ersetzen. Entweder erfolgte keine Umsetzung, oder es trat Zersetzung unter Bildung eines Arylmethylsulfons RSO_2CH_3 ein.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 36, II, 660 (1906).

²⁾ Ber. 27, 2692 (1894).

Experimenteller Teil.

Die zu nachstehend beschriebenen Versuchen benutzten Arylsulfonacetonbromide wurden aus Monoarylsulfonacetonen durch Bromieren in der Kälte in Eisessig oder Benzollösung bereitet. Die Ketone selbst gewinnt man durch Erhitzen von sulfinsaurem Salz mit Monochloraceton in alkoholischer Lösung. Verschiedentlich gelangt man bei den Bromiden bei Anwendung gelinder Wärme (30—40°) schneller zum Ziele und erreicht auch eine bessere Ausbeute. Da die Bromide in Äther meist nicht löslich, so eignet sich Äther zum Reinigen der oft öligen und schmierigen Bromierungsprodukte, indem man diese nach dem Mazerieren mit Äther absaugt und nachwäscht. Öfter entsteht beim Bromieren ein Gemisch von Mono- und Dibromid, das man an Stelle des reinen Monobromides zur Bereitung des Diarylsulfonacetons benutzen kann, da bei Einwirkung von sulfinsaurem Salz nur eines von den beiden Bromatomen des Dibromides durch den Rest SO_2R , das andere Bromatom aber hierbei durch Wasserstoff ersetzt wird. Wie in der Einleitung schon gesagt, ist in den Monobromiden das Brom leicht gegen Chlor oder Jod, nicht aber gegen Hydroxyl austauschbar. Silberoxyd gab kein faßbares Hydroxyd, Natronlauge entzog Brom und gab Arylmethylsulfon und Glykolsäure als Spaltungsprodukte. Ferner gelang die Umsetzung des Bromides bzw. des entsprechenden Jodides mit Silber-, Blei- und Alkaliacetat nicht. Wäßrige Sodalösung bewirkt in der alkoholischen Bromidlösung die Spaltung und Sulfonbildung, analog der Natronlauge. Ferner gelang mit den Bromiden nicht die Umsetzung mit Silbernitrit, Natriumthiosulfat und arylthio-sulfonsaurem Salze. Mit frisch gefälltem AgCl ist das Brom hingegen leicht durch Chlor ersetzbar. Als z. B. *p*-Toluolsulfonacetonbromid in alkoholischer Lösung mit AgCl unter häufigem Schütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wurde, schieden sich aus dem heißen Filtrat von AgBr feine, weiße Blättchen vom Schmp. 140° ab, in denen das *p*-Toluolsulfonacetonchlorid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ vorlag. Die Umsetzung erfolgte fast quantitativ.

0,1580 g gaben 0,0885 g AgCl .

	Berechnet:
Cl	14,39

Gefunden:
14,1 %.

Analog erhält man mit AgJ das p-Toluolsulfonacetonejodid, $C_7H_7SO_2CH_2COCH_2J$ in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 102° . Ist in warmer Essigsäure löslich, scheidet sich aus dieser Lösung auf Wasserzusatz wieder krystallinisch ab.

0,1380 g gaben 0,0965 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	37,57	37,80 %.

In der Annahme, daß bei einer Umsetzung eines Bromides mit o-Amidobenzaldehyd vielleicht das Halogen gegen OH ausgetauscht werden könne, wie es beispielsweise bei Darstellung des β -Oxychinaldins aus o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton in wäßrig alkalischer Lösung nach W. Königs und F. Stockhausen¹⁾ möglich ist, wurde p-Toluolsulfonacetonebromid mit o-Amidobenzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Hierbei entstand in geringer Menge ein bromfreies, S- und N-haltiges, in feinen weißen Blättchen (Schmp. 187°) krystallisierendes Produkt, dessen Darstellung bei weiteren Versuchsreihen nicht wieder gelang, sondern seine Entstehung einem Zufall verdankt.

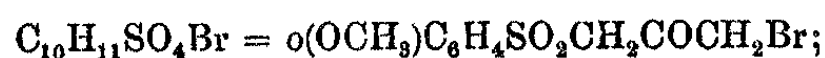
Die Diarylsulfonacetone, $RSO_2CH_2COCH_2SO_2R_1$, mit zwei gleichen oder verschiedenen Radikalen entstehen bei Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf vorgenannte Monobromide bzw. Dibromide. Der Eintritt der Reaktion ist am Auftreten einer hellroten bis dunkelweingelben Färbung der erhitzten alkoholischen Lösung zu erkennen. Oft erfolgt die Abscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes ganz plötzlich. Die Ausbeute erreicht höchstens 50%.

β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethane (Formel I) werden durch Erhitzen der Diarylsulfonacetone mit o-Amidobenzaldehyd im Rohr bei einer Temperatur erhalten, die etwa dem Schmelzpunkt des benutzten Ketons entspricht. Wesentlich für ein gutes Gelingen ist die äußerste Reinheit der Versuchskomponenten, vor allem ein möglichst frisch bereiteter o-Amidobenzaldehyd. Das früher für ein Kennzeichen der eingetretenen Kondensation gehaltene Auftreten von Wasser im oberen kälteren Rohrende kann seinen Grund auch in der

¹⁾ Ber. 35, 2554 (1902).

Entstehung eines Kondensationsproduktes, das aus dem Aldehyd allein gebildet ist, haben, da bei allen Versuchen immer reichliche Mengen von amorphen Aldehydkondensationsprodukten sich bilden. Versuche, die Kondensation des *o*-Amidobenzaldehydes mit dem Diarylsulfonaceton in einem evakuierten Rohr günstiger zu gestalten, waren ergebnislos, hingegen konnte durch neuere Versuchsreihen festgestellt werden, daß die Kondensation auch bei niederer Temperatur (Wasserbad) gelingt, wenn man die Erhitzungsdauer genügend verlängert.

o-Anisolsulfonmonobromaceton,



aus *o*-Anisolsulfonaceton¹⁾ (2 g) mit 1,4 g Brom in Benzollösung erhalten. Man läßt bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren bis zur völligen Verdunstung des Benzols stehen, mazeriert das ölige braune Produkt mit Äther, sammelt es, wäscht mit Äther nach und krystallisiert aus Alkohol. Kleine, farblose, derbe Prismen, Schmp. 115°, löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1090 g gaben 0,1561 g CO₂, 0,0363 g H₂O und 0,0660 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,08	39,05 %
H	3,58	3,70 „
Br	26,05	25,78 „

o-Anisolsulfon-*p*-toluolsulfonaceton, C₁₇H₁₈S₂O₆ = *o*(CH₃)C₆H₄SO₂CH₂COCH₂SO₂C₆H₄(*p*), wurde sowohl durch 2stündiges Erhitzen von *o*-Anisolsulfonmonobromaceton (3 g) mit *p*-toluolsulfinsaurem Natrium (2 g), als auch aus *p*-Toluolsulfonmonobromaceton (2 g) und *o*-anisolsulfinsaurem Natrium (1,7 g) in alkoholischer Lösung bereitet. Beim Erhitzen wird die Lösung dunkelweinrot, nach dem Erkalten scheidet sie das krystallinische Reaktionsprodukt neben überschüssigem Sulfinat aus, die ebenso wie der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Mutterlauge durch Digerieren mit kaltem Wasser sich trennen lassen. Aus siedendem Alkohol gereinigt, bildet das Keton farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 177°, in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in siedendem Alkohol leichter löslich.

¹⁾ Dies Journ. [2] 87, 293 (1913).

0,1130 g gaben 0,2217 g CO₂ und 0,0470 g H₂O.

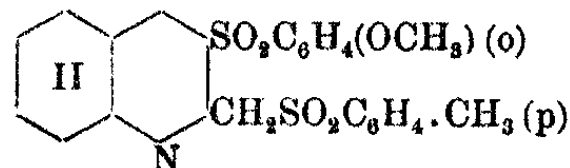
	Berechnet:	Gefunden:
C	53,40	53,50 %.
H	4,71	4,62 „.

Phenylhydrazon, C₂₃H₂₄N₂S₂O₆, in wäßrig-alkoholischer Lösung aus dem Keton mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erhalten. Kleine gelbe Rhomboeder, aus Alkohol, Schmp. 113°, in Essigsäure leicht, in Alkohol schwerer löslich.

I. 0,0908 g gaben 0,1947 g CO₂ und 0,0419 g H₂O.
 II. 0,1102 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,43	58,48	— %
H	5,08	5,18	— „
N	5,93	—	6,08 „.

β-(o)-Anisolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, C₂₄H₂₁NS₂O₅ (Formel II), entsteht, wenn man o-Amidobenz-

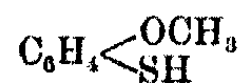


aldehyd und o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, gut gemischt, im Rohr langsam 1 Stunde lang bis auf 160° erhitzt. Hierbei tritt Abspaltung von Wasser ein, der Rohrinhalt bildet eine gelbbraune bis dunkelgrüne Schmelze, die beim Erkalten glasig wird. Zur Reingewinnung des Reaktionsproduktes kocht man die glasige Masse erst mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle fraktioniert. Hierbei erhält man das Chinolinderivat als sehr feinen Krystallsand, hexagonale Krystalle unter dem Mikroskop zeigend, vom Schmp. 208°. In Wasser und Mineralsäuren ist die Verbindung unlöslich, in heißem Alkohol und Eisessig löslich.

I. 0,1000 g gaben 0,2244 g CO₂ und 0,0412 g H₂O.
 II. 0,1841 g „ 4,5 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	61,64	61,20	— %
H	4,50	4,57	— „
N	2,99	—	2,85 „.

Konstitutionsbestimmung durch Säurespaltung. Um die Frage zu entscheiden, welcher der beiden Arylsulfonreste in α - bzw. β -Stellung steht, wurde das vorgenannte Chinolinderivat mit rauchender Salzsäure im Rohre 4 Stunden auf 210—220° erhitzt. Neben einem schwarzen harzigen Rückstande resultierte hierbei eine rote salzsaure Lösung, die mit Natronlauge eine Fällung gab. Durch Ausäthern konnte die Base entzogen werden, die nach dem Verdunsten des Äthers in Form brauner Blättchen zurückblieb und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 159° erhalten wurde. Sie erwies sich identisch mit dem von J. Tröger und Brohm beschriebenen β -(o)-Anisolsulfonchinaldin. Hierdurch ist aber bewiesen, daß der p-Toluolsulfonrest im α -CH₃ gestanden hat und der Anisolsulfonrest in β -Stellung. Daß aber der bei 159° schmelzende basische Körper noch den letztgenannten Rest enthält, wurde durch die reduzierende Spaltung bewiesen. Löst man denselben in Salzsäure und läßt Zinn (am besten als Blattzinn) und rauchende Salzsäure einwirken, so geht beim Einleiten von Wasserdampf o-Methoxythiophenol,



über. Entzieht man dieses dem Destillat mit Äther und letzterem mit Natronlauge, so kann man durch Eintragen von festem gepulverten Jod aus der alkalischen Lösung das entsprechende Disulfid (CH₃O.C₆H₄S)₂ vom Schmp. 120° abscheiden. In der Literatur ist für diese Verbindung der Schmp. 119/120° angegeben.

Spaltung des β -(o)-Anisolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethans durch Reduktion. Suspendiert man das genannte Chinolinderivat in einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salzsäure, gibt Blattzinn zu und erhitzt unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf, so geht, sobald die stürmische Wasserstoffentwicklung einsetzt, mit dem Wasserdampf ein Gemisch von o-Thioguajacol, C₆H₄(OCH₃)SH und p-Thiokresol, C₆H₄(CH₃)SH, über. Ein Gemisch der beiden entsprechenden Disulfide, (C₆H₄(OCH₃)S)₂ und (C₆H₄(CH₃)S)₂, erhält man, wenn man das Thiophenolgemisch dem Destillat mit Äther entzieht, diesen mit Natronlauge ausschüttelt und

in die alkalische Lösung festes Jod einträgt. Das gesammelte, gewaschene und getrocknete Disulfidgemisch zeigte den Schmp. 93°, während das p-Tolyldisulfid bei 46° und o-Anisoldisulfid bei 120° schmilzt. Daß in dem Chinolinderivat beide Sulfonreste durch die Reduktion abgespalten sind, wird durch die Bildung des Tetrahydrochinaldins bewiesen. Alkalisiert man nämlich, nachdem aus saurer Lösung kein Mercaptan mehr übergeht, und bläst von neuem mit Wasserdampf ab, so geht mit diesem die hydrierte Base über, die durch ihr Chlorhydrat (Schmp. 195/196°) identifiziert wurde. Zu diesem Zwecke entzieht man dem Destillat die ölige Base mit Äther und scheidet aus der mit Chlorcalcium gut getrockneten ätherischen Lösung das Salz durch Einleiten von HCl-Gas ab. Dieser Schmelzpunkt ist in der Literatur für das Chlorhydrat des Tetrahydrochinaldins, sowohl für die rechte als auch für die linke Form angegeben. Es wird an einem späteren Beispiele noch gezeigt werden können, daß es sich in diesem Chlorhydrate nicht um ein einheitliches Produkt handelt, daß zwar vorwiegend der Pyridinkern des Chinaldins, zu einem geringen Betrage aber auch der Benzolkern eine Tetrahydrierung erfahren hat.

p-Anisolsulfonmonobromaceton, $C_{10}H_{11}SO_4Br = (p)(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2Br$, analog der o-Verbindung bereitet. Büschelförmige Nadeln mit abgestumpften Ecken, Schmp. 104°.

0,1550 g gaben 0,0938 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	26,05	25,74 %.

p-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{17}H_{18}S_2O_6 = (p)(OCH_3)C_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4CH_3(p)$, wurde sowohl aus p-Anisolsulfonmonobromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium als auch aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-anisolsulfinsaurem Natrium gewonnen. Es bildet kleine derbe Rhomboeder vom Schmp. 140°.

β -(p)-Anisolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan, $C_{24}H_{21}NS_2O_5$, entsprechend der o-Verbindung aus vorgenanntem Keton und o-Amidobenzaldehyd durch 2stündiges Erhitzen im Rohr auf 150° bereitet, bildet es nach dem

Reinigen graugrüne, mikroskopisch kleine würfelige Kryställchen vom Schmp. 187°.

0,1512 g gaben 0,3390 g CO₂ und 0,0632 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,64	61,15 %
H	4,50	4,60 „

Da anzunehmen war, daß zwischen o- und p-Anisolverbindung bei der Säure- und reduzierenden Spaltung ein wesentlicher Unterschied nicht bestehen würde, ist diese, in Anbetracht des schwierig zu beschaffenden Ausgangsmaterials unterlassen worden.

o-Phenetolsulfonmonobromaceton, C₁₁H₁₃SO₄Br = (o)(OC₂H₅)C₆H₄SO₂CH₂COCH₂Br, entstand als o-Phenetolsulfonaceton¹⁾ mit Brom (0,33 g auf 0,5 g Keton) in Benzollösung bei etwa 20—25° bis zum völligen Verdunsten des Lösungsmittels stehen blieb. Durch Mazerieren und Waschen des öligen Rückstandes mit Äther sowie Krystallisieren aus Alkohol gewinnt man das Bromid in farblosen flachen Krystallbüscheln, die bei 125° schmelzen, in Alkohol und Essigsäure sich lösen, in Wasser und Äther aber unlöslich sind.

0,1310 g gaben 0,1974 g CO₂, 0,0483 g H₂O und 0,0775 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,12	41,09 %
H	4,05	4,09 „
Br	24,92	25,12 „

o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton, C₁₈H₂₀S₂O₆, wurde sowohl aus o-Phenetolsulfonmonobromaceton und p-toluolsulfinsaurem Natrium als auch aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-phenetolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Die alkoholische Lösung der Komponenten färbte sich während des Erhitzens weinrot und schied ein krystallinisches Reaktionsprodukt ab, dessen Reinigung analog den früheren Versuchen geschah. Aus Alkohol krystallisiert das Keton in farblosen tetraedriscen, einseitig abgestumpften Prismen, die bei 144° schmelzen, kaum in kaltem, wohl aber in siedendem Alkohol sich lösen und in Wasser und Äther unlöslich sind.

¹⁾ Vgl. J. Tröger u. K. Brohm, dies. Journ. [2] 111, 188 (1925).

0,1320 g gaben 0,2630 g CO₂ und 0,0601 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,57	54,33 %
H	5,09	5,05 „

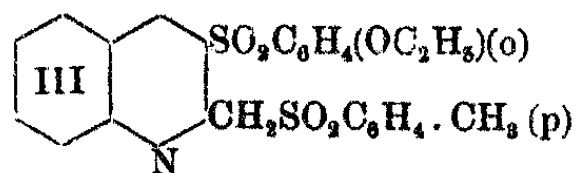
Phenylhydrazon, C₂₄H₂₀N₂S₂O₅, gelbes, amorphes, bei 80° schmelzendes Pulver, das in Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol weniger leicht, in Wasser und Äther unlöslich ist.

I. 0,0850 g gaben 0,1846 g CO₂ und 0,0409 g H₂O.

II. 0,1505 g „ 7,9 ccm N bei 15,5° und 739 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C	59,26	59,23	— %
H	5,35	5,34	— „
N	5,76	—	5,93 „

β-(o)-Phenetolsulfonchinolyl-α-(p)-toluolsulfonmethan, C₂₅H₂₃NS₂O₆ (Formel III). Als o-Phenetolsulfon-p-toluol-



sulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd 20 Minuten im Rohr auf 150° erhitzt wurde, bestand der erkaltete Rohrinhalt aus einer dunkelgrünen glasigen Schmelze, die nach dem Auskochen mit Wasser und fraktioniertem Krystallisieren aus Alkohol das Chinolinderivat in graugrünen sandigen, aus kleinen Rhomboidern bestehenden Krystallen vom Schmp. 194° lieferte. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1148 g gaben 0,2646 g CO₂ und 0,0468 g H₂O.

II. 0,1200 g „ 0,2744 g „ „ 0,0494 g „

III. 0,1850 g „ 5 ccm N bei 19° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,37	62,86	62,36	— %
H	4,78	4,5	4,57	— „
N	2,91	—	—	3,11 „

Säurespaltung der o-Phenetolverbindung. Dieselbe wurde analog der o-Anisolverbindung durchgeführt. Beim 5stündigen Erhitzen mit rauchender Salzsäure konnte aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak eine braunflockige

Ausscheidung erhalten werden. Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung gab einen braunen schmierigen Rückstand, der, aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt, Blättchen vom Schmp. 184° lieferte. Es handelt sich in diesem Spaltungsprodukt um das von J. Tröger und Brohm¹⁾ schon beschriebene, bei 184° schmelzende β -(o)-Phenetolsulfonchinaldin, was durch die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure weiterhin bestätigt wird. Bei dieser Reaktion verliert das bei 184° schmelzende Chinaldinderivat seinen β -ständigen S-haltigen Rest in Form von o-Phenetolsulfhydrat. Letzteres wurde mit Wasserdampf abgeblasen und in alkalischer Lösung mit Jod zum Disulfid (o)($C_2H_5O.C_6H_4S$)₂ oxydiert, das den in der Literatur angegebenen Schmp. 90° zeigte. Durch diese Säurespaltung ist der Konstitutionsbeweis für das Phenetolsulfonchinolytoluolsulfonmethan erbracht.

Reduzierende Spaltung der o-Phenetolverbindung. Reduktion mit Zinn und Salzsäure (vgl. früheren Versuch) und Abblasen mit Wasserdampf gab ein Gemisch von o-Phenetolsulfhydrat und p-Toluolsulfhydrat. Das hieraus durch Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung entstehende Disulfidgemisch zeigte den Schmp. 70° , während das Disulfid (o)($C_2H_5OC_6H_4S$)₂ bei 90° und das Disulfid p($C_6H_4(CH_3)S$)₂ bei 46° schmilzt. Von diesem Gemisch ist bei der vorangegangenen Säurespaltung das bei 90° schmelzende Disulfid nachgewiesen worden. Daß der im α -Methyl eingetretene $SO_2C_7H_7$ -Rest gleichfalls bei der reduzierenden Spaltung eliminiert worden ist, wird durch das dritte Spaltungsprodukt, das Tetrahydrochinaldin bewiesen. Dieses erhält man, wenn man nach Abtreiben der Mercaptane aus saurer Lösung die Chinaldinbase aus alkalisch gemachter Lösung mit Wasserdampf abbläst und sich zu ihrer Identifizierung des Chlorhydrates bedient, das aus gut getrockneter ätherischer Lösung beim Einleiten von HCl-Gas krystallinisch ausfällt.

p-Phenetolsulfonmonobromaceton, $C_{11}H_{13}SO_4Br$, durch Bromieren von p-Phenetolsulfonaceton²⁾ in Eisessiglösung bereitet. Das Bromid bildet farblose flache Nadeln vom

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 111, 188 (1925).

²⁾ J. Tröger u. O. Beck, Dies. Journ. [2] 87, 294 (1913).

Schmp. 108°, ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Äther und in Wasser unlöslich.

0,1521 g gaben 0,0881 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	24,92	24,66 %.

p-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $C_{18}H_{20}S_2O_6$, auf beiden möglichen Wegen analog der o-Verbindung dargestellt, bildet es kleine farblose Rhomboeder vom Schmp. 116°.

0,1226 g gaben 0,2448 g CO_2 und 0,0591 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,57	54,46 %
H	5,09	5,39 „.

β -(p)-Phenetolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan, $C_{25}H_{23}NS_2O_5$ entstand aus dem vorgenannten Keton und o-Amidobenzaldehyd beim $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen auf 130°. Der in der üblichen Weise aufgearbeitete Rohrinhalt gab die Chinolinverbindung in sehr feinen grauen rhombischen Blättchen vom Schmp. 182°.

0,1130 g gaben 0,2575 g CO_2 und 0,0498 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,37	62,15 %
H	4,78	4,90 „.

Spaltungs- und Reduktionsversuche sind mit dieser Verbindung nicht ausgeführt worden, da anzunehmen war, daß ihr Verhalten der o-Verbindung entspricht.

Für die folgende Versuchsreihe diente sowohl das schon früher beschriebene Monobromid des o-Anisolsulfonacetons als auch das bisher noch unbekanntes Dibromid. Durch die Umsetzung des Dibromides mit sulfinsaurem Salz, die zu dem gleichen Dianisolsulfonaceton führt, als wenn man von dem Monobromid ausgegangen ist, wird bewiesen, daß von den im Dibromid vorhandenen zwei Bromatomen nur eines durch einen Sulfonrest ersetzt werden kann, während das zweite Bromatom auf Kosten des sulfinsauren Salzes durch H ersetzt wird.

o-Anisolsulfondibromaceton,



Man bromiert o-Anisolsulfonaceton (2,5 g) in Eisessig mit 4 g Brom bei Zimmertemperatur, fällt das Reaktionsprodukt

mit Wasser, mazeriert es mehrmals mit Wasser und krystallisiert das dickflüssige ölige Produkt aus Benzol. Auf diese Weise erhält man das Dibromid in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 160°. Auch aus dem Monobromid durch Bromieren in Eisessig und Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurde das Dibromid gewonnen. In Äther und Wasser ist das Dibromid unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich.

0,1410 g gaben 0,1608 g CO₂, 0,0334 g H₂O und 0,1363 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,08	31,10 %
H	2,61	2,63 „
Br	41,44	41,13 „

Di-o-anisolsulfonaceton,

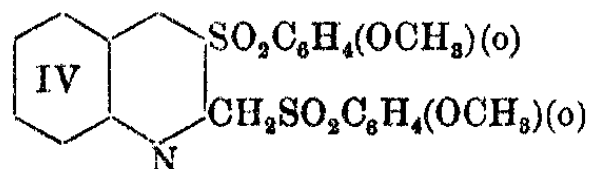


aus dem Dibromid (1,8 g) mit 2 g o-anisolsulfinsaurem Natrium oder aus Monobromid (0,8 g) und 0,6 g o-anisolsulfinsaurem Salz erhalten. Im ersten Falle färbt sich die alkoholische Lösung der Komponenten beim Erwärmen erst rotbraun, dann verschwindet diese Färbung wieder und aus der hellgelben Lösung scheidet sich feinflockiges Bromnatrium ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Behandlung des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt ein öliges, schmieriges Produkt, das, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, weiße balkenförmige Nadeln vom Schmp. 165° liefert.

0,1210 g gaben 0,2270 g CO₂ und 0,0501 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,24	51,16 %
H	4,52	4,60 „

β -(o)-Anisolsulfonchinolyl- α -(o)-anisolsulfonmethan, C₂₄H₂₁NS₂O₆ (Formel IV), wird durch 2stündiges Er-



hitzen gleicher Mengen Di-o-anisolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd im Rohr auf 180° erhalten. Der Rohrinhalt bildet eine braune glasige Schmelze und liefert nach dem Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig das Chinolinderivat in würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 188°.

0,0892 g gaben 0,1944 g CO₂ und 0,0361 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,63	59,44%
H	4,35	4,49 „

Die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure gab nach dem Abblasen des gebildeten Mercaptans und dessen Oxydation in alkalischer Lösung mit Jod das bei 120° schmelzende *o*-Anisoldisulfid (CH₃OC₆H₄S)₂. Aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande wurde durch Wasserdampf das Tetrahydrochinaldin abgetrieben und durch den Schmelzpunkt (196°) seines Chlorhydrates identifiziert.

p-Brombenzolsulfonaceton, C₆H₄(Br)SO₂CH₂COCH₃, dieses bisher noch unbekannte Keton wurde durch Erhitzen von *p*-brombenzolsulfinsaurem Natrium und Monochloraceton in wenig verdünntem Alkohol erhalten. Es wurde nur etwa ³/₄ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, da durch längeres Erhitzen die Ausbeute vermindert wird. Die Lösung, die unter NaCl-Abscheidung weinrot geworden, dampft man, nachdem die Umsetzung als vollendet anzusehen ist, ab, mazeriert den braunen Rückstand mit wenig Äther, in dem die braunen Verunreinigungen löslich sind und krystallisiert schließlich aus Alkohol oder Eisessig. Man gewinnt so das Keton in farblosen Blättchen bzw. tetragonalen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1403 g gaben 0,2005 g CO₂ und 0,0410 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,99	38,97%
H	3,25	3,24 „

p-Brombenzolsulfonmonobromaceton,



bildet sich am besten, wenn man das in Eisessig gelöste Keton nach Bromzugabe bei 24° stehen läßt, den Rückstand mit Äther mazeriert und aus Alkohol krystallisiert. Weiße, bei 150° schmelzende Krystallbüschel.

0,3439 g gaben 0,3607 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	44,94	44,64%

Di-*p*-brombenzolsulfonaceton, (BrC₆H₄SO₂CH₂)₂CO, aus dem vorgenannten Bromid und *p*-brombenzolsulfinsaurem

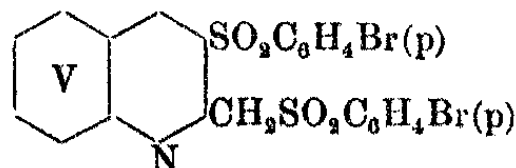
β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethane. 237

Natrium bereitet, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, flache, rhombische, langgestreckte Blättchen vom Schmp. 195°.

0,1817 g gaben 0,1372 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	32,26	32,14 %.

β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(p)-brombenzolsulfonmethan, $C_{22}H_{15}NS_2O_4Br_2$ (Formel V). Nach vielen



vergeblichen Versuchen gelang die Kondensation, als gleiche Mengen Di-p-brombenzolsulfonaceton und o-Amidobenzaldehyd 3 Tage im Rohre im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Wird zur Kondensation wie bei den anderen Versuchsreihen eine höhere Temperatur gewählt, so tritt Bromabspaltung ein. Bei Aufarbeitung des Rohrinhaltes entzieht man freien Amidobenzaldehyd durch Kochen mit Wasser und trennt das gebildete Chinolinderivat von Polymerisations- oder Kondensationsprodukten, die aus dem Amidoaldehyd beim Erhitzen entstehen, durch fraktionierte Krystallisation. Die Menge dieser Nebenprodukte nimmt mit der Dauer des Erhitzens zu. Das gereinigte Chinolinderivat bildet würfelförmige Krystalle vom Schmp. 132°.

0,1124 g gaben 0,1867 g CO_2 , 0,0278 g H_2O und 0,0721 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,66	45,31 %
H	2,58	2,77 "
Br	27,54	27,31 "

Die reduzierende Spaltung mit Zinn und Salzsäure gab beim Abblasen mit Wasserdampf das bereits bekannte Bromthiophenol¹⁾ BrC_6H_4SH , das naphthalinartige Blättchen bildete und den vorgeschriebenen Schmp. 75° zeigte. Oxydation in alkalischer Lösung mit Jod führte dieses Thiophenol in das gleichfalls bekannte Disulfid $(BrC_6H_4S)_2$ vom Schmp. 93° über. Im vorliegenden Falle wurde wegen Materialmangel das zweite Spaltungsstück, das Tetrahydrochinaldin, nicht isoliert.

¹⁾ Ann. Chem. 156, 327 (1870).

p-Brombenzolsulfon-o-anisolsulfonaceton,

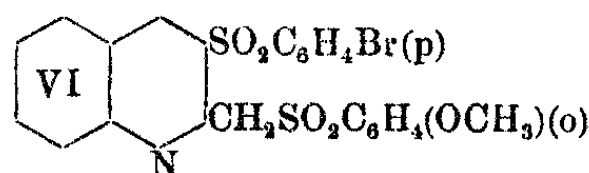


Dieses Keton entstand aus p-Brombenzolsulfonmonobromaceton und o-anisolsulfinsaurem Natrium beim 2stündigen Erhitzen in alkoholischer Lösung. Analog früheren Ketonen verarbeitet, liefert es, aus Alkohol krystallisiert, langgestreckte rhombische Blättchen vom Schmp. 160°.

0,0771 g gaben 0,1213 g CO₂ und 0,0237 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,95	42,91%
H	3,35	3,41 „

β-(p)-Brombenzolsulfonchinolyl-α-(o)-anisolsulfonmethan, C₂₃H₁₈NS₂O₅Br (Formel VI), aus vorgenanntem ge-



mischten Keton und o-Amidobenzaldehyd beim 2tägigen Erhitzen im siedenden Wasserbade dargestellt. Die Reingewinnung des Chinolinderivates, die analog den früheren Versuchsreihen erfolgte, bot hier besondere Schwierigkeiten, ergab aber schließlich die Verbindung in Form feiner rhombischer Nadeln vom Schmp. 191°. Ein Versuch, die Komponenten in einem Rohre, das mit einem Vakuumapparat in Verbindung stand, durch Erhitzen im Ölbad zur Kondensation zu bringen, um so einer Zersetzung oder Umwandlung der Reagenzien vorzubeugen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, sondern gab die Ausgangsmaterialien zurück. Daß aber bei Wasserbadtemperatur eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne eingetreten, lehrt die Analyse.

0,0532 g gaben 0,1007 g CO₂ und 0,0159 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,58	51,62%
H	3,38	3,32 „

Um die Konstitution der genannten Verbindung zu bestätigen, wurde diese mit rauchender Salzsäure im Rohr zwei Stunden auf 250° erhitzt, der Rohrinhalt nach dem Filtrieren alkalisiert und die Reinigung dieser Fällung, früheren Ver-

suchen analog, ausgeführt. Hierbei gelang es, ein krystallinisches bromhaltiges Produkt vom Schmp. 167° zu fassen. Da bei der Säurespaltung nur der α -ständige SO_2R -Rest eliminiert wird, so mußte das Chinolinderivat den $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -Rest in β -Stellung enthalten. Dies wird auch durch den Schmelzpunkt des bis vor kurzem noch unbekanntes, im hiesigen Laboratorium aber inzwischen dargestellten β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldins bewiesen, für das der Schmp. 168—169° ermittelt wurde. Nach den bisherigen Versuchsreihen hat es den Anschein, als wenn bei ungleichen Radikalen der Rest mit dem größeren Molekulargewicht in die β -Stellung wandert. Dies bestätigen auch außer früheren Versuchen von J. Tröger und K. v. Seelen (a. a. O.) die nachstehenden Versuche, bei denen außer dem $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ der Toluol- bzw. Naphthalinsulfonrest in dem als Ausgangsmaterial dienenden gemischten Keton enthalten ist.

p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton,

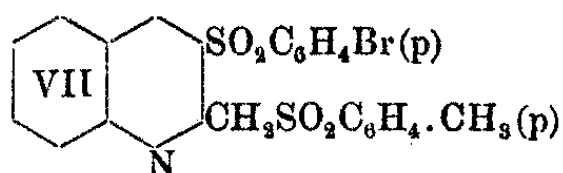


wurde aus p-Toluolsulfonmonobromaceton und p-brombenzolsulfonsäurem Natrium in der bekannten Weise dargestellt und gereinigt. Aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle erhält man das Keton in rhombischen, bei 163° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol schwer löslich sind.

0,1550 g gaben 0,0665 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	18,56	18,26%

β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Br}$ (Formel VII). Entstand, als gleiche



Mengen o-Amidobenzaldehyd und p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton im Rohr 25 Minuten auf 150° erhitzt wurden. Die fraktionierte Krystallisation des wie früher verarbeiteten Rohrinhaltes gab das Chinolinderivat als feinen Krystallsand vom Schmp. 193°.

- I. 0,1330 g gaben 0,2599 g CO_2 und 0,0425 g H_2O .
- II. 0,0798 g „ 0,0714 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,4	53,29 %
H	3,49	3,58 „
S	12,4	12,28 „

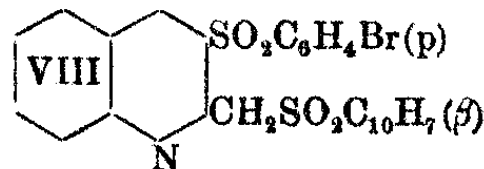
Bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 210—220° konnte nach 2stündigem Erhitzen das bei 167° schmelzende β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldin isoliert werden, ein Beweis, daß der Rest $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ im α -ständigen Methyl gesessen hatte.

p-Brombenzolsulfon- β -naphthalinsulfonaceton, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta)$. Dieses Keton ist sowohl aus β -Naphthalinsulfonmonobromaceton und p-brombenzolsulfonsaurem Natrium als auch aus p-Brombenzolsulfonmonobromaceton und β -naphthalinsulfonsaurem Natrium bereitet worden. Aus wenig Alkohol erhält man es beim längeren Stehen in feinen Krystallkrusten vom Schmp. 165°.

0,1370 g gaben 0,2449 g CO_2 und 0,0416 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,81	48,75 %
H	3,23	3,37 „

β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(β)-naphthalinsulfonmethan, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Br}$ (Formel VIII). Die Dar-



stellung dieser Verbindung gelang, als das vorgenannte gemischte Keton mit o-Amidobenzaldehyd 2 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt wurde. Die Aufarbeitung ist insofern schwierig, als das Chinolinderivat nicht krystallinisch zu erhalten ist. Es bildet ein graugrünes amorphes Pulver vom Schmp. 195°, ist unlöslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform und Benzol, löslich in Anilin, aus dem es bei Zugabe von Alkohol sich gleichfalls amorph wieder abscheidet.

0,0688 g gaben 0,1419 g CO_2 und 0,0207 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,52	56,25 %
H	3,29	3,34 „

Als dieses Chinolinderivat mit rauchender Salzsäure 2 bis 3 Stunden im Rohre auf 220° erhitzt wurde, konnte aus der

filtrierten salzsauren Lösung mit Ammoniak ein bromhaltiges Produkt gefällt werden, das nach dem Reinigen den Schmp. 165° zeigte. Wenn auch das β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldin in ganz reinem Zustand den etwas höheren Schmp. 168/169° hat, so sprechen doch Bromgehalt und die Löslichkeit in Salzsäure dafür, daß der $\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ -Rest im α -Methyl gestanden, da sonst das Produkt, wenn diese Gruppe nicht abgespalten, sich in Salzsäure nicht hätte lösen und basische Eigenschaften hätte aufweisen können. Der Bromgehalt und der Schmelzpunkt beweisen aber, daß $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ in β -Stellung sich befunden, da in dieser Stellung der Rest durch Salzsäure bekanntlich nicht abgespalten wird.

In den vorgenannten Spaltungsversuchen mit Zinn und Salzsäure ist stets neben einem Thiophenolderivat das Tetrahydrochinaldin als zweites Spaltungsprodukt erkannt worden. Man hat bis vor kurzem angenommen, daß die Aufnahme der vier Wasserstoffatome bei dem Tetrahydrochinaldin ausschließlich am Pyridinkern erfolge. Durch die neueren Untersuchungen von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss (a. a. O.) ist aber bewiesen, daß die Hydrierung nicht bloß am Pyridin-, sondern auch am Benzolkern des Chinaldins erfolgt. Wenn genannte Autoren sich auch eines anderen Hydrierungsverfahrens bedient haben, so lehren unsere Versuche, daß auch bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, die Wasserstoffaufnahme an beiden Kernen erfolgt und daß das in der Literatur als Tetrahydrochinaldin beschriebene Produkt somit ein Gemisch zweier Verbindungen ist. Wir haben das bei unseren Reduktionsversuchen isolierte Tetrahydrochinaldinchlorhydrat, entsprechend den Angaben genannter Autoren, benzoyliert, dann den im Benzolkern hydrierten Anteil mit Wasserdampf abgeblasen und hieraus in ätherischer Lösung das Chlorhydrat bereitet. Die Menge desselben war bei diesen vorliegenden Versuchsreihen in Anbetracht des schwierig zu beschaffenden Ausgangsmaterials nur gering, ist aber durch analoge, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche am Schmelzpunkt einwandfrei als die von den genannten Autoren beschriebene Verbindung, das Bzl. Tetrahydrochinaldinchlorhydrat, erkannt worden. Da beim Hydrieren von Chinaldin neben 4% dieses Produktes 96% des Py.

Tetrahydrochinaldins entstehen, so bot die Isolierung des letzteren im vorliegenden Falle weniger Schwierigkeiten. Die bei der Benzoylierung entstehende Benzoylverbindung des Py. Tetrahydrochinaldins zeigte den Schmp. 117° (v. Braun 116°), Spaltung dieser Verbindung mit Salzsäure bei 120° gab das Py. Tetrahydrochinaldin, das nach dem Alkalisieren und Abblasen mit Wasserdampf dem Destillat mit Äther entzogen und in sein Chlorhydrat verwandelt wurde. Für dieses wurde aber nicht der von v. Braun ermittelte Schmp. 128/130°, sondern der Schmp. 191° ermittelt. Da nun nach v. Braun das Chlorhydrat des Bzl. Tetrahydrochinaldins bei 164° (dieser Schmelzpunkt ist im hiesigen Laboratorium gleichfalls für das genannte Salz ermittelt worden) und das Salz des Py. Tetrahydrochinaldins bei 128/130° schmelzen soll, so hat es entschieden etwas Befremdendes, daß ein Gemisch beider Salze den höheren Schmp. 195/196° zeigt. Sollte die v. Braunsche Angabe auf einem Druckfehler oder Irrtum beruhen, so bleibt auch für unsere Versuche, bei denen für das Chlorhydrat des Py. Tetrahydrochinaldins der höhere Schmp. 191° festgestellt wurde, das Befremdende, daß ein Gemisch zweier Chlorhydrate einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als jedes für sich allein, bestehen und bedarf noch der Aufklärung.

**Über die Reduktion von β -arylsulfonierten
Chinolinderivaten.**

Von

J. Tröger und A. Ungar.

(Eingegangen am 20. Dezember 1925.)

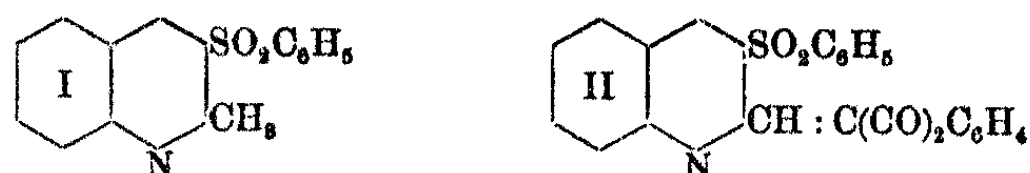
Die ersten Reduktionsversuche mit β -Arylsulfonchinolinderivaten sind von J. Tröger und C. Brohm¹⁾, sowie von J. Tröger und D. Dimitroff²⁾ ausgeführt, während J. Tröger und G. Pahle³⁾ gelegentlich der Synthese von β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen deren Verhalten gegen Reduktionsmittel sowie gegen Säure unter Druck geprüft haben. Die erstgenannten Autoren haben bei Chinaldinen, die in β -Stellung o- bzw. p-Anisol- und Phenetolsulfonreste enthalten, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure den β -ständigen Arylsulfonrest in Form von o- bzw. p-Methoxy- und Äthoxythiophenolen abspalten und mit Wasserdampf das gebildete Mercaptan abblasen können, während das zweite Spaltungsstück bei der Reduktion, das Tetrahydrochinaldin, nach dem Abtreiben des Mercaptans aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand sich gleichfalls mit Wasserdampf abblasen ließ. In der Arbeit von J. Tröger und D. Dimitroff sind Chinoline, die in α -Stellung C_6H_5 , in β -Stellung den Anisol- oder Phenetolsulfonrest enthalten, in analoger Weise wie die vorgenannten Chinaldinderivate einer reduzierenden Spaltung unterworfen worden. Auch hier wurden die β -ständigen Gruppen als Thiophenolderivate abgespalten und das restierende α -Phenylchinolin erfuhr eine Reduktion zu α -Phenyltetrahydrochinolin, dessen Isolierung jedoch Schwierigkeiten bereitete, da α -Phenyltetrahydrochinolin nicht wie α -Methyltetra-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 176 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 193 (1925).

³⁾ Dies. Journ. [2] 112, 221 (1926).

hydrochinolin mit Wasserdampf flüchtig ist, daher vom in Lösung enthaltenen Zinn getrennt werden muß. In der dritten Mitteilung von J. Tröger und G. Pahle ist dann weiter gezeigt worden, daß nascierender Wasserstoff in den β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfonmethanen sowohl die β -ständige RSO_2 -Gruppe als auch die im α -ständigen CH_3 eingetretene RSO_2 -Gruppe in Form von Thiophenolderivaten abspaltet und als zweites Reaktionsprodukt das Tetrahydrochinaldin liefert. Die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit bot die auffallende Tatsache, daß ein β -Benzolsulfonchinaldin, das im Anschluß an die mit Anisol- und Phenetolsulfonchinaldin angestellten Reduktionsversuche, in gleicher Weise mit Zinn und Salzsäure behandelt wurde, zwar einen deutlichen Thiophenolgeruch erkennen ließ, bei der Wasserdampfdestillation aber kaum nennenswerte Mengen von Thiophenol lieferte. Als nun statt des β -Benzolsulfonchinaldins (I) dessen Phthalophenon (II) mit

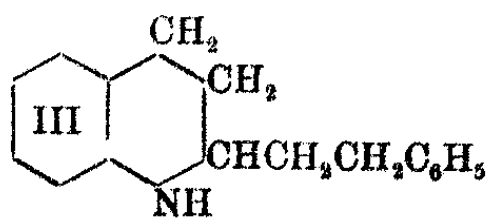


Zinn und Salzsäure reduziert wurde, ging, sobald die Wasserdampfdestillation einsetzte, sehr rasch das durch die reduzierende Spaltung entstandene Thiophenol über. Diese abnorme Erscheinung glaubten wir anfangs auf eine sterische Hinderung oder auf die Bildung eines sehr beständigen Zinndoppelsalzes zurückführen zu müssen. Als nun die von J. Tröger und C. Brohm nur mit den Anisol- und Phenetolsulfonchinaldinen ausgeführten Reduktionsversuche auch auf Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol- und p-Brombenzolsulfonchinaldin ausgedehnt wurden und zufällig ein zur Reduktion besser geeignetes Zinn verwendet wurde, konnte bei allen untersuchten Chinaldinderivaten mit Zinn und Salzsäure eine glatte Abspaltung der SO_2R -Gruppe in Form von RSH konstatiert werden. Die ursprünglich nicht geglückte Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ aus dem Benzolsulfonchinaldin ist lediglich von der Beschaffenheit des Zinns abhängig. Wie wichtig die Beschaffenheit des Zinns für Reduktionszwecke ist, hat schon Th. Methner¹⁾ zu einer Zeit erkannt, als die Hydrierung nach Sabatier

¹⁾ Ber. 27, 2692 (1894).

Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 245

und Senderens mit Ni und Wasserstoff und die neuere Methode mit Palladium und Wasserstoff noch nicht bekannt waren. Bei granuliertem Zinn war, um 15 g dieses Metalles mit Salzsäure in Lösung zu bringen, 12stündiges Erhitzen auf dem Sandbade, bei Zinndrehspänen 2—3stündiges Erhitzen nötig, während mit Zinnfolie, die, in Wurstform gedreht, angewandt wurde, zum Lösen von 50 g Zinn in 120 g rauchender Salzsäure gelegentlich der Reduktion einer Base schon halbstündiges Erhitzen ausreichend war. Durch die im experimentellen Teile dieser Arbeit mitgeteilten Versuchsreihen ist bewiesen, daß β -Arylsulfonchinaldine (Formel I), deren β -ständiger SO_2R -Rest sowohl gegen schmelzendes KOH als auch gegen konzentrierte Salzsäure unter Druck beständig ist, diesen S-haltigen Rest in Form von Thiophenolderivaten glatt verlieren, wenn man sie mit Zinn und Salzsäure erhitzt. Tritt an Stelle des α -ständigen CH_3 in den Chinaldinderivaten oder des α -ständigen C_6H_5 in den α -Phenyl- β -arylsulfonchinolinen eine ungesättigte Seitenkette, so wird diese mit Zinn und Salzsäure gleichfalls reduziert und man gelangt zu einem tetrahydrierten Chinolinderivat mit gesättigter Seitenkette. So geht α -Propenyl- β -p-brombenzolsulfonchinolin in das α -Propyltetrahydrochinolin über, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden wird und, wie von J. Tröger und C. Brohm (a. a. O.) gezeigt ist, geht die Benzalverbindung des β -(o)-Anisolsulfonchinaldins durch naszierenden Wasserstoff in o-Methoxythiophenol und ein Stilbazolin (Formel III) über. Man kann bei



diesen β -arylsulfonierten Chinolinderivaten mit ungesättigter Seitenkette die Reduktion auch stufenweise ausführen, indem man mit Palladium und Wasserstoff erst nur die ungesättigte Seitenkette hydriert und dann durch anschließende Reduktion mit Zinn und Salzsäure den β -ständigen Rest unter gleichzeitiger Hydrierung des Chinolinkerns abspaltet. Befindet sich in α -Stellung an dem C der Methylgruppe ein Phthalsäurerest (vgl. Formel II), so geht dieser gleichzeitig mit dem β -ständigen

S-Rest bei der Reduktion verloren und man kommt zu einem tetrahydrierten Chinaldin. α -Ständiges NH_2 -, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ geht bei der Reduktion gleichfalls mit dem schwefelhaltigen Rest weg und es entsteht ein tetrahydriertes Chinolin; während ein α -ständiges OH unberührt bleibt. Wir haben die von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss¹⁾ bei der Reduktion von Chinolinhomologen erkannten Gesetzmäßigkeiten auch bei unseren Reduktionsversuchen bestätigen können, wiewohl die Arbeitsweise eine verschiedene war, da genannte Autoren mit Ni als Katalysator in Tetralin- oder Dekalinlösung im Druckhydrierungsapparat arbeiteten, während wir die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausführten. Wir erhielten sowohl bei den Chinaldinderivaten als auch aus den aus diesen gewonnenen Phthalophenonen immer ein Gemisch von Benzol- und Pyridintetrahydrochinaldinen, die nach den Angaben genannter Autoren getrennt wurden. Bei der reduzierenden Spaltung von Jodalkylaten von β -Arylsulfon- α -amidochinolinen gelangt man unter Abspaltung der in α - und β -Stellung stehenden Reste zu einem nur im Pyridinkern hydrierten Chinolin, das eine Alkylimidgruppe enthält. Eine Hydrierung im Benzolkern erfolgt hier ebensowenig wie bei einem nicht substituierten Chinolin. Von den β -Arylsulfoncarbostyriolen konnte unter den Reduktionsprodukten bisher nur eine geringe Menge Dihydrocarbostyrol erkannt werden. Das freie Carbostyrol konnte weder mit sauren Reduktionsmitteln, noch durch elektrolytische Reduktion hydriert werden. Einer eigenartigen Erscheinung sind wir ferner bei der Reduktion der β -Arylsulfonchinaldine begegnet. Da unsere Ausgangsmaterialien in größeren Mengen nicht zur Verfügung standen, so haben wir von den einzelnen Versuchen nach Abblasen der Thiophenolderivate mittels Wasserdampf die sauren Rückstände gesammelt, um nach Alkalisieren die in allen Versuchen resultierende Base, das Tetrahydrochinaldin, mit Wasserdampf abblasen zu können. Hierbei sind wir nun in einem einzigen Falle nicht zu der genannten öligen Base, sondern zu einem festen krystallinischen Produkt gelangt, dessen Analyse uns besondere Schwierigkeiten bot und das

¹⁾ Ber. 56, 1338 (1923).

trotz vieler darauf verwandter Mühe von uns nicht wieder erhalten werden konnte. Im Schmelzpunkt stimmt diese hydrierte Base mit dem von Padoa und Carughi¹⁾ durch Reduktion von Chinolin mit Wasserstoff und Nickel bei 260 bis 280° erhaltenen Methyldol überein, während der Analysenbefund für ein Dekahydrochinaldin zu sprechen scheint. Letzteres wird aber von P. Sabatier und M. Murat²⁾ als eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit beschrieben; wiewohl das niedere Homologe, das Dekahydrochinolin von denselben Autoren als ein über 40° schmelzendes, bei 204—207° siedendes Produkt angeführt wird. Der einzige Weg, der uns vielleicht die Möglichkeit gegeben hätte, die Darstellung eines Dekahydrochinaldins zu erzwingen, wäre die Isolierung des im Benzolkern hydrierten Chinaldins, von dem nur 4% neben 96% des im Pyridinkern hydrierten Chinaldins entstehen, und die Weiterhydrierung dieses Körpers gewesen. Bei einer solchen mußte, wenn die Reduktionskraft des Zinns mit Salzsäure ausreichend war, der Pyridinkern gleichfalls hydriert werden. Diesen Versuch haben wir bisher wegen der geringen Ausbeute an Benzolhydrierungsprodukt und der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials leider nicht durchführen können. Andererseits wollte aber die Wiedergewinnung dieses festen Hydrierungsproduktes, das seine Entstehung einem Zufall verdankt, uns nicht glücken, so daß die Frage, was in dem festen Hydrierungsprodukt eigentlich vorliegt, bisher nicht geklärt worden ist.

Experimenteller Teil.

Reduktionsversuche der β -Arylsulfonchinaldine mit Zinn und Salzsäure. Diese Versuche sind den Versuchen von J. Tröger und C. Brohm (a. a. O.) analog mit dem Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, p-Brombenzolsulfonchinaldin ausgeführt worden. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Chinaldine sind mit Ausnahme der Brom-

¹⁾ Gazz. chim. ital. 36, II, 660 und Accad. dei Lincei Rend. [5] 15, II, 113 (1906).

²⁾ Compt. rend. 158, 309 (1914).

verbindung schon von J. Tröger und W. Menzel¹⁾ beschrieben, über Darstellung und Eigenschaften des bisher noch unbekanntes β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldins finden sich im Nachstehenden weitere Angaben. Zwecks Reduktion wurden 0,25 g des Arylsulfonchinaldins in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst und nach weiterem Zusatz von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 3 g Zinn so lange erwärmt, bis eine kräftige Wasserstoffentwicklung auftrat und dann unter Einleiten von Wasserdampf das gebildete Thiophenolderivat abgeblasen, indem man dauernd durch Erwärmen des Kolbens die Wasserstoffentwicklung im Gange erhält. Als Zinn hat sich bei den Versuchen ein blattähnliches käufliches Zinn am besten bewährt. Die Reduktionszeit betrug bei den angegebenen Mengen 60—75 Minuten, die Menge des Destillates etwa 5—600 ccm. Das im Destillat suspendierte bzw. gelöste ölige oder feste Thiophenolderivat wurde ausgeäthert, der ätherischen Lösung durch Schütteln mit 2n-Natronlauge entzogen und durch Eintragen von festem, pulverisiertem Jod in das entsprechende Disulfid übergeführt. Um die Abscheidung des Disulfides zu befördern, verdünnt man die alkalische Lösung nach dem Eintragen des Jods mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach 6—10stündigem Stehen wird das krystallisierte Disulfid im Glas-Goochtiiegel gesammelt, mit wenig alkalisch gehaltenem Wasser nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen der Disulfidmenge wurde die Reinheit des Disulfides durch Schmelzpunktsbestimmung kontrolliert. Als Schmelzpunkte wurden in den einzelnen Fällen die für diese Verbindungen angegebenen Werte: $(C_6H_5S)_2$, Schmp. 60—61°; p- $(C_7H_7S)_2$, Schmp. 56—57°, p- $(C_6H_4(Cl)S)_2$, Schmp. 71°; p- $(C_6H_4(Br)S)_2$, Schmp. 93,5° ermittelt.

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte sollen nur das Verhältnis zum Ausdruck bringen, was bei der unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Reduktion die einzelnen Chinaldinderivate hinsichtlich ihrer Ausbeute an Disulfid gezeigt haben. Weitere Versuche haben gelehrt, daß mit Erhöhung der Reduktionskraft eine fast quantitative Ausbeute erzielt werden kann. Bei dem β -Benzolsulfonchinaldin,

¹⁾ Dies Journ. [2] 103, 188 (1921).

Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 249

das bei früheren Versuchen eine nur durch Geruch erkennbare Menge von Thiophenol ergeben hatte, konnte durch Anwendung von ganz feinem Zinn und Zusatz von etwas Kupfersulfat eine Ausbeute von Diphenyldisulfid von 90,67% erreicht werden (1,60 g Chinaldinderivat gaben 0,546 g Disulfid vom Schmp. 60°).

	Schmp.	Ein- wage	Theor. Ausbeute	Gef. an Disulfid	Proz.	Mol.- Gew.
β -Benzolsulfonchinaldin . . .	146°	0,250 g	0,0968 g	0,0580 g	60,23	141
β -p-Toluolsulfonchinaldin . .	152°	0,250 g	0,1035 g	0,0676 g	55,18	155
β -p-Chlorbenzolsulfonchinaldin .	157°	0,250 g	0,1130 g	0,0766 g	67,80	175
β -p-Brombenzolsulfonchinaldin .	168°	0,250 g	0,1298 g	0,0988 g	76,10	220

Die angeführten Zahlen lehren, daß bei genügend energischer Reduktion mit Zinn und Salzsäure alle β -Arylsulfonchinaldine ohne Ausnahme den β -ständigen S-haltigen Rest abspalten, die Ausbeute an Disulfid nimmt mit dem Molekulargewicht der RSO_2 -Gruppe zu, ein Unterschied, der mehr mechanischer Natur ist oder auf die mehr oder weniger große Beständigkeit der Zinndoppelsalze zurückzuführen ist.

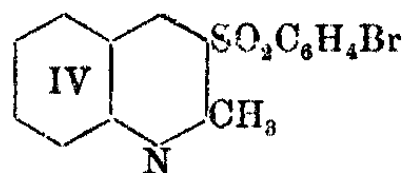
Da bei den Versuchen sich ergeben, daß β -p-Brombenzolsulfonchinaldin sich am leichtesten reduzieren läßt, so ist zu den weiteren Versuchen meist dieses Derivat neben dem p-Toluolsulfonderivat benutzt worden. Zur Darstellung des p-Brombenzolsulfonchinaldins war das bisher noch unbekannte p-Brombenzolsulfonaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ nötig, das aus Chloraceton und p-brombenzolsulfonsäurem Natrium in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme erhalten wird und aus verdünntem Alkohol in rhombischen, stabförmigen Säulen vom Schmp. 100° kristallisiert.

0,1134 g gaben 0,1613 g CO_2 , 0,0357 g H_2O und 0,0771 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,98	38,76 %
H	3,27	3,52 „
S	28,84	28,92 „ .

β -p-Brombenzolsulfonchinaldin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NSO}_2\text{Br}$ (Formel IV), entsteht beim 3—4stündigen Erhitzen einer mit einigen Tropfen NaOH versetzten alkoholischen Lösung von

2 Teilen p-Brombenzolsulfonaceton und 1 Teil frisch bereitetem o-Amidobenzaldehyd in etwa 80% Ausbeute. Ein Teil der Verbindung krystallisiert beim Erkalten der alkoholischen



Lösung aus, eine weitere Menge wird nach Abdampfen des Alkohols und Mazerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Chinaldin in farblosen, rhombischen schmalen Säulen vom Schmp. 168°.

I. 0,0920 g gaben 0,1794 g CO₂, 0,0288 g H₂O und 0,0480 g AgBr.
II. 0,1090 g „ 3,60 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	
C	58,04	58,18	—	%
H	3,32	3,50	—	„
N	3,87	—	3,84	„
Br	22,08	22,20	—	„

Um die Frage zu beantworten, wie sich nach Abspaltung der β -ständigen Gruppe die Reduktion des Chinaldinrestes vollzieht, wurde die saure Reduktionsflüssigkeit des β -pBrombenzolchinaldins nach dem Abblasen des p-Bromthiophenols stark alkalisch gemacht und von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging Tetrahydrochinaldin¹⁾ als Öl über und wurde nach dem Äusäthern und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung durch sein bei 195—196° schmelzendes Chlorhydrat identifiziert. In diesem von Pope und Peachey²⁾ beschriebenen Salze muß aber ein Gemisch der Chlorhydrate von Py-Tetrahydrochinaldin und Bz-Tetrahydrochinaldin vorliegen, die sich nach den Angaben von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss³⁾ durch Benzoylierung trennen lassen. Hierbei geht die Pyridintetrahydroverbindung infolge ihrer NH-Gruppe in ein N-Ben-

¹⁾ Durch einen bisher noch nicht aufgeklärten Zufall ist bei einem der vielen Reduktionsversuche ein festes Hydrierungsprodukt erhalten, über dessen Eigenschaften in dieser Arbeit noch berichtet wird.

²⁾ Chem. Soc. J. 75, 1066 (1899).

³⁾ Ber. 56, 1338 (1923).

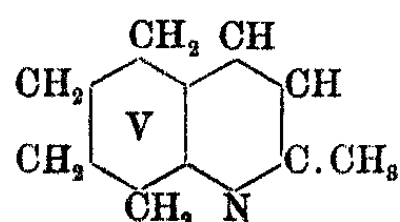
Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 251

zoylderivat über. Benzoyliert man daher das gesammelte Chlorhydrat nach Schotten-Baumann, so gelangt man zu der festen, aus verdünntem Alkohol gut krystallisierenden Benzoylverbindung des Py-Tetrahydrochinaldins, deren Schmp. 116° mit den Angaben von v. Braun usw. übereinstimmt. Verseifen dieser Benzoylverbindung mit HCl im Rohr bei 130° und Abblasen des alkalisch gemachten Rohrinhaltes mit Wasserdampf gab das Py-Tetrahydrochinaldin als ölige Base. Aufnehmen in Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung lieferte das weiße Chlorhydrat, dessen Schmp. bei 190° von uns gefunden wurde, während v. Braun und Mitarbeiter für dieses Salz den Schmp. 128—130° angeben. Daß es sich in unserem höher schmelzenden Produkte um ein Chlorhydrat von der unitären Formel C₁₀H₁₄NCl handelt, wird durch nachstehende Analyse bestätigt.

I. 0,0872 g gaben 0,2088 g CO₂, 0,0625 g H₂O und 0,0671 g AgCl.
 II. 0,1240 g „ 8,8 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		%
		I.	II.	
C	65,86	65,30	—	°
H	7,69	8,02	—	„
N	7,68	—	7,76	„
Cl	19,88	19,48	—	„

Um zu dem Bz--Tetrahydrochinaldin (Formel V) zu gelangen, braucht man bloß nach der Benzoylierung das



Filtrat von der Benzoylverbindung, das ja stark alkalisch reagiert, mit Wasserdampf zu destillieren, wobei mit den Wasserdämpfen die ölige Base übergeht, die analog der Py-Tetrahydroverbindung in das v. Braun (a. a. O.) schon beschriebene Chlorhydrat vom Schmp. 164° übergeführt werden konnte. Auffallend ist, daß ein Gemisch des bei 164° und des bei 190° (nach v. Braun 128—130°) schmelzenden Chlorhydrates bei 195—196° liegt und daß dieser von Pope und Peachey gefundene und durch unsere Versuche wiederholt bestätigte

Schmelzpunkt auch für die beiden von genannten Forschern isolierten optischen Antipoden, die d- und die l-Form ermittelt worden ist.

Während, wie nicht anders zu erwarten, eine α -ständige CH_3 - oder C_6H_5 -Gruppe am hydrierten Chinolinkern haften bleibt, geht bei der Reduktion der β -Arylsulfonchinophthalone mit Zinn und Salzsäure außer dem Arylsulfonrest auch der Phthalsäurerest verloren. Zu diesen Versuchen wurde das bisher noch unbekannte β -p-Brombenzolsulfonchinophthalon, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{NSO}_4\text{Br}$ (Formel VI), gewählt, das man erhält, wenn man β -p-Brombenzolsulfonchinaldin (0,75 g),



Phthalsäureanhydrid (0,3 g) und Chlorzink (0,3 g) im Öl- oder Schwefelsäurebade 2 Stunden auf 150 — 160° erhitzt, die entstandene dunkelbraune Masse mehrmals mit Wasser auszieht und das leuchtendgelbe rückständige Produkt aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so die Verbindung in Form leuchtendgelber schöner Blätter.

0,1254 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,0342 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,53	58,81 %
H	2,87	3,05 „

Reduziert man das vorgenannte Chinophthalon in der schon beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure, so kann man aus der sauren Lösung mit Wasserdampf etwa 90% p-Bromthiophenol übertreiben, dessen Menge nach Überführung in das entsprechende Disulfid quantitativ ermittelt wurde. Aus dem Destillationsrückstand konnte nach dem Alkalisieren das Tetrahydrochinaldin mit Wasserdampf abgeblasen werden, das in der früher beschriebenen Weise in ein Bz- und Py-Tetrahydrochinaldin sich zerlegen ließ. Da durch den Phthalsäurerest eine größere Belastung des Pyridinkerns beim Ausgleichsmaterial vorlag, so hätte man nach den Beobachtungen von v. Braun und Mitarbeitern eine größere Ausbeute an Bz-Tetrahydroprodukt erwarten können, was aber nicht zutraf. Dies wird vielleicht seine Erklärung darin finden, daß der

Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 253

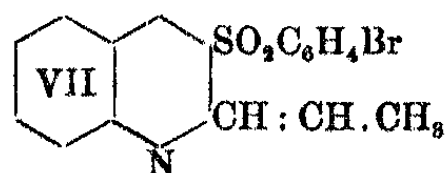
Hydrierung des Bz- und Py-Kerns die Abspaltung von SO_2R und von $(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ vorausgeht, so daß es sich schließlich letzten Endes um eine Hydrierung des Chinaldins handelt, aus dem nach v. Braun 4% Bz- neben 96% Py-Tetrahydroprodukt entstehen. Was in unserer Versuchsreihe aus dem abgespaltenen Phthalsäurerest wird, haben wir nicht entscheiden können, da uns außer dem Thiophenolderivat und den beiden Tetrahydrochinaldinen weitere Reduktions- oder Spaltungsprodukte zu fassen, nicht geglückt ist.

Um das Verhalten von arylsulfonierten Chinolinderivaten mit ungesättigter Seitenkette zu studieren, haben wir die folgende Verbindung bereitet.

α -Propenyl- β -(p)-brombenzolsulfonchinolin,



(Formel VII), wurde beim 2stündigen Erhitzen von β -(p)-Brom-



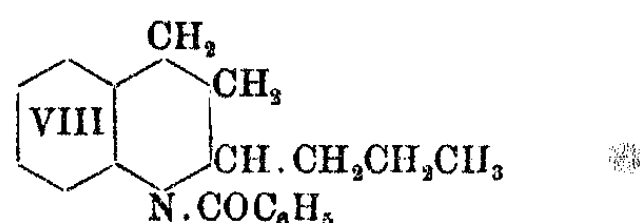
benzolsulfonchinaldin (0,75 g) mit Paraldehyd (0,3 g) und Chlorzink (0,3 g) auf 160° im Schwefelsäurebade bereitet. Die resultierende braune Masse zieht man mehrmals mit Wasser aus, löst den Rückstand in konzentrierter Salzsäure und scheidet das bei 132° schmelzende Chlorhydrat durch Wasserzusatz ab. Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat durch Digerieren mit Ammoniak gewonnen und falls die Rohbase noch nicht rein genug sein sollte, nochmals über das Chlorhydrat gereinigt, schließlich aus Alkohol krystallisiert. Die Propenylverbindung bildet flache, bei 173° schmelzende Prismen; Ausbeute nur 30%.

0,1028 g gaben 0,2091 g CO_2 , 0,0342 g H_2O und 0,0490 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,66	55,46 %
H	3,64	3,72 „
Br	20,59	20,29 „

Da die Ausbeute sehr zu wünschen übrig ließ, so ist zu den nachfolgenden Reduktionsversuchen an Stelle der p-Brombenzolverbindung die leichter zugängliche p-Toluolsulfonverbindung benutzt worden, nachdem durch Versuche ermittelt war,

daß in beiden Fällen der gleiche basische Bestandteil bei der Reduktion erhalten wird. Die Toluolverbindung ist bereits von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) als Äthylidenverbindung des β -(p)-Toluolsulfonchinaldins beschrieben und zeigt den Schmp. 165°. Die beiden Propenylverbindungen ließen sich in der schon geschilderten Weise mit Zinn und Salzsäure glatt reduzieren und lieferten außer dem p-Bromthiophenol bzw. p-Thiokresol das α -Propyltetrahydrochinolin. Die Mercaptane werden aus saurer, das Chinolinderivat aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgeblasen. Da das Chlorhydrat dieser Hydrobase zwar fest (Schmp. 216°), aber sehr zerfließlich ist, so wurde die Benzoylverbindung, $C_{19}H_{21}NO$ (Formel VIII) nach Schotten-Baumann aus dem Chlor-



hydrat bereit. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 97°. Durch die Analyse wird beistehende Formel für die Hydrobase bestätigt.

0,1146 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,080 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,66	81,63 %
H	7,58	7,81 „

Unterwirft man das alkalische Filtrat der vorgenannten Benzoylverbindung der Wasserdampfdestillation, so geht das Bz-Tetrahydro- α -propylchinolin über, das nach dem Ausäthern und Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung in Form seines bei etwa 100° sich zersetzenden Chlorhydrates isoliert werden konnte. Leider erlaubte die geringe Ausbeute an diesem Bz-Tetrahydroprodukt es nicht, die Beobachtungen von v. Braun an diesem Produkte zu ergänzen. Wir haben dann weiter das α -Propenyl- β -p-toluolsulfonchinolin einer stufenweisen Hydrierung unterworfen, indem wir nach Paal mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff reduzierten. Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g der genannten Propenylverbindung in alkoholischer Lösung mit 0,25 g 25prozent. Palladiumtierkohle und Wasserstoff behandelt, der

Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 255

unter geringem Überdruck in die Lösung eintrat, während dauernd die Lösung mittels Schüttelmaschine in Bewegung gehalten wurde. Vor dem eigentlichen Reduktionsversuch wurde die Tierkohle mit Wasserstoff gesättigt und dann die Propenylverbindung so lange mit Wasserstoff behandelt, bis sie die berechnete Menge aufgenommen hatte. Die von der Tierkohle abfiltrierte alkoholische Lösung gab dann beim Verdünnen mit Wasser zunächst eine Trübung und setzte beim Stehen das α -Propyl- β -(p)-toluolsulfonchinolin, $C_{19}H_{19}NSO_2$ (Formel IX) ab. Diese hochschmelzende Verbindung ist in



Alkohol und Äther löslich und gibt mit Salzsäure ein Chlorhydrat, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Ein Krystallisieren der Base gelang nicht, sie wurde deshalb nach dem Trocknen in amorphem Zustande der Analyse unterworfen.

0,0844 g gaben 0,2164 g CC_2 und 0,0452 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	69,93 %
H	5,89	5,99 „

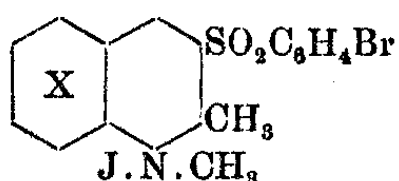
Die weitere Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab neben dem p-Tolylsulfhydrat das α -Propyltetrahydrochinolin.

Wir haben auch aus dem β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldin das Jodmethylat bereitet und dieses reduziert. Hierbei sind wir zu einem am N methylierten Tetrahydrochinaldin gelangt.

β -(p)-Brombenzolsulfonchinaldinjodmethylat,



(Formel X). Dieses Jodmethylat erhält man beim 4stündigen



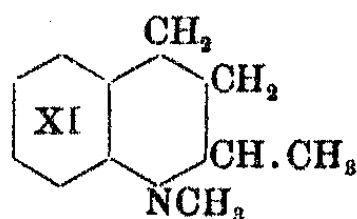
Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Beim Erkalten scheidet es sich in schönen gelben Nadeln aus, die durch Sammeln und

Nachwaschen mit kaltem Alkohol analysenrein erhalten werden. Es zeigt den Schmp. 157°.

0,1500 g gaben 0,0561 g AgBr und 0,0697 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	15,86	15,92 %
J	25,18	25,11 „

Bei der Reduktion dieses Jodmethylates mit Zinn und Salzsäure konnten 90% des p-Bromthiophenols bei der quantitativen Bestimmung nachgewiesen werden. Bei der Destillation aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf nach vorheriger Beseitigung des Bromthiophenols aus saurer Lösung resultierte eine ölige Base, die durch ihr bei 178° schmelzendes Pikrat als das von Freund und Kessler¹⁾ beschriebene N-Methyl- α -methyltetrahydrochinolin (Formel XI)



erkannt wurde. Es konnte bei der genannten Reduktion nur ein im Pyridinkern hydriertes Chinolinderivat entstanden sein, da die Hydrierung aus dem Jodmethylat eine Methylimidverbindung erzeugt, somit am N beginnt und ein hydrierter Pyridinkern auf die weitere Hydrierung des Benzolkernes sterisch hindernd wirkt.

Über eine feste, bei der Reduktion der β -Arylsulfonchinaldine erhaltene Base. Bei den im Vorstehenden beschriebenen Reduktionsversuchen der β -Arylsulfonchinaldine hatten wir bei den einzelnen Versuchsreihen nach Abtreiben der verschiedenen Thiophenolderivate mit Wasserdampf die Destillationsrückstände vereinigt, um nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf das hydrierte Chinaldin abzublasen. Hierbei sind wir nun zufälligerweise einmal, statt zu einem öligen Destillat zu kommen, zu einem festen basischen, mit Wasserdampf flüchtigen Hydrierungsprodukt gelangt, das bei 58° schmolz, beim Liegen an der Luft zerfloß und ein hydriertes Chinaldin sein mußte. Dieses basische Produkt er-

¹⁾ Ber. 42, 1101 (1909).

starrte bereits im Kühlrohr, es konnte unmöglich ein Tetrahydrochinaldin vorliegen, da letzteres flüssig ist. Im Schmelzpunkt stimmt unser Produkt mit einer Verbindung überein, die Padoa und Carughi¹⁾ aus Chinolin bei der katalytischen Hydrierung mit Ni und Wasserstoff erhalten und als ein α -Methylindol erkannt haben. Mit diesem Körper ist unser Produkt hingegen nicht identisch, da Fehlen des fäcalartigen Geruches und die Analyse dagegen sprechen. Unsere leider nicht ganz einwandfreien Analysen lassen eher ein Dekahydrochinaldin vermuten, von dem es sich aber durch seine feste Form unterscheidet. Das von Sabatier und Murat²⁾ bereits dargestellte Dekahydrochinaldin wird als eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit beschrieben, während das von Ipatiew³⁾ bereitete Dekahydrochinolin als bei 45,5° schmelzende Nadeln beschrieben werden. Um ein Polymeres vom Tetrahydrochinaldin, wie es B. Ahrens⁴⁾ beschreibt, kann es sich nicht handeln, da hiergegen die Analyse spricht. Unser Produkt bildete eine farblose Krystallmasse, die beim längeren Verweilen an der Luft zerfloß, im Chlorcalciumexsiccator aber unverändert lange Zeit sich hielt. Hierbei fiel nur auf, daß ein mit der festen Substanz in Berührung gekommener Papierzettel fettähnliche Flecken zeigte. Die Analyse dieser N-haltigen Substanz bot große Schwierigkeiten nach Dennstedt, was leider zu spät erkannt wurde, als uns die Wiedergewinnung dieser festen hydrierten Base nicht gelang. Wir haben alle erdenklichen Versuche zu diesem Zwecke unternommen, haben jedes einzelne Arylsulfonchinaldin in seinem Verhalten bei der Reduktion eingehend untersucht, haben die Reduktionskraft des Zinns durch geeignete Katalysatoren erhöht, niemals aber sind wir in der Lage gewesen, die feste Verbindung wiederzugewinnen. Einen Weg, der uns vielleicht zum Ziele geführt hätte, haben wir leider wegen unzureichender Mengen von Ausgangsmaterial nicht einschlagen können, d. h. die Weiterhydrierung des Bz-Tetrahydrochinaldins zum Dekahydrochinaldin mit Zinn und Salzsäure zu versuchen. Da aber von

¹⁾ Gazz. chim. ital. 36, II, 660 (1906).

²⁾ Compt. rend. 158, 309 (1914).

³⁾ Ber. 41, 1991 (1908).

⁴⁾ Zeitschr. Elektrochem. 2, 577 (1896).

einem Bz-Tetrahydroprodukt nur 4% neben 96% des Py-Tetrahydroproduktes gebildet werden, so erwies sich die Menge des ersteren Produktes für weitere Reduktionsversuche nicht ausreichend. Ist aber der Pyridinkern bereits hydriert, so kann eine weitere Hydrierung des Benzolkerns nicht mehr erfolgen, mithin war die Hauptmenge unseres Tetrahydrochinaldins für eine Weiterhydrierung unbrauchbar. Wahrscheinlich infolge zu großer Flüchtigkeit der festen hydrierten Verbindung sind unsere nach Dennstedt ausgeführten Elementaranalysen sehr wenig übereinstimmend ausgefallen. Die höchsten C-Werte, die wir bei unseren Analysen erhielten, gaben die beiden nachstehend angeführten. Für H wurden durchschnittlich 10, 11 und 12% erhalten, also viel mehr als einer Tetrahydroverbindung entspricht.

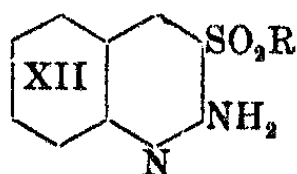
I. 0,0986 g gaben 0,2784 g CO₂ und 0,1120 g H₂O.
 II. 0,0992 g „ 0,2836 g „ .

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ N:	Gefunden:	
		I.	II.
C	78,35	78,61	78,0%
H	12,50	12,97	— „ .

Für eine Dekahydroverbindung des Chinaldins spricht der hohe H Gehalt, gegen eine solche die feste Beschaffenheit der Base. Außer diesem festen Anteile konnte in dem speziellen Falle, wo diese feste Verbindung entstanden war, auch noch ein öliger Anteil im Wasserdampfdestillat gefaßt werden. Ein aus diesem öligen Anteil bereitetes Chlorhydrat, das durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung gewonnen war, schmolz bei 235° unter Zersetzung, also viel höher als das Chlorhydrat des Tetrahydrochinaldins, aber niedriger als das des Dekahydrochinaldins (Schmp. 284°). Daß dieser ölige Teil des Destillates ein Gemisch ist, wird weiterhin dadurch bewiesen, daß das bei 235° schmelzende Chlorhydrat die bekannte Reaktion auf Tetrahydrochinaldin zeigte, dessen Chlorhydrat aber den Schmp. 195—196° besitzt. Daß in unserem bei 58° schmelzenden Produkte das von Padoa und Carughi (a. a. O.) durch Aufspaltung des Chinolins bei der katalytischen Reduktion nachgewiesene Methylindol (Schmp. 58—59°) vorliegt, ist gänzlich ausgeschlossen, da hiergegen sowohl die Analyse als auch das Fehlen des fäcal-

artigen Geruches spricht. Leider haben wir bisher, trotz aller Bemühungen, das feste Produkt nicht wieder fassen können, da alle unsere Versuche, die dessen Darstellung bezweckten, uns immer nur die ölige Tetrahydroverbindung ergaben.

Reduktionsversuche der α -Amido- β -arylsulfonchinoline mit Zinn und Salzsäure. Als Ausgangsmaterialien wurden p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, p-Brombenzol- und β -Naphthalinsulfon- α -amidochinolin benutzt, die nach den Angaben von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop¹⁾, sowie von J. Tröger und H. Meinecke²⁾ dargestellt wurden. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure werden in diesen Chinolinderivaten (Formel XII) nicht bloß die β -ständigen SO_2R -Reste, sondern auch die α -ständige NH_2 -Gruppe abgespalten und man gelangt zu einem hydrierten Chinolin. Die Reduktionsversuche sind in der gleichen Weise wie bei den früher besprochenen Chinaldinderivaten ausgeführt worden. Auch hier beobachtet man wie in der Chinaldinreihe ein Ansteigen der Ausbeute an Disulfid mit Zunahme des Radikales R. Ausgeschlossen ist allerdings hiervon das α -Amido- β -(β)-naphthalinsulfonchinolin, bei dem eine geringere Ausbeute an Disulfid infolge der



Schwerflüchtigkeit des β -Thionaphthols erhalten wurde. Es sei bemerkt, daß β -Thionaphthol in der Literatur als nicht flüchtig oder schwer flüchtig bezeichnet wird, daß es bei unseren Reduktionsversuchen mit Wasserdampf aber ziemlich gut übergetrieben werden konnte. Wie bei früheren Versuchen sind auch hier die aus saurer Lösung mit Wasserdampf abgeblasenen Thiophenolderivate durch Oxydation in alkalischer Lösung mit festem Jod zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert worden. Nachstehende Tabelle zeigt die Werte der quantitativen Bestimmung.

¹⁾ Dies Journ. [2] 101, 385 (1922).

²⁾ Dies. Journ. [2] 106, 203 (1923).

	Einwage	Ausbeute an Disulfid	Proz.
β -(p)-Toluolsulfon- α -amidochinolin . .	0,310 g	0,094 g	73
β -(p)-Chlorbenzolsulfon- α -amidochinolin	0,320 g	0,107 g	75
β -(p)-Brombenzolsulfon- α -amidochinolin	0,360 g	0,150 g	80
β -(β)-Naphthalinsulfon- α -amidochinolin	0,300 g	0,064 g	46

Bei allen Versuchen gab nach dem Abtreiben des Thiophenolderivates der alkalisch gemachte Destillationsrückstand bei der erneuten Wasserdampfdestillation das Py-Tetrahydrochinolin, das als Öl überging und durch die Analyse und Schmelzpunkt von Chlorhydrat und Pt-Salz als solches identifiziert werden konnte. Das bei 180° schmelzende Chlorhydrat, $C_9H_{12}NCl$ gab die für ein Chlorhydrat des Tetrahydrochinolins stimmenden Werte.

0,0732 g gaben 0,1707 g CO_2 und 0,0480 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,70	63,60 %
H	7,08	7,30 „

Auch die vollständige Analyse des bei 203° schmelzenden Platinsalzes ($C_{18}H_{24}N_2PtCl_6$) bestätigte, daß ein Tetrahydrochinolin entstanden war.

I. 0,0644 g gaben 0,0768 g CO_2 , 0,0236 g H_2O und 0,0186 g Pt.

II. 0,0818 g „ 2,90 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	31,95	32,22	— %
H	3,58	4,11	— „
Pt	29,24	28,86	— „
N	4,14	—	4,10 „

Die Entstehung des Tetrahydrochinolins findet ihre Erklärung darin, daß bei der Reduktion nicht bloß das β -ständige SO_2R , sondern auch das α -ständige NH_2 abgespalten ist. Die Hydrierung des bei der Spaltung entstehenden Chinolins ist nur im Pyridinkern erfolgt, was durch Benzoylierung bewiesen wurde, die eine vollständige Benzoylierung der Base zur Folge hatte und ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt nach dem Benzoylieren nicht gab. Ursprünglich hatte die Absicht bestanden, ein hydriertes α -Amidochinolin, dessen

Entstehung man bei der Reduktion des α -Amido- β -arylsulfonchinolins hätte erwarten können, in optische Antipoden zu zerlegen, wie es Pope und Peachey (a. a. O.) beim Tetrahydrochinaldin geglückt ist. Da durch die Abspaltung der NH_2 -Gruppe dieses Ziel nicht erreichbar, so haben wir durch milde Reduktionsmittel versucht, nur die SO_2R abzuspalten, ohne die NH_2 -Gruppe anzugreifen. Leider ist uns dies nicht möglich gewesen, da entweder beide oder keine der beiden Gruppen angegriffen wurde.

Die weiteren Versuchsreihen lehren, daß Jodmethylate der α -Amido- β -arylsulfonchinoline bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure SO_2R und NH_2 -Gruppe abspalten, im Pyridinkern hydriert werden, das Methyl am Chinolin-N behalten und somit N-Methyl-Py-tetrahydrochinolin liefern.

α -Amido- β -(p)-toluolsulfonchinolinjodmethylat, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{SO}_2\text{J}$ (Formel XIII), entsteht, wenn man die Chinolin-



base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Große gelbe, bei 185° schmelzende Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich.

0,0904 g gaben 0,0482 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,90	28,82%

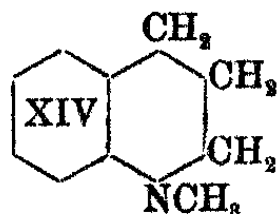
α -Amido- β -(p)-brombenzolsulfonchinolinjodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2\text{BrJ}$, analog der vorgenannten Verbindung gewonnen, große, gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 192° .

0,1236 g gaben nach Baubigny-Chavannes 0,0580 g AgJ und 0,0458 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	15,83	15,76%
J	25,18	25,28 „

Die beiden angeführten Jodmethylate wurden in der bereits schon beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, die mit Wasserdampf übergetriebenen Arylsulfhydrate zu Disulfiden oxydiert und deren Menge bei einer

quantitativen Bestimmung ermittelt (etwa 90%). Nach Abtreiben der Thiophenolderivate wurde die eingeengte salzsaure Lösung alkalisiert und das hydrierte N-Methylchinolin mit Wasserdampf abgeblasen. Die ölige, im Destillat sich sammelnde Base nimmt man mit Äther auf und führt sie durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung in ihr Chlorhydrat über. Letzteres schmilzt bei 100°, das hieraus bereitete Platinsalz ist hellrot gefärbt und schmilzt bei 177°. Hierdurch ist die Base als Kairolin oder N-



Methyl-Py-tetrahydrochinolin (Formel XIV) erkannt. Es ist somit das Jodmethylat des α -Amido- β -(p)-toluol- (bzw. p-brombenzol)sulfonchinolins bei der Reduktion in Kairolin, NH_3 , HJ und p-Thiokresol bzw. p-Bromthiophenol gespalten worden. Eine gleichzeitige Hydrierung des Benzolkerns war ausgeschlossen, da die Reduktion am quaternären N eingreift, dann sich auf den ganzen Pyridinkern erstrecken wird, was eine weitere Hydrierung des Benzolkerns ausschließt.

Analoge Resultate haben wir bei der Reduktion der Jodäthylate erzielt.

α -Amido- β -(p)-toluolsulfonchinolinjodäthylat,



Beim 4stündigen Erhitzen des α -Amido- β -(p)-toluolsulfonchinolins mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in äthylalkoholischer Lösung im Wasserbade erhalten. Scheidet sich bereits beim Erkalten des Rohrinhalt in großen, gelbbraunen Nadeln aus, die beim Nachwaschen mit kaltem Alkohol bereits analysenrein sind. Sie zeigen den Schmp. 194°.

0,1026 g gaben 0,0542 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	28,01	28,55 %.

α -Amido- β -(p)-brombenzolsulfonjodäthylat,



analog der vorgenannten Verbindung in Form gelber, bei 204° schmelzender Prismen erhalten.

Reduktion von arylsulfonierten Chinolinen. 263

0,1403 g gaben 0,0633 g AgJ nach (Baubigny-Chavannes).

	Berechnet:	Gefunden:
J	24,45	24,39 %.

Die Reduktion der beiden vorgenannten Jodäthylate gab außer dem p-Thiokresol bzw. p-Bromthiophenol noch NH₃, HJ und das N-Äthyl-Py-tetrahydrochinolin, das von Claus und Steglitz¹⁾ bereits dargestellt und durch den Schmelzpunkt seines Chlorhydrates und seines Platinsalzes identifiziert werden konnte.

Um festzustellen, ob die dialkylierte α-Amidogruppe bei der Reduktion in derselben Weise wie NH₂ abgespalten wird, haben wir das α-Dimethyl- bzw. α-Dibenzylamino-β-(p)-toluolsulfonchinolin dargestellt und dann der Reduktion unterworfen.

α-Dimethylamino-β-(p)-toluolsulfonchinolin,



(Formel XV), erhält man beim 8stündigen Erhitzen von α-Amido-β-(p)-toluolsulfonchinolin mit CH₃J und CH₃ONa im



Rohr bei Wasserbadwärme. Der Rohrinhalt scheidet nach dem Erkalten gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rhombische flache, bei 132° schmelzende Prismen geben.

0,0655 g gaben 0,1587 g CO₂ und 0,0340 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,26	66,08 %
H	5,52	5,80 „.

Diese Verbindung wurde wie bei den früheren Versuchen mit Zinn und Salzsäure reduziert und die Menge des abgespaltenen p-Thiokresols über das Disulfid quantitativ ermittelt. Die Bestimmung ließ eine fast quantitative Spaltung erkennen.

Aus dem Destillationsrückstande wurde dann nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf das Py-Tetrahydrochinolin

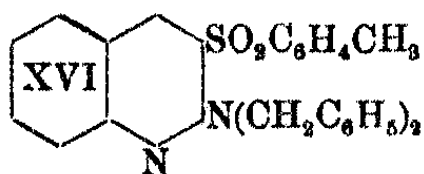
¹⁾ Ber. 17, 1328 (1884).

abgeblasen und durch sein bei 181° schmelzendes Chlorhydrat und sein bei 203° schmelzendes Platinsalz identifiziert. Es ist also die α -ständige $N(CH_3)_2$ -Gruppe abgespalten, desgleichen das β -ständige $SO_2C_7H_7$, das Chinolin ist dann zum Tetrahydroderivat zuerst im Pyridinring reduziert worden und dadurch ist die gleichzeitige oder anschließende Reduktion im Benzolkern ausgeschlossen. Ganz analog der Dimethylamido-Verbindung verlief die Reduktion der nachstehenden Dibenzylamidoverbindung.

α -Dibenzylamido- β -(p)-toluolsulfonchinolin,



(Formel XVI), wurde beim 12stündigen Erhitzen von α -Amido- β -(p)-toluolsulfonchinolin (0,5 g) mit Benzylchlorid (0,5 g) und



überschüssigem Natriumäthylat im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhalten. Der erkaltete Rohrinhalt bestand aus großen, schwachgelben, wolligen Nadeln, die viel schwächere Färbung als das nicht benzylierte Ausgangsmaterial zeigen und bei 164° schmelzen.

0,0870 g gaben 0,2394 g CO_2 und 0,0447 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,27	75,05%
H	5,48	5,75 „

Daß ein Dibenzylderivat und nicht eine Monobenzylverbindung vorliegt, beweist die Analyse, da letzteres 71,09% C und 5,19% H fordert. Bei der Reduktion der vorgenannten Dibenzylverbindung konnte aus saurer Lösung das p-Thiokresol und aus alkalischer Lösung das Py-Tetrahydrochinolin isoliert werden. Letzteres wurde durch die Schmelzpunkte des Chlorhydrates und des Platinsalzes identifiziert. Der α -ständige Substituent mußte als Dibenzylamin abgespalten sein.

Reduktion des β -(p)-Toluolsulfon- und β -(p)-Brombenzolsulfoncarbostyrils. Die bereits von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop¹⁾ einerseits und von J. Tröger und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 104, 335 (1922).

H. Meinecke¹⁾ andererseits dargestellten Ausgangsmaterialien besitzen leider infolge ihres amphoteren Charakters die unangenehme Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in heißer konzentrierter Salzsäure. Die in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure durchgeführten Reduktionsversuche erforderten lange Zeit und wiederholten Zusatz von rauchender Salzsäure, ließen aber eine nahezu vollständige Reduktion erkennen, da die Ausbeute an Thiophenolderivat durchwegs 80% betrug. Es unterlag keinem Zweifel, daß auch in diesen Carbostyriderivaten die β -ständige SO_2R -Gruppe als Thiophenolderivat quantitativ oder wenigstens nahezu quantitativ abgespalten wird, daß aber die α -ständige OH-Gruppe intakt bleibt. Da durch Hydrierung des Carbostyriols der basische Charakter erhöht wird, so war anzunehmen, daß ein eventuell entstandenes hydriertes Carbostyrol in der salzsauren Lösung beim Abblasen des Thiophenolderivates enthalten ist und beim Alkalisieren freigemacht wird. Weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Ausäthern ließ sich aber aus dem alkalisch gemachten Rückstand eine basische Verbindung fassen, wenigstens nicht in genügend reiner Form. Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung gab kein festes Chlorhydrat, Verdunsten des Ätherauszuges nur eine harzige Masse, die durch kein Lösungsmittel gereinigt und auch nicht in ein krystallinisches Derivat verwandelt werden konnte. Wir haben schließlich uns als Reduktionsmittel des Zinkstaubes in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure bedient. Da das Ausgangsmaterial in Eisessig löslich ist und die Reduktionskraft des Zinkstaubes mit Salzsäure groß genug, um die Arylsulfongruppe als Thiophenolderivat abzuspalten, so gelang dieses Reduktionsverfahren viel besser als das ursprüngliche Verfahren mit Zinn und Salzsäure. Nach dem Abblasen des Thiophenolderivates aus saurer Lösung wurde die alkalisch gemachte Lösung, d. h. Niederschlag und Filtrat getrennt, mit Äther ausgezogen. Die Zinkhydroxyd- und sonstige Zinkverbindungen enthaltene Fällung, die nach dem Alkalisieren entstanden war, wurde nach dem Trocknen im Soxhlet mit Äther extrahiert, das Filtrat von dem Niederschlage einfach mit

¹⁾ Dies Journ. [2] 106, 203 (1923).

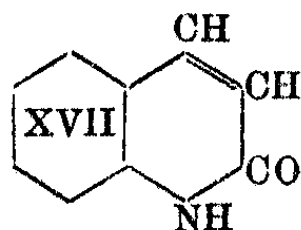
Äther ausgeschüttelt. Die größere Menge ergab das Extrahieren des Zinkniederschlages, auch durch Extrahieren mit Alkohol konnte dem Niederschlage noch ein weiterer Anteil entzogen werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels gaben die Auszüge ein harziges Produkt, das sich in heißer konzentrierter Salzsäure löste und einen weißen amorphen Körper aus der erkaltenden Lösung ausschied. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Äthergemisch wurden schließlich weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 161° erhalten. Es ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß es sich in diesem mit vieler Mühe isolierten Produkte um das von Glassner und Buchanan¹⁾ beschriebene Dihydrocarbostyril (Schmp. 163°) handelt, das von genannten Autoren auf dem synthetischen Wege sowie auch durch Reduktion des Carbostyrils mit Natriumamalgam erhalten wurde. Um über eventuelle Reduktionsprodukte des Carbostyrils Aufklärung zu erhalten, haben wir dieses Chinolinderivat nach verschiedenen Methoden reduziert. Durch Zinn und Salzsäure sowie Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure wurde das Carbostyril nicht verändert, ein Ergebnis, daß die kurze Angabe in der Literatur, wonach Carbostyril und sein Äther durch saure Reduktionsmittel nicht hydriert wird, bestätigt. Da, wie schon gesagt, Natriumamalgam das Carbostyril nach P. Friedländer und F. Müller²⁾ zu dem bei 163° schmelzenden Hydrocarbostyril reduziert, so haben wir schließlich das Carbostyril nach Tafel³⁾ elektrolytisch zu reduzieren versucht. Als Kathode diente ein Hohlzylinder aus 3 mm dickem Weichblei mit 190 qcm Reduktionsoberfläche, der sorgfältig gereinigt und nach Tafels Angaben präpariert war. Die Bleikathode tauchte in 70prozent. Schwefelsäure, die in 170 ccm 2 g Carbostyril enthielt. Als Anodenraum diente eine Tonzelle von 9 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser, als Anolyt eine 50prozent. Schwefelsäure, die während des Versuches zeitweise durch Wasser ergänzt wurde. Die Reduktionszeit betrug 4 Stunden bei 7—8 Amp. und 3,6 Volt Klemmenspannung, die Versuchs-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 194.

²⁾ Ber. 20, 2009 (1887).

³⁾ Ber. 33, 2209 (1900).

temperatur war 50—60°. Nach Ablauf der Reduktionszeit schied der erkaltete Katholyt das unveränderte Carbostyryl vom Schmp. 196° wieder aus, ein Zeichen, daß auch auf diesem Wege die Hydrierung mißlungen war. Aus unseren Versuchen ist daher zu ersehen, daß die α -ständige OH-Gruppe fester als die α -ständige NH₂-Gruppe und der β -ständige RSO₂-Rest gebunden ist. Bekanntlich ist das Carbostyryl ein Stoff,



der die Eigenschaft der Tautomerie zeigt und auch der Formel XVII entsprechen kann. Legt man diese Formel zugrunde, so wird es verständlich, daß dieser Stoff nur dihydriert und nicht tetrahydriert wird wie die anderen bisher berücksichtigten Chinolinderivate. Das einzige auffallende bei unseren Versuchen ist nur, daß nach Loslösung der β -ständigen SO₂R-Gruppe der Carbostyrylrest durch das saure Reduktionsmittel angegriffen wird, während mit dem Carbostyryl eine solche Reduktion bisher nicht möglich gewesen ist.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest.

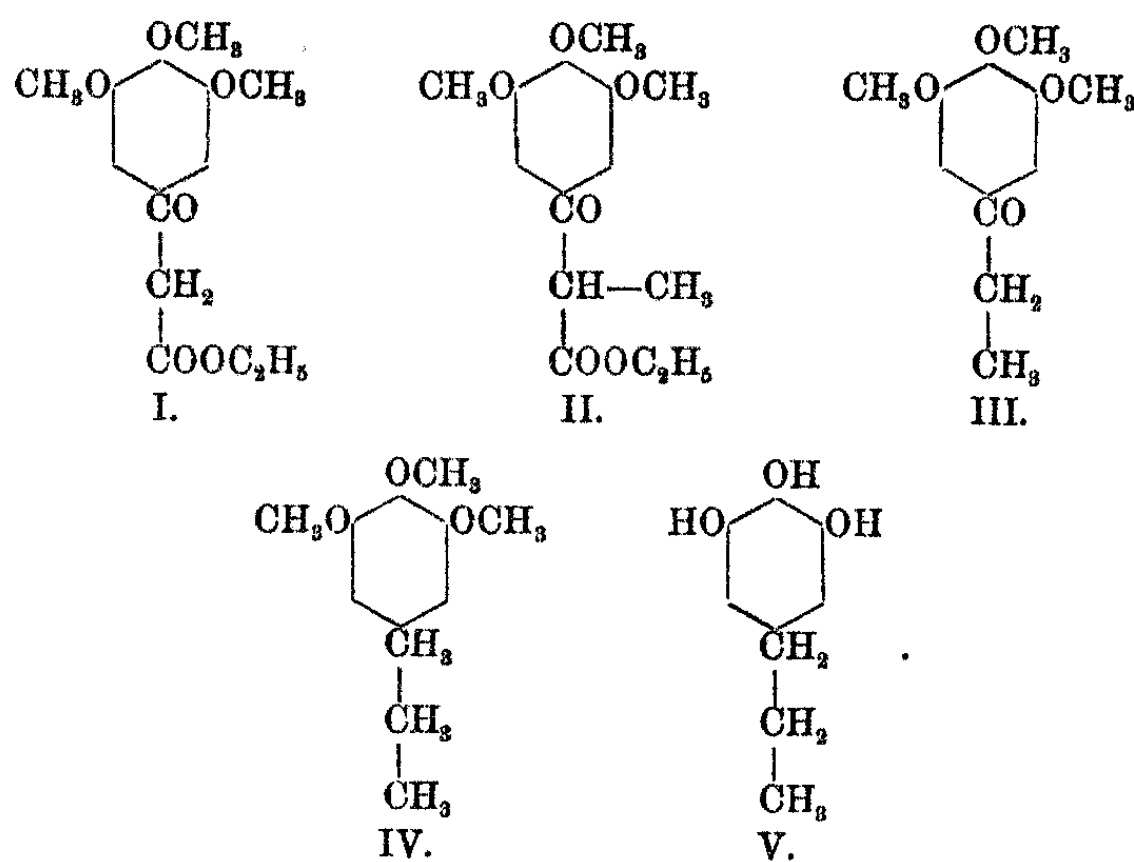
Die Synthese des Oxydivarins.

Von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 11. Januar 1926.)

Vor einigen Jahren hatte Manzo Nakao¹⁾ aus *Ramalina diracerata*²⁾ ein neues Phenol isoliert, welches er Oxydivarin nannte. Nach der Methylierung und darauffolgender Oxydation lieferte dieses Produkt Trimethylgallussäure. Auf Grund dieses Verhaltens schrieb er der Verbindung die Konstitution eines 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzols (V) zu:



¹⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 496, 29—38; Chem. Zentralbl. 1925, II, 1768.

²⁾ Hauptbestandteil der chinesischen Droge „Shi-Hoa“.

Vor kurzem berichtete ich¹⁾ über die Synthese des von Hesse aus der *Evernia divaricata* isolierten Divarins; die Ähnlichkeit der Konstitution dieser Verbindung mit dem Oxydivarin veranlaßte mich, die Synthese des Oxydivarins in Angriff zu nehmen. Zu diesem Zwecke wählte ich als Ausgangsmaterial den vor längerer Zeit von mir²⁾ durch Kondensation des Trimethylgallussäureesters mit Essigester in Gegenwart von metallischem Natrium entstehenden 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters (I), dessen Darstellung wesentlich verbessert wurde. Diese Verbindung lieferte bei der Alkylierung mittels Natriummethylat und Jodmethyl den 3,4,5-Trimethoxybenzoylmethylelessigsäureäthylester (II). Bei der Ketonspaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dieser Verbindung das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon (III). Dieses Keton geht bei der Reduktion nach der Methode von Clemmensen in das 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol über (IV). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird dieser Äther entalkyliert und geht in das 3,4,5-Trioxo-1-propylbenzol (V) über, das sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem Oxydivarin erwies. Durch diese Synthese ist die Konstitution des Oxydivarins als 3,4,5-Trioxo-1-propylbenzol festgelegt. Die Konstitution des Oxydivarins zeigt hiernach große Ähnlichkeit mit zwei bereits früher von mir synthetisch dargestellten Pflanzenstoffen mit dem Elemicin³⁾ (3,4,5-Trimethoxy-1-allylbenzol) und mit dem Pikamar⁴⁾ (3,5-Dimethoxy-4-oxy-1-propylbenzol).

Experimenteller Teil.

3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon.

Die zur Darstellung dieses Ketons nötige Trimethoxygallussäure stellte ich nach meiner Vorschrift⁵⁾ dar. Der aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas gewonnene Trimethylgallussäuremethylester siedete

¹⁾ Dies. Journ. [2] 108, 275 (1924).

²⁾ Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910).

³⁾ Ann. Chem. 414, 250 (1917).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 101, 1 (1920).

⁵⁾ Organic Syntheses. Vol. 6. New York 1926.

bei 297—298° (Barom. 767 mm); hiernach ist die Siedepunktangabe von Will¹⁾ viel zu niedrig.

Die früher angegebene Darstellung²⁾ des 3,4,5-Trimethoxybenzoylessigesters konnte wie folgt wesentlich verbessert werden:

64 g Trimethylgallussäuremethylester, 25,2 g essigsaures Athyl und 6,5 g Natriumdraht wurden 8 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. Zur Einleitung der Reaktion wurden 2 ccm absoluter Methylalkohol hinzugefügt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 500 ccm Wasser eine halbe Stunde lang geschüttelt, wobei der Trimethoxybenzoylessigester in Lösung geht. Dann wurde das ganze mit Äther extrahiert, und die alkalische Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sich die Hauptmenge des gesuchten Esters abschied. Der ätherische Extrakt wurde öfter mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit der Hauptmenge des Trimethoxybenzoylessigesters vereinigt. Das flüssige Produkt wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extrakt zweimal mit konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 30,5 g Trimethoxybenzoylessigester. Dieser erstarrte bald und wurde für die nachfolgende Operation im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Alkylierung wurden 15 g des Esters in 30 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und unter Kühlung mit einer erkalteten Lösung von 1,4 g metallischem Natrium in 30 ccm Alkohol versetzt. Hierauf wurde eine Lösung von 40 g Jodmethyl in 30 ccm Alkohol hinzugefügt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wurde 13 Stunden lang mit 200 ccm 25 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit Natrium-

¹⁾ Ber. 21, 2022 (1888).

²⁾ A. a. O.

thiosulfatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge der Substanz siedete unter 11 mm Druck bei 177—178°. Aus 30 g Trimethoxybenzoylessigester wurden 16,5 g mittlere Fraktion an Keton erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton aus Ligroin umkrystallisiert; es bildet farblose Nadeln, die bei 51—52° schmelzen.

22,170 mg gaben 52,270 mg CO₂ und 14,845 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	64,28	64,27 %
H	7,14	7,44 „

Das Keton ist in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, ebenso in warmem Ligroin und Petroläther.

Zur weiteren Charakterisierung des Ketons wurde noch das p-Nitrophenylhydrazon in folgender Weise dargestellt: 1 g Keton wurden in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und in der Wärme mit einer essigsauren Lösung (20 ccm 50 prozent.) von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Bald scheidet sich das Hydrazon aus. Rote Nadeln aus Alkohol, die bei 182—183° schmelzen.

6,730 mg gaben 0,735 ccm N bei 21° und 706 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₁ O ₅ N ₃ :		Gefunden:
N	11,69	11,46 %

Das Hydrazon ist leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Eisessig; unlöslich, auch in der Wärme, in Ligroin.

3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol.

Zur Reduktion wurden 27,2 g des Ketons mit 137 g amalgamiertem Zink und 420 ccm Salzsäure (gleiche Teile konzentrierte Salzsäure und Wasser) 8 Stunden lang im Sieden gehalten. Während dieser Zeit gibt man allmählich noch 210 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Dann wurde das Reaktionsgemisch öfter mit Äther gut ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die mittlere Fraktion unter 11 mm Druck bei 143—144°

272 F. Mauthner: Synthese des Oxydivarins.

übergang.¹⁾ Ausbeute 8 g. Außerdem erhielt ich noch einige Gramm eines Vorlaufes, und im Kolben hinterblieb ein höher siedendes Produkt; beide wurden nicht näher untersucht.

19,300 mg gaben 48,425 mg CO₂ und 14,730 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ O ₅ :		Gefunden:
C	68,57	68,39 %
H	8,57	8,47 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

3,4,5-Trioxo-1-propylbenzol (Oxydivarin).

3 g 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) 5 Stunden lang im Sieden gehalten. Dann wurde mit viel Wasser versetzt und die klare Lösung von ganz geringen Mengen unverseiften Öles abgegossen. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen; die Lösung wurde zuerst mit einer Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Benzol und Petroläther unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 1,7 g. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol ist die Substanz ganz rein und schmilzt bei 78°.

21,010 mg gaben 49,710 mg CO₂ und 13,465 mg H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	64,34	64,49 %
H	7,14	7,12 „

Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften²⁾ identisch mit dem von Nakao aus *Ramalina diracerata* isolierten Oxydivarin. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Will, Ber. 21, 2025 (1888); Sonn u. Scheffler, Ber. 57, 961 (1924).

²⁾ Vgl. Anm. 1 auf S. 268.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule Aachen.

Über den Manasseschen α - und β -Oxycampher.

Von

Jul. Bredt und Hans Ahrens.

(Eingegangen am 15. Januar 1926.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Bredt und Goeb¹⁾ über den Schrötterschen Oxycampher, dessen Konstitution als die eines para-Oxy-epicamphers ermittelt wurde, war es erforderlich, auch den Manasseschen Oxycampher²⁾ (das Oxaphor der Höchster Farbwerke³⁾ von neuem zu studieren, da die Angaben von Manasse in verschiedener Hinsicht als zweifelhaft erschienen. Diese Zweifel bezogen sich einerseits auf die Einheitlichkeit des sog. α -Oxycamphers und seiner zahlreichen, von Manasse beschriebenen Derivate, und andererseits auf die von diesem Autor angenommene monomolekulare Konstitution des β -Oxycampher-methyläthers. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, haben sich diese Zweifel als berechtigt erwiesen. Zur Darstellung des Oxycamphers aus Campherchinon kam die von Manasse beschriebene Reduktionsmethode — Eisessig, Zinkstaub — zur Anwendung mit der Änderung, daß das Filtrat vom Zinkniederschlag nicht alkalisch gemacht wurde, um der Bildung des in Äther unlöslichen Natriumsalzes vorzubeugen; statt dessen wurde der Oxycampher mit Chlornatrium ausgesalzen und dann ausgeäthert; ferner empfiehlt es sich, beim Trocknen der ätherischen Lösung das Chlorcalcium zu meiden, da der Oxycampher in seiner Eigenschaft als Alkohol damit Molekülverbindungen eingehen kann.

Die Ätherifizierung des Reduktionsproduktes vom Campherchinon erfolgt glatt, wenn man es in einer 5—9% Salzsäuregas

¹⁾ Dies. Journ. [2] 101, 273 (1921).

²⁾ Ber. 30, 659 (1897); 35, 3811 (1902).

³⁾ Remedia Höchst S. 404; Friedländer, Bd. IV, S. 1310.

enthaltenden, absolut methylalkoholischen Lösung zwei Tage stehen läßt. Es bilden sich in einer Ausbeute von etwa 50% schöne Krystalle des β -Oxycampher-methyläthers vom Schmp. 149—150°. Aus der Mutterlauge dieses festen Methyläthers erhält Manasse noch unveränderten Oxycampher und eine ölige Verbindung, die beim Verdünnen mit Wasser ausfällt und sich um so reichlicher bildet, je länger man die Lösung des Oxycamphers in methylalkoholischer Salzsäure stehen läßt und je mehr Salzsäuregas der Methylalkohol enthält. Das Öl hat Manasse nicht weiter untersucht; er nimmt an, daß es gleichfalls die Zusammensetzung eines Methyläthers besitzt. Andererseits zeigt er, daß sich, wenn die Reaktion einige Stunden nach Beginn der Krystallisation des festen Äthers unterbrochen wird, nach dem Abfiltrieren, beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser kein Öl abscheidet. Die Lösung bleibt klar und gibt beim Ausäthern neben geringen Mengen des festen Methylderivates nur freien Oxycampher ab. Aus diesem Verhalten schlossen wir, daß das Reduktionsprodukt des Campherchinons den β -Oxycampher neben einem isomeren α -Oxycampher bereits enthält, so daß bei vorsichtiger Behandlung mit Alkohol und Salzsäure der β -Oxycampher ätherifiziert wird, der α -Oxycampher aber unverändert bleibt. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, hat sich diese Voraussetzung bestätigt.

Hiermit ist auch die Annahme von Karrer und Takashima¹⁾ widerlegt, daß während der Methylierung des α -Oxycamphers oder bei der Verseifung des entstandenen Methylderivates eine Konfigurationsänderung stattfindet und erst dadurch die Bildung des β -Oxycamphers erfolge.

Wurde in die absolut methylalkoholische Lösung des Reduktionsproduktes von Campherchinon die Salzsäure allmählich unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingeleitet, so stellte sich heraus, daß ein bestimmter Prozentsatz Salzsäure notwendig ist, um die Bildung des festen Äthers zu bewerkstelligen. Sobald etwa 50% des angewendeten Gewichtes an Ausgangsmaterial in festen Äther verwandelt sind, hört die Abscheidung auf und läßt sich weder durch weiteres Einleiten

¹⁾ Helvet. Chim. Acta VIII, 248 (1925).

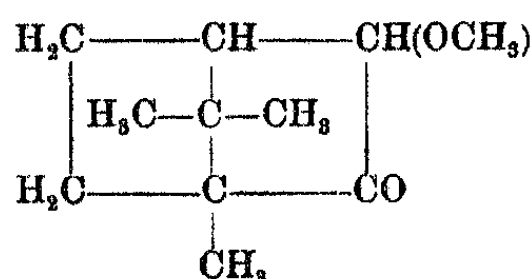
von Salzsäure, noch durch Verdünnen mit absolutem Methylalkohol, noch durch wochenlanges Stehenlassen des Reaktionsgemisches vermehren. Die Mutterlauge enthält selbst nach langem Stehen nur geringe Mengen eines Öles, das jedenfalls durch örtliche Erwärmung beim Einleiten der gasförmigen Salzsäure aus dem festen Methyläther entstanden ist. Die Hauptmenge des Rückstandes ist ein fester Stoff vom Charakter eines Oxycamphers; mit Natrium bildet er ein Natriumsalz und mit Essigsäureanhydrid ein Acetat. Unverändertes Ausgangsmaterial, wie Manasse annimmt, kann es freilich nicht mehr sein, da der Schmelzpunkt des aus Pentan umkrystallisierten Produktes bei 168—169° liegt, also bedeutend tiefer als der des ursprünglichen Oxycamphers (Schmp. 203—205°).

Der Oxycampher vom Schmp. 168—169° bildet, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, ein Semicarbazon vom Schmp. 182—183°. Wird dieses Semicarbazon mit Oxalsäure versetzt, so läßt sich mit Wasserdämpfen ein Oxycampher vom Schmp. 196—197,5° gewinnen. Man könnte versucht sein, daraus den Schluß zu ziehen, daß der α -Oxycampher aus zwei raumisomeren Komponenten bestehe, die sich ineinander überführen ließen; dann würden also drei verschiedene Oxycampher, zwei α - und ein β -Oxycampher existieren. Dieser Annahme steht aber die leichte Zersetzlichkeit des α -Oxycamphers entgegen; läßt man nämlich α -Oxycampher vom Schmp. 196 bis 197,5° einige Tage an der Luft liegen, so sinkt der Schmelzpunkt auf 140—142°, indem sich gleichzeitig Camphersäure bildet. Es ist also wohl möglich, daß beim Herausarbeiten des α -Oxycamphers nach der Abscheidung des β -Oxycampher-methyläthers ersterer durch längere Berührung mit Salzsäure sich partiell zersetzt hat und dadurch sein Schmelzpunkt erniedrigt worden ist; auch liegt auf der Hand, daß eine Verbindung, die so veränderlich ist, wie der α -Oxycampher sich nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen in chemisch reinem Zustande gewinnen läßt, und daß daher einstweilen auch der Schmelzpunkt nur unter Vorbehalt angegeben werden kann. Der reine β -Oxycampher ist weit beständiger, scheint sich aber auch bei längerem Liegen zu verändern.

Wird reiner β -Oxycampher mit Methylalkohol und Salzsäure, wie vorher für das Gemisch von $\alpha + \beta$ -Oxycampher an-

gegeben, behandelt, so entsteht annähernd quantitativ fester Methyläther vom Schmp. 149—150°.

Auf Grund des elementaranalytischen Befundes nimmt Manasse an, daß der feste Methyläther des Oxycamphers folgende Konstitutionsformel habe:



Er hat diesen festen Äther auf seine Molekulargröße nicht weiter untersucht, auch nicht versucht, die Ketongruppe, die der feste Äther gemäß obiger Formulierung haben müßte, nachzuweisen, sonst hätte er bemerkt, daß dieser Äther weder ein Semicarbazon bildet, noch grignardiert werden kann.

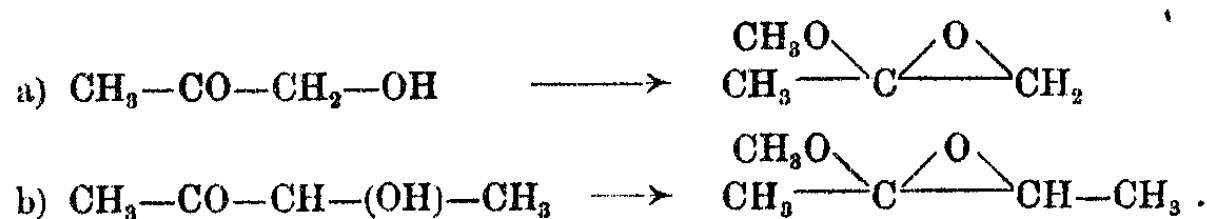
Durch nachfolgende Experimentaluntersuchung, welche sich sowohl auf die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode, als auch auf die Ermittlung der Dampfdichte unter vermindertem Druck nach dem Verfahren von Bleier und Cohn erstreckt, wurde eindeutig festgestellt, daß sowohl der aktive, wie auch der racemische feste β -Oxycampher-methyläther dimere Struktur besitzen.

Inzwischen ist Karrer¹⁾ in Zürich zu demselben Ergebnis gelangt; er nimmt jedoch an, daß es sich beim festen Methyläther um eine lockere Verbindung zweier Moleküle des monomolekularen Methyläthers handele. Karrer hat bei der Molekulargewichtsbestimmung ausschließlich nach der kryoskopischen Methode gearbeitet; er schließt sich bei der Interpretation des dimeren Zustandes der Auffassung von Bergmann²⁾ an, der bei der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf eine Reihe von 1,2-Oxyaldehyden und 1,2-Oxy-

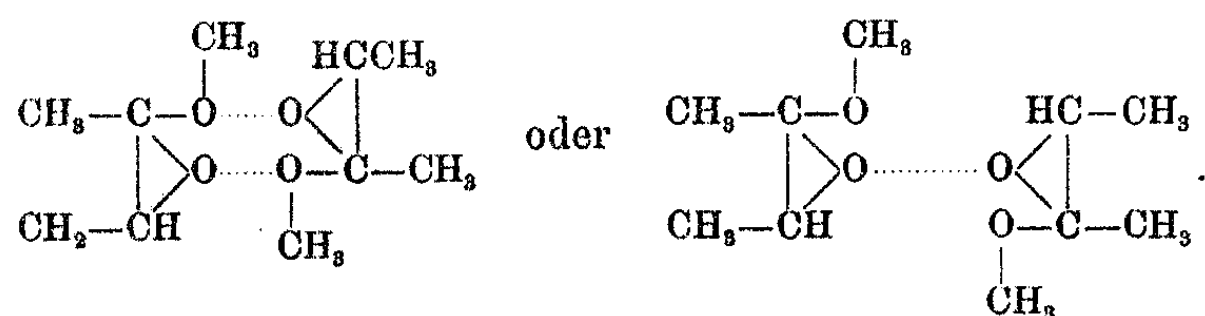
¹⁾ Die Dr. Ing.-Dissertation von Theodor Mennicken über dieses Thema wurde Nov. 1924 der Technischen Hochschule Aachen eingereicht, die Veröffentlichungen von Karrer, *Helv. Chim. Acta* VIII, 242, erschien erst März 1925. Durch das Referat im *Chem. Zentralbl.* vom 20. I. 1926, S. 642 wurden wir dann auf die Mitteilung über das gleiche Thema von Forster und Shukla aufmerksam. Wir werden in einer demnächst erscheinenden zweiten Abhandlung darauf zurückkommen.

²⁾ *Ber.* 54, 2150 (1921); *Ann. Chem.* 436, 173; 438 280 (1924).

ketonen ähnliche dimere Verbindungen erhalten hat. So liefern nach Bergmann und Ludewig¹⁾ die einfachsten 1,2-Oxyketone: a) Acetol, b) Acetoin bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure folgende Cycloacetale:



Diese Cycloacetale sind in Lösung dimer und behalten diese Eigenschaft zum Teil im Gaszustande bei, wenn man sie unter vermindertem Druck bei niederen Temperaturen verdampft. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie aber in ihre Grundmoleküle, um beim Abkühlen unter die Siedepunkte sofort wieder Doppelmoleküle zu bilden und unverändert auszukristallisieren. Bergmann nimmt an, daß die Polymerisation eine Funktion des Brückensauerstoffs ist, daß also das dimere Acetoinacetal einer der beiden folgenden Formeln entspricht:



Die Eigenschaft verschiedener freier Oxyketone, in eine dimolekulare Form überzugehen, erklärt Bergmann ebenfalls durch Assoziation der Cycloformen, die sich zunächst durch Umlagerung aus der, durch refraktometrische Bestimmung als acyclisch bewiesenen, monomeren Form bilden sollen.

Das Verhalten des β -Oxycampher-methyläthers ist ein durchaus anderes und entspricht in keiner Weise der Auffassung von Bergmann und Karrer. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, geben sowohl der optisch aktive wie auch der racemische Äther bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Cohn unter vermindertem Drucke Werte für das doppelte Molekulargewicht, ganz gleich, ob die Substanz bei 183° (siedendes Anilin) oder bei 218° (siedendes Naphthalin)

¹⁾ Vgl. Ann. 2 S. 276.

vergast wird. Es ist also hierbei keine Spaltung in die Grundmoleküle eingetreten; auch sonst zeigt der feste β -Oxycampher-methyläther Reagenzien gegenüber eine bedeutend größere Beständigkeit als die von Bergmann beschriebenen Cycloacetale. Unter gewöhnlichem Druck siedet er fast unzersetzt bei 344° . Die Umwandlung des festen dimeren Methyläthers in den flüssigen monomeren erfolgt erst nach mehrstündigem Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure. Der so erhaltene flüssige monomere Methyläther ist kein Cycloacetal, sondern hat die offene ortho-Oxyketonform, auch polymerisiert er sich nicht wieder zum festen dimeren Methyläther, wie Bergmann dies für seine Cycloacetale angibt. Durch gesättigte Bromwasserstoffsäure und konzentrierte Salzsäure in der Kälte, mit verdünnten Säuren im Druckrohr bei 130° läßt sich der feste β -Oxycampher-methyläther verseifen. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß es sich bei diesem Äther nicht um eine lose Anlagerung oder Assoziation von zwei Einzelmolekülen handeln kann, sondern daß eine stabile chemische Verbindung vorliegen muß.

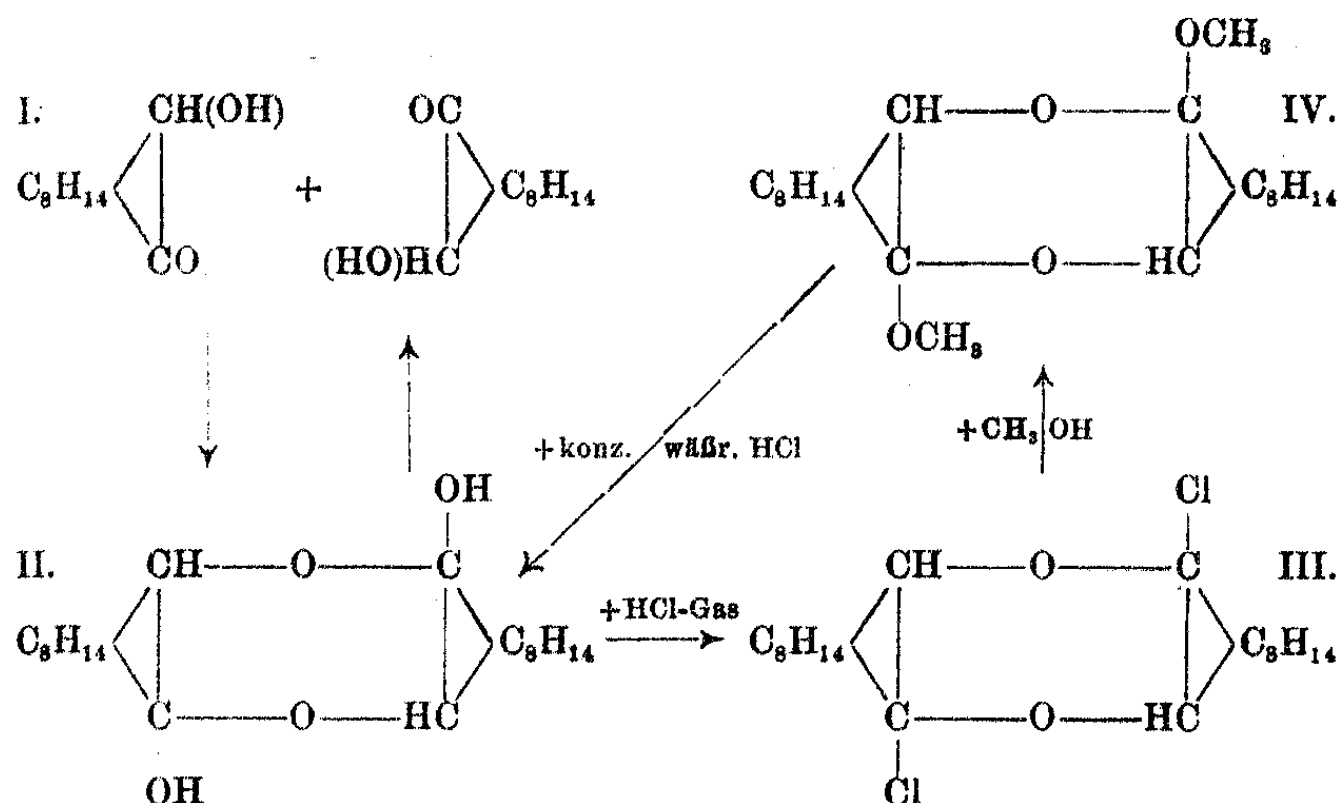
Die Ketalisierung erfolgt hier in der Weise¹⁾, daß sich zunächst 2 Mol β -Oxycampher (I) zu einem labilen tertiären Diol (II) zusammenschließen, daß dann die Hydroxyle durch das Salzsäuregas chlosubstituiert werden (III) und darauf das Chlorid²⁾ durch den Methylalkohol zum Ketal (IV) wird. Behandelt man das Ketal (IV) mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte, so wird der ursprüngliche Oxycampher (I) zurückgebildet.

Offenbar entsteht beim Verseifen des festen Methyläthers (IV) mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte als Zwischenprodukt der labile dimere Alkohol (II), der sofort in zwei Moleküle monomeren β -Oxycampher (I) zerfällt.³⁾

¹⁾ Vgl. E. Fischer, Ber. 28, 1161 (1895).

²⁾ In analoger Weise entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in ein stark abgekühltes Gemisch von 1 Volum Acetaldehyd und $1\frac{1}{2}$ Volumen Methylalkohol die Verbindung $\text{CH}_3\text{—CH—Cl—(OCH}_3\text{)}$. Geuther u. Rübecamp, Ann. Chem. 225, 269 Anm. (1884).

³⁾ Der β -Oxycampher erwies sich bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung und bei den chemischen Reaktionen als monomolekular. Wenn Karrer in Bromoformlösung eine höhere Molekular-



Es liegt auf der Hand, daß bei der Reduktion des Campherchinons sich zwei isomere Oxycampher, die dem Borneol und Isoborneol entsprechen, nebeneinander bilden können. Daran knüpft sich aber die Frage, warum sich die beiden raumisomeren Typen bei der Ätherifikation so grundverschieden verhalten, obgleich eine Camphenbildung wie beim Isoborneol und damit eine Erklärung, die der von Hesse¹⁾ gegebenen analog wäre, hier ausgeschlossen ist. Ein abschließendes Urteil kann darüber noch nicht gegeben werden.

In seiner ersten Veröffentlichung spricht Manasse davon, daß er versuchen wolle, die Chloride des Oxycamphers herzustellen, er kommt aber in seiner späteren Arbeit nicht mehr darauf zurück. Uns gelang die Herstellung eines einheitlichen Chlorids des β -Oxycamphers erst, als das verwendete Thionylchlorid nach Besthorn²⁾ durch zweimaliges Destillieren über Chinolin und Leinöl gereinigt worden war. Dann wurde mit fast quantitativer Ausbeute ein Chlorid (Schmp. 207—208°) erhalten, das sich bei der Molekulargewichtsbestimmung nach

größe findet, so liegt dies wohl an der Wahl des Lösungsmittels. Nach W. Herz und M. Levy (Chem. Zentralbl. 1906, I, 1728) bildet auch das Phenol in Chloroform und Bromoform Doppelmoleküle; vgl. Bergmann, Ann. Chem. 445, 3 u. 12 (1925).

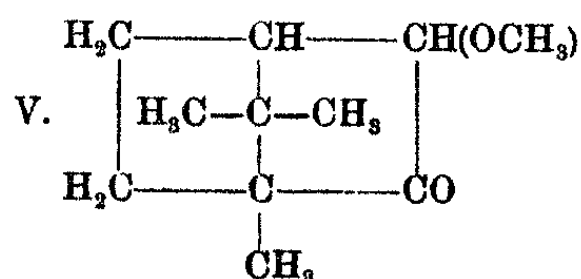
¹⁾ Ber. 39, 1143 (1906).

²⁾ Ber. 42, 2697 (1909); Wien. Monatsh. 34, 561 (1913).

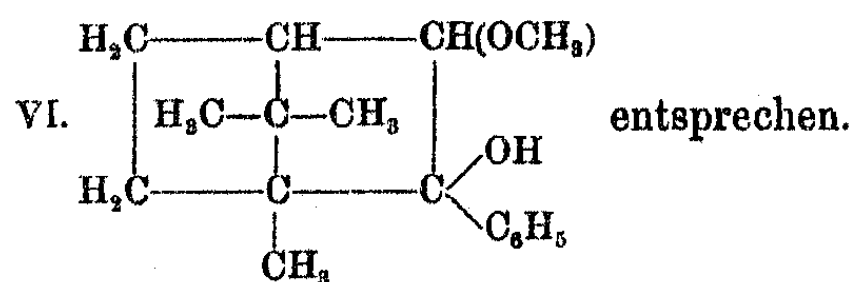
der kryoskopischen Methode als dimer erwies. Durch Erwärmen mit absolutem Methylalkohol oder besser mit Natrium-methylat wird das Chlorid in den festen Methyläther verwandelt. Es ist daher anzunehmen, daß das Chlorid des β -Oxycamphers eine ähnliche Struktur hat, wie der feste Methyläther. Jedenfalls entsteht auch hierbei unter dem Einfluß des Thionylchlorids zuerst der labile dimere Alkohol (II), der sein Hydroxyl gegen Chlor austauscht (III). Das feste Chlorid des β -Oxycamphers ist allerdings nicht so beständig wie der feste Methyläther; es läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren; an der Luft verliert es leicht Salzsäure, in zugeschmolzenem Glasrohr eingeschlossen, verändert es sich mit der Zeit und wird schmutzigweiß, während es vorher feine weiße Nadelchen bildete. Auch in indifferenten Lösungsmitteln zersetzt es sich; aus einer absolut ätherischen Lösung läßt es sich nach zwei Wochen nicht mehr krystallin zurückgewinnen; nach Abdunsten des Äthers bleibt ein klares, zähflüssiges Öl zurück, das sich bei der Destillation im Hochvakuum zersetzt. Wird das ursprüngliche Reduktionsprodukt des Campherchinons (Manasses α -Oxycampher) mit gereinigtem Thionylchlorid behandelt, so entsteht bis zu 40—50% der angewendeten Menge ein festes Chlorid (Schmp. 207—208°). Die bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung gefundenen Werte stimmen mit den für das feste Chlorid des β -Oxycamphers ermittelten Werten genau überein. Die Mutterlauge enthält ein dunkelgelb gefärbtes Öl, welches sich bei der fraktionierten Destillation selbst im Hochvakuum zersetzt. Dieses Chlorid ist sehr reaktionsfähig und zeigt ebenso wie das feste Chlorid des β -Oxycamphers das Verhalten eines Säurechlorids; keinesfalls ist es mit dem bei dieser Umsetzung zu erwartenden Monochlorcampher identisch, da dieser bekanntlich eine außerordentliche Beständigkeit besitzt.

Kocht man das Gemisch des festen und flüssigen Chlorids nach Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids mit Methylalkohol, so wird das feste β -Oxycampherchlorid in den festen Methyläther übergeführt, der sich fast restlos aus der Lösung abscheidet. Aus der Mutterlauge erhielten wir nach Entfernung des Methylalkohols durch fraktionierte Destillation im Vakuum ein Öl, dessen Analyse mit der des festen Äthers

übereinstimmte, während die Molekulargewichtsbestimmung nur die halbe Molekulargröße ergab. Dieser flüssige Äther muß aus dem α -Oxycampher entstanden sein, von dem wir sahen, daß er sich vom β -Oxycampher dadurch unterscheidet, daß er bei vorsichtiger Behandlung mit Alkohol und Salzsäure unverändert bleibt. Um den Beweis dafür zu erbringen, haben wir den auf diese Weise nach dem vorher beschriebenen Verfahren abgetrennten α -Oxycampher vom Schmp. 168—169° mit Thionylchlorid behandelt. Dabei entsteht kein festes Chlorid, sondern ausschließlich das leicht zersetzliche flüssige Chlorid; behandelt man dieses mit Natriumcarbonatlösung und unterwirft das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation, so geht ein Produkt über, das chlorfrei ist und umkrystallisiert bei 196—197° schmilzt, also identisch ist mit dem vorher erwähnten, aus dem Semicarbazon regenerierten α -Oxycampher. Auch aus dem festen dimeren β -Oxycampher-methyläther entsteht bei mehrstündigem Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure der flüssige monomere Äther. Den gleichen Äther erhält man bei 8—12 stündigem Kochen des Gemenges von α - und β -Oxycampher, wie es bei der Reduktion von Campherchinon entsteht, mit Methylalkohol unter Einleiten von Salzsäure. Es ist anzunehmen, daß hier ein Gemisch von monomolekularem Methyläther der beiden stereoisomeren Oxycampher vorliegt, das sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen läßt. Eine weitere Methode, um zum flüssigen monomolekularen Äther zu gelangen, besteht darin, daß man auf die Natriumverbindung des β -Oxycamphers oder des Gemenges von $\alpha + \beta$ -Oxycampher Jodmethyl einwirken läßt. Wie die refraktometrische Bestimmung des flüssigen Methyläthers zeigt, besitzt dieser die Konstitution:

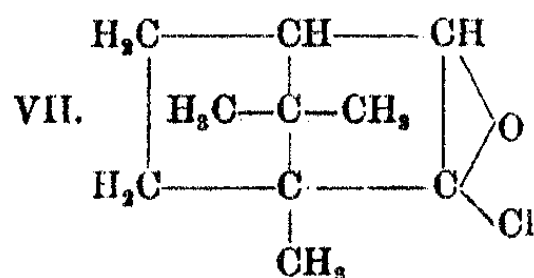


Er läßt sich leicht nach Grignard mit Brommagnesiumbenzol in einen tertiären Alkohol überführen, dessen Analyse und refraktometrische Bestimmungen der Formel:



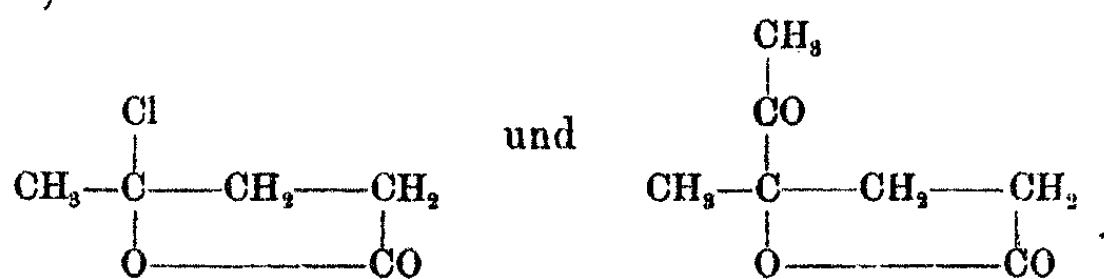
Der monomolekulare Oxycampher-methyläther läßt sich im Gegensatz zum dimeren mit konzentrierter Salzsäure nicht verseifen. Dies entspricht vollkommen der von uns angenommenen Konstitution.

Demgegenüber wirft sich dann die Frage auf, welche Konstitution dem monomeren Chlorid des α -Oxycamphers zukommt. Das Chlorid ist so reaktionsfähig wie ein Säurechlorid und gleicht in dieser Beziehung dem dimeren Chlorid des β -Oxycamphers, unterscheidet sich aber darin vollständig von dem bekannten, sehr beständigen Chlorcampher. Man muß daher annehmen, daß diesem reaktionsfähigen Chlorid die monomere Cycloformel:



zukommt, und daß bei der Zersetzung dieses Chlorides mit Wasser zum Oxycampher und mit Methylalkohol zum Oxycampher-methyläther eine Umlagerung stattfindet.

Vollkommene Analogie zu diesem zunächst auffallenden Verhalten zeigen andere ringförmig geschlossene Sauerstoffverbindungen, wie z. B. das Chlorid und das Acetat der Lävulin-säure.¹⁾



¹⁾ J. Bredt, Ann. Chem. 256, 314, 334 (1889).

Diese Verbindungen haben die Lactonformel, während der freien Lävulinsäure und deren Methyläther die offenen Formeln:



zukommen.¹⁾

Einen weiteren untrüglichen Beweis dafür, daß der Manassesche Reduktions-Oxycampher und dessen zahlreiche von ihm untersuchten Derivate nicht einheitlich sind, gibt die Darstellung des Semicarbazons aus dem Reduktionsprodukt des Campherchinons.

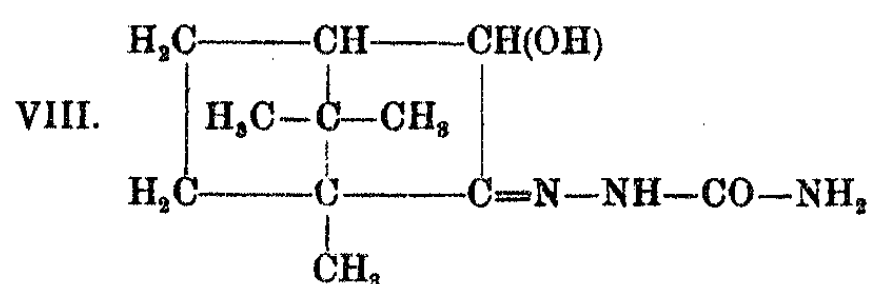
Manasse löst gleiche Moleküle von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser und gibt dazu ein Mol Oxycampher (Schmp. 203—205°) und so viel Methylalkohol, daß klare Lösung eintritt. Nach zwei Tagen filtriert er das in der Kälte in schönen Krystallen ausgeschiedene Semicarbazon (Schmp. 182—183°) ab.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche zeigen ein anderes Ergebnis. Arbeitet man unter den von Manasse angegebenen Versuchsbedingungen, so scheidet sich nach zwei Tagen ein Semicarbazon ab, das roh bei 203—204° und mehrmals, sowohl aus Alkohol als auch Wasser, umkrystallisiert bei 211—211,5° und schließlich bei 217—217,5° schmilzt, in seinem Schmelzpunkt also dem des Semicarbazons, dargestellt aus reinem β -Oxycampher (s. prakt. Teil), nahe kommt. Bei der Zersetzung dieses Semicarbazons mit Oxalsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation wurde ein Oxycampher erhalten, der umkrystallisiert bei 209—210° schmolz, also identisch ist mit dem β -Oxycampher (Schmp. 208—210°), dargestellt aus dem Semicarbazon des reinen β -Oxycamphers (Schmp. 223—224°) durch Zersetzung mit Oxalsäure (s. prakt. Teil).

Aus der alkoholischen Mutterlauge des rohen Semicarbazons (Schmp. 203—204°) fällt bei längerem Stehen in der Kälte kein weiteres Semicarbazon mehr aus, desgleichen nicht durch Kochen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler. Entfernt man aber den Alkohol durch Abdampfen auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt und aus verdünntem Alkohol

¹⁾ K. v. Auwers u. Anna Heinze, Ber. 52, 584 (1919).

umkrystallisiert, den Schmp. 183—184° hat. Die Elementaranalyse stimmt für ein Semicarbazon:



Aus den Mutterlaugen lassen sich noch geringe Mengen uneinheitlicher, tiefer als 180° schmelzender Produkte gewinnen.

Wenn es somit auch nicht möglich ist, durch die Semicarbazone eine quantitative Trennung der Oxycampher zu bewirken, so ist doch mit Sicherheit festgestellt, daß der durch Reduktion des Campherchinons mittels Zink und Essigsäure erhaltene Manassesche α -Oxycampher ein Gemisch von zwei Isomeren darstellt, von denen das eine mit dem β -Oxycampher identisch ist. Diese Trennung durch die Semicarbazone ist der anderen, welche durch vorsichtige Ätherifikation mit Alkohol und Salzsäure bewirkt wurde, dadurch überlegen, daß dabei keine Mineralsäure verwendet wird, die eine Umlagerung bewirken könnte, und ferner dadurch, daß die Reaktion sich in der Kälte, also unter den mildesten Versuchsbedingungen vollzieht.

Bei der Zersetzung des Semicarbazons (Schmp. 183—184°) mit Oxalsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation wird der Oxycampher vom Schmp. 196—197,5° gewonnen, für den wir bis auf weiteres die Bezeichnung α -Oxycampher beibehalten wollen. Aus diesem α -Oxycampher wird kein hochschmelzendes Semicarbazon mehr erhalten, sondern das von dem Schmelzpunkt 182—183°. Leider ist diese mit dem β -Oxycampher isomere Verbindung sehr unbeständig. Nach kurzer Zeit verliert sie ihre krystalline Struktur und wird zu einem klaren Öle von stark saurem Charakter. Die Verbindung löst sich dann in Natriumcarbonatlösung und kann erst nach Ansäuern mit Mineralsäure ausgeäthert werden. Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand bald krystallin und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 186—187°. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, entsteht daraus ein in Äther schwer löslicher Körper vom Schmp. 218—219°. Diese Umwandlung entspricht der

von Camphersäure (Schmp. 187°) zu Camphersäureanhydrid (Schmp. 219—220°). In dem Reduktionsprodukt des Campherchinons kann die Camphersäure nicht enthalten gewesen sein, da dieses mehrmals mit Natriumcarbonatlösung behandelt worden war.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von Theod. Menniken.

Racemischer α - + β -Oxycampher.

Bei der Darstellung wurde die Vorschrift befolgt, welche Manasse für den aktiven Oxycampher gegeben hat.¹⁾

20 g (d + l) Campherchinon²⁾ werden in möglichst wenig Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit etwa 180 ccm warmen Wassers (40—50°) versetzt, um das Campherchinon in fein verteilter Form wieder auszufällen. Die Reduktion erfolgt bei 50—60° durch portionenweise Zugabe von Zinkstaub unter fortwährendem Umrühren. Sie ist in kurzer Zeit beendet, was sich an der Entfärbung der Lösung zeigt. Der überschüssige Zinkstaub wird sofort abfiltriert und mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich bereits ein Teil des Oxycamphers aus. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat mit Kochsalz gesättigt, wobei sich dichte Flocken von Oxycampher abscheiden. Im Scheidetrichter wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Das nach dem Abpressen auf Tonscherben aus Ligroin (Sdp. 75—100°) oder aus Octan umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 203—205°. Die Ausbeute beträgt 90 bis 95% der Theorie.

Racemischer fester β -Oxycampher-methyläther.

Schmp. 133—134° (Formel IV).

10 g dieses α - + β -Oxycamphers werden in der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Methylalkohols, der 5—9% Salzsäuregas enthält, gelöst und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden

¹⁾ Ber. 35, 3812 (1902).

²⁾ Dies. Journ. 95, 65 (1917).

beginnt die Abscheidung schöner prismatischer, stufenförmig angeordneter Krystalle. Wenn nach ein bis zwei Tagen die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, wird er abfiltriert, mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 50% des Gewichtes des angewandten Oxycamphers. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt dieser feste Methyläther bei 133—134°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 344° fast unzersetzt, dagegen vollständig unzersetzt unter 4 mm Druck bei 160°. Der feste Methyläther des Oxycamphers bildet weder eine Grignard-Verbindung, noch ein Semicarbazon.

0,1123 g, 0,1152 g gaben 0,2976 g, 0,3058 g CO₂ und 0,0974 g, 0,1009 g H₂O.

Gef. f. C₂₂H₃₆O₄ = 72,53 (−0,23, −0,11)% C.
9,89 (−0,18, −0,09)% H.

Aktiver fester β-Oxycampher-methyläther.
Schmp. 149—150° (Formel IV).

Diese Verbindung wurde aus dem Oxycampher¹⁾ von Manasse nach dessen Vorschrift¹⁾ dargestellt; sie stimmt in ihrem Verhalten bis auf den Schmelzpunkt mit dem inaktiven β-Oxycampher-methyläther überein. $[\alpha]_D^{20} = +174,2^\circ$.

Molekulargewichtsbestimmungen.

A. Durch Gefrierpunktniedrigung nach Beckmann.

a) Racemischer Äther.

0,1288 g Subst. 13,6125 g Benzol E = 0,135°

C₂₂H₃₆O₄: Ber. M = 364. Gef. M = 350,5.

b) Aktiver Äther.

0,1945 g Subst. 13,6241 g Benzol E = 0,217°

0,2513 g „ 13,6241 g „ E = 0,265°.

C₂₂H₃₆O₄: Ber. M = 364. Gef. M = 330; 348.

B. Durch Dampfdichte unter vermindertem Druck nach Bleier u. Cohn.²⁾

a) Racemischer Äther. Ber. f. C₂₂H₃₆O₄: M = 364.

Heizflüssigkeit Naphthalin. Sdp. = 218°. Konstante = 1144.

Anfangsdruck 1,5 mm.

6,6 mg Subst. gaben 21 mm Druckerhöhung. Gef. M = 359,5

7,9 mg „ „ 25 mm „ „ M = 361,5.

¹⁾ Ber. 35, 3812 (1902).

²⁾ Wien. Monatsh. 20, 505, 909 (1899); 21, 575 (1900); H. Meyer, Analyse und Konstitution (4. Aufl., S. 402ff., 1922).

b) Aktiver Äther. Ber. f. $C_{22}H_{36}O_4$: $M = 364$.

Heizflüssigkeit Anilin. Sdp. = 183° . Konstante = 1060.
Anfangsdruck 2 mm.

9,8 mg Subst. gaben	28 mm Druckerhöhung.	Gef. $M = 371$
5,8 mg „ „	16 mm „ . „	$M = 380$
3,7 mg „ „	11 mm „ . „	$M = 354$
7,85 mg „ „	22 mm „ . „	$M = 375$
Mittel		$M = 370$

Heizflüssigkeit Naphthalin. Sdp. = 218° . Konstante = 1144.
Anfangsdruck 2 mm.

8,6 mg Subst. gaben	27 mm Druckerhöhung.	Gef. $M = 364,4$
7 mg „ „	22 mm „ . „	$M = 364$.

Aktiver fester β -Oxycampher-methyläther aus
aktivem β -Oxycampher (Formel IV).

Wird β -Oxycampher in analoger Weise wie α - + β -Oxycampher mit 5—9 prozent. methylalkoholischer Salzsäure behandelt, so scheiden sich aus der Lösung nach eintägigen Stehen die schönen prismatischen Krystalle des festen Methyläthers ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei 149 — 150° . Aus 5 g β -Oxycampher wurden 4,5 g fester Äther erhalten.

Zu den weiteren Versuchen wurde als Ausgangsmaterial Campherchinon der Höchster Farbwerke¹⁾ benutzt, welches die Drehung $[\alpha]_D^{25} = -91,43^\circ$ zeigte.

Aktiver β -Oxycampher aus festem aktivem β -Oxycampher-methyläther (Formel I).

Fester Methyläther wird nach der Vorschrift von Manasse²⁾ mit der 5—10 fachen Menge konzentrierter Salzsäure (1,18) übergossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Er löst sich allmählich in der Salzsäure auf. Die Reaktion wird durch zeitweises Umschütteln des Reaktionsgemisches befördert. Ist aller Methyläther in Lösung gegangen, so wird mit Wasser

¹⁾ Für die Liberalität, mit der die Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning diese Untersuchung durch wiederholte kostenlose Überlassung größerer Mengen von Campherchinon gefördert haben, spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. med. C. Lautenschläger verbindlichsten Dank aus. B.

²⁾ Ber. 35, 3811 (1902).

verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, dann filtriert und der Äther verdampft. Der Oxycampher bleibt als schaumige Masse zurück. Aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert, schmilzt er bei 211—212°. Aus 8 g festem Methyläther wurden auf diese Weise 7,5 g β -Oxycampher gewonnen. Nach Analysen von Manasse¹⁾ hat der β -Oxycampher dieselbe Zusammensetzung wie der sog. α -Oxycampher, der nach vorliegender Untersuchung ein Gemenge von α - und β -Oxycampher ist.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

0,0856 g Subst. 18,1885 g Benzol. $E = 0,140^\circ$.
 $C_{10}H_{16}O_2$: Ber. $M = 168$. Gef. $M = 168,1$.

Semicarbazon des β -Oxycamphers (Formel VIII).

1,8 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,8 g Kaliumacetat werden in Wasser gelöst, dazu 2 g β -Oxycampher hinzugefügt und so viel Methylalkohol, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach zweitägigem Stehen wird das abgeschiedene Semicarbazon filtriert und in Alkohol gelöst, um es von eventuell gebildetem Hydrazodicarbonamid, das in Alkohol unlöslich ist, zu trennen. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt das Semicarbazon bei 223—224°. Manasse¹⁾ gibt einen Schmelzpunkt von 203—204° an.

0,0859 g gaben 13,85 ccm N bei $t = 23^\circ$ und $p_{\text{kor.}} = 751,1$ mm.
 3,423 mg „ 0,574 ccm N „ $t = 25,4^\circ$ „ „ = 755 mm.²⁾
 Gef. f. $C_{11}H_{19}O_2N_3$: 18,67 (–0,29; +0,38) % N.

Zersetzung des Semicarbazons des β -Oxycamphers mit Salzsäure bzw. Oxalsäure.

1,2 g Semicarbazon (Schmp. 223—224°) werden mit konzentrierter Salzsäure (1,185) auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und dann das Reaktionsgemisch mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Natriumsulfat abfiltriert und der

¹⁾ Ber. 35, 3811 (1902).

²⁾ Durch Mikroanalyse bestimmt von M. Bredt-Savelsberg.

Äther verdampft. Der Rückstand ist ein festes Oxycampherartiges Produkt, das aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert bei 192—193° schmilzt und sehr unbeständig ist. Nach kurzer Zeit schon beginnt es ölig zu werden. Tritt bei der Zersetzung des Semicarbazons (Schmp. 223—224°) an die Stelle der Salzsäure Oxalsäure und wird das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist, so entsteht ein beständigerer Oxycampher, der nach der Wasserdampfdestillation ungereinigt bei 207—209° und aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert bei 208—210° schmilzt, also annähernd reinen β -Oxycampher darstellt.

Acetat des β -Oxycamphers.

5 g β -Oxycampher (Schmp. 211—212°) wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 10 Minuten gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther verdampft. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, wird beim Stehen krystallin. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 30—50°) liegt der Schmelzpunkt bei 63—64°.

0,1570 g, 0,1554 g gaben 0,3936 g, 0,3919 g CO_2 und 0,1206 g, 0,1192 g H_2O .

Gef. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 68,6 (−0,2, +0,2)% C.
8,58 (+0,02, +0,2)% H.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

0,0945 g Subst. 16,6695 g Benzol. E = 0,138°.

0,0899 g „ 19,8994 g „ E = 0,1075°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$: Ber. M = 210. Gef. M = 205,4; 210,1.

Chlorid des β -Oxycamphers (Formel III).

Zu 7,5 g (theoretisch 7,1 g) nach Besthorn¹⁾ gereinigtem Thionylchlorid werden in einem Saugstutzen, der gegen Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützt wird, unter Eiskühlung aus einem Tropftrichter 10 g in absolutem Äther gelöster β -Oxycampher nach und nach zugegeben. Die Reaktion

¹⁾ Ber. 42, 2697 (1909); Wiener Monatsh. 34, 561 (1913).

tritt sofort unter HCl- und SO₂-Entwicklung ein. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich feine Nadelchen des Chlorides aus. Sobald die Reaktion in der Kälte nachläßt, wird die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Hat dann die Gasentwicklung aufgehört, so wird an der Wasserstrahlpumpe unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert und mehrmals der Niederschlag mit eiskaltem Äther ausgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abdunsten des Äthers neues Chlorid aus, das gesondert filtriert und mit wenig kaltem Äther ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 90–95%. Aus absolutem Äther umkrystallisiert, schmilzt das Chlorid bei 207–208° unter geringer Zersetzung. Es löst sich schwer in Ligroin (Sdp. 30–50°), leicht in Benzol.

0,1738 g gaben 0,1326 g AgCl.

Gef. f. C₂₀H₃₀O₂Cl₂: 19 (–0,12) % Cl.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

0,1326 g Subst. 16,4729 g Benzol. E = 0,105°.

C₂₀H₃₀O₂Cl₂: Ber. M = 373. Gef. M = 383,3.

Das reine β-Chlorid ist an der Luft ziemlich beständig; mit der Zeit verändert es sich jedoch unter Entwicklung von Salzsäure und Erniedrigung des Schmelzpunktes (nach drei Wochen Schmelzpunkt 196–198°). In Lösung geht die Zersetzung schneller vor sich. Nach zwei Wochen läßt sich das β-Chlorid aus einer absoluten ätherischen Lösung nicht mehr krystallin gewinnen. Es hinterbleibt beim Verdunsten ein öliges Chlorid, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

Fester β-Oxycampher-methyläther aus β-Oxycampherchlorid (Formel III und IV).

Wird β-Oxycampherchlorid mit absolutem Methylalkohol oder besser mit Natriummethylat erwärmt, so geht es allmählich in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich die schönen prismatischen Krystalle des β-Oxycampher-methyläthers ab. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigen sie denselben Schmelzpunkt 149–150° wie der aus aktivem Oxycampher mit Methylalkohol und Salzsäure gewonnene feste β-Oxycampher-methyläther.

Darstellung des festen β -Oxycampherchlorids aus dem Gemenge von Manasseschem α - + β -Oxycampher.

Zu 7,5 g frisch gereinigtem Thionylchlorid werden 10 g α - + β -Oxycampher, in absolutem Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Reaktion beginnt sofort. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich festes Chlorid ab. Nach eintägigem Stehen ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird in einer Kältemischung abgekühlt, unter Feuchtigkeitsabschluß das abgeschiedene feste Chlorid filtriert und mehrmals mit wenig kaltem Äther gut ausgewaschen. Das so gewonnene Chlorid bildet die gleichen Nadelchen, wie das aus reinem β -Oxycampher erhaltene Chlorid; aus absolutem Äther oder Pentan umkristallisiert, schmilzt es genau wie dieses bei 207—208°. Die Ausbeute an festem Chlorid beträgt 4—4,5 g.

0,1639 g gaben 0,1254 g AgCl.

Gef. f. $C_{20}H_{30}O_2Cl$: 19 (–0,07) % Cl.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

0,1475 g Subst. 16,8436 g Benzol. $E = 0,115^\circ$.

$C_{20}H_{30}O_2Cl_2$: Ber. $M = 373$. Gef. $M = 380,7$.

Das auf diese Weise aus dem α - + β -Oxycampher gewonnene feste Chlorid ist somit identisch mit dem aus reinem β -Oxycampher gewonnenen. Während aber die Umsetzung des reinen β -Oxycamphers zu festem Chlorid fast quantitativ erfolgt, werden α - + β -Oxycampher nur zu 40—50% in festes Chlorid verwandelt. Die Mutterlauge der Chlorierung des α - + β -Oxycamphers enthält nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum noch ein dunkelbraunes, chlorhaltiges Öl, das sich bei der Destillation, auch im Hochvakuum, zersetzt.

Darstellung von festem β -Oxycampher-methyläther neben flüssigem α -Oxycampher-methyläther aus α - + β -Oxycampher.

10 g α - + β -Oxycampher werden — wie vorher beschrieben — mit 7,5 g reinem Thionylchlorid in Reaktion gebracht und ohne das feste Chlorid abzufiltrieren, Äther und überschüssiges Thionylchlorid an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Der Rück-

stand, der aus dem festen Chlorid (Schmp. 207—208°) und einem öligen Chlorid besteht, wird mit absolutem Methylalkohol gekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus der methylalkoholischen Lösung die typischen Krystalle des festen Methyläthers ab, die abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 149—150° schmelzen. Ausbeute 4 g.

Aus dem Filtrat wird der Methylalkohol an der Wasserstrahlpumpe zur Hälfte abgesaugt, wobei sich noch eine geringe Menge festen Äthers abscheidet, die abfiltriert wird. Aus diesem Filtrat werden dann die letzten Reste Methylalkohol entfernt und das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 14 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge geht bei 115—117° über. Das Öl ist nicht einheitlich. Trotz mehrmaligem Fraktionieren bei 2 mm Druck entsteht jedesmal ein Vorlauf, eine Hauptfraktion und in geringer Menge ein fester Rückstand. Bei der dritten Fraktionierung geht die Hauptmenge bei 70—72° (2 mm) über.

0,1184 g, 0,1066 g gaben 0,3013 g, 0,2830 g CO₂ und 0,0973 g, 0,0920 g H₂O.

Gef. f. C₁₁H₁₈O₂: 72,53 (−0,05, −0,09) % C.
9,89 (−0,29, −0,23) % H.

Flüssiger Oxycampher-methyläther aus α - + β -Oxycampher nach Manasse.¹⁾

10 g α - + β -Oxycampher werden in der fünffachen Menge absoluten Methylalkohols gelöst und auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler unter Einleiten von trockener Salzsäure 9 bis 10 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Soda alkalisch gemacht, mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther verdampft. Als Rückstand bleibt ein dunkel gefärbtes Öl. Dieses Öl verhält sich ebenso wie das aus dem Chlorid dargestellte, vorstehend beschriebene Öl. Bei wiederholtem, fraktioniertem Destillieren unter 2 mm Druck ging die Hauptfraktion bei 72—73° über.

¹⁾ Ber. 35, 3811 (1902).

0,1245 g gaben 0,3305 g CO_2 und 0,1105 g H_2O .

Gef. f. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 72,53 (−0,13) % C.
9,96 (−0,03) % H.

Wird flüssiger Oxycampher-methyläther mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte behandelt, so wird er nicht wie der feste Oxycampher-methyläther verseift, sondern bleibt als farbloses Öl zurück vom Sdp. 68—69° (1,5 mm), also unverändert.

Flüssiger monomerer Oxycampher-methyläther aus festem dimeren β -Oxycampher-methyläther (Formel V).

Wird fester dimerer Methyläther mit absolutem Methanol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und dabei trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so wird er nach 2 bis 3 Stunden vollständig in flüssigen monomeren Methyläther vom Sdp. 81° (4 mm) verwandelt.

Darstellung des flüssigen monomeren Oxycampher-methyläthers über das Natriumsalz des α - + β -Oxycamphers (Formel V).

10 g Oxycampher werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und etwa 2 g Natriumdraht in die Lösung eingepreßt. Die Reaktion erfolgt sofort unter Wasserstoffentwicklung, wobei sich das gelblichweiße Natriumsalz des Oxycamphers am Boden des Gefäßes absetzt. Um zu verhindern, daß sich das Salz an dem Natriummetall festsetzt und so dessen Wirkung verhindert, muß oft umgeschüttelt und der Natriumdraht mit einem Glasstab von anhaftendem Natriumsalz freigemacht werden. Die Reaktion ist beendet, wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört und auch nach erneuter Zugabe von wenig blankem Natrium keine Wasserstoffblasen mehr aufsteigen. Das überschüssige Natrium wird möglichst entfernt, 5 g Jodmethyl zugegeben und wiederum von Zeit zu Zeit gut umgerührt. Man kann den Verlauf der Reaktion an der Färbung des Bodenkörpers verfolgen, indem die gelbliche Färbung des Natriumsalzes des Oxycamphers verschwindet und die weiße des Jodnatriums vorherrschend wird. Nach 3—4 Stunden werden erneut 5 g Jodmethyl zugegeben und das Reaktionsgemisch nach längerer Zeit unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen. Dann

wird vom Jodnatrium abfiltriert und der Äther abgedampft. Als Rückstand bleibt ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das im Vakuum bei 78—79° (3 mm), 82° (4 mm) übergeht. Ausbeute 60—70%.

0,1425 g gaben 0,3769 g CO₂ und 0,1264 g H₂O.

Gef. f. C₁₁H₁₈O₂: 72,53 (−0,36)% C.
9,96 (−0,04)% H.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann.

0,3879 g Subst 11,4173 g Benzol. E = 0,954°.

0,5022 g „ 11,4173 g „ E = 1,214°.

C₁₁H₁₈O₂: Ber. M = 182. Gef. M = 174; 177.

Darstellung des flüssigen monomeren
β-Oxycampher-methyläthers über das Natriumsalz
des β-Oxycamphers.

Die Darstellung des Methyläthers aus β-Oxycampher mittels Natrium und Jodmethyl verläuft genau wie beim α- + β-Oxycampher. Die Umsetzung erfolgt jedoch schneller. Es resultiert ein Öl vom Sdp. 68° (2 mm).

0,1416 g gaben 0,3748 g CO₂ und 0,1278 g H₂O.

Gef. f. C₁₁H₁₈O₂: 72,53 (−0,3)% C.
9,96 (+0,14)% H.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch Dampfdichte unter vermindertem Druck nach Bleier u. Cohn.

Heizflüssigkeit Anilin. Sdp. 183°. Konstante 1060. Anfangsdruck 2 mm.

12,05 mg Subst. gaben 68 mm Druckerhöhung.

Ber. f. C₁₁H₁₈O₂: M = 182. Gef. M = 186.

Grignardierung des flüssigen Oxycampher-
methyläthers (Formel V und VI).

1,6 g blanke Magnesiumspäne werden in einem Schwickerath-Kolben mit absolutem Äther überschichtet und 10 g Brombenzol hinzugefügt. Die Reaktion tritt sofort ein, sobald mit einem Körnchen Jod geimpft wird. Sie muß aber bald durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden und ist dann nach 2 Stunden beendet. Nach dem Erkalten wird eine Lösung von 10 g flüssigem Oxycampher-methyläther in ab-

solutem Äther tropfenweise zugegeben. Die Einwirkung des gebildeten Magnesiumbrombenzols auf den Methyläther erfolgt in der Kälte. Ist aller Methyläther zugetropft, so wird das Reaktionsgemisch noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann das gebildete Brom-Magnesium-Komplexsalz durch Chlorammoniumlösung zersetzt, wobei der entstandene ortho-[Phenyl-oxy]-Epiborneol-methyläther in die ätherische Lösung geht. Diese wird im Scheidetrichter von der Chlorammoniumlösung getrennt und letztere mehrmals ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther verdampft. Der Rückstand ist ein dickes braunes Öl, das durch fraktionierte Destillation bei 2 mm gereinigt wird. Sdp. 143—144°. Mit dem Vorlaufe ging neben unverändertem Brombenzol und flüssigem Oxycampher-methyläther bei 80° eine feste Substanz über, die umkrystallisiert bei 69° schmolz und sich als Diphenyl erwies. Das Grignardierungsprodukt ist ein sirupartiges Öl.

0,2132 g gaben 0,6125 g CO₂ und 0,1774 g H₂O.

Gef. f. C₁₇H₂₄O₂: 78,46 (−0,08) % C.
9,23 (+0,08) % H.

Bestimmung der Molekularrefraktion.

$n_D^{1,2} = 1,54493$. $d_4^{1,2} = 1,0894$.

MR_D (C₁₁H₁₉O·O·C₆H₅): Ber. 75,87. Gef. 75,85.

Bestimmung der Molekularrefraktion des flüssigen Oxycampher-methyläthers.

Verwendetes Material: flüssiger Oxycampher-methyläther aus aktivem α - + β -Oxycampher nach Manasse.

a) Frakt. Sdp. 72—73° (2 mm).

$n_D^{2,2} = 1,47406$. $d_4^{2,2} = 1,0179$.

MR_D (C₁₁H₁₈O''O): Ber. 50,25. Gef. 50,29.

b) Frakt. Sdp. 70—71° (2 mm).

$n_D^3 = 1,47428$. $d_4^3 = 1,0185$.

MR_D (C₁₁H₁₈O''O): Ber. 50,25. Gef. 50,25.

Verfahren zur Trennung des Gemisches von α - + β -Oxycampher und zur Gewinnung von α -Oxycampher.

I. Trennung durch Ätherifikation.

Wir haben gesehen, daß es keine Schwierigkeiten bietet, den β -Oxycampher, dank seiner Acetalbildung, aus dem

Reduktionsprodukt des Campherchinons rein herauszuarbeiten. Dagegen war es bisher nicht gelungen, den α -Oxycampher zu isolieren, vielmehr hatte Manasse das Gemenge von α - + β -Oxycampher für α -Oxycampher gehalten und auch so bezeichnet. Nach den Ergebnissen vorstehender Experimentaluntersuchung bleibt α -Oxycampher bei vorsichtigem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte als solcher erhalten, während der β -Oxycampher acetalysiert wird. Darauf läßt sich ein Verfahren zur Trennung begründen und zwar am besten folgendermaßen:

8 g α - + β -Oxycampher werden in absolutem Methylalkohol gelöst und in diese Lösung Tag für Tag etwa 200 Blasen gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Nach 4 Tagen beginnt die Abscheidung des festen Methyläthers. Wird der jeweilige Niederschlag abfiltriert, so ist nach 8 Tagen die Reaktion beendet. Es entsteht kein fester Methyläther mehr, weder durch ein weiteres Einleiten von gasförmiger Salzsäure, noch durch Verdünnen der Lösung mit Methylalkohol. Ausbeute an festem Methyläther 4 g. Schmp. 149—150°. Die Mutterlauge wird mit Soda neutralisiert, der Methylalkohol aus der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Die ätherische Lösung, über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, wird abfiltriert und der Äther verdampft. Der Rückstand ist fest, durch Spuren von Öl gelblich gefärbt. Das Öl wird durch Abpressen auf Ton entfernt und das feste Produkt aus Pentan umkrystallisiert. Schmp. 168—169°. Die Verbindung in Äther gelöst, bildet mit metallischem Natrium ein Natriumsalz, sie gibt mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, verhält sich also wie ein Oxycampher. Mit methylalkoholischer Salzsäure bildet dieser Oxycampher in der Kälte keinen festen Methyläther, mit Thionylchlorid kein festes Chlorid, mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon vom Schmp. 182—183°. Dieser Oxycampher verändert sich rasch beim Aufbewahren; er verliert seine krystalline Struktur und wird in Natriumcarbonat löslich. Aus der Carbonatlösung läßt sich Camphersäure (Schmp. 186 bis 187°) ausfällen.

II. Trennung des α - vom β -Oxycampher durch die Semicarbazone.

4,2 g Semicarbazidchlorhydrat und 3,5 g Kaliumacetat werden in Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und 5 g α - + β -Oxycampher und so viel Methylalkohol hinzugefügt, bis klare Lösung eintritt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur beginnt die Abscheidung von Semicarbazon des β -Oxycamphers. Nach dem Trocknen an der Luft werden so Semicarbazone erhalten, die je nach den Versuchsbedingungen bei 207—207,5° und 211—211,5° schmelzen. Wurde z. B. zur Semicarbazondarstellung α - + β -Oxycampher vom Schmp. 205 bis 206° verwendet, der sich bei der Reduktion des Campherchinons beim Erkalten aus der Essigsäurelösung bereits abscheidet, so bildet sich ein Semicarbazon, das ungereinigt bei 208—210° und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 217—217,5° schmolz, also dem Schmelzpunkt des reinen Semicarbazons des β -Oxycamphers (Schmp. 223—224°) nahe kam.

Wird das Semicarbazon (Schmp. 211—211,5°) mit einer gesättigten Oxalsäurelösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, so spaltet es sich zu Oxycampher auf, der mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus Ligroin umkrystallisiert, bei 209—210° schmilzt, also identisch ist mit dem Oxycampher, der durch Versetzen des Semicarbazons des β -Oxycamphers mit Oxalsäure entsteht.

In dem Filtrat des ausgeschiedenen β -Oxycamphersemicarbazons ist das Semicarbazon des α -Oxycamphers enthalten. Nach dem Abdampfen der methylalkoholischen Lösung scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden Krystalle erhalten, die bei 183—184° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem, den Manasse für das Semicarbazon seines α -Oxycamphers angibt.

0,1106 g gaben 18 ccm N bei $t = 22,5^\circ$ und $p_{\text{korrt.}} = 748,7$ mm.

Gef. f. $C_{11}H_{19}O_2N_3$: 18,667 (–0,11) % N.

Wird das Semicarbazon vom Schmp. 183—184° analog dem Semicarbazon vom Schmp. 211—211,5° mit Oxalsäure zersetzt, so entsteht als Zersetzungsprodukt ein Oxycampher, der aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert, bei 196 bis

197,5° schmilzt, sich aber so rasch verändert, daß sich beim Liegenlassen an der Luft sein Schmelzpunkt schon nach einem Tage auf 140—142° erniedrigt. Nach mehreren Tagen hat dieser Oxycampher seine krystalline Struktur verloren und ist zum Teil zu einem klaren Öl von saurem Charakter geworden. Das Öl löst sich in Natriumcarbonatlösung auf und läßt sich erst nach Ansäuern mit Salzsäure ausäthern. Als Rückstand der Ätherlösung bleibt ein Öl, das nach eintägigem Stehen zum Teil erstarrt. Mit Pentan behandelt, löst sich der ölige Teil, während die Krystalle unlöslich zurückbleiben und, aus Benzol oder Essigester umkrystallisiert, bei 186—187° schmelzen. Diese Säure, deren Schmelzpunkt dem der Camphersäure (Schmp. 187°) entspricht, geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Camphersäureanhydrid über. Aus Alkohol umkrystallisiert, liegt der Schmelzpunkt bei 219—220°, entspricht also dem Schmp. 219° des Camphersäureanhydrids.

Chlorierung des Oxycamphers (Schmp. 196—197,5°)
(Formel VII).

Wird Oxycampher (Schmp. 196—197,5°), der durch Zersetzung des Semicarbazons (Schmp. 183—184°) mit Oxalsäure gewonnen wurde, wie vorstehend beschrieben behandelt (mit reinem Thionylchlorid), so tritt sofort eine lebhafte Reaktion ein. Eine Abscheidung von festem Chlorid erfolgt aber nicht (ein Zeichen, daß kein β -Oxycampher vorhanden ist). Nach beendigter Reaktion wird das Reaktionsgemisch zur Rückgewinnung des Ausgangsmaterials mit Soda alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther abgedampft. Der zurückbleibende Oxycampher schmilzt ungereinigt bei 191—193° und aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert bei 196—197,5°.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Die Halochromie acylierter Aminochalkone
und verwandter Verbindungen.
(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. II.¹⁾)

Von

W. Dilthey und C. Berres.

(Eingegangen am 21. Januar 1926.)

Anlässlich der Überführung von Acetylaminochalkonen in Pyryliumsalze machte der eine von uns (C. Berres) die Beobachtung²⁾, daß diese Chalkone relativ sehr beständige Salze mit Überchlorsäure usw. zu liefern vermochten, die sogar in einigen Fällen aus heißem Lösungsmittel umkrystallisierbar waren.

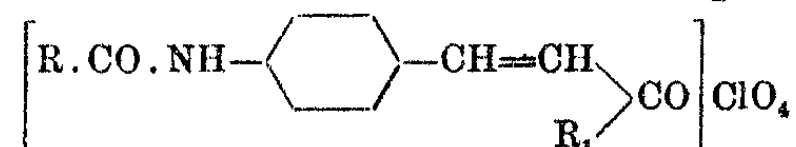
Dies veranlaßte uns, nach den Ursachen dieser Beständigkeit, welche weit über diejenigen der analogen Addukte der unsubstituierten Grundkörper hinausgeht, zu forschen, wobei sich herausstellte, daß hierfür die Parastellung der Acetylaminogruppe wesentlich ist, denn das Perchlorat des *m*-Acetylaminobenzalacetophenons erwies sich, wie auch andere Salze dieses Chalkons als ebenso unbeständig wie das Perchlorat des unsubstituierten Chalkons, d. h. nur einige Tage im Exsiccator haltbar.

Dann interessierte uns die Zusammensetzung der Salze. Als geeignet für eine vergleichende Untersuchung erwiesen sich nur die Perchlorate, da die Zusammensetzung anderer Addukte (wir führen im experimentellen Teil einige derselben unter Vorbehalt an) bei verschiedenen Chalkonen so verschiedenartig war, daß keine vergleichenden Schlüsse gezogen werden konnten. Die Perchlorate zeigten im Maximum der Überchlorsäureaufnahme

¹⁾ I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 109, 273 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 346 (1925).

durchweg die Zusammensetzung 1 Acetylamino-*cyclohexanon* + 1 HClO₄. Es gelang auf keine Weise mehr, als ein Mol. HClO₄ an ein Keton zu addieren. Es hätte daher zunächst keinem Zweifel unterlegen, die Formel dieser normalen Monoperchlorate



zu schreiben, d. h. anzunehmen, daß der Wasserstoff der Säure vom Carbonylsauerstoff gebunden wird, wie in den Perchloraten der unsubstituierten Grundkörper¹⁾, wenn eben nicht die große Beständigkeit dieser Salze zu andersartiger Konstitutionsauffassung ermuntert hätte, und zwar blieb die Frage zu beantworten, ob nicht vielleicht in der Acetylamino-Gruppe die säurebindende Stelle zu suchen sei. Allerdings wissen wir, daß durch Acylierung die Fähigkeit einer Aminogruppe zur Salzbildung weitgehend beeinträchtigt, unter Umständen ganz beseitigt wird. Gegenüber starken Säuren bleibt jedoch in vielen Fällen trotz Acylierung noch Aufnahmefähigkeit übrig und ganz besonders kommt dies gegenüber einer so starken Säure wie Überchlorsäure zum Ausdruck. Die Bindungsmöglichkeit des Überchlorsäurewasserstoffs an der Acetylamino-Gruppe war daher nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

Die Entscheidung dieser Frage zugunsten der CO-Gruppe ließ sich auf zweifache Art treffen. Einmal durch die Zusammensetzung der Salze. Dieselbe war bei Acetylamino-*cyclohexanon* mit je einer CO- und R.CO.NH-Gruppe stets 1:1, so daß beide Gruppen gleichmäßig in Frage kamen. Im Di-(acetylamino-*cyclohexanon*)-perchlorat erwies sich die Zusammensetzung als 1 Keton:1 Säure, obwohl zwei Acetylamino-Gruppen vorhanden sind. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, daß diese an der Salzbildung direkt beteiligt sind, sehr gering.

Eine andere Entscheidung zugunsten der CO-Gruppe ergab sich durch farbvergleichende Betrachtung nach dem Vorbild von P. Pfeiffer.²⁾ Zwei Grundprinzipien sind hier maßgebend: 1. Salzbildung an der CO-Gruppe wirkt bathochrom, 2. Salzbildung an der Aminogruppe wirkt hypsochrom oder zum

¹⁾ Vergleiche hierzu die Ausführungen von P. Pfeiffer, Ann. Chem. 441, 297 (1925).

²⁾ Ann. Chem. 441, 228 ff. (1925).

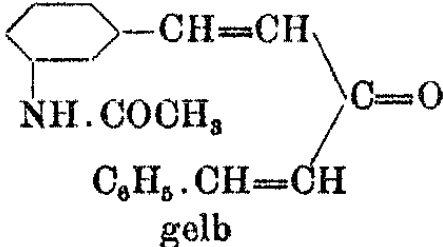
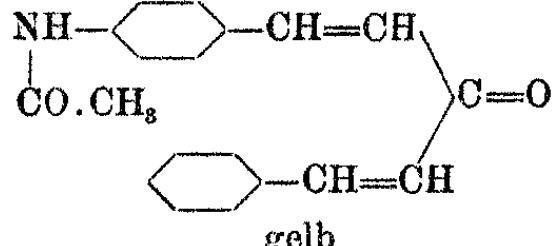
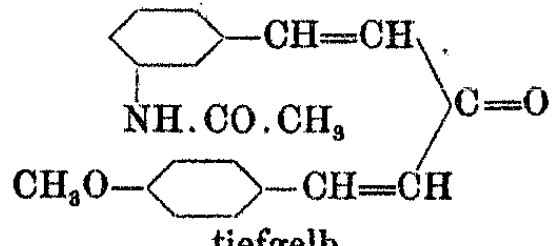
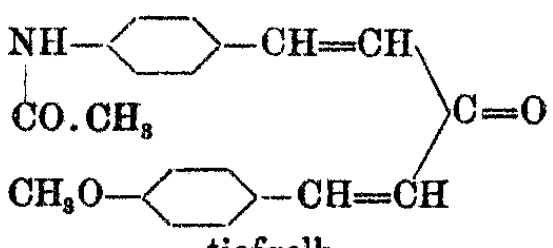
mindesten nicht wesentlich farbverändernd. Bei der Übertragung auf unsere Salze mußten wir lediglich die naheliegende Voraussetzung machen, daß das, was für die freie Aminogruppe gilt, auch für die acylierte Aminogruppe die Regel ist, daß also auch hier eine eventuelle Salzbildung hypsochrome Wirkung hat. Die folgende Übersicht zeigt nun, daß die Salzbildung ungesättigter aromatischer, acylierter Aminoketone stets bathochrom wirkt — die Perchlorate sind immer tiefer farbig als die Ketone selbst und daraus folgt, daß in allen Fällen Oxoniumsalze¹⁾ vorliegen.

A. Monoperchlorate der Acetylaminochalkonreihe.

Chalkon und seine Farbe	Farbe des Perchlorats	Farbe des Perchlorats des unsubstituierten Chalkons
1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ hellgelb	orange-gelb	gelb
2. $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ hellgelb	orange-gelb	gelb
3. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ hellgelb	orange	gelb
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$ gelb	orangerot	orangerot
5. $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$ gelb	braunrot	orangerot
6. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$ gelborange	rotviolett	orangerot
7. $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ NH · CO · CH ₃ hellgelb	gelb	gelb

¹⁾ Der Ausdruck „Oxonium“ sei nur in dem Sinne gebraucht, als damit angedeutet werden soll, daß das Säurewasserstoffatom an den Sauerstoff getreten ist.

B. Monoperchlorate der Acetylaminodibenzal-acetonreihe.

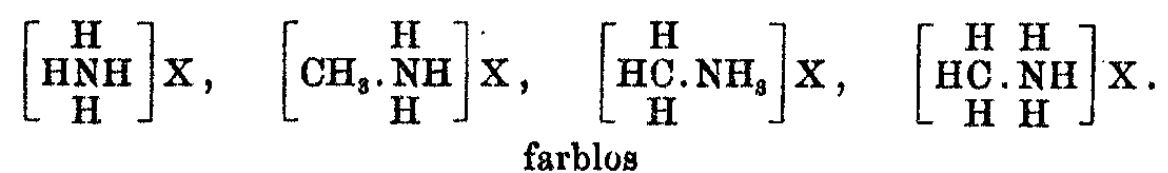
Keton und seine Farbe	Farbe des Perchlorats	Farbe des Perchlorats des stickstofffreien Ketons
8.  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ gelb	rot	rot
9.  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ gelb	gelbstichig rot	rot
10.  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ tiefgelb	dunkelrot- violett	violett
11.  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH}$ tiefgelb	violett (grüner Glanz)	violett

Nur in einem Falle, dem des Di-(p-acetylaminobenzal)-cyclohexanons erhielten wir zunächst ein gelbes Perchlorat, welches sich in der Farbe kaum von der des Ausgangskörpers unterschied. Da unter veränderten Bedingungen ein violettes Perchlorat erhalten werden konnte, glaubten wir, eine Salzisomerie vor uns zu haben, von der Art, wie sie P. Pfeiffer¹⁾ an dem Beispiel des Dimethylaminobenzal-p-methoxyacetophenons aufgefunden hat. Er erhielt von diesem Keton ein gelbes und ein blaues Monoperchlorat, welche er, das gelbe

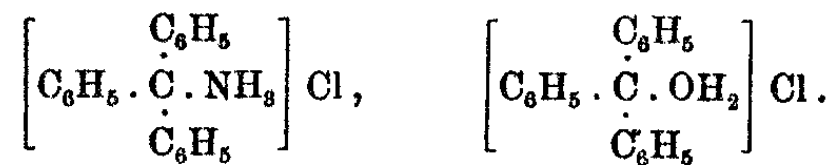
¹⁾ A. s. O. S. 237.

nach dem Ammonium-, das blaue nach dem Oxoniumsalztypus formulierte. Allerdings erwies sich die Isomerie als nicht absolut vollständig, indem nämlich die Umwandlung des gelben in das blaue Salz mit der Aufnahme von Wasser verbunden ist. Eine genaue Untersuchung der beiden Perchlorate des Di-(acetylaminobenzal)-cyclohexanons ergab nun ebenfalls keine vollständige Salzisomerie, sondern einen Gehaltsunterschied von einem Mol Wasser. Aber während bei den Pfeifferschen Salzen der Wassergehalt bei der blauen Verbindung auftritt, ist dies bei den vorliegenden Salzen umgekehrt: wasserfrei ist hier das violette, wasserhaltig das gelbe Salz. Betrachtet man das Wassermolekül als für die Farbe unwesentlich, so wird man das gelbe als Ammonium-, das violette als Oxoniumsalz schreiben. Ist aber das Wassermolekül die Ursache des Farbwechsels, dann müßte nach einer anderen Erklärung gesucht werden.

Wie früher¹⁾ ausgeführt wurde, beruht die Halochromiefarbe, wie überhaupt die Farbe bei organischen Farbsalzen, im wesentlichen 1. auf dem Übergang eines unpolaren Moleküls in ein heteropolares, d. i. auf elektrischen Gegensätzen, und 2. auf dem Auftreten koordinativer Lücken im farbgebenden Ion. Werden diese Lücken ausgefüllt, so ist von wesentlichen, optischen Effekten bei der Salzbildung nicht die Rede. So sind z. B. Ammoniumsalze farblos, weil in ihrem positiven Ion keine koordinativen Lücken vorhanden sind, mag man sie nun als Ammonium- oder als Carboniumsalze schreiben:

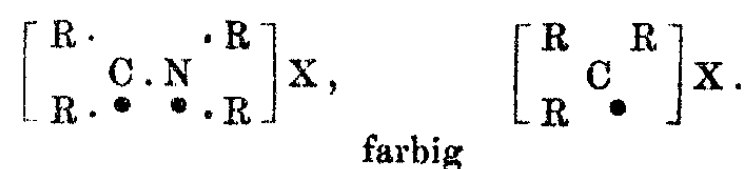


Als Beispiel eines farblosen Carboxoniumsalzes sei das kürzlich von Helferich aufgefundene Hydrat des Triphenylchlormethans angeführt, welches dem Aminotriphenylmethyliumchlorid ganz analog folgendermaßen aufzufassen ist:

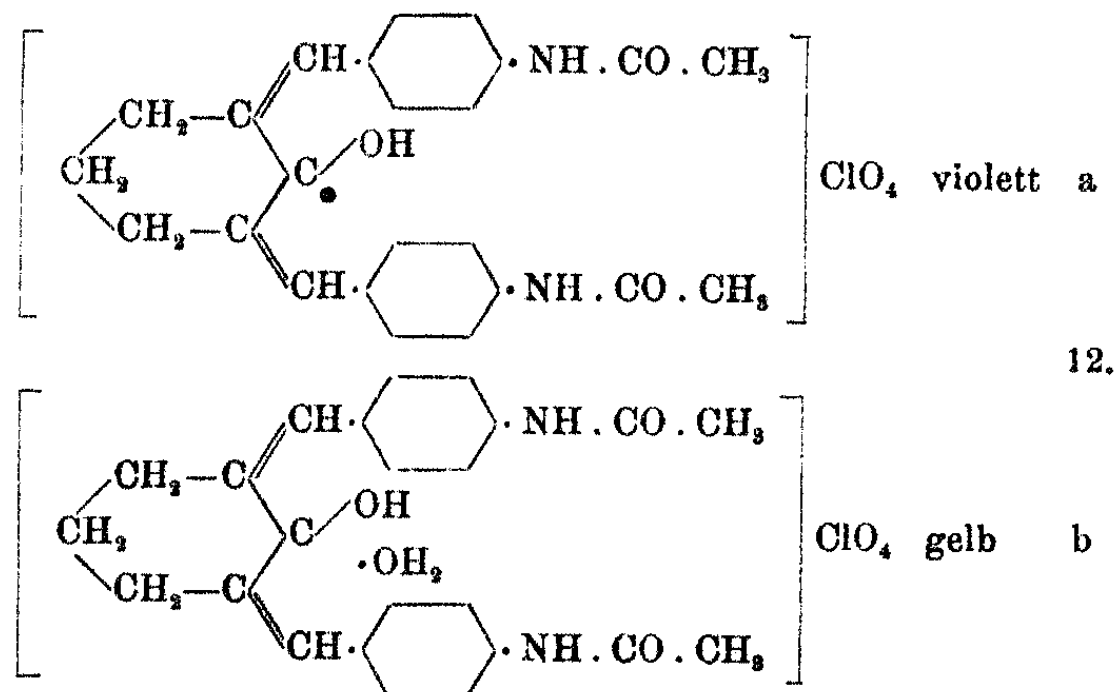


¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 88 (1925).

Mit bathochromem Effekt jedoch sind solche Salzbildungen verbunden, bei denen ortige Lücken erhalten bleiben oder auftreten. Als Beispiel für jene seien die sogenannten Imoniumsalze, welche ortig ungesättigte C- und N-Atome enthalten, als Beispiel für diese Triarylmethylumsalze genannt:



Wenn also vorgeschlagen wird, dem violetten Salz des Di-(acetylaminobenzal)-cyclohexanons die Formel 12 a zu erteilen, wird angenommen, daß seine tiefe Farbe einmal auf



dem heteropolaren Zustand und dann darauf beruht, daß das mit einem Punkt bezeichnete C-Atom koordinativ ungesättigt ist, da Kohlenstoff maximal vierortig¹⁾ ist. Schreibt man andererseits das gelbe Salz nach Formel 12 b, d. h. nimmt man an, daß das eintretende Wasser die freie Koordinationsstelle am Kohlenstoff einnimmt, so erklärt sich der Rückgang der Farbe von Violett nach Gelb durch koordinative Absättigung im farbgebenden Ion — der dreiertige Kohlenstoff geht in den vierortigen über —, also Aufhebung eines der beiden Gründe, auf dem die Farbe beruht.

Nachdem festgestellt war, daß die Acylaminogruppen bei der Bildung vorliegender Perchlorate nicht direkt beteiligt

¹⁾ Nach dem Vorschlag von Theodor Steche, Z. ang. Chem. 39, 36 (1926).

sind, wurde versucht, die Ursache der großen Beständigkeit dieser Salze durch Variieren des Säurerestes zu ermitteln, wobei lediglich gefunden wurde, daß auch bei formylierten und benzoilierten Aminochalkonen die Beständigkeit groß ist.

Bisher hat man vielfach angenommen, daß mit der Acylierung einer Aminogruppe nicht allein ihre salzbildende Fähigkeit, sondern auch ihre Eigenschaft als Auxochrom wesentlich beeinträchtigt werde. Allerdings ist wohl stets mit der Acetylierung ein hypsochromer Effekt verbunden, daß aber noch die Farbe beeinflussende Momente übrig bleiben, lehrt ein Blick auf die Farbe der Perchlorate 1, 2 und 3 der Tabelle und noch besser 4, 5 und 6. Es zeigt sich hier, daß die Benzoylverbindungen stets deutlich tiefer farbig sind als Acetyl- und Formylaminoperchlorate, woraus geschlossen werden muß, daß in diesen Gruppen noch die Farbe beeinflussende Kräfte sind, wie dies in der Reihe der aminischen Triphenylmethanfarbstoffe noch kürzlich von W. Madelung¹⁾ betont wurde.

Versuche.

(Mitbearbeitet von A. Lachs und P. Schier.)

p-Acetylamino-benzalacetophenon (1).

Über die zweckmäßigste Darstellung dieses Chalkons ist von W. Dilthey und C. Berres²⁾ ausführlich berichtet worden.

Monoperchlorat. Nr. 1 (B., S.).

Man versetzt eine Eisessiglösung des Chalkons mit 70-prozent. Überchlorsäure. Hierbei tritt Temperaturerhöhung und Gelb-Rotfärbung ein und es fallen alsbald gelbe orange Nadeln aus, die sich meistens zwischen 206 und 210° zersetzen, in einem Falle lag der Zersetzungspunkt bei 221°.

Zur Analyse wurde die Substanz in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Wasser mit n/10-Natronlauge titriert.

0,2188 g verbrauchten 6 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N, HClO_4$:	Gefunden:
$HClO_4$ 27,5	27,6 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 100 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 346 (1925).

Aus Eisessig, dem man etwas Überchlorsäure zusetzt, läßt sich das Salz unverändert umkrystallisieren, wie eine Chlorbestimmung nach der Sodaschmelze zeigte.

0,105 g gaben 0,0417 g AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N, HClO_4$:	Gefunden:
Cl 9,7	9,83 %.

Perchlorat. 3-Chalkon + 2 $HClO_4$ (B.).

Ohne Zusatz von Überchlorsäure löst sich das Perchlorat erst nach einigem Kochen. Aus der Lösung scheiden sich dunkelorange, farbige Krystalle ab.

0,2057 g verbrauchten 4,1 ccm n/10-NaOH.

0,3149 g gaben nach Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser 0,2487 g Acetylaminochalkon zurück.

Berechnet für $3C_{17}H_{15}O_2N, 2HClO_4$:	Gefunden:
$HClO_4$ 20,16	20,0 %
$C_{17}H_{15}O_2N$ 79,8	79 „ .

Verbindung mit Zinntetrachlorid (S.).

Beim Zugeben einer Zinntetrachloridlösung in Eisessig zu einer ebensolchen des Acetylaminochalkons tritt sofort unter Erwärmen Rotorangefärbung ein. Nach und nach fallen gelbe Krystalle aus, deren Schmelzpunkt zwischen 186 und 190° liegt. Da die Verbindung in heißem Eisessig äußerst schwer löslich ist, wurde sie nur damit ausgekocht. Während vorher der Wert für Zinn sich auf 15,4%, der für Chlor auf 26,4% belief, wurden jetzt nurmehr 14,8% Zinn und 25,1% Cl gefunden. Bei einer wiederholten Darstellung wurden 14,28% Sn und 25,3% Cl gefunden. Diese Werte nähern sich einem normalen Zinntetrachloriddoppelsalz, $2C_{17}H_{15}O_2N, H_2SnCl_6$, welches für Sn 13,75%, für Chlor 24,6% verlangen würde. Da bei der Behandlung das anfangs orange Salz zunehmend blasser wird und schließlich rein gelb ist, darf angenommen werden, daß das normale $SnCl_4$ -Salz noch Zinntetrachlorid aufnehmen kann unter Farbvertiefung.

Zinkchloriddoppelsalz (B.).

Aus der Eisessiglösung des Acetylaminochalkons erhält man mit Chlorzink einen feinkörnigen, gelben Niederschlag,

der bei 227° schmilzt und diesen Schmelzpunkt auch nach Umlösen aus zinkchloridhaltigem Eisessig beibehält.

0,2293 g gaben nach Abrauchen mit rauchender HNO₃ 0,0194 g ZnO.

0,2470 g verbrauchten nach Zersetzen mit Natronlauge 7,8 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

0,2262 g gaben nach Auflösen in Alkohol und Fällern mit Wasser 0,1738 g Acetylaminochalkon.

Berechnet für 3 C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N, HClZnCl ₂ :			Gefunden:
Zn	6,75		6,8 %
Cl	11,0		11,2 „
C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N	82,1		76,8 „

Aus allen voranstehend beschriebenen Salzen konnte das unveränderte Acetylaminochalkon wiedergewonnen werden. Eine Entacetylierung hatte bei der Salzbildung also nicht stattgefunden.

p-Benzoylaminobenzalacetophenon (S.) (3).

Diese Verbindung wurde von Kauffmann und Burckhardt¹⁾ durch Benzoylieren des Aminochalkons, von P. Pfeiffer²⁾ aus p-Benzoylaminobenzaldehyd und Acetophenon erhalten.

Monoperchlorat (3). Aus Eisessiglösung orangerote Nadeln.

0,1019 g verbrauchten 2,58 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N, HClO ₄ :			Gefunden:
Cl	8,8		8,98 %

Antimonpentachloriddoppelverbindung.

Diese ebenfalls aus Eisessig in orangeroten Krystallen erhaltene Verbindung schmolz bei 196—199° unter Zersetzung.

0,1108 gaben 0,1410 g AgCl.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N, HSbCl ₅ :			Gefunden:
Cl	32,1		31,48 %

Aus beiden Salzen wurde die unveränderte Benzoylaminoverbindung zurückgewonnen.

p-Formylaminobenzalacetophenon (S.) (2).

p-Aminobenzalacetophenon wird mit kleinem Überschuß 100 prozent. Ameisensäure so lange erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Das nach dem Erkalten ausfallende Produkt

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

wird aus Alkohol in gelben, flachen Prismen vom Schmp. 171 bis 172° erhalten.

0,1342 g gaben 0,3803 g CO₂ und 0,0621 g H₂O.

0,1142 g „ 5,8 ccm N bei 17° und 765 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N:		Gefunden:
C	76,5	77,3 %
H	5,18	5,2 „
N	5,57	6,0 „

Mit Zinkchlorid liefert dieses Formylderivat aus Eisessig sandfarbig gelbe Krystalle, welche 14,0 Prozent. Chlor enthalten, während eine Verbindung aus 3 Mol. Keton + 2 ZnCl₂ 13,83% Chlor enthalten müßte.

Perchlorat (2). Aus Eisessig erhalten und daraus unter Zusatz von Überchlorsäure umgelöst, bildet es schöne orange-gelbe Nadeln, die sich gegen 190—193° zersetzen. Die Substanz muß in Lösung vorsichtig behandelt werden, da sonst Entformylierung eintritt, und das von P. Pfeiffer¹⁾ beschriebene braune Perchlorat des Aminochalkons entsteht.

0,102 g gaben nach der Sodaschmelze 0,0441 g AgCl.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N, HClO ₄ :		Gefunden:
Cl	10,1	10,6 %

p-Acetylamino-benzal-p-methoxyacetophenon (S.) (4).

Zur Darstellung dieses Chalkons folgten wir der Vorschrift von W. Dilthey und C. Berres.²⁾

Mit Zinntetrachlorid (S.) liefert dieses Chalkon in Eisessig zunächst eine rote Verbindung, die bei der Reinigung mit Eisessig und Äther orangefarbig wurde. Nach dem Trocknen bei 100°, wobei erhebliche Gewichtsabnahme stattfand, war die Farbe kaum verändert und der Schmelzpunkt lag gegen 200—210°.

0,1149 g verbrauchten 6,9 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für 2 C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N, H ₂ SnCl ₆ :		Gefunden:
Cl	23,0	22,2 %

Vermutlich liegt ein normales Zinnsalz vor. Entacetylierung hatte nicht stattgefunden.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 349 (1925).

Monoperchlorat (4). Dieses entsteht aus Eisessiglösung als schöne, rotorange Nadeln, die zwischen 195 und 198° unter Zersetzung schmelzen.

0,1166 g verbrauchten nach der Sodaschmelze 3,3 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N, HClO ₄ :	Gefunden:
Cl 8,97	10,0 %.

Perchlorat. 3 Keton + 2 HClO₄ (B). Ein Perchlorat dieser Zusammensetzung erhält man aus Eisessig- oder Alkohollösung mit Überchlorsäure ganz in der Kälte als braunorange derbe Prismen, die gegen 210° unter vollkommener Zersetzung schmelzen.

0,2176 g gaben 0,0593 g AgCl.

Berechnet für C ₈₄ H ₈₃ O ₁₇ N ₃ Cl ₂ :	Gefunden:
Cl 6,5	6,7 %.

Zinkchlorid-addukte (1:1). Wird aus Eisessiglösung der Komponenten, als intensiv citronengelbe Verbindung erhalten, die bei 250° unter Zersetzung schmilzt.

0,2294 g gaben 0,1474 g AgCl.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N, ZnCl ₂ :	Gefunden:
Cl 16,0	15,9 %.

p-Benzoylaminobenzal-p-methoxyacetophenon¹⁾ (S.) (6).

Normales Perchlorat (6). Die mit Überchlorsäure versetzte Eisessiglösung des Benzoylaminochalkons färbt sich tief rot. Nach einiger Zeit krystallisieren violettrote lange Nadeln aus, die bei 175—176° unter Zersetzung schmelzen.

0,1061 g verbrauchten nach der Sodaschmelze 3,3 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ O ₃ N, HClO ₄ :	Gefunden:
Cl 7,8	8,0 %.

Die zurückgewonnene organische Substanz schmolz bei 199—200°.

p-Formylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (S.) (5).

Man erhitzt Aminochalkon mit wenig konzentrierter Ameisensäure bis zur Lösung und erhält büschelförmige, gelbe Nadeln, die bei 163—164° schmelzen.

¹⁾ P. Pfeiffer, a. a. O.

0,1203 g gaben 0,3186 g CO₂ und 0,0649 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N:		Gefunden:
C	72,6	72,25 %
H	5,3	6,0 „

Perchlorat (5). Dieses bildet, in Eisessig dargestellt, braune Nadeln mit violetterm Glanz, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen.

0,13 g verbrauchten nach der Sodaschmelze 3,4 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₃ N, HClO ₄ :		Gefunden:
Cl	9,3	9,27 %

Die zurückgewonnene organische Substanz schmolz bei 160°, war also nicht entformyliert.

m-Acetylaminobenzalacetophenon (L.) (7).

Perchlorat (7). Das nach Kauffmann und Burckhardt¹⁾ dargestellte m-Acetylaminochalkon wurde in Eisessig mittels Überchlorsäure in das Perchlorat verwandelt, welches in gelben Krystallen erhalten wurde, die nur einige Zeit im Exsiccator haltbar sind.

0,1559 g gaben nach der Sodaschmelze 0,0676 g AgCl.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₃ NCl:		Gefunden:
Cl	9,7	10,7 %

Die aus dem Perchlorat zurückgewonnene organische Substanz zeigte den Schmp. 119—120°.

Die Zinntetrachloridverbindung dieses Chalkons bildet sich zwar, ist aber so unbeständig, daß auf die Analyse verzichtet wurde.

m-Acetylaminobenzal-benzalacetone (L.) (8).

Perchlorat (8). Durch Zugabe von Überchlorsäure zur Eisessiglösung des Ketons²⁾ wurde die Lösung rot und es krystallisierten glänzende, rote Schuppen aus.

0,1001 g gaben 0,0379 g AgCl.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ O ₃ N, HClO ₄ :		Gefunden:
Cl	9,05	9,37 %

¹⁾ Ber. 46, 3813 (1912).

²⁾ Kauffmann u. Burckhardt, a. a. O.; P. Pfeiffer, a. a. O.

Die unveränderte Acetylverbindung konnte aus dem Perchlorat zurückgewonnen werden. Eine Zinnverbindung erwies sich als sehr zersetzlich.

m-Acetylamino-benzal-anisalacetone (L.) (10).

Das nach P. Pfeiffer¹⁾ durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung erhaltene m-Aminobenzal-anisalacetone wurde durch Erwärmen in wenig Acetanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, welche aus Alkohol in hellgelben, bei 177° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

2,05 mg gaben 0,084 ccm N bei 17° und 724 mm.²⁾

Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N:	Gefunden:
N 4,4	4,6 %.

Perchlorat (10). Auf üblichem Wege dargestellt krystallisiert ein dunkelrotviolett, normales Perchlorat.

0,1758 g gaben 0,0602 g AgCl.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N, HClO ₄ :	Gefunden:
Cl 8,4	8,5 %.

Die sehr unbeständige Zinnverbindung wurde nicht analysiert. Beide Salze enthalten unveränderte Acetylverbindung als Grundkörper.

p-Acetylamino-benzal-benzalacetone (L.) (9).

Durch Acetylierung des nach P. Pfeiffer³⁾ dargestellten p-Aminobenzal-benzalacetons gewonnen, krystallisierte es aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 178—179°.

0,1316 g gaben 5,5 ccm N bei 8° und 765 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ O ₂ N:	Gefunden:
N 4,8	5,1 %.

Perchlorat (1:1) (9). Durch Versetzen einer Eisessiglösung obiger Acetylverbindung mit Überchlorsäure schlägt die gelbe Farbe der Lösung in Rot um. Das ausfallende krystallinische Perchlorat ist gelbrot.

0,1542 g gaben 0,0589 g AgCl.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ O ₂ N, HClO ₄ :	Gefunden:
Cl 9,05	9,45 %.

¹⁾ A. a. O. und dies. Journ. [2] 109, 41 (1925).

²⁾ Mikroanalyse der Feinchemie Tübingen.

³⁾ A. a. O.

Das rote Zinntetrachlorid-addukt ist ebenfalls sehr wenig beständig. Beide Salze enthalten den acetylierten Grundkörper unversehrt.

p-Acetylamino-benzal-anisalaceton (L.) (11).

Durch übliche Acetylierung des nach P. Pfeiffer¹⁾ erhaltenen Aminochalkons dargestellt, erhält man die Verbindung in gelben Prismen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 164 bis 165° schmelzen.

0,1033 g gaben 3,8 ccm N bei 8° und 765 mm.
 Berechnet für $C_{20}H_{19}O_3N$: Gefunden:
 N 4,4 4,5 %.

Perchlorat (1:1) (11). Auch hier tritt beim Zusatz von Überchlorsäure zur Eisessiglösung des Chalkons Farbwechsel nach Dunkelrot-Violett ein. Das Perchlorat bildet violette, grünlich glänzende Nadeln.

0,1154 g gaben 0,0413 g AgCl.
 Berechnet für $C_{20}H_{19}O_3N, HClO_4$: Gefunden:
 Cl 8,4 8,85 %.

Das Perchlorat enthielt die unveränderte Acetylverbindung.

Monoperchlorate

des Di-p-acetylamino-cyclohexanons.²⁾

1. Gelbes Perchlorat (wasserhaltig) (B., L.) (12 b). Um dieses Salz zu erhalten, muß man ganz in der Kälte arbeiten. Man löst daher die Acetylverbindung in viel Eisessig, in dem sie schwer löslich ist, auf und versetzt in der Kälte mit 70% Überchlorsäure. Es scheiden sich alsdann rein gelbe Nadeln ab, die recht beständig sind, sich beim Liegen an der Luft nicht sichtbar verändern und gegen 239° sich zersetzen, indem sie beim Erwärmen immer dunkler werden.

0,2119 g gaben nach der Sodaschmelze und nach Trocknen auf Ton 0,0605 g AgCl.

0,2903 g gaben nach der Sodaschmelze und nach Trocknen auf Ton 0,0823 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3N_2, HClO_4 + H_2O$: Gefunden:
 Cl 7,0 7,06 7,02 %.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ P. Pfeiffer, Ann. Chem. 441, 263 (1925). Die Kondensation geschieht am besten ganz in der Kälte, da hierdurch Verharzung vermieden wird.

2. Violettes Perchlorat (wasserfrei) (B.) (12a). Dieses Salz erhält man in schönen, glänzenden Krystallen, die in der Form denen des gelben Salzes ähnlich erscheinen, wenn man die Fällung mit der Säure in heißer Eisessiglösung vornimmt und langsam erkalten läßt. Es kann aus heißem Eisessig unter Überchlorsäurezusatz umkrystallisiert werden. Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt ebenfalls bei 239°.

0,3596 g gaben nach Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz und Sodaschmelze 0,1073 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_8N_2, HClO_4$:	Gefunden:
Cl 7,26	7,38 %.

Umwandlungen der Perchlorate ineinander.

0,2188 g des gelben Salzes wurden im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und verloren dabei unter Violettw werden 0,0094 g. Dies entspricht einem Gewichtsverlust von 4,2%, während sich für ein Mol. H_2O 3,56% berechnen.

0,2094 g des über Schwefelsäure im Vakuum gewichtskonstant getrockneten violetten Perchlorats wurden in eine kalte Wasserdampf-atmosphäre gebracht; es wurde hier alsbald wieder gelb unter Gewichtszunahme, die zunächst mehr als einem Mol. Wasser entsprach. Über ausgeglühtem Natriumsulfat verlor es jedoch das anhaftende, nicht konstitutionelle Wasser und wurde unter Beibehaltung der gelben Farbe schließlich gewichtskonstant. Die Gewichtszunahme betrug alsdann 0,0082 g = 3,76%, entsprechend 3,55% für ein Mol. H_2O berechnet. Das so gewonnene gelbe Salz wird über Schwefelsäure wieder violett, über Wasser wieder gelb usf., bis allmählich durch Säureverlust Zersetzung eintritt. Letzteres ist auch der Fall beim Trocknen des Salzes in der Hitze. Aus beiden Perchloraten konnte der unveränderte Grundkörper zurückgewonnen werden.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

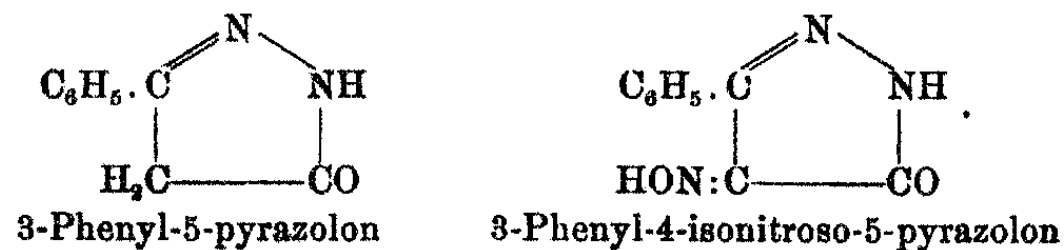
179. Das normale Hydrazid und Azid der Phenyl-
propionsäure.¹⁾

Von

Theodor Curtius und Erwin Kenngott.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Phenylpropionsäure, $C_6H_5C:C.COOH$, geht, wie schon lange bekannt, durch Einwirkung von Hydrazin in 3-Phenyl-5-pyrazolon über, das mit salpetriger Säure 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon lieferte.



Th. Curtius hatte dieses Pyrazolon zuerst aus Benzoyl-essigester und Hydrazinhydrat dargestellt.²⁾ R. v. Rothenburg gewann dasselbe aus der Phenylpropionsäure selbst³⁾ und untersuchte ausführlich die schon von Th. Curtius erwähnte Isonitrosoverbindung.⁴⁾ E. Muckermann⁵⁾ begegnete 15 Jahre

¹⁾ E. Kenngott, „Über das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure“. Inaug. Diss. 1922, handschriftlich bei der Universitätsbibliothek Heidelberg niedergelegt; Th. Curtius u. E. Kenngott, „Das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure“. Z. a. Chem. 1923, S. 15; Th. Curtius u. E. Kenngott, „Über das Azid der m-Nitrozimtsäure“. Dies. Journ. [2] 107, 99 (1924); und Th. Curtius u. P. A. Bleicher, „Über das Hydrazid der m-Nitrozimtsäure und sein Verhalten gegen Salpetersäure“. Dies. Journ. [2] 107, 86 (1924).

²⁾ Th. Curtius, dies. Journ. [2] 50, 565 (1894).

³⁾ R. v. Rothenburg, dies. Journ. [2] 51, 61 (1895).

⁴⁾ R. v. Rothenburg, dies. Journ. [2] 52, 27 (1895).

⁵⁾ E. Muckermann, „Bildung von 1-Nitroso-3-phenyl-5-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid“. Dies. Journ. [2] 83, 513 ff. (1911).

später bei seinen Untersuchungen über Pyrazolidone beiden Körpern ebenfalls. Aus allen Versuchen in verschieden abgeänderter Form resultierte einzig der farblose Krystallbrei des 3-Phenyl-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 236°.

Wir haben die Reaktion zwischen Phenylpropionsäureester und Hydrazinhydrat noch einmal, und zwar sehr langsam bei tiefer Temperatur vor sich gehen lassen und erhielten eine ganz andere, in feinen Nadeln krystallisierende Masse, die sich an der Luft leicht zartrosa färbt und bei 113/114° schmolz. Wurde wenige Grade weiter erhitzt, so erstarrte die Schmelze von neuem krystallinisch, um erst bei 236°, dem Schmelzpunkt des 3-Phenyl-5-pyrazolons, wieder flüssig zu werden. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Phenylpyrazolons. Aber aus den gänzlich veränderten Eigenschaften des Körpers ging alsbald hervor, daß das mit dem Phenylpyrazolon isomere offene Hydrazid der Phenylpropionsäure, $C_6H_5.C:C.CO.NHNH_2$, vorlag, dessen Schmelzpunkt mit dem Umwandlungspunkt in das Pyrazolon zusammenfällt.

Phenylpropionsäurehydrazid krystallisiert aus Alkohol in der Kälte in langen Nadeln vom Schmp. 114°. Es reagiert fast neutral, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat und lagert sich bei allen Reaktionen, die in der Wärme mit ihm vorgenommen wurden, in den Ringkörper um. Phenylpropionsäurehydrazid zeigt die Eigenschaft, unbeständige Metallsalze zu bilden, aber auch Salzsäure anzulagern. So entsteht ein Chlorhydrat, $C_6H_5.C:C.CO.NHNH_2, HCl$, vom Schmelzpunkt 138/139° durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Hydrazidlösung als weißes Krystallpulver, das beim Erhitzen auf höhere Temperatur die Salzsäure wieder abspaltet und sich dabei in das Pyrazolon umlagert.

Mit Benzaldehyd entsteht aus dem Hydrazid oder dessen Chlorhydrat die Benzalverbindung $C_6H_5.C:C.CO.NHN:CH$ C_6H_5 vom Schmp. 150° in feinen farblosen Nadeln.

In Aceton scheidet sich alsbald eine gut krystallisierende Acetonylverbindung $C_6H_5.C:C.CO.NHN:C(CH_3)_2$ vom Schmp. 127° aus.

Mit Anisaldehyd bildet sich ein schwach gelblicher Körper

von der Zusammensetzung $C_6H_5C:C.CO.NHN:CHC_6H_4(OCH_3)$. Schmp. 151° .

Endlich entsteht durch Anlagerung von Pikrinsäure das goldgelbe Pikrat $C_6H_5C:C.CO.NHNH_2.HOC_6H_2(NO_2)_3 + 1H_2O$.

Alle diese Verbindungen unterscheiden sich scharf in ihren Eigenschaften von den bereits bekannten, oder zum Vergleich von uns neu dargestellten Derivaten des 3-Phenyl-5-pyrazolons, wie weiter unten noch genauer ausgeführt wird.

Wie das Phenylpropiolsäurehydrazid selbst lagern sich von den genannten Derivaten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder Umwandlungspunkt das Pikrat und das Chlorhydrat in die analogen Pyrazolonverbindungen um, die Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen dagegen nicht.

Phenylpropiolsäureazid, $C_6H_5C:C.CO.N_3$.

Phenylpropiolsäurehydrazid wurde in gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge wäßriger Natriumnitritlösung versetzt, worauf bei Zugabe von Salzsäure und Wasser ein in farblosen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 54° ausfiel, der sich als das normale offene Azid der Phenylpropiolsäure, $C_6H_5C:C.CO.N_3$, erwies. Wenn zu rasch diazotiert wird, entsteht in geringen Mengen ein zweiter, in gelbroten Nadeln krystallisierender Körper, der mit dem bekannten 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon¹⁾ identisch war.

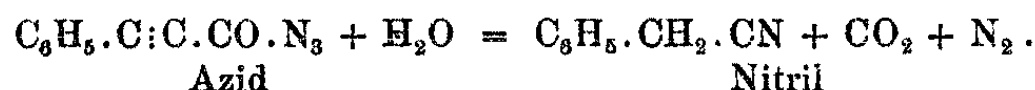
Phenylpropiolsäureazid selbst, frisch dargestellt, ist leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien und verpufft ohne Knall auf dem Spatel. Beim Erwärmen mit Lauge spaltet es Stickstoffalkali ab; aus der Lösung krystallisiert nach dem Ansäuern reine Phenylpropiolsäure. Das Azid liefert im Gegensatz zum Isonitrosopyrazolon durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Säuren kein rotes Gas; ebenso versagt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Die Tatsachen endlich, daß Säureanilide und Urethane der Phenylpropiolsäure aus dem Azid in normaler Weise

¹⁾ Vgl. S. 314.

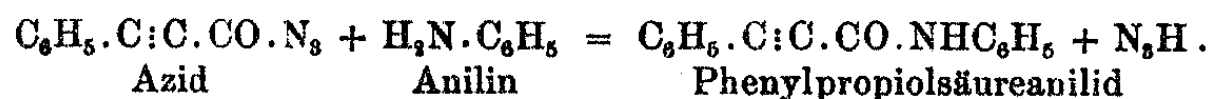
hergestellt werden konnten, beweisen, daß in dem Körper das offene, echte Azid der Phenylpropiolsäure vorliegt.

Die anfangs farblosen Nadeln werden bald gelblich, nach 2—3 Tagen schmutzig braun und schließlich ölig. Bei dieser Veränderung entsteht weder Isocyanat noch ein Harnstoff. Vielmehr geht das Azid langsam durch Feuchtigkeit unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff in das Nitril der Phenyllessigsäure $C_6H_5CH_2N$ über.



Dieselbe Umwandlung tritt ebenfalls durch vorsichtiges Erwärmen des trockenen krystallisierten Azids ein. Auch über das Urethan bildet sich bei dessen Hydrolyse als Endprodukt Phenyllessigsäure, $C_6H_5CH_2COOH$.¹⁾

Das bereits bekannte¹⁾ Anilid der Phenylpropiolsäure entsteht aus dem Azid durch gelindes Erwärmen von dessen ätherischer Lösung mit Anilin unter Abspaltung von Stickwasserstoff. Nach mehrfachem Umkrystallisieren besitzt es die angegebenen Eigenschaften des Phenylpropiolsäureanilids vom Schmp. 126°.



Ebenso wurde mit p-Toluidin aus dem Azid das noch unbekannte Phenylpropiolsäure-p-toluidid, $C_6H_5C:C.CO.NHC_6H_4.CH_3$, erhalten, welches sich beim Umkrystallisieren in verfilzten Nadeln vom Schmp. 142° abscheidet.

Verhalten des Azids beim Erhitzen in indifferenten Medien.
(Entstehung des Phenyllessigsäurenitrils $C_6H_5CH_2.CN$.)

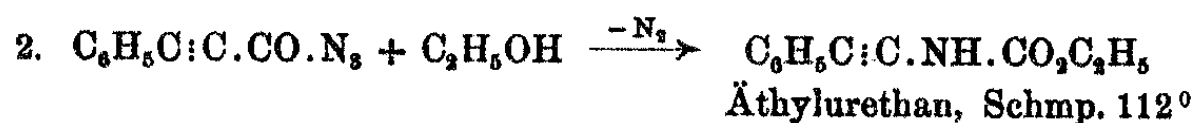
Die Verkochung am Verdrängungsapparat mit Äther führte erst nach dem Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels zu einem gewaltsamen Aufschäumen von Gasen, unter denen Kohlensäure leicht erkennbar ist. Das ölige Nitril $C_6H_5CH_2.CN$ bleibt zurück. Ähnlich verlief der Prozeß beim Verkochen des Azids in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol. Nur in

¹⁾ F. Stockhausen u. L. Gattermann, Ber. 25, 3537 (1892).

geringer Menge wurden schwer lösliche, hochschmelzende Substanzen beobachtet, die vielleicht harnstoffartiger Natur sind. Eine Untersuchung derselben Körper wurde nicht vorgenommen.

**Verhalten des Azids beim Erhitzen mit Alkohol.
(Urethanbildung.)**

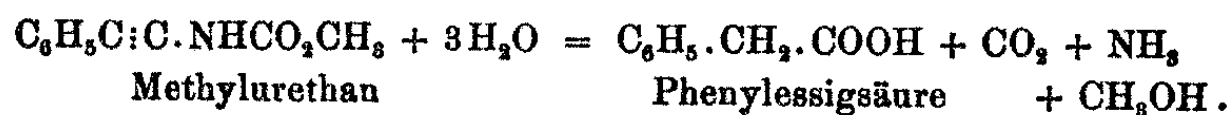
Wird das in Äther aufgenommene Azid mit reinem Äthyl- oder Methylalkohol versetzt und nach dem langsamen Abdestillieren des Äthers weiter verkocht, so bilden sich unter Entwicklung des berechneten Volumens Stickstoff die entsprechenden Urethane als gut krystallisierende und auffallend beständige Körper.



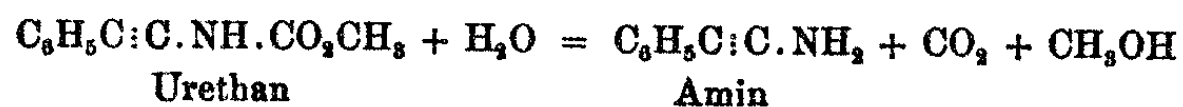
Das höher schmelzende Methylurethan ist bereits als Rohprodukt nahezu rein; es krystallisiert sowohl in Nadeln wie in Blättchen aus seinem alkoholischen Lösungsmittel.

Hydrolyse der Urethane.

Die Urethane werden mit konzentrierter Salzsäure gekocht; nach kurzer Zeit gehen sie in Lösung, und es entwickeln sich unter lebhaftem Aufsieden Salmiaknebel. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich farblose, glänzende Blättchen ab, die mit Phenyllessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{COOH}$, identisch sind und sich als derselbe Körper erweisen, der auch aus dem Propiolsäureazid selbst durch Behandeln mit Salzsäure entsteht.

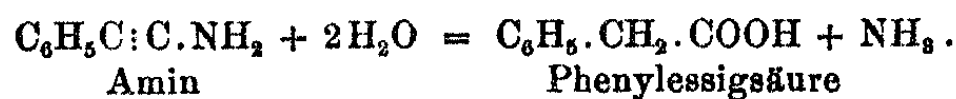


Das bei der Hydrolyse der Urethane zunächst erwartete Amin:



ist infolge der an stark ungesättigte C-Atome gebundenen

Aminogruppe nicht beständig und geht unter Abspaltung von Ammoniak spontan in Phenyllessigsäure über.



Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, zeigt die Phenylpropionsäure also beim Behandeln mit Hydrazinhydrat und weiter mit salpetriger Säure eine Doppelnatur. Denn unter den jeweiligen Bedingungen entsteht ein Ringkörper oder das offene Hydrazid dieser Säure und aus letzterem das normale Azid. Das offene Hydrazid selbst wandelt sich durch Wärme in den Ringkörper um, was beim Azid seiner Konstitution gemäß nicht mehr möglich ist. Deshalb finden wir auch, daß die aus dem Azid gewonnenen Anilide und Urethane ganz beständige Körper bilden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Phenylpropionsäureesters.

Die Phenylpropionsäure wurde aus Zimtsäure, über deren Ester und den Dibromzimtsäureester dargestellt. Aus dem Dibromid des Zimtsäureesters läßt sich mit alkoholischem Kali leicht alles Brom abspalten.

Zimtsäureester wurde nach E. Fischer¹⁾ erhalten: Aus 225 g Zimtsäure + 700 g Alkohol + 75 g konz. H₂SO₄ + 200 g Ester (vom Sdp. 265—271°) = 74%. Zimtsäureester wurde in Äther langsam mit der berechneten Menge Brom versetzt, worauf sich der Dibromzimtsäureester²⁾ als dichte Krystallmasse vom Schmp. 74° fast quantitativ ausschied. Erhalten aus 470 g Zimtsäureester + 427 g Brom 880 g Dibromzimtsäureester = 98%. Dieses Rohprodukt wurde nach Perkin³⁾ mit der gleichen Menge alkoholischen Kalis 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gelöst und die Phenylpropionsäure mit Schwefelsäure ausgefällt; die mit Öl durchsetzte Säure wird auf Ton

¹⁾ E. Fischer, Ber. 28 [3], 3252 ff. (1895).

²⁾ L. Aronstein u. A. F. Holleman, Ber. 22, 1181 (1889).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 45, 172 (1884) bzw. Abänderung von C. Liebermann u. H. Sachse, Ber. 24, 4113 Anm. (1891).

abgepreßt und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 136° erhalten. Ausbeute: 46%. Die Säure enthielt kein Halogen mehr; zu ihrer Charakterisierung wurde mit Phosphorpentachlorid¹⁾ das Säurechlorid und hieraus durch Behandeln mit Ammoncarbonat das schon bekannte Säureamid, $C_6H_5C:C.CONH_2$, dargestellt.

Der Phenylpropiolsäureester wurde zweckmäßig nach der Methode von E. Fischer mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.²⁾ Erhalten aus 60 g Säure + 180 g Alkohol + 20 g konz. H_2SO_4 49 g Ester (Sdp. bei 21 mm 152/153°) = 68%. Zu späteren Versuchen diente Phenylpropiolsäure vom Schmp. 135°, welche wir von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Hydrazid der Phenylpropiolsäure,
 $C_6H_5C:C.CO.NHNH_2$.

Läßt man 1 Mol Phenylpropiolsäureester und $1\frac{1}{2}$ Mole Hydrazinhydrat im Erlenmeyer bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so erwärmt sich das Gemenge beim Umschütteln und bildet alsbald eine zähe Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit im Exsiccator krystallin erstarrt. Der Körper ist 3-Phenyl-5-pyrazolon, Schmp. 234°. Dasselbe Pyrazolon entsteht aus dem Ester mit wasserfreiem Hydrazin unter größerer Wärmeentwicklung, ferner aus dem Säurechlorid und Hydrazin, wobei die Reaktion so lebhaft vor sich geht, daß der größte Teil verpufft. Auch mit alkoholischem Hydrazin reagiert Phenylpropiolsäureester nur unter Bildung des Ringkörpers.

Darstellung.

$1\frac{1}{2}$ Mole Hydrazinhydrat wurden sehr allmählich zu 1 Mol auf -20° gekühlten Esters gegeben. Von Zeit zu Zeit nimmt man das Gefäß aus dem Eis, schüttelt vorsichtig um bis eben eine schwache Erwärmung eintritt und kühlt sofort wieder in der Kältemischung. Danach überläßt man das Gemenge sich selbst, wobei nach 4—5 Stunden sich feine Nadeln abscheiden, die sich bei weiterem Stehen zu einer dichten Krystallmasse vereinigen. Das Produkt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum-

¹⁾ Stockhausen u. Gattermann, Ber. 25, 3537 (1892).

²⁾ Ber. 28 [3], 3252 (1895).

Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure. 321

exsiccator von überschüssigem Hydrazin befreit, schmilzt zwischen 110° und 113° ; erstarrt dann plötzlich wieder und schmilzt abermals bei 235° , dem Schmelzpunkt des Phenylpyrazolons. Schon nach kurzem Stehen an der Luft färbt sich der Körper zart rosa, ändert aber nach Monaten seine Eigenschaften nicht.

Phenylpropiolsäurehydrazid ist löslich in Alkohol, in Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren, fast unlöslich in Äther oder Chloroform. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol lagert es sich sofort in den farblosen Ringkörper um. Aus gekühltem Alkohol dagegen krystallisiert es in seideglänzenden langen Nadeln oder schmalen Prismen vom Schmp. 114° , die sich lange Zeit vollkommen farblos halten. Mit ammoniakalischer Silberlösung tritt in der Wärme Reduktion ein, Fehlingsche Lösung wird nur schwach verändert. Das Hydrazid reagiert neutral, unrein schwach sauer. In Ammoniak ist es schwerer löslich als das Pyrazolon und bildet, wie dieses, ein schon im Exsiccator sich zersetzendes Ammonsalz.

Mit Schwermetallsalzlösungen entstehen zersetzliche Fällungen. Aus 11,6 g Ester + 5 g Hydrazinhydrat wurden 8,5 g Hydrazid = 79,7% erhalten.

I.	0,1288 g gaben mit CuO verbrannt	0,3190 g CO_2 u. 0,0590 g H_2O .
	0,1088 g " " "	16,4 ccm N bei 18° u. 762 mm.
II.	0,0950 g " " "	0,2366 g CO_2 u. 0,0455 g H_2O .
	0,0820 g " " "	12,2 ccm N bei 18° u. 763 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$ (Mol. 160,1):		I.	II.
C	67,50	67,57	67,94 %
H	5,03	5,12	5,35 "
N	17,50	17,38	17,20 "

Salzsaures Phenylpropiolsäurehydrazid, $\text{C}_9\text{H}_8\text{C}:\text{C}.\text{CO}.\text{NHNH}_2, \text{HCl}$.

1 g Hydrazid wurde in gewöhnlichem Alkohol gelöst und unter Kühlung bis zur Sättigung langsam trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einer halben Stunde beginnt ein weißes Krystallpulver auszufallen, welches rasch abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen wird. Das salzsaure Hydrazid ist stark hygroskopisch, löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther; es sintert bei 132° und schmilzt bei $138/139^{\circ}$. Bei weiterem Erhitzen erstarrt es und schmilzt abermals gegen

200°. Eine Probe frischen salzsauren Hydrazids wurde mit NaOH versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, und dieser verdunstet. Durch Behandeln mit Benzaldehyd entstand die unten beschriebene Benzalverbindung des Hydrazids vom Schmp. 150°. Es war also keine Umlagerung eingetreten.

Zum Vergleich wurde durch Erwärmen von 3-Phenyl-5-pyrazolon mit konzentrierter Salzsäure dessen HCl-Salz¹⁾ dargestellt. Es krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 195°. Dieses Chlorhydrat spaltet ebenso leicht Salzsäure ab wie das des offenen Hydrazids, ist aber in konzentrierter wäßriger Salzsäure haltbar.

Benzalverbindung des Phenylpropiolsäurehydrazids,
 $C_6H_5C:C.CO.NHN:CHC_6H_5.$

3,5 g rohes Hydrazid wurden in gewöhnlichem Alkohol in der Kälte unter Umschütteln und Zerkleinern mit dem Glasstab gelöst, von etwas ungelöstem Phenylpyrazolon abfiltriert, mit 2 g Benzaldehyd durchgeschüttelt und schwach angesäuert. Auf Zugabe von Wasser fällt die Benzalverbindung als weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Die Benzalverbindung läßt sich aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisieren. Mikrokristalline, farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 150°. Eine Umwandlung der Verbindung in der warmen Lösung findet nicht statt (vgl. S. 316). Die Benzalverbindung des Phenylpropiolsäurehydrazids ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol oder Chloroform. Durch Mineralsäuren wird Benzaldehyd abgespalten.

Diese Benzalverbindung verbrennt, wie auch andere Derivate der Phenylpropiolsäure, gegen Ende schwierig und nur mit CuO gemischt vollkommen; sie neigt bei Beginn der Analyse zum Verpuffen, offenbar infolge gewaltsamer Umlagerung.

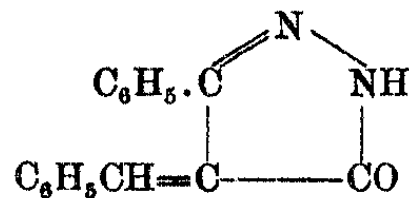
I.	0,1113 g	gaben mit CuO	verbrannt	0,3155 g CO ₂	u.	0,0498 g H ₂ O.
	0,1326 g	" "	" "	"	13 ccm N	bei 12° u. 755 mm.
II.	0,1100 g	" "	" "	"	0,3110 g CO ₂	u. 0,0486 g H ₂ O.
	0,1148 g	" "	" "	"	11,2 ccm N	bei 17° u. 754 mm.

¹⁾ Th. Curtius, dies. Journ. [2] 50, 516 (1894).

Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure. 323

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ (Mol. 248,2):		I.	II.
C	77,89	77,83	77,13 %
H	4,87	5,00	4,84 „
N	11,29	11,45	11,18 „

Phenylpyrazolon gibt bekanntlich durch Schütteln mit Benzaldehyd keinen Niederschlag. Die bereits von v. Rothenburg¹⁾ dargestellte 3-Phenyl-4-benzal-5-pyrazolonverbindung



entsteht nur beim Zusammenschmelzen der Komponenten und zeigt gänzlich verschiedene Eigenschaften. Schmp. 250°.

Acetonylverbindung, C₆H₅C : C . CO . NHN : C : (CH₃)₂.

2 g rohes Hydrazid werden in ungefähr 40 ccm kaltem Aceton gelöst und schnell von etwas Pyrazolon abfiltriert. Im Filtrat beginnt unmittelbar die Abscheidung der Acetonylverbindung. Dieselbe krystallisiert aus Aceton in langen, schön ausgebildeten farblosen Prismen vom Schmp. 121/122°, aus Äther merkwürdigerweise vom Schmp. 127/128°. Sie ist löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in der Wärme tritt Hydrolyse und Umlagerung ein, so daß Phenylpyrazolon (rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 236°) erhalten wird. Trotz der wohlausgebildeten Krystallform zeigt der zweifellos einheitliche Körper, wie angegeben, zwei besondere Schmelzpunkte aus verschiedenen Lösungsmitteln.

- I. 0,0768 g gaben mit CuO verbrannt 9,5 ccm N bei 17° u. 754 mm.
 II. 0,0648 g „ „ „ „ 8,2 ccm N bei 21° u. 753 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₃ H ₁₂ ON ₂ (Mol. 200,1):		I.	II.
N	14,00	14,18	14,20 %

3-Phenyl-5-pyrazolon gibt keine Acetonylverbindung.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 227 (1894) und 52, 26 (1895).

Verbindung mit Anisaldehyd,
 $C_6H_5C:C.CO.NHN:CHC_6H_4(OCH_3)$.

Versetzt man das in Alkohol gelöste Hydrazid mit der berechneten Menge Anisaldehyd, so fällt beim Ansäuern das Produkt als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in schiefl abgeschnittenen, langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 151°. Erhalten aus 1 g Hydrazid + 1,4 g Anisaldehyd 1,4 g Kondensationsprodukt = 78,6% der Theorie.

- I. 0,0602 g gaben mit CuO verbrannt 5,9 ccm N bei 19° u. 752 mm.
 II. 0,0580 g „ „ „ „ 5,5 ccm N bei 19° u. 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{17}H_{14}O_2N_2$ (Mol. 278,2):		I.	II.
N 10,07		11,33	10,97 %.

Aus verschiedenen Darstellungen zeigte der Körper stets einen zu hohen Stickstoffgehalt.

Anlagerungsprodukte von Pikrinsäure
 an Phenylpropiolsäurehydrazid und Phenylpyrazolon.

Eine alkoholische Lösung des Hydrazids wird filtriert und dazu 1 Mol. alkoholische Pikrinsäure gegeben. Beim Einengen im Exsiccator bleibt etwa die theoretische Menge goldgelber Blättchen zurück; dieselben sind löslich in verdünntem oder absolutem Alkohol, Äther und warmem Wasser. Die Substanz schmilzt zwischen 105° und 110° beim Eintauchen in bereits erwärmte Schwefelsäure (beginnende Umlagerung). Dieses Pikrat des Phenylpropiolsäurehydrazids krystallisiert in rhombenförmigen gelben Täfelchen mit 1 Mol. Krystallwasser.



- I. 0,1209 g gaben mit CuO verbrannt 18,0 ccm N bei 21° u. 752 mm.
 II. 0,0764 g „ „ „ „ 11,2 ccm N bei 20° u. 752 mm.
 III. 0,0652 g „ „ „ „ 9,8 ccm N bei 21° u. 748 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{15}H_{11}O_8N_5 + H_2O$ (Mol. 407,23):		I.	II.	III.
N 17,20		17,10	16,90	17,17 %.

0,0826 g verloren im Trockenschrank bei 90—100°

0,0040 g H_2O = 4,8 %

berechnet für 1 Mol H_2O = 4,4 „ .

Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure. 325

Das noch unbekannte Additionsprodukt von Pikrinsäure an Phenylpyrazolon wurde dargestellt, indem äquivalente Mengen von Phenylpyrazolon und Pikrinsäure mit Wasser gekocht wurden, bis Lösung eintrat. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in dünnen, anisotropen, citronengelben Nadeln ab, die, mit Alkohol nachgewaschen, bei 192° schmelzen. In seinen Eigenschaften weicht dieses Pikrat von dem niedrig schmelzenden Pikrat des Hydrazids wesentlich ab. Es ist löslich in heißem Wasser, schwer löslich in verdünntem oder absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Erwärmen über den Schmelzpunkt geht das Pikrat des Hydrazids in das des Pyrazolons über.

Phenylpropiolsäureazid, $C_6H_5C:C.CO.N_3$.

6 g rohes Phenylpropiolsäurehydrazid wurden unter Umschütteln in Alkohol gelöst und von etwas ungelöstem Phenylpyrazolon abfiltriert. Die eisgekühlte Flüssigkeit versetzt man mit 2,6 g Natriumnitrit in wenig Wasser und tropft unter Umschütteln ungefähr 5—6 ccm Salzsäure hinzu, bis Jodkaliumstärkepapier überschüssige Salpetrigsäure erkennen läßt. Der bei jedem Zutropfen entstehende Niederschlag verschwindet beim Umschütteln größtenteils wieder, fällt aber bei Zugabe von Eisstückchen nach Beendigung der Diazotierung vollständig aus. Nach einigem Stehen wird er abgesaugt, mit Eiswasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Phenylpropiolsäureazid besteht aus feinen, farblosen Nadeln, die zuweilen in ganz geringer Menge von gelbroten Nadeln der Isonitrosoverbindung des Phenylpyrazolons durchsetzt sind. Letzterer kann das Azid indessen durch Äther leicht entzogen werden. Die farblosen Nadeln, durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Äther erhalten, schmelzen bei 55° unter Braunfärbung und verpuffen bei etwa 65° im Röhrchen wie auch beim Erhitzen auf dem Spatel.

Phenylpropiolsäureazid ist spielend löslich in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser. Es ist, frisch bereitet, in Alkalien und Ammoniak unlöslich. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion wird nicht erhalten; beim Erwärmen mit Alkohol oder Säuren findet keine Abspaltung von Stickoxyden statt. Dagegen zeigt sich die

Azidnatur, wenn man eine kleine Menge frisch bereitete Substanz mit Kalilauge erwärmt, mit Schwefelsäure ansäuert und den entweichenden Stickwasserstoff überdestilliert. Derselbe wurde als Silberazid identifiziert. Im Destillationskolben krystallisierte nach einiger Zeit reine Phenylpropiolsäure vom Schmp. 135° in langen, farblosen Nadeln aus. Im Azid, in geringer Menge fein verteilt in viel CuO, läßt sich der Stickstoffgehalt bestimmen.

I. 0,0538 g gaben mit CuO verbrannt 11,5 ccm N bei 20° u. 754 mm.
 II. 0,0480 g „ „ „ „ 10,0 ccm N bei 12° u. 749 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₉ H ₅ ON ₃ (Mol. 171,11):		I.	II.
N	24,56	24,15	24,59 %.

Erhalten aus 6 g Hydrazid + 2,6 g Natriumnitrit 5,6 g Azid = 87,3% der Theorie.

Bei der Darstellung des Azids fiel zuweilen in der Mutterlauge nachträglich ein in braunroten Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 178—179° aus, der in Äther viel schwerer löslich ist als das Azid. Derselbe war mit 3-Phenyl-4-is-nitroso-5-pyrazolon identisch.

Das Azid der Phenylpropiolsäure ist sehr unbeständig: Bereits nach eintägigem Stehen tritt Gelbfärbung ein, nach mehreren Tagen wird der Körper schmutzig braun, verliert seine Ätherlöslichkeit und geht endlich in ein Öl über. Auch ein eingeschmolzenes Präparat erleidet nach einiger Zeit Zersetzung. Das erhaltene Öl ist das Nitril der Phenylelessigsäure (vgl. S. 317).

Phenylelessigsäurenitril, C₆H₅.CH₂.CN.

Ungefähr 5 g Azid wurden mit trockenem Äther etwa 6 Stunden am Verdrängungsapparat verkocht (erhalten 650 ccm Stickstoff). Hierauf wurde der Äther langsam abdestilliert. Gegen Ende der Destillation traten plötzlich dichte Nebel auf, der Kolbeninhalt verpuffte, während ein braunes, scharf riechendes Öl zurückblieb. Dasselbe wurde mit absolutem Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert. Bei 130° und 40 mm ging Phenylelessigsäurenitril als klare, allmählich gelblich werdende Flüssigkeit¹⁾ über, welche mit Kalilauge

¹⁾ Ber. 3, 198 (1870); 20, 1390 (1887).

Hydrazid und Azid der Phenylpropiolsäure. 327

erwärmt Ammoniak entwickelte, nach dem Erkalten angesäuert dünne, glänzende Blättchen der Phenyllessigsäure vom Schmp. 73° ausschied.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Ätherdestillation frühzeitig unterbrochen und im Vakuum weiter destilliert; auch hierbei trat zuletzt lebhafte Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit verpuffte mit ziemlicher Heftigkeit. Wiederum enthielten die öligen Rückstände das Nitril der Phenyllessigsäure.

Eine kleine Menge krystallisiertes Phenylpropiolsäureazid wurde für sich im Reagenzglas in einem mit Wasser gefüllten Becherglas langsam erwärmt und das entweichende Gas durch Barytwasser geleitet. Mit dem Stickstoff entwich Kohlensäure, und bei der schließlichen Verpuffung entstand in großer Menge BaCO_3 . Die öligen Reaktionsprodukte gaben beim Verseifen Phenyllessigsäure.

Durch Kochen des Azids mit Benzol tritt sehr rasche vollständigere Stickstoffabspaltung ein. Nach dem Abdestillieren des Benzols konnte dem zähen Rückstand durch Äther ein gelber Körper vom Schmp. 140° entzogen werden, welcher in Säuren unlöslich war und mit Natronlauge verharzte. Eine Untersuchung dieses Körpers wurde nicht vorgenommen.

Anilid der Phenylpropiolsäure aus dem Azid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}:\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

Zu einer kleinen Menge Azid in trockenem Äther wurde etwa die berechnete Menge Anilin hinzugegeben und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Stickwasserstoff entweicht. Im Vakuumexsiccator hinterbleibt eine braune, ölige Masse, welche mit warmem Alkohol aufgenommen wurde. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung mit Öl durchsetzte, sternförmig zusammengelagerte, kurze breite Nadeln vom Schmp. 122° aus. Dieselben wurden auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Anilid zeigte die Eigenschaften der schon bekannten¹⁾ Verbindung vom Schmp. 126° . Derselbe Körper entstand auch durch gelindes Erwärmen des krystallisierten Azids mit Anilin ohne Lösungsmittel.

¹⁾ F. Stockhausen u. L. Gattermann, Ber. 25, 3537 (1892).

p-Toluidid der Phenylpropionsäure aus dem Azid,
 $C_6H_5C:C.CO.NHC_6H_4.CH_3$.

Das p-Toluidid wurde aus der ätherischen Azidlösung mit p-Toluidin beim Stehem im Exsiccator als braungelbe Krystallmasse erhalten. Abgepreßt und mehrfach mit verdünntem, heißem Alkohol umkrystallisiert, scheidet das Toluidid sich in glänzenden, farblosen Tafeln vom Schmp. 142° aus. Die Verbindung ist löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus 1 g Azid wurden 0,7 g p-Toluidid = 50,9 % erhalten.

- I. 0,1030 g gaben mit CuO verbrannt 5,6 ccm N bei 21° u. 752 mm.
 II. 0,1021 g „ „ „ „ 5,5 ccm N bei 20° u. 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{19}ON$ (Mol. 235,1):		I.	II.
N	5,96	6,24	6,21 %.

Äthylurethan der Phenylpropionsäure,
 $C_6H_5C:C.NH.CO_2C_2H_5$.

Ungefähr 5 g Azid wurden in ätherischer Lösung mit 150 ccm absolutem Alkohol am Verdrängungsapparat verkocht; die nach etwa 20 Minuten beginnende Stickstoffabspaltung (830 ccm) war nach 5—6 Stunden beendet. Das Gas enthielt CO_2 in geringer Menge. Der Äther und die Hälfte des Alkohols wurden abdestilliert. Beim Erkalten trübte sich die gelbliche Lösung; im Vakuum eingeengt schieden sich alsbald Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben wurden abgesaugt, in wenig heißem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser fällt das Urethan in Nadeln und Blättchen vom Schmp. 111° aus. Der Mischschmelzpunkt des Gemisches von Nadeln und Blättchen änderte sich nicht. Aus heißem Alkohol krystallisiert das Äthylurethan in langen prächtigen, anisotropen Prismen vom Schmp. 112° ; löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und in heißem Wasser. Dem unreinen Urethan sind zuweilen Spuren eines gelbroten Öles beigemischt, welches aus der Mutterlauge beim Versetzen mit Wasser ausfällt und erstarrt. Dasselbe besteht wahrscheinlich aus Isonitrosophenylpyrazolon und Phenylessigsäurenitril.

Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure. 329

- I. 0,0700 g gaben mit CuO verbrannt 4,6 ccm N bei 18° u. 753 mm.
 II. 0,0551 g „ „ „ „ 3,6 ccm N bei 19° u. 754 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{11}O_2N$ (Mol. 189,16):		I.	II.
N	7,41	7,63	7,57 %.

Methylurethan der Phenylpropionsäure, $C_6H_5C:C.NH.CO_2CH_3$.

3 g Azid wurden in ätherischer Lösung mit reinem Methylalkohol verkocht, nach beendeter Abspaltung von 420 ccm N_2 — CO_2 wurde nicht beobachtet — der Äther und ein Teil des Alkohols abdestilliert und die Lösung im Vakuum weiter eingengt. Nach einiger Zeit fällt das Methylurethan aus der Lösung in farblosen Nadeln aus, welche abgesaugt und auf Ton abgepreßt bei 154° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol scheidet sich das Methylurethan in anisotropen, prächtigen, breiten, rechtwinkligen, prismatischen Tafeln vom Schmp. 156° ab. Durch Einengen der Mutterlaugen werden noch erhebliche Mengen Urethan erhalten.

Das Methylurethan der Phenylpropionsäure ist löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und in heißem Wasser. Beim Ausfällen mit Wasser entstehen glänzende Blättchen, aus langsam erkaltenden Lösungsmitteln meist Nadeln und Blättchen. Erhalten aus 3 g Azid 2,1 g Methylurethan = 68,4% der Theorie.

- I. 0,0590 g gaben mit CuO verbrannt 4,1 ccm N bei 24° u. 754 mm.
 II. 0,0882 g „ „ „ „ 6,0 ccm N bei 19° u. 753 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{10}H_9O_2N$ (Mol. 175,16):		I.	II.
N	7,99	7,92	7,88 %.

Diese Äthyl- und Methylurethane wie die Anilide der Phenylpropionsäure lagern sich über den Schmelzpunkt erhitzt nicht mehr um.

Hydrolyse der Urethane der Phenylpropionsäure.

1 g Methylurethan wurde mit etwa 7 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden im Bombenrohr auf 110° erhitzt. Neben Salmiak hatte sich eine blätterige, glänzende Masse ausgeschieden, die abgepreßt den Schmp. 69° besaß. Nach dem

330 Th. Curtius u. E. Kenngott: Hydrazid usw.

Umkristallisieren aus heißem Wasser zeigte der Körper die Eigenschaften der Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Schmp. 75° .

Schon durch Kochen mit konzentrierter HCl ohne Druck werden die beschriebenen Urethane hydrolysiert. Man erhitzt so lange, bis Lösung eintritt und die lebhaft Gasentwicklung nachgelassen hat. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich Phenyllessigsäure in glänzenden Blättchen vom Schmp. 75° ab. Durch Einengen der Mutterlauge wurde noch eine zweite Krystallisation der Säure erhalten.

0,0691 g gaben mit CuO verbrannt 0,1794 g CO_2 u. 0,0384 g H_2O .

Berechnet für $C_8H_8O_2$ (Mol. 136,1):		Gefunden:
C	70,56	70,88 %
H	5,98	6,21 „

[Experimentell abgeschlossen Heidelberg, Juli 1922.]

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Neue Isomeren in der Isatinreihe.

Von

Gustav Heller und Hellmuth Lauth.

VII. Mitteilung.

(Eingegangen am 28. Januar 1926.)

Nach Auffindung der Rastschen Molekulargewichtsbestimmungsmethode war es angezeigt, die früher von G. Heller mit Fritz Baumgarten dargestellten isomeren 5,7-Dimethylisatine von neuem zu untersuchen. Darin ist uns A. Hantzsch¹⁾ zuvorgekommen. Er hat festgestellt, daß das sogenannte Dimethylisatin II dimolar ist²⁾, Dimethylisatin III wird von ihm als selbständige Form nicht anerkannt und Dimethylisatin IV, dessen Existenz er früher ebenfalls verneint hatte, als Anhydrid von II angesehen. Da A. Hantzsch abweichend von der beschriebenen Bereitung aus Dimethylisatinsilber und Benzoylchlorid in heißem Benzol bei der Darstellung Äther und Zimmertemperatur anwandte und inzwischen festgestellt war,

¹⁾ Ber. 56, 2110 (1923).

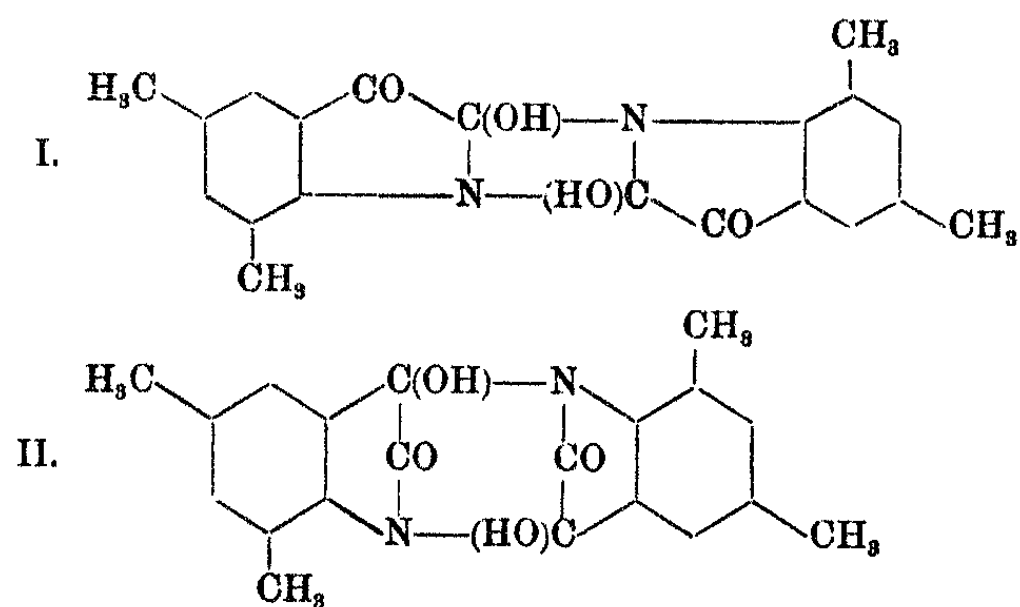
²⁾ Leider muß ich konstatieren, daß mein damaliger kriegsinvalider Mitarbeiter verschiedene elementare Fehler begangen hat. So konnten wir jetzt feststellen, daß bei der früher als Dimethylisatin II bezeichneten Verbindung die richtige Ausführung der Bestimmung in siedendem Chloroform nicht das einfache, sondern das doppelte Molekulargewicht ergibt, ebenso sind seine Analysen und ebullioskopischen Daten des sogenannten Dimethylisatin IV und seines Methyläthers unrichtig. Der präparative Teil der Arbeit war von mir schon früher als im wesentlichen stimmend befunden worden. [Eine Korrektur vgl. Ber. 55, 2684, 2696 (1922)]. Außer durch diese Unrichtigkeiten wurde die richtige Erklärung der Tatsachen hauptsächlich durch den Umstand verzögert, daß unter gleichen Bedingungen beim Isatin trimolare Substanzen (Isatole), beim Dimethylisatin dimolare (Isatoide) erhalten werden, die beim Isatin nur bei anderen Reaktionen sich bilden.

Heller.

248-29

daß unter den gleichen Bedingungen aus Isatinsilber und Benzoylchlorid etwas anderes entsteht als in der Hitze¹⁾, glaubten wir, darauf seine anders lautenden Angaben zurückführen zu sollen, doch erwiesen sich die in verschiedener Weise erhaltenen Substanzen als identisch.

Sogenanntes Dimethylisatin II, welches jetzt als Tetramethylisatoid (Formel I) zu bezeichnen ist, wurde zunächst



nach der früheren Methode²⁾ in heißem Benzol dargestellt, wobei sich wieder ergab, daß die Substanz ziemlich unbeständig ist, so daß von vorneherein ihr Umwandlungsprodukt, sogen. Dimethylisatin IV (vgl. später), mit erhalten wird. Wir haben dann die Umsetzung auch nach Hantzsch im absoluten Äther bei Zimmertemperatur durchgeführt, konnten aber den nebenbei von ihm erhaltenen Dimethylisatin-O-benzylester nicht finden. Dagegen beobachteten wir stets neben α -Tetramethylisatoid das von G. Heller³⁾ gefundene N-Benzoyldimethylisatin. Die genau beschriebene Umwandlung des Tetramethylisatoids in eine isomere Verbindung (sogen. Dimethylisatin III), welche durch ein schwer lösliches Natriumsalz charakterisiert ist, wurde wieder bestätigt. A. Hantzsch hat dieses Salz nicht erhalten und teilt mit, daß beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösung die unveränderte Substanz zurückerhalten wird. Nach unserer Beobachtung ist die dabei ausfallende Verbindung ein isomeres β -Tetramethylisatoid, dessen selb-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 283 (1925).

²⁾ Ber. 51, 180, 1270 (1918).

³⁾ Ber. 55, 2695 (1922).

ständige, aber unbeständige Form unter anderem durch einen eigenen Methyläther charakterisiert ist. Außer den früher¹⁾ diskutierten Formen der möglichen isomeren Verbindungen käme auch noch das Symbol II in Betracht, welches den Übergang vom α - zum β -Derivat bedeutet. Die nahe Beziehung des β -Methyläthers zur α -Verbindung ergibt sich daraus, daß er durch Erhitzen mit Essigsäure in den α -Tetramethylisatoidmethyläther übergeht.²⁾

Sehr auffallend sind die Ermittlungen von A. Hantzsch bezüglich des sogen. Dimethylisatin IV. Während er früher die Existenz dieser Substanz für nicht möglich erklärte, ist es ihm jetzt gelungen, die Verbindung herzustellen, wenn auch nicht in reinem Zustande. A. Hantzsch sieht sie als ein inneres Anhydrid des Tetramethylisatoids an und zwar auf Grund folgender Überlegung. Beim Eindampfen der Eisessiglösung des Isatoids beobachtete er einen Gewichtsverlust von 6,28% gegenüber 5,14% der Theorie; dieser wird als Wasserabspaltung und als „hierfür genügend stimmend“ gedeutet, und daraus wird „einfacher als durch die Analyse“ geschlossen, daß die Substanz eine Anhydroverbindung des Tetramethylisatoids darstellt.

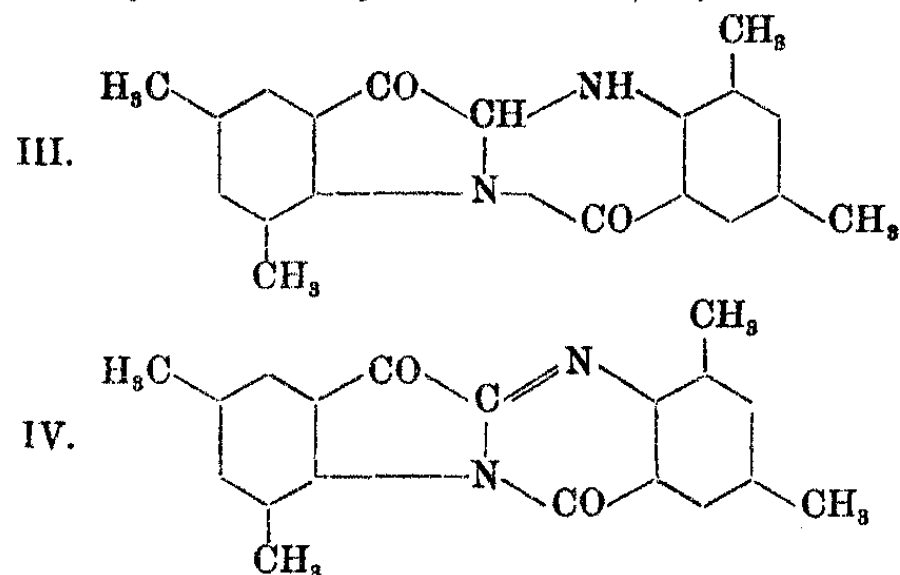
Bei weiteren Versuchen beobachteten wir dagegen, daß der Gewichtsverlust schwankend und von der Art des Eindampfens abhängig war; ferner fand sich, daß die Formel der restierenden Substanz nicht auf ein Anhydrid, auch nicht, wie es nach der unrichtigen Analyse des früheren Mitarbeiters von G. Heller der Fall zu sein schien, auf ein isomeres Dimethylisatin stimmte, sondern daß sie der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2N_2$ entsprach. Aus früheren Beobachtungen ergab sich dann die Erklärung für die Tatsache, daß durch die Behandlung mit Eisessig nicht, wie Hantzsch glaubt, H_2O sondern CO_2 abgespalten wird. Beim Erhitzen des Methylisatoids mit Eisessig und Bromwasserstoff wurde beobachtet³⁾, daß das primär zu erwartende Isatoid in ein Dihydroderivat des Friedländerschen Anhydroisatin- α -anthranilids übergeht; diese auffallende CO_2 -Abspaltung ist also aufzulösen in $-(CO, H_2O) + H_2$. Daß

¹⁾ Ber. 53, 1547 (1920).

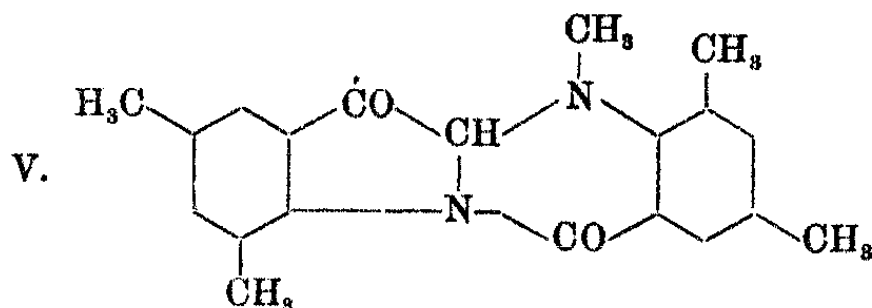
²⁾ Ber. 51, 1279 (1918).

³⁾ Ber. 55, 1009, 1013 (1922).

diese Interpretation richtig ist und die Verbindung als Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethylantranilid (III) anzusehen ist, ergab



sich daraus, daß sie unter gleichen Bedingungen wie die beschriebene Substanz unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in das Tetramethylanhydroisatin- α -antranilid (IV) übergeführt wurde, welches inzwischen aus 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther und α -Aminomesitylensäure hergestellt worden war.¹⁾ Der früher dargestellte Methyläther (früher als Dimethylisatin-IV-methyläther bezeichnet), dem also die Formel V zukommt, wurde wieder erhalten.



Es wurde jetzt auch der Grund ermittelt, weshalb für das vorhin erwähnte Indoxylderivat zuerst der Schmp. 267° und später 315° beobachtet worden war (der Schmp. 297—300°, den Hantzsch angibt, deutet darauf hin, daß er nur eine unreine Substanz in Händen gehabt hat). Es liegen zwei selbständige Substanzen vor, von denen die höherschmelzende die beständigere ist und durch genügendes Umkrystallisieren erhalten wird. Die erste, auch wieder beobachtete Substanz stellt ein Zwischenprodukt dar, dessen Bildungsbedingungen nicht genau festgelegt werden konnten, und das auch mangels genügendem Materials sich nicht eingehend untersuchen ließ.

¹⁾ Analog Ber. 48, 1841 (1915).

Beschreibung der Versuche.

 α -Tetramethylisatoid (Dimethylisatin II), Formel I.

Die Darstellung erfolgte nach der früheren Vorschrift aus 5,7-Dimethylisatinsilber und reinem Benzoylchlorid in heißem Benzol. Zum Vergleich wurden auch Ansätze nach Hantzsch in Äther gemacht. Nach 2 Tagen wurde 6—8 mal mit absolutem Äther in der Wärme extrahiert. Der Chlorsilber-rückstand wurde dann fein zerrieben, mit warmem Benzol ausgezogen und die Filtrate auf die Hälfte eingedampft (A).

Die ätherische Lösung schied bald nicht ganz einheitliche Nadeln ab (Filtrat B), welche im wesentlichen aus N-Benzoyldimethylisatin¹⁾ bestehen. Die Substanz wurde durch wiederholtes Krystallisieren aus Aceton und Zusatz von wenig Wasser in orangegelben Nadeln vom Schmp. 180—181° gewonnen.

0,1608 g gaben 7,35 ccm N bei 24° und 753 mm.
 0,1181 g „ 5,15 ccm N bei 17° „ 754 mm.
 0,0102 g in 0,1104 g Campher: 12,5° Depression.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
N 5,02	5,20 5,09 %
Mol.-Gew. 279	296.

Der frühere Schmelzpunkt von 172° der aus Eisessig krystallisierten Substanz war wohl deshalb nicht genau, weil die Substanz durch Kochen mit starker Essigsäure hydrolysiert und in die bei 208° sich zersetzende N-Benzoyldimethylisatin-säure übergeführt wird, welche ganz der früheren Beschreibung entsprach.

Wird das Filtrat B eingeengt, so bildet sich innerhalb 2 Tagen neben den dunkelroten Körnern des Tetramethylisatoids, welche ausgelesen werden müssen, ein Gemisch von Nadeln, welche aus Dimethylisatin und Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethylantranilid bestehen. Dimethylisatin läßt sich mit Alkali abtrennen und es verbleibt die Anhydroverbindung meist fast rein. Je länger die ätherische Lösung steht, desto größer ist die Ausbeute an letzterer Substanz. Diese Unbeständigkeit des α -Tetramethylisatoids in Lösung wurde

¹⁾ Ber. 55, 2695 (1922).

schon früher beobachtet, aber von A. Hantzsch nicht anerkannt. Aus dem Benzolauszug A scheidet sich innerhalb 2 Tagen die Hauptmenge des Isatoids ab; es wird durch Sieben von feineren Nadeln (hauptsächlich N-Benzoyldimethylisatin) getrennt und durch Behandeln mit wenig kaltem Essigester gereinigt und zeigte dann den Schmp. 204°.

β -Tetramethylisatoid (Dimethylisatin III).

Die Bildung der Substanz in der früher beschriebenen Weise aus der α -Verbindung durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge, wobei sich ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, erfolgt sehr leicht; selbst unreine und kaum trennbare Rohprodukte können so noch auf die β -Verbindung verarbeitet werden. Wir müssen also die Existenz dieser Substanz aufrecht erhalten und können auch nicht bestätigen, daß die α -Verbindung aus ihrer alkalischen Lösung beim sofortigen vorsichtigen Ansäuern wieder unverändert ausfällt.

Wir erhielten stets in diesem Falle die β -Verbindung. Sie ergab bei Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast keine scharfen Zahlen, auch ließ sich die Substanz aus der Schmelze nicht unverändert wiedergewinnen. Wird die β -Verbindung mit konzentrierter Salzsäure 20 Minuten zu einer feinen Suspension verrieben und filtriert, so scheiden sich nach 2 Tagen Kristalle ab, die nach der Behandlung mit Wasser sich als Anhydroverbindung erwiesen.

Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethylanthranilid
(Dimethylisatin IV), Formel III.

Die Verbindung entsteht am leichtesten durch Lösen der β -Verbindung in heißem Eisessig, worauf sich beim Erkalten braunrote Nadeln abschieden, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 315° zeigten. Als Zwischenprodukt wurde bei kleineren Versuchen eine Substanz vom Schmp. 267° erhalten, auch aus der α -Verbindung, doch konnte sie nicht in genügender Menge dargestellt werden.

Die Angabe von Hantzsch, daß beim Eindampfen der α -Verbindung in Eisessig eine Gewichtsabnahme von 6,28% entstehe, was einem Verlust von einem Mol. Wasser (theoretisch 5,14%) entspreche, konnte nicht bestätigt werden. Je

nach der Art des Eindampfens, im Vakuum oder auf dem Wasserbade, wurden Verluste von 5,87—9,35% beobachtet, während für den Bruttoverlust von CO_2 12,57% sich berechnen. Der erhaltene Rückstand stellte auch keine reine Substanz dar und wurde weiter umkrystallisiert. Beim Eindampfen der β -Verbindung mit Eisessig war der Verlust größer, aber wenig übereinstimmend. Zur Reinigung wird die Substanz am besten aus Essigester krystallisiert; sie wird dann etwas heller im Aussehen und schmilzt bei 315° unter Gasentwicklung.

0,1938 g gaben 0,5292 g CO_2 und 0,1080 g H_2O .
 4,598 mg „ 12,47 mg CO_2 und 2,47 mg H_2O .
 2,786 mg „ 0,221 ccm N bei 16° und 754 mm.
 7,085 mg „ 0,564 ccm N bei $22,5^\circ$ und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	74,5	74,48	73,94 %
H	5,9	6,24	6,01 „
N	9,1	9,8	9,1 „

0,0049 g in 0,0938 g Campher: D. $5,9^\circ$;

0,0091 g in 0,1109 g Campher: D. 9° .

Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 354, 365.

In Chloroform ist die Löslichkeit gering und die früher von Baumgarten gefundenen Zahlen konnten nicht bestätigt werden.

Mit konzentrierter Salzsäure bildet die Verbindung ein gelbes Salz, welches sich in mehr Säure tiefrot löst. Alkoholische Natronlauge nimmt die Substanz kirschrot auf, doch kann dabei nicht, wie Hantzsch annimmt, aus dem vermeintlichen Anhydrid zurückgebildetes Tetramethylisatoid entstehen. Ein Acetylderivat konnte durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden.

Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethyl-N-methyl-anthranilid (Dimethylisatin-IV-methyläther), Formel V.

Die Darstellung erfolgte in der früher beschriebenen Weise.

3,75 mg gaben 0,285 ccm N bei 23° und 755 mm.

5,978 mg „ 0,458 ccm N bei 23° „ 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$:		Gefunden:	
N	8,76	8,71	8,72 %

Anhydrodimethylisatin- α -dimethylantranilid
(Formel IV).

0,12 g der Indoxylverbindung wurden in 3 ccm Eisessig suspendiert und mit 0,15 g Chromtrioxyd, welches in wenig Wasser und Eisessig gelöst war, 20 Minuten verrieben und bis zur völligen Umwandlung der Ausgangssubstanz stehen gelassen, wobei sich das Oxydationsprodukt als gelbes Pulver abschied. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Eisessig wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 244° erhalten, welche mit der im folgenden beschriebenen, synthetisch gewonnenen Verbindung keine Depression ergaben und gleiche Eigenschaften zeigten.

Der Aufbau der Verbindung (mit M. Raschig) erfolgte in nachstehender Weise. 0,55 g 5,7-Dimethylisatin-O-methyläther, in wenig Benzol gelöst, wurden zu einer noch warmen Lösung von 0,48 g Dimethylantranilsäure (α -Aminomesitylensäure), welche nach den Angaben von Fittig, Schmitz und Bamberger¹⁾ hergestellt war, zugegeben. Nach 24 Stunden waren 0,7 g eines Kondensationsproduktes in roten Körnern ausgeschieden (Rhombeder aus Benzol vom Schmp. 175°). Die Substanz hatte noch den Charakter einer Säure, war also als Zwischenprodukt anzusehen; sie wurde in wenig Eisessig gelöst und einige Zeit mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid gekocht. Die gelb gewordene Flüssigkeit schied bereits in der Wärme feine gelbe Nadeln aus, welche, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 245° schmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwer in Aceton, Äther, Alkohol, Ligroin, unlöslich in Säure und Alkali, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich. Alkoholische Lauge löst beim Erwärmen schwach blaugrün.

0,1211 g gaben 9,85 ccm N bei 23° und 742 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 9,21	9,16 %.

Die Substanz scheint sich auch beim Stehen der alkalischen Lösung von Tetramethylisatoid²⁾ und des Methyläthers der α -Verbindung im Tageslicht zu bilden.

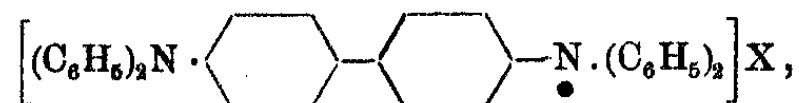
¹⁾ Ann. Chem. 147, 45 (1868); 193, 162, 171 (1878); Ber. 34, 28 (1901).

²⁾ Ber. 51, 1277 Anm. (1918); 55, 2685 (1922).

Berichtigungen.

Band 109.

- S. 301. In der Arbeit von W. Dilthey: „Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe“ muß die Formel XXIV c folgendermaßen heißen:





- S. 302 Z. 12 v. o. muß es heißen: b nach c statt: c nach d.
Auch sei bemerkt, daß die Numerierung der Formeln nicht folgerichtig ist, wodurch aber der Sinn nicht beeinträchtigt wird.

Band 111.

- S. 8 Z. 15 v. o. lies: roten statt: rohen.
S. 18 Z. 6 v. o. „ Dibenzoylbenzoylenharnstoff statt: Dibenzoylenharnstoff.
S. 18 Z. 4 v. u. lies: Monobenzoylbenzoylenharnstoff statt: Monobenzoylenharnstoff.
S. 50 Z. 13 v. u. lies: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ statt: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$.
S. 87 Z. 12 v. o. „ $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}$ „ $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NCl}$.
S. 92 Z. 12 v. u. „ $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}$ „ $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NCl}$.
S. 93 Z. 13 v. o. „ $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NBr}$ „ $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NBr}$.
S. 152 Z. 3 v. o. „ $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sn}$ statt: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sn}$.
S. 163 Z. 2 v. o. „ $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2$ statt: $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$.
S. 182 Z. 4 v. u. „ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ statt: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$.
S. 224. Acetylverb. lies: $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$.
S. 228 Z. 3 v. o. lies: NO_2 statt: NO_3 .
S. 291 Z. 6 v. o. „ $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}_2$ statt: $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}$.
S. 350 Z. 11 v. o. „ $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{N}_4$ „ $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{N}_4$.
S. 352 Z. 3 v. o. „ $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NCl}_2$ „ $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NCl}$.
S. 370 Z. 14 v. o. „ $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ „ $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$.
S. 394 Z. 14 v. u. „ $\text{C}_6\text{H}_7\text{OCl}$ statt: $\text{C}_6\text{H}_8\text{OCl}$.

Band 112.

- S. 74 Z. 7 v. o. lies: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$ statt: $\text{C}_{11}\text{O}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$.
S. 84 Z. 14 v. u. „ $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_5\text{S}$ „ $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{S}$.

- S. 121 Z. 11 v. u. „  usw. statt:  usw.

- S. 130. Konstitutionsformel: lies: $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{usw.} \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \\ \text{usw.} \end{array}$
- S. 142 Z. 8 v. o. lies: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3$ statt: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3$.
- S. 201. Formel rechts oben lies: ... $\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
- S. 211. Formel X lies: ... $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
- S. 227 Z. 14 v. u. lies: $\text{o}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7(\text{p})$ statt:
 $\text{o}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7(\text{p})$.
- S. 291 Z. 17 v. o. lies: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$ statt: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}$.
- S. 303. Da Helferich und Sieber (Ber. 59, 600) das „salzsaure Triphenylcarbinol“ zurückgenommen haben, muß der hierauf bezügliche Absatz der Arbeit von W. Dilthey und C. Berres fortfallen.
- S. 330 Z. 3 v. o. „ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ statt: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1925/26.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

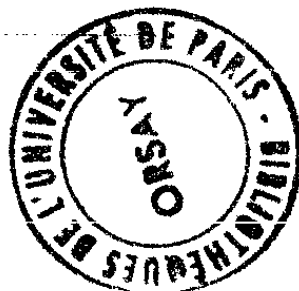
Band 111 und 112.

Autorenregister.

- A**dam, G. s. R. Stollé u. —.
- A**gde, Gg., Untersuchungen über die Trennung der flüssigen Leinölsäuren durch fraktioniertes Lösen ihrer Zinksalze in Alkohol 112, 37.
- A**hrens, H. s. J. Brecht u. —.
- B**arsch, H. s. H. Th. Bucherer u. —.
- B**erres, C. s. W. Dilthey u. —.
- B**iltz, H. u. H. Hanisch, Versuche zur Herstellung von 8-Alkylallantoinen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis von Hydroxonsäure und 5-Amino-hydantoin 112, 138.
- B**recht, J. u. H. Ahrens, Über den Manasseschen α - u. β -Oxycampher. (Mitbearbeitet von Th. Mennicken) 112, 273.
- B**rohm, C. s. J. Tröger u. —.
- B**rüssoff, L. s. S. Nametkin u. —.
- B**ucherer, H. Th. u. H. Barsch, Über die Einwirkung schweflig-saurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 12. Mitt.: Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin 111, 313.
- B**uchwald, A. s. G. Heller.
- C**urtius, Th. u. B. Jeremias, Die Einwirkung von Benzylsulfonazid auf Malonester 112, 88.
- C**urtius, Th. u. E. Kenngott, Das normale Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure 112, 314.
- C**urtius, Th. u. W. Klavehn, Über die Einwirkung von p-Toluolsulfonazid auf Malonester u. alkylierte Malonester 112, 65.
- C**urtius, Th. u. W. Stoll, Über das Hydrazid u. Azid der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure 112, 117.
- D**ilthey, W., Über die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Zirkontetrachlorid auf 1,3-Diketone 111, 147. (Siehe Berichtigung 112, 339 unter S. 152.)
- D**ilthey, W., Berichtigung 112, 339 und 340.
- D**ilthey, W. u. C. Berres, Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. XVI) 111, 340; die Halochromie acylierter Aminochalkone und verwandter Verbindungen. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen II) (Mitbearbeitet von A. Lachs u. P. Schier) 112, 299.

- Dilthey, W. u. W. Radmacher, In m-Stellung substituierte Triphenylpyryliumverbindungen. (Pyryliumverbindungen. XV. Arylierte Pyridine. VII) 111, 153. (S. Berichtigungen 112, 339 unter S. 163.)
- Dimitroff, D. s. J. Tröger u. —.
- Dunker, E. s. J. Tröger u. —.
- Finger, H. u. R. Gaul, Über die Einwirkung von Cyankohlensäuremethylester auf Organomagnesiumverbindungen 111, 54.
- Fromm, H. s. J. Tröger u. —.
- Fuchs, R. s. G. Heller.
- Gaul, R. s. H. Finger u. —.
- Göhring, E. s. G. Heller.
- Gottfried, S. s. G. Heller.
- Hanisch, H. s. H. Biltz u. —.
- Heller, G., Zur Kenntnis der Tautomerieerscheinungen bei heterocyclischen Verbindungen. (Nach Versuchen von A. Buchwald, R. Fuchs, W. Kleinicke u. J. Kloss) 111, 1; Chinazone aus acylierten o-Aminobenzhydraziden. (Nach Versuchen von E. Göhring, J. Kloss u. W. Köhler) 111, 36; Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung. (Nach Versuchen von S. Gottfried) 111, 368.
- Heller, G. u. H. Lauth, Neue Isomeren in der Isatinreihe VII. Mitt. 112, 331.
- Hennig, K. s. H. Rheinboldt.
- Hoffmann, W. s. E. Müller u. —.
- Jeremias, B. s. Th. Curtius u. —.
- John, H. u. Fr. Noziczka, Chinolinderivate. I. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline 111, 65.
- John, H. u. G. Weber, Chinolinderivate. II. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline 111, 83. (Siehe auch Berichtigungen 112, 339 unter S. 87, 92, 93.)
- Kenngott, E. s. Th. Curtius u. —.
- Kirchsen, M. s. H. Rheinboldt, und H. Rheinboldt u. —.
- Klavehn, W. s. Th. Curtius u. —.
- Kleinicke, W. s. G. Heller.
- Kloss, J. s. G. Heller.
- Köhler, W. s. G. Heller.
- König, W., Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie 112, 1.
- Kötz, A. u. K. Richter, Über das Δ^2 -Cyclohexenol-1 und das Δ^2 -Cyclohexenon-1 111, 373.
- Kursanoff, D. s. S. Nametkin u. —.
- Lachs, A. s. W. Dilthey u. C. Berres.
- Lauth, H. s. G. Heller u. —.
- Madelung, W., Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. Die Beziehungen der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe zu den Salzen von Carbonsäuren und Amidinen vom Standpunkte der Komplexauffassung 111, 100.
- Mauthner, F., Über eine neue Synthese des o-Aceto-veratrols 112, 57; Über eine Synthese des o-Vanillins und des o-Veratrumaldehyds 112, 60; die Synthese des Oxydivarins 112, 268.
- Menniken, Th. s. J. Bredt u. H. Ahrens.
- Müller, E., Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- u. Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. I. Abhandl. 111, 273; II. Abhandl.: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- u. Chlornitroverbb. (G. Zimmermann) 111, 277. III. Abhandl.: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2, 4, 5-Trichlornitrobenzol (W. Hoffmann) 111, 293. IV. Abhandl.: Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (K. Weisbrod) 111, 307.
- Müller, E. u. W. Hoffmann s. E. Müller.
- Müller, E. u. K. Weisbrod s. E. Müller.
- Müller, E. u. G. Zimmermann s. E. Müller.

- Nametkin, S. u. L. Brüssoff**, Über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und tricyclischen; zugleich ein Beitrag zur Lösung der Frage nach der Richtung der Dehydratation der Alkohole 112, 169.
- Nametkin, S. u. D. Kursanoff**, Die Dehydratation des Benzylalkohols nach der Xanthogenatmethode 112, 164.
- Nossack, K. s. H. Schmalfuß u. H. Werner**.
- Noziczka, Fr. s. H. John u. —**.
- Pahle, G. s. J. Tröger u. —**.
- Petrenko-Kritschenko, P.**, Über das Gesetz der Periodizität und die Theorie der cyclischen ungesättigten Verbindungen 111, 23.
- Pfeiffer, H.**, Zur Darstellung des Acetessiganilids 111, 240.
- Radmacher, W. s. W. Dilthey u. —**.
- Rheinboldt, H.**, Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 1. Mitt.: Über das „Auftau-Schmelzdiagramm“. (Experimentell bearbeitet mit K. Hennig u. Mariette Kircheisen) 111, 242.
- Rheinboldt, H. u. M. Kircheisen**, Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 2. Mitt.: Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit Mischungslücken 112, 187.
- Richter, K. s. A. Kötze u. —**.
- Schier, P. s. W. Dilthey; s. W. Dilthey u. C. Berres**.
- Schmalfuß, H. u. H. Werner**, Qualitativer Nachweis des Sauerstoffs, ein Beitrag zur Prüfstreifenmethodik 111, 62.
- Stadnikoff, G. u. A. Weizmann**, Über den anomalen Verlauf Grignardscher Reaktionen 112, 177.
- Stoll, W. s. Th. Curtius u. —**.
- Stollé, R. u. G. Adam**, Über die Anlagerung von Azodicarbon-säureester an aromatische Kohlenwasserstoffe 111, 167.
- Tröger, J. u. C. Brohm**, β -Ständige o- u. p-Anisol- u. Phenetolsulfonchinaldine, ihre Derivate und ihr Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff 111, 176. (Siehe auch Berichtigungen 112, 339 unter S. 182.)
- Tröger, J. u. D. Dimitroff**, Über α -Phenyl- β -anisolsulfonchinoline und α -Phenyl- β -phenetolsulfonchinolin 111, 193.
- Tröger, J. u. E. Dunker**, 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und einige Derivate davon 111, 207; Über die Kondensation von γ -Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden 112, 196.
- Tröger, J. u. H. Fromm**, Über den Einfluß der Stellung der NO_2 - und NH_2 -Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in Nitro- und Amidderivaten von m-Oxybenzaldehyd und m-Methoxybenzaldehyd 111, 217.
- Tröger, J. u. G. Pahle**, Über die Synthese von β -Arylsulfonchinoxyl- α -arylsulfonmethanen, ihre Spaltung durch Reduktion und Säure, sowie über ihre Konstitutionsbestimmung 112, 221.
- Tröger, J. u. A. Ungar**, Über die Reduktion von β -arylsulfonierten Chinolinderivaten 112, 243.
- Ungar, A. s. J. Tröger u. —**.
- Weber, G. s. H. John u. —**.
- Weisbrod, K. s. E. Müller u. —**.
- Weizmann, A. s. G. Stadnikoff u. —**.
- Werner, H. s. H. Schmalfuß u. —**.
- Willgerodt, C.**, Über Hinderungen und Förderungen chemischer Reaktionen bei der Darstellung aromatischer Verbindungen mit mehrwertigem Jod 111, 353.
- Zimmermann, Gg. s. E. Müller u. —**.





- Acetamid**; Salicylsäure, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 264.
3-Acetaminobenzazimid (G. Heller) 111, 41.
Acetessiganilid (H. Pfeiffer) 111, 240.
Aceton-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 298.
Acetonylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 132.
Acetophenon, Kond. mit m-Nitrobenzalacetophenon (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 161.
3-Acetophenonaminobenzazimid (G. Heller) 111, 51.
o-Acetovertrol, neue Synthese (F. Mauthner) 112, 57; = 2,3-Dimethoxy-1-methylketon 59.
1-Acetyl-5-acetylaminohydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 145, 158.
m-Acetylaminobenzalacetophenon, (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 310.
p-Acetylaminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 305.
m-Acetylaminobenzal-anisalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 311.
p-Acetylaminobenzal-anisalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 312.
m-Acetylaminobenzal-benzalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 310.
p-Acetylaminobenzal-benzalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 311.
p-Acetylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 308.
o-Acetylaminobenzhydrazidacetophenon (G. Heller) 111, 51.
o-Acetylaminobenzoessäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 45.
o-Acetylaminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid (G. Heller) 111, 48.
o-Acetylaminobenzoessäurepropionylhydrazid (G. Heller) 111, 49.
Acetylaminochalkonreihe, Monoperchlorate (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 301.
Acetylaminodibenzalacetonereihe, Monoperchlorate (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 302.
4-(4-Acetylaminophenyl)-2,6-diphenylpyryliumchlorid-Zinkchloriddoppelsalz (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 347.
5-Acetylaminohydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 146.
4-(4-Acetylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 351.
4-(4-Acetylaminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 349.
4-(4-Acetylaminophenyl)-2,6-diphenylpyranol (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 347.
Acetylbenzazimid (G. Heller) 111, 20.
1-Acetyl-3-methyl-5-acetylaminohydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 147, 158.
o-Acetyl-o-phenylharnstoff (G. Heller) 111, 13.
o-Acetylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 14.
Acetylphthalimidin (G. Heller) 111, 8.
N-Acetylsaccharin (G. Heller) 111, 9.
Acetylsulfanilsäure, Hydrazid und Azid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 117.
Acetylsulfanilsäureaminodiazomonsäureäthylester (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 120, 130.

- Acetylsulfanilsäureazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 119, 128.
- Acetylsulfanilsäure-4-carbonsäure-äthylester-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 130.
- Acetylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 118, 125.
- o-Äthoxythiophenol (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 190, 204.
- p-Äthoxythiophenol (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 192, 206.
- 2-Äthyl-3-acetylaminochinazolon (G. Heller) 111, 49.
- Äthylhexanolon (H. Finger u. R. Gaul) 111, 57.
- Alkohole, Dehydratation (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 169.
- 8-Alkyl-allantoine (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 138.
- Allantoine, Gewinnung (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 139, 140.
- α -Amido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.
- α -Amido- β -arylsulfonchinoline, Red. (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 259.
- m-Amidobenzoessäure aus m-Nitrobenzoessäure (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 280.
- p-Amidobenzolsulfazid-azo-dimethylanilin (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 133.
- α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 236.
- α -Amido- β (p)-brombenzolsulfonchinolinjodalkylate (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 261.
- α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 237.
- α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-p-methoxychinaldin (J. Tröger) u. H. Fromm) 111, 231.
- α -Amido- β (β)-naphthalinsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 259.
- α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.
- α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolinjodalkylate (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 261.
- α -Amido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.
- o-Aminobenzacetylhydrazid (G. Heller) 111, 41.
- p-Aminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 346.
- p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon, Pyryliumsalze (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 349.
- 3-Aminobenzazimid (G. Heller) 111, 52; Überführung in Benzazimid 53.
- o-Aminobenzbenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 44.
- o-Aminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid (G. Heller) 111, 47.
- o-Aminobenzoessäurepropionylhydrazid (G. Heller) 111, 49.
- 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 111.
- Aminochalkone, Halochromie (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 299.
- Aminofuchsonimine (W. Madelung) 111, 123.
- 5-Amino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 138, 143 ff., 150.
- 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 229.
- 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd u. Derivate (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 207, 209.
- Amino-methoxychalkon, Acetylverb. (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 349.
- Amino-9-phenanthren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 175.
- p-Aminotriphenylcarbinole, Farbsalze aus acetylierten ~ 111, 142.
- 4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-oxyphe-nyl)-pyryliumsalze (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 350.
- 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 160.
- 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 162.
- 4-(4-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyrylium, Salze (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 348.
- 4-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyryliumchloridhy-

- drochlorid (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 351.
- 4-(4-Aminophenyl)-2-(4-oxyphe-
nyl)-6-phenylpyryliumchloridhydro-
chlorid (W. Dilthey u. C. Ber-
res) 111, 352.
- 1-Amino-4-Toluolsulfaminocarbon-
säure-5-oxotriazol (Th. Curtius
u. W. Klavehn) 112, 82; Ben-
zalverb. 83; m-Nitrobenzal- u. o-
Oxybenzalverb. 84.
- Anhydrodimethylindoxyl- α -dime-
thylanthranilid (Dimethylisatin IV)
(G. Heller u. H. Lauth) 112,
336.
- Anhydrodimethylindoxyl- α -dime-
thyl-N-methylanthranilid (Dime-
thylisatin-IV)-methyläther (G.
Heller u. H. Lauth) 112, 337.
- Anhydrodimethylisatin- α -dimethyl-
anthranilid (G. Heller u. H.
Lauth) 112, 338.
- Anilin, Kond. mit Benzalacetone (H.
John u. Fr. Noziczka) 111, 70.
- p-Anisolsulfonacetone (J. Tröger u.
C. Brohm) 111, 185.
- p-Anisolsulfonacetophenone (J. Trö-
ger u. Dimitroff) 111, 198.
- α (o)-Anisolsulfon- β -3-acetoxy-6-ni-
trophenylacrylnitril (J. Tröger
u. H. Fromm) 111, 227.
- β (p)-Anisolsulfonchinaldine (J. Trö-
ger u. C. Brohm) 111, 186; Ben-
zalverb. 187; Cinnamylidenverb.
188.
- Anisolsulfonchinaldine u. Derivate
(J. Tröger u. C. Brohm) 111,
176, 179; Äthylidenverb. 188;
Cinnamylidenverb. 185.
- β (o)-Anisolsulfonchinolyl- α (o)-ani-
solsulfonmethane (J. Tröger u.
G. Pahle) 112, 235.
- β (o)-Anisolsulfonchinolyl- α (p)-tolu-
olsulfonmethane (J. Tröger u. G.
Pahle) 112, 228.
- β (p)-Anisolsulfonchinolyl- α (p)-tolu-
olsulfonmethane (J. Tröger u. G.
Pahle) 112, 230.
- o-Anisolsulfondibromacetone (J. Trö-
ger u. G. Pahle) 112, 234.
- α (o)-Anisolsulfon- β -3-methoxy-2-ni-
trophenylacrylnitril (J. Tröger
u. H. Fromm) 111, 235.
- o-Anisolsulfonmonobromacetone (J.
Tröger u. G. Pahle) 112, 227.
- p-Anisolsulfonmonobromacetone (J.
Tröger u. G. Pahle) 112, 230.
- α (o)-Anisolsulfon- β -3-oxy-4-nitro-
phenylacrylnitril (J. Tröger u.
H. Fromm) 111, 224.
- o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonacetone
(J. Tröger u. G. Pahle) 112,
227.
- p-Anisolsulfon-p-toluolsulfonacetone
(J. Tröger u. G. Pahle) 112, 230.
- Anthracen: Pikrinsäure, „Auftau-
schmelzdiagramm“ (H. Rhein-
boldt) 111, 265.
- Antimonpentachlorid u. Benzoyl-
acetone (W. Dilthey) 111, 151;
~ u. Dibenzoylmethane 151.
- Antipyrin: Hydrochinon, „Auftau-
schmelzdiagramm“ (H. Rhein-
boldt) 111, 262.
- β -Arylsulfonchinaldine, Red. (J.
Tröger u. A. Ungar) 112, 247.
- β -Arylsulfonchinolyl- α -arylsulfon-
methane (J. Tröger u. G. Pahle)
112, 221, 226.
- „Auftau-Schmelzdiagramm“ (H.
Rheinboldt) 111, 242; (H.
Rheinboldt u. M. Kircheisen)
112, 187.
- o-Azidobenzoesäure (G. Heller)
111, 53.
- Azodicarbonsäureester, Anlagerung
an aromat. Kohlenwasserstoffe
(R. Stollé u. G. Adam) 111, 167.
- Base**, eine feste, bei Red. d. β -
Arylsulfonchinaldine erhaltene ~
(?) (J. Tröger u. A. Ungar) 112,
256.
- Benzalacetone, Kond. mit Anilin (H.
John u. Fr. Noziczka) 111, 71.
- Benzalacetophenone, Kond. mit m-
Nitroacetophenone (W. Dilthey
u. W. Radmacher) 111, 158.
- Benzalazin (Th. Curtius u. B.
Jeremias) 112, 114.
- Benzalsulfanilsäurehydrazid (Th.
Curtius u. W. Stoll) 112, 132.
- Benzamid: Nitrosodimethylanilin,
„Auftauschmelzdiagramm“ (H.
Rheinboldt) 111, 259.
- Benzoesäurecyclohexylester (A.
Kötz u. K. Richter) 111, 385,
386.
- p-Benzoisopyrazolon (G. Heller)
111, 370.

- Benzolazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 284.
- Benzolazimidoldiammonium (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 285.
- α -Benzolsulfazid-azo-Dimethylanilin (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 135.
- p-Benzolsulfazid-azo- β -Naphthol (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 124, 136.
- α -Benzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 222.
- Benzophenon-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 298.
- p-Benzoylaminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 307.
- p-Benzoylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 309.
- 3-Benzoylaminobenzazimid (G. Heller) 111, 44.
- o-Benzoylaminobenzoessäureacetylhydrazid (G. Heller) 111, 42.
- o-Benzoylaminobenzoessäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 46.
- p-Benzoylamino-benzoessäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 370.
- Benzoylaminobenzoessäure-(m-nitrophenyl)hydrazid (G. Heller) 111, 48.
- Benzoylbenzazimid (G. Heller) 111, 20.
- Benzoylbenzoylenharnstoffe (G. Heller) 111, 18.
- N-Benzoyldimethylisatin (G. Heller u. H. Lauth) 112, 335.
- Benzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 17.
- o-Benzoyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 12.
- o-Benzoylphenylenoxamid (G. Heller) 111, 16.
- o-Benzoylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 13.
- Benzylalkohol, Dehydratation (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 164.
- Benzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 212.
- α -Benzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 212.
- Benzylsulfamid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 109.
- 4-Benzylsulfamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 109.
- Benzylsulfaminodiazomalonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 103, 105.
- Benzylsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 104.
- Benzylsulfaminoglykolsäure (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 108.
- Benzylsulfonazid, Einw. auf Malonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 88; Kond. mit Malonester 103.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonamid-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 109.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 106.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 91, 103.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolon (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 92.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 104.
- 1-Benzylsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 107.
- Benzylsulfonessigsäureanilid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 115.
- Benzylsulfonessigsäureazid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 115.
- Benzylsulfonessigsäurehydrazid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 113.
- Benzylsulfonessigsäure-p-toluidid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 116.
- Benzylsulfonmalonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 104.
- Benzylsulfonmalonhydrazid, cyclisches, sekundäres (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 113.

- Benzylxanthogensäurealkylester (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 166.
- Benzylxanthogensäureamid (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 167.
- p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyl (R. Stollé u. G. Adam) 111, 170.
- Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 171.
- Bornylen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 174.
- Brenzcatechin: Naphthalin, „Auf-tauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 251.
- p-Brombenzolsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 236; (J. Tröger u. A. Ungar) 249.
- p-Brombenzolsulfon-o-anisolsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 238.
- β -(p)-Brombenzolsulfoncarbostyryl, Red. (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 264.
- p-Brombenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 249.
- β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(o)-anisolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 238.
- β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(p)-brombenzolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 237.
- β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(β)-naphthalinsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 240.
- β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 239.
- β -p-Brombenzolsulfonchinophthalon (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 252.
- α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 235.
- p-Brombenzolsulfonmonobromacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 236.
- p-Brombenzolsulfon- β -naphthalinsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 240.
- α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.
- p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 239.
- Bz-Tetrahydrochinaldin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 251.
- Carbäthoxybenzazimid (G. Heller) 111, 21.
- o-Carbäthoxyphthalhydrazid (G. Heller) 111, 14.
- Carbazol: 1,2,4,6-Trinitrotoluol, „Auf-tauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 270.
- Carbinolbasen (W. Madelung) 111, 123.
- Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure (F. Mauthner) 112, 60, 61; Chlorid 62.
- Carboniumsalze (W. Madelung) 111, 123.
- Carbonylsalicylamid (G. Heller) 111, 22.
- Chinazolone (G. Heller) 111, 36.
- Chinolinderivate (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 65; β -arylsulfonierte, Red. (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 243.
- m-Chloranilin aus m-Chlornitrobenzol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 284.
- 4-Chlorbenzolazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 286.
- 4-Chlorbenzolazimidoläthylester (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 286.
- 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 285.
- α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 234.
- α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 228.
- α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.
- α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 226.
- 4-Chlorbenzolbenzoylazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 287.
- Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 390.

- Chlor-2-cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 393, 394.
 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 309.
 Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 399.
 Cyankohlensäuremethylester, Einw. auf Organomagnesiumverbb. (H. Finger u. R. Gaul) 111, 54.
 Cyclische ungesättigte Verbb. (P. Petrenko-Kritschenko) 111, 23.
 Cyclofenchen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 173.
 Cyclohexanon aus Δ^2 -Cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 398.
 Δ^2 -Cyclohexenol-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 373.
 Cyclohexenol-1-oxyd-2,3 aus Δ^2 -Cyclohexenol-1 mit Benzopersäure (A. Kötze u. K. Richter) 111, 387.
 Δ^2 -Cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 373, 398.
 Δ^2 -Cyclohexanon-oxyd, Versuch zur Darst. (A. Kötze u. K. Richter) 111, 400.
- Diacetylpararosanilin, Perchlorat** (W. Madelung) 111, 145.
 N-Diacetyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 12.
 2,4-Di-(4-Aminophenyl)-6-phenylpyryliumpikrat (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 352.
 1,3-Diacetyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 145, 158.
 Di-p-acetylamino-cyclohexanon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 312.
 Diazoamidobenzolsulfazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 123, 135.
 Di-o-anisolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 235.
 Diarylsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 226.
 Dibenzoylbzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 18.
 Dibenzoyldiamino-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 172.
 Dibenzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 17.
 N-Dibenzoyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 11.
 α -Dibenzylamido- β -(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 264.
 Dibenzylidendiamino-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 172.
 N-Dicarbäthoxyphthalhydrazid (G. Heller) 111, 15.
 Dicarboxyäthylhydrazino-9-phenanthren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 175.
 Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracen (R. Stollé u. G. Adam) 111, 173; Spaltung 173.
 Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 174; Spaltung 175.
 4,5-Dichlorbenzolacetylazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 304.
 4,5-Dichlorbenzolazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 300.
 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 299.
 4,5-Dichlorbenzolazimidolessigester (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 304.
 4,5-Dichlorbenzolazimidoläthyläther (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 303.
 4,5-Dichlorbenzolazimidolanilin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 302.
 4,5-Dichlorbenzolazimidolkohlensäurealkylester (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 305.
 4,5-Dichlorbenzolbenzoylazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 304.
 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 299.
 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 305.
 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 296.
 2,3-Dimethoxy-1-benzoylchlorid (F. Mauthner) 112, 63.
 2,3-Dimethoxybenzoylessigester (F. Mauthner) 112, 58.
 3,4-Dimethoxybenzylchinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 220.

- 3,4-Dimethoxybenzylidenchinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 219.
- 2,3-Dimethoxy-1-methylketon = o-Acetovertrol (F. Mauthner) 112, 59.
- Dimethylallantoxaidin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 153.
- p-Dimethylamino-azo-benzolsulfazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 122.
- α -Dimethylamino- β -(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 263.
- Dimethylisatin II (G. Heller u. H. Lautb) 112, 335; ~ III, ~ IV, 336; ~IV-methyläther 337.
- 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 310.
- p-Dinitrobenzol: α -Naphthylamin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 267.
- p-Dinitrobenzol: β -Naphthylamin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 269.
- 2,4-Dinitro-5-chlor-nitrosophenylhydrazin (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 289.
- 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Derivate (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 287.
- 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol, Derivate (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 291.
- Dinitronaphthalin (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 311.
- 1,8-Dinitronaphthalin, Einw. von Sulfiten auf ~ (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 111, 313.
- 2,4-Dinitronaphtholdiammonium (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 310.
- 2,4-Dinitrotoluol: Harnstoff, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) 112, 192.
- m-Dioxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 297.
- 1- β -[3,4-Dioxyphenyl]- α -aminopropionsäure (H. Schmalfuß u. H. Werner) 111, 62.
- Diphenylmethanreihe, farbige Salze (W. Madelung) 111, 100.
- Essigsäurecyclohexenylester, Red. (A. Kötze u. K. Richter) 111, 387.
- Essigsäurecyclohexylester (A. Kötze u. K. Richter) 111, 385, 387.
- Farbbasen, echte (W. Madelung) 111, 123.
- Farbsalze (W. Madelung) 111, 123; aus acetylierten p-Aminotriphenylcarbinolen 111, 142.
- Fenchocyclen (Cyclofenchon), quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 173.
- Förderung chem. Reaktionen bei Darst. aromat. Verb. mit mehrwertigem Jod 111, 360.
- p-Formylaminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 307.
- p-Formylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 309.
- Glycidalkohol (A. Kötze u. K. Richter) 111, 395.
- Grignardsche Reaktion, anomaler Verlauf (G. Stadnikoff u. A. Weizmann) 112, 177.
- Guajacol-o-carbonsäure (F. Mauthner) 112, 57, 60.
- Harnstoff: 2,4-Dinitrotoluol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) 112, 192.
- Harnstoff: Phenol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 258.
- Heterocyclische Verb., Tautomererscheinungen (G. Heller) 111, 1.
- Hinderung chem. Reaktionen bei Darst. aromat. Verb. mit mehrwertigem Jod (L. Willgerodt) 111, 353.
- Hydrazin, Einw. auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols u. Naphthalins (E. Müller) 111, 273.
- p-Hydrazinbenzoesäureäthylester (G. Heller) 111, 371; Acetylverb. 372.
- Hydrochinon: Antipyrin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 262.
- Hydroxonsäure (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 138, 140.

- Isatinreihe, neue Isomeren (G. Heller u. H. Lauth) 112, 331.
- K**airolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 262.
- Kohlenstoffverb., heteropolare (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 299.
- „Konjunktionsformel“ für Polymethinfarbstoffe (W. König) 112, 8.
- Leinölsäuren, flüssige, Trennung (G. Agde) 112, 37.
- Limonen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 172.
- Limonen-Menthangemisch, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 175.
- Linolsäure (G. Agde) 112, 44.
- M**enthen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 172.
- o*-Methoxy- β -acetylcarbostyryl (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 215.
- α -(*m*)-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 217.
- α -(*o*)-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 215.
- p*-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 202, 203.
- α -(*p*)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 204.
- α -(*m*)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 218.
- α -(*o*)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 215.
- α -(*p*)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 211.
- α -(*p*)-Methoxybenzyl-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 212.
- γ -Methoxychinaldin, Kond. mit arom. Aldehyden (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 196.
- o*-Methoxychinaldin- β -carbonsäure (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 213.
- 2-(*m*-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 165.
- 2-(*p*-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 166.
- o*-Methoxythiophenol (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 182.
- p*-Methoxythiophenol (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 187.
- 2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 42.
- 2-Methyl-3-acetophenonamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 52.
- 3-Methyl-1-acetyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 158.
- 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 147.
- Methylacetylanthranilsäurehydrazid (G. Heller) 111, 50.
- 3-Methyl-allantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 161.
- 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 40.
- 3-Methyl-5-amino-hydantoin-hydrochlorid (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 159, 151, 159.
- Methylanthranilsäureacetylhydrazid (G. Heller) 111, 50.
- Methylanthranilsäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 50.
- Methylanthranilsäurehydrazid (G. Heller) 111, 49.
- Methylbenzazimid (G. Heller) 111, 21.
- 2-Methyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 45.
- Methylbutanolon (H. Finger u. R. Gaul) 111, 57.
- α -Methyl-camphen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 173.
- n*-Methylchinaldon (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 202.
- 3-Methyl-hydroxonsäure (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 151, 154ff., 159.
- N-Methyl- α -methylnetrahydrochinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 256.
- 2-Methyl-3-(*m*-nitrobenzoyl)amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 48.
- 3-Methyl-oxonsäure (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 151.
- o*-Methylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 14.
- 2-Methyl-3-propionylaminochinazolon (G. Heller) 111, 49.

- N-Methyl-Py-tetrahydrochinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 262.
- Naphthalin: Brenzcatechin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 251.
- Naphthalin: p-Nitrophenol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 249.
- Naphthalin: Pikrinsäure, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 258.
- α (β)-Naphthalinsulfon - β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.
- α -Naphthol: β -Naphthylamin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 250.
- α -Naphthylamin: p-Dinitrobenzol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 267.
- β -Naphthylamin: p-Dinitrobenzol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 269.
- 1, 4, 7-Naphthylamin-disulfonsäure, Darst. (Höchster Patent D.R.P. 215338) (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 111, 329.
- β -Naphthylamin: Nitrosodimethylanilin, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 255.
- β -Naphthylamin: s-Trinitrobenzol, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 252.
- Naphthylen-1,4-diamin, Dibenzoylderivat (R. Stollé u. G. Adam) 111, 170.
- 1,8,4,5-Naphthylendiamindisulfonsäure, Darst. (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 111, 336.
- 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure, Darst. (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 111, 332.
- 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure, Darst. nach Fischesser (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 111, 325.
- Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester (R. Stollé u. G. Adam) 111, 168; Spaltung 169.
- m-Nitroacetophenon, Kond. mit Benzalacetophenon (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 158.
- 2-Nitro-4-aminotoluol aus 2,4-Dinitrotoluol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 283.
- m-Nitrobenzalacetophenon, Kond. mit Acetophenon (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 161.
- 3-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzazimid (G. Heller) 111, 48.
- o-(m-Nitrobenzoyl)aminobenzoesäureacetylhydrazid (G. Heller) 111, 47.
- (m-Nitrobenzoylamino)benzoesäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 48.
- (m-Nitrobenzoyl)aminobenzoesäure(m-nitrophenyl)hydrazid (G. Heller) 111, 47.
- 2-Nitro-4-benzoylaminotoluol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 283.
- m-Nitronaphthylazimidol (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 310.
- 4- bzw. 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd, Kondensationsverss. mit Arylsulfonacetonitrilen (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 221.
- 2-(m-Nitrophenyl)-3-acetamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 47.
- 2-m-Nitrophenyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 47.
- 2-(m-Nitrophenyl)-3-benzoylaminochinazolon (G. Heller) 111, 48.
- 2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyranol, Pseudobase (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 159.
- 4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyranol (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 161.
- 2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 159.
- 4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 162.
- ω -Nitroso- ω -methylbiuret (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 153.
- NO_2 - u. NH_2 -Gruppe, Einfluß auf Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 217.
- Organomagnesiumverbb., Einw. von Cyankohlensäuremethylester auf ~ (H. Finger u. R. Gaul) 111, 54.
- Osmium, kolloidales, Darst. (A. Kötze u. K. Richter) 111, 383.

- o-Oxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hofmann) 111, 297.
- m-Oxybenzaldehyd : Pikrinsäure, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt) 111, 261.
- Oxycampher, Manassescher (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 273.
- β -Oxycampher-methyläther, racemischer fester Ester (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 285, 290.
- Oxydihydrochinoxalin (G. Heller) 111, 16.
- Oxydivarin, Synthese (F. Mauthner) 112, 268, 272.
- 2-(m-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 165.
- 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 166.
- Periodizität, Gesetz der ~** (P. Petrenko-Kritschenko) 111, 23.
- o-Phenetolsulfonaceton (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 188.
- o-Phenetolsulfonacetophenon (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 202.
- Phenetolsulfonchinaldine und Derivate usw. (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 176.
- β -(o)-Phenetolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 232.
- β -(p)-Phenetolsulfonchinolin- α -(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 234.
- o-Phenetolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 231.
- p-Phenetolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 233.
- α (p)-Phenetolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 224.
- o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 231.
- p-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 234.
- 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 43.
- 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 43, 47.
- α -Phenyl- β -anisolsulfonchinoline (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 193.
- Phenylbenzoin (H. Finger u. R. Gaul) 111, 58.
- 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 46.
- 2-Phenyl-4,5-dimethyl-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 80.
- 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 77.
- 2-Phenyl-4,7-dimethylchinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 80.
- 2-Phenyl-4,8-dimethyl-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 85.
- p-Phenylendiamin aus p-Nitranilin (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 282.
- m-Phenylendiamin : Triphenylmethan, „Auftauschmelzdiagramm“ (H. Rheinboldt u. M. Kirchsen) 112, 193.
- o-Phenylharnstoff (G. Heller) 111, 10, 11, 53.
- Phenylloxamid (G. Heller) 111, 15.
- Phenyllessigsäure (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 330.
- Phenyllessigsäurenitril (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 326.
- 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 326.
- 2-Phenyl-4-methyl-5-äthoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 79.
- 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 74.
- 2-Phenyl-4-methyl-7-äthoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 79.
- 2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 90.
- 2-Phenyl-4-methyl-6-äthyl-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 94.
- 2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 93.
- 2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure (H. John u. G. Weber) 111, 95.
- 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure (H. John u. G. Weber) 111, 91.
- 2-Phenyl-4-methyl-chinoline (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 65, 70, 71.

- 2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 92.
 2-Phenyl-4-methyl-8-chlor-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 86.
 2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin (H. John u. G. Weber) 111, 98.
 2-Phenyl-4-methyl-6-jod-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 93.
 2-Phenyl-4-methyl-5-methoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 78.
 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 73.
 2-Phenyl-4-methyl-7-methoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 78.
 2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 89.
 2-Phenyl-4-methyl-naphtho-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 81.
 3-Phenyl-1-methyl-naphtho-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 81.
 2-Phenyl-4-methyl-5-oxychinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 80.
 2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 75.
 2-Phenyl-4-methyl-7-oxychinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 80.
 2-Phenyl-4-methyl-8-oxychinolin (H. John u. G. Weber) 111, 87.
 2-Phenyl-4-methyl-8-oxynaphtho-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 98.
 3-Phenyl-1-methyl-9-oxynaphtho-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 98.
 2-Phenyl-3-(m-nitrobenzoyl)aminochinazolon (G. Heller) 111, 48.
 2-Phenyl-4-oxychinazolin (G. Heller) 111, 19.
 α -Phenyl $\beta(o)$ -phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 203.
 α -Phenyl $\beta(o)$ -phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 203.
 α -Phenyl $\beta(p)$ -phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 205.
 Phenylpropionsäure, Hydrazid und Azid (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 314 ff.
 Phenylpropionsäureazid (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 325.
 Phenylpropionsäureester, Darst. (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 319.
 Phenylpyrazolon, Additionsprodukt von Pikrinsäure an ~ (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 325.
 2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethyl-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 97.
 2-Phenyl-4,5,8-trimethyl-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 96.
 Phthalimidin, Benzoylverb. (G. Heller) 111, 8.
 „Polymethinfarbstoffe“ (W. König) 112, 1, 3; „Konjunktionsformel“ 8; Beziehung zwischen Farbe u. Konstitution 12.
 α -Propenyl- $\beta(p)$ -brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 253.
 Propionaldehyd aus Propylenglykol (A. Kötze u. K. Richter) 111, 397.
 Propionylaminobenzoessäureacetylhydrazid (G. Heller) 111, 49.
 α -Propyltetrahydrochinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 254.
 α -Propyl- $\beta(p)$ -toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 255.
 Pyridine, arylierte (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 153.
 Pyrogallol-Kalimethode zum Nachweis von Sauerstoff (H. Schmalfuß u. H. Werner) 111, 63.
 Pyryliumsalze aus p-Aminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 346; aus p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon 349.
 Pyryliumverbb. (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 153; (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 340.
 Raupenblutprüfstreifen mit 1- β -[3,4-Dioxyphenyl]- α -aminopropionsäure (H. Schmalfuß u. H. Werner) 111, 62.
 Saccharinsilber, Einw. von Jodmethyl u. Jodäthyl (G. Heller) 111, 8, 9; ~ u. Benzoylchlorid 9; ~ u. Diazomethan 10.

- Sauerstoff, qualitativer Nachweis mit Raupenblutprüfstreifen (H. Schmalfuß u. H. Werner) 111, 62.
- Stickoxyd zum Nachweis von Sauerstoff (H. Schmalfuß u. H. Werner) 111, 63.
- Sulfanilsäure, Hydrazid u. Azid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 117.
- Sulfanilsäureaminodiazomalonester (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 137.
- Sulfanilsäureazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 133; Kond. mit Malonester 136.
- Sulfanilsäure-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 137.
- Sulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 121, 131.
- Systematik der Farbenchemie (W. König) 112, 1.
- T**etrahydrochinaldin (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 182; (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 250.
- Py-Tetrahydrochinaldin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 251.
- Py-Tetrahydrochinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 260, 263.
- Tetrahydro- α -phenylchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 206.
- α -Tetramethylisatoid (Dimethylisatin II (G. Heller u. H. Lauth) 112, 335.
- β -Tetramethylisatoid (Dimethylisatin III (G. Heller u. H. Lauth) 112, 336.
- 2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-chlor-azobenzol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 290.
- o-Thioguajacol (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 197.
- p-Toluidin aus p-Nitrotoluol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 281.
- 4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 81.
- Toluolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 77.
- Toluolsulfaminoglykolsäure (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 79.
- p-Toluolsulfonacetonchlorid (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 225.
- p-Toluolsulfonacetonjodid (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 226.
- p-Toluolsulfonamid (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 80.
- Toluolsulfonaminodiazomalonsäurealkylester (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 73.
- p-Toluolsulfonazid (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 65.
- 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 76.
- 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 76.
- p-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 87.
- 1-Toluolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 81.
- 1-p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 73.
- p-Toluolsulfon-4-carbonsäuremethylester-5-triazolon (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 73.
- 1-Toluolsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 77.
- β (p)-Toluolsulfoncarbostyryl, Red. (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 264.
- α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 234.
- α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 228.
- α (p)-Toluolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 222.
- α (p)-Toluolsulfon- β -3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 225.
- 2,4-Toluylendiamin aus 2-Nitro-4-aminotoluol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 283.
- Triacetylpararosanilin, Perchlorat (W. Madelung) 111, 145.
- 2,4,5-Trichlornitrobenzol, Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf ~ (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 305.

- Tricyclen, quant. Best. (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 112, 172.
- 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon (F. Mauthner) 112, 269.
- 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol (F. Mauthner) 112, 271.
- 1,2,3-Trioxycyclohexan, Darst. (A. Kötze u. K. Richter) 111, 389.
- 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzol (Oxydivarin) (F. Mauthner) 112, 272.
- Triphenylcarbinol (H. Finger u. R. Gaul) 111, 59.
- Triphenylglykol (H. Finger u. R. Gaul) 111, 58.
- Triphenylmethanreihe, farbige Salze (W. Madelung) 111, 100.
- Triphenylpyryliumsalze, Aminogruppenenthaltende (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 340.
- Triphenylpyryliumverb., in m-Stellung substituierte (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 153.
- Triphenylvinylalkohol (H. Finger u. R. Gaul) 111, 58.
- o-Vanillin, neue Synthese des ~ (F. Mauthner) 112, 60, 62.
- o-Vanillin-aldehyd (F. Mauthner) 112, 61.
- o-Veratrumaldehyd, neue Synthese des ~ (F. Mauthner) 112, 60, 64.
- Zinntetrachlorid u. Benzoylacetone (W. Dilthey) 111, 151.
- Zinntetrachlorid u. Dibenzoylmethan (W. Dilthey) 111, 152.
- Zirkontetrachlorid u. Benzoylacetone (W. Dilthey) 111, 149.



Formelregister.

**C₄-Gruppe.**

C₄H₇O₂N₃ 3-Methyl-5-amino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 162.

C₅-Gruppe.

C₅H₇O₂N₃ 5-Acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 146.
C₅H₇O₄N₃ 3-Methyl-hydroxonsäure (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 154.
C₅H₁₀O₄N₄ Hydroxonsäure, Methylammoniumsalz (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 142.

C₆-Gruppe.

C₆H₁₂O₃ 1,2,3-Trioxycyclohexan (A. Kötze u. K. Richter) 111, 389.

— 6 III —

C₆H₅ON₃ Benzolazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 284.
C₆H₇OCl Chlor-2-cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 394.
C₆H₅ON₃ Benzolazimidoldiammonium (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 285.
C₆H₉O₂Cl Chlor-2-oxy-3-cyclohexanon-1 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 400.
C₆H₉O₂N₃ 3-Methyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 147.
C₆H₉O₄N₃ 3-Methyl-hydroxonsäure-methylester (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 157.
C₆H₁₁O₂Cl Chlor-2-cyclohexandiol-1,3 (A. Kötze u. K. Richter) 111, 390.

— 6 IV —

C₆H₂O₂N₄Cl₂ 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 299.
C₆H₃ON₃Cl₂ 4,5-Dichlorbenzolazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 301.
C₆H₄ON₃Cl 4-Chlorbenzolazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 286.
C₆H₄O₂N₃Cl 2,4-Dinitro-5-chlornitrosophenylhydrazin (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 290.
C₆H₅O₂N₃Cl₂ 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 296.
 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 306.
C₆H₆O₂N₄S Sulfanilsäureazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 134.
C₆H₇ON₃Cl₂ 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 300.
C₆H₅ON₃Cl 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 285.
C₆H₉O₂N₃S Sulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 131.

C₇-Gruppe.

- C₇H₆ON₂** o-Phenylharnstoff (G. Heller) 111, 11, 53.
 p-Benzoisopyrazolon (G. Heller) 111, 371.
C₇H₆ON₄ 3-Aminobenzazimid (G. Heller) 111, 52.
C₇H₁₁O₄N₃ 3-Methylhydroxonsäureäthylester (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 157.

— 7 IV —

- C₇H₅ON₂Cl₂** 4,5-Dichlorbenzolazimidolmethyläther (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 303.
C₇H₅O₄N₄Cl 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Kond. mit Formaldehyd (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 289.

C₈-Gruppe.

- C₈H₁₂O₂** *Δ*²-Cyclohexenol-1, Essigsäureester (A. Kötze u. K. Richter) 111, 386.

— 8 III —

- C₈H₆O₂N** Carbonylsalicylamid (G. Heller) 111, 22.
C₈H₆O₄N₂ Phenyloxamid (G. Heller) 111, 15.
 Benzoylharnstoff (G. Heller) 111, 17.
C₈H₆ON₂ Methylbenzazimid (G. Heller) 111, 21.
C₈H₆ON₂ Oxydihydrochinoxalin (G. Heller) 111, 17.
C₈H₆O₂N 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 210.
 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 230.
C₈H₆O₂N o-Vanillindehyd, Oxim (F. Mauthner) 112, 63.
C₈H₁₀O₂N₂ 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, Oxim (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 211.
C₈H₁₁ON₂ Methylanthranilsäurehydrazid (G. Heller) 111, 49.
C₈H₁₁O₄N₃ 3-Methyl-1-acetyl-5-acetylamino-hydantoin (H. Biltz u. H. Hanisch) 112, 158.

— 8 IV —

- C₈H₅O₂N₂Cl₂** 4,5-Dichlorbenzolacetylazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 304.
C₈H₇ON₂Cl₂ 4,5-Dichlorbenzolazimidoläthyläther (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 303.
C₈H₉ON₂Cl 4-Chlorbenzolazimidoläthylester (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 287.
C₈H₉O₂N₄S Acetylsulfanilsäureazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 129.
C₈H₉ONS Benzylxanthogensäureamid (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 167.
C₈H₁₁O₂N₃S Acetylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 125.

C₉-Gruppe.

- C₉H₁₂O₃** 3,4,5-Trioxy-1-propylbenzol (Oxydivarin) (F. Mauthner) 112, 272.

— 9 III —

- C₉H₆ON₂** Phenylpropionsäureazid (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 326.
C₉H₇O₂N₂ Acetylbenzazimid (G. Heller) 111, 20.

$C_9H_9ON_2$	Phenylpropionsäurehydrazid (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 321.
$C_9H_9O_2N_2$	o-Acetyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 13. o-Methylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 14. p-Benzoisopyrazolon, Acetylverb. (G. Heller) 111, 371.
$C_9H_9O_2N_4$	Acetaminobenzazimid (G. Heller) 111, 42.
$C_9H_9ON_3$	2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 40.
$C_9H_9O_2Cl$	2,3-Dimethoxy-1-benzoylchlorid (F. Mauthner) 112, 64.
$C_9H_{10}OS_2$	Benzylxanthogensäuremethylester (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 167.
$C_9H_{11}O_2N_2$	o-Aminobenzacetylhydrazid (G. Heller) 111, 41.
$C_9H_{11}O_3N$	2,3-Dimethoxy-1-benzoylchlorid, Amid (F. Mauthner) 112, 64. o-Veratrumaldehyd, Oxim (F. Mauthner) 112, 64.
$C_9H_{12}O_2N_2$	p-Hydrazinobenzoesäureäthylester (G. Heller) 111, 372.
$C_9H_{12}O_2N_4$	2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, Semicarbazon (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 211.

— 9 IV —

$C_9H_7O_3N_3Cl_2$	4,5-Dichlorbenzolazimidalkohlensäureäthylester (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 305.
$C_9H_9O_3Br_2S$	p-Brombenzolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 236.
$C_9H_9O_2N_2Cl_2$	Aceton-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 298.
$C_9H_9O_3N_3S$	Benzylsulfonessigsäureazid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 115.
$C_9H_9O_3BrS$	p-Brombenzolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 236; (J. Tröger u. A. Ungar) 249.
$C_9H_9O_4N_4Cl$	2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Acetonverb. (E. Müller u. G. Zimmermann) 111, 288.
$C_9H_{11}O_4NS$	Toluolsulfaminoglykolsäure (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 79. Benzylsulfaminoglykolsäure (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 109.
$C_9H_{11}O_3N_2S$	Benzylsulfonessigsäurehydrazid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 114.
$C_9H_{13}O_2N_3S$	Acetonylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 132.

 C_{10} -Gruppe.

$C_{10}H_{10}O_6$	Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure (F. Mauthner) 112, 61.
$C_{10}H_{12}O_3$	2,3-Dimethoxy-1-methylketon = o-Acetoveratrol (F. Mauthner) 112, 60.
$C_{10}H_{16}O_2$	Aktiver β -Oxycampher (J. Bredl u. H. Ahrens) 112, 288.
$C_{10}H_{16}N(?)$	Feste, bei Red. d. β -Arylsulfonchinaldine erhaltene Base (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 258.

— 10 III —

$C_{10}H_6O_3N_4$	m-Nitronaphthylazimidol (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 311.
$C_{10}H_8O_3N_2$	o-Acetylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 14.
$C_{10}H_9O_2N$	Phenylpropionsäure, Methylurethan (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 329.
$C_{10}H_9O_3N_3$	Carbäthoxybenzazimid (G. Heller) 111, 22.

- $C_{10}H_9O_5Cl$ Chlorid der Carbomethoxy-guajacol-o-carbonsäure (F. Mauthner) 112, 62.
 $C_{10}H_{11}O_2N$ Acetessiganilid (H. Pfeiffer) 111, 241.
 $C_{10}H_{12}O_4S$ p-Anisolsulfonaceton (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 185.
 $C_{10}H_{13}O_2N_3$ Methylanthranilsäureacetylhydrazid (G. Heller) 111, 50.
 Methylacetylanthranilsäurehydrazid (G. Heller) 111, 51.
 $C_{10}H_{13}O_4N_3$ o-Vanillinaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 112, 63.
 $C_{10}H_{15}O_4Cl$ Chlor-2-cyclohexandiol-1,3, Diessigester (A. Kötze u. K. Richter) 111, 392.

— 10 IV —

- $C_{10}H_9O_2Cl_4Sb$ Antimonpentachlorid u. Benzoylaceton, BenzacSbCl₄ (W. Dilthey) 111, 151.
 $C_{10}H_9O_3N_3Cl_2$ 4,5-Dichlorbenzolazimidolessigester (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 305.
 $C_{10}H_9O_3N_3S$ Toluolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 78.
 Benzylsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 108.
 $C_{10}H_{10}O_4N_4S$ 4-Toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 82.
 4-Benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 110.
 $C_{10}H_{10}O_4Br_2S$ o-Anisolsulfondibromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 235.
 $C_{10}H_{11}O_3ClS$ p-Toluolsulfonacetonchlorid (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 225.
 $C_{10}H_{11}O_3JS$ p-Toluolsulfonacetonjodid (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 226.
 $C_{10}H_{11}O_4N_3S$ 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 83.
 1-Amino-4-benzylsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 112.
 $C_{10}H_{11}O_4BrS$ o-Anisolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 227.
 $C_{10}H_{13}O_4NS$ p-Anisolsulfonaceton, Oxim (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 185.
 $C_{11}H_{13}O_4BrS$ o-Phenetolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 231.
 p-Phenetolsulfonmonobromaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 234.

C₁₁-Gruppe.

- $C_{11}H_{18}O_2$ Fester β -Oxycampher-methyläther neben flüssigem α -Oxycampher-methyläther (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 292, 293, 294.

— 11 III —

- $C_{11}H_{10}O_3N_2$ N-Diacetyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 12.
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$ o-Carbäthoxyphthalhydrazid (G. Heller) 111, 15.
 $C_{11}H_{11}O_3N$ Phenylpropiolsäureäthylurethan (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 329.
 $C_{11}H_{11}O_2N_3$ 2-Methyl-3-acetamino-4-chinazolone (G. Heller) 111, 42.
 $C_{11}H_{14}O_3N_2$ p-Hydrazinbenzoesäureäthylester, Acetylverb. (G. Heller) 111, 372.

- $C_{11}H_{14}O_4S$ o-Phenetolsulfonaceton (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 188.
 $C_{11}H_{19}O_2N_3$ β -Oxycampher, Semicarbazon (J. Brecht u. H. Ahrens) 112, 288.
 α -Oxycampher, Semicarbazon (J. Brecht u. H. Ahrens) 112, 297.

— 11 IV —

- $C_{11}H_{11}O_5N_3S$ Toluolsulfaminodiazomalonsäuremethylester (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 74.
 $C_{11}H_{12}O_5N_4S$ Sulfanilsäureaminodiazomalonester (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 137.
 $C_{11}H_{15}O_3N_3S$ Acetylacetylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 128.
 $C_{11}H_{15}O_4NS$ o-Phenetolsulfonaceton, Oxim (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 188.

C₁₂-Gruppe.

- $C_{12}H_{16}O_4$ 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon (F. Mauthner) 112, 271.
 $C_{12}H_{18}O_3$ 3,4,5-Trimethoxy-1-propylbenzol (F. Mauthner) 112, 272.
 β -Oxycampher, Acetat (J. Brecht u. H. Ahrens) 112, 289.

— 12 III —

- $C_{12}H_{10}O_3N$ o-Methoxychinaldin- β -carbonsäure (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 214.
 $C_{12}H_{11}O_3N$ o-Methoxy- β -acetylcarbostyryl (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 216.
 $C_{12}H_{12}ON_2$ Phenylpropionsäurehydrazid, Acetylverb. (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 323.

— 12 IV —

- $C_{12}H_4O_8N_6Cl_2$ 2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-chlor-azobenzol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 291.
 $C_{12}H_9O_4N_3S_2$ Diazoamidobenzol-p,p'-disulfazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 135.
 $C_{12}H_{10}ON_4Cl_2$ 4,5-Dichlorbenzolazimidolanilin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 303.
 $C_{12}H_{13}O_5N_3S$ 1-Toluolsulfaminodiazomalonsäureäthylester (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 76.
 Einw. von Toluolsulfonazid auf alkylierte Malonsäureäthylester: Oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 85.
 p-Toluolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 87.
 Benzylsulfamino-diazomalonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 104.
 1-Benzylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazol (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 107.
 $C_{12}H_{18}O_6N_4Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Kond. mit Acetessigester (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 288.
 $C_{12}H_{17}O_4N_3S$ p-Phenetolsulfonaceton, Semicarbazon (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 190.

C₁₃-Gruppe.

- $C_{13}H_{14}O_3$ Δ^2 -Cyclohexenol-1, Benzoessäureester (A. Kötze u. K. Richter) 111, 385.
 $C_{13}H_{16}O_5$ 2,3-Dimethoxybenzoylessigester (F. Mauthner) 112, 59.

— 13 IV —

- $C_{13}H_7O_2N_3Cl_2$ 4,5-Dichlorbenzolbenzoylazimidol (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 304.
 $C_{13}H_5O_2N_3Cl$ 4-Chlorbenzolbenzoylazimidol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 287.
 $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$ 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin, Benzalverb. (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 297.
 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin, Benzalverb. (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 306.
 $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$ o-Oxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 297.
 $C_{13}H_9O_4N_3Cl_2$ m-Dioxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 298.
 $C_{13}H_9O_4N_4Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Benzalverb. (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 288.
 $C_{13}H_9O_5N_4Cl$ 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, Benzoylverb. (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 289.
 $C_{13}H_{10}ONCl$ m-Chloranilin, Benzoylverb. (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 284.
 $C_{13}H_{13}O_2N_3S$ Benzalsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 132.
 $C_{13}H_{14}O_6N_4S$ Acetylsulfanilsäureaminodiazomalonsäureäthylester (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 130.
 $C_{13}H_{16}O_4N_5S$ 1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, Acetylverb. (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 112.

 C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{12}$ Zersetzungsprodukt des Benzylxanthogensäuremethylesters, = Stilben (S. Nametkin u. D. Kursanoff) 112, 168.

— 14 III —

- $C_{14}H_9O_2N_3$ Benzoylbenzazimid (G. Heller) 111, 20.
 $C_{14}H_{10}ON_3$ 2-Phenyl-4-oxychinazolin (G. Heller) 111, 19.
 $C_{14}H_{10}O_2N_3$ o-Benzoyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 12.
 $C_{14}H_{10}O_3N_4$ 3-Benzoylaminobenzazimid (G. Heller) 111, 45.
 $C_{14}H_{12}O_3N_3$ 2-Nitro-4-benzoylaminotoluol (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 283.
 $C_{14}H_{13}O_2N_3$ o-Aminobenzbenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 44.
 $C_{14}H_{14}O_6N_2$ N-Dicarbäthoxyphthalhydrazid (G. Heller) 111, 15.
 $C_{14}H_{15}ON_3$ 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, Phenylhydrazon (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 211.
 6-Amino-3-methoxybenzaldehyd, Phenylhydrazon (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 230.
 $C_{14}H_{16}O_3N$ o-Methoxychinaldin- β -carbonsäureäthylester (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 212.
 $C_{14}H_{19}O_6S$ Benzylsulfonmalonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 104, 105.

— 14 IV —

- $C_{14}H_{14}O_2N_6S$ p-Amidobenzolsulfazidazo-dimethylanilin (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 133.

C₁₅-Gruppe.

- C₁₅H₁₀O₃N₂** o-Benzoylphthalhydrazid (G. Heller) 111, 13.
 o-Benzoylphenyloxamid (G. Heller) 111, 16.
 Benzoylbenzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 18.
 Isomerer Benzoylbenzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 19.
- C₁₅H₁₁O₂N** Phthalimidin, Benzoylverb. (G. Heller) 111, 8.
- C₁₅H₁₃O₂N₄** 3-Acetophenonaminobenzazimid (G. Heller) 111, 51.
- C₁₅H₁₄O₄S** p-Anisolsulfonacetophenon (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 199.
- C₁₅H₁₅O₄N₃** o-Veratrumaldehyd, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 112, 64.

— 15 IV —

- C₁₅H₁₀O₅N₂S** α-Benzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 222.
- C₁₅H₁₁O₂Cl₄Sb** Antimonpentachlorid u. Dibenzoylmethan, DibenzSbCl₄ (W. Dilthey) 111, 151.
- C₁₅H₁₅O₃NS** Benzylsulfonessigsäureanilid (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 116.
- C₁₅H₁₅O₃N₃S** Benzalacetylsulfanilsäurehydrazid (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 127.
- C₁₅H₁₅O₄NS** p-Anisolsulfonacetophenon, Oxim (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 199.

— 15 V —

- C₁₅H₉O₅N₂ClS** α(p)-Chlorbenzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.
 α(p)-Chlorbenzolsulfon-β-3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 226.
- C₁₅H₉O₅N₂BrS** α(p)-Brombenzolsulfon-β-3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.

C₁₆-Gruppe.

- C₁₆H₁₃N** 2-Phenyl-4-methyl-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 71.
- 16 III —
- C₁₆H₁₂ON₂** Phenylpropionsäurehydrazid, Benzalverb. (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 323.
- C₁₆H₁₂NCl** 2-Phenyl-4-methyl-8-chlor-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 87.
 2-Phenyl-4-methyl-6-chlor-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 92.
- C₁₆H₁₂NBr** 2-Phenyl-4-methyl-6-brom-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 93.
- C₁₆H₁₃ON** 2-Phenyl-4-methyl-6-oxychinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 76.
 2-Phenyl-4-methyl-5-oxychinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-oxychinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 80.
 p-Toluidid d. Phenylpropionsäure aus d. Azid (Th. Curtius u. E. Kennigott) 112, 328.
- C₁₆H₁₃O₂N** p-Formylaminobenzalacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 308.

- $C_{16}H_{13}O_4N_3$ 2-Phenyl-3-acetamino-4-chinazolone (G. Heller) 111, 43.
2-Methyl-3-benzoyl-amino-4-chinazolone (G. Heller) 111, 45.
- $C_{16}H_{15}O_2N$ p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenone (W. Diltthey u. C. Berres) 111, 349.
- $C_{16}H_{15}O_3N_3$ o-Benzoylaminobenzoic acid acetylhydrazide (G. Heller) 111, 43.
o-Acetylaminobenzoic acid benzoylhydrazide (G. Heller) 111, 45.
- $C_{16}H_{16}O_4S$ o-Phenetol sulfonacetophenone (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 202.
- $C_{16}H_{17}O_4N_3$ 2,3-Dimethoxy-1-methylketone = o-Acetoveratrol, Hydrazon (F. Mauthner) 112, 60.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{11}O_3N_3S$ p-Benzolsulfazid-azo- β -Naphthol (Th. Curtius u. W. Stoll) 112, 136.
- $C_{16}H_{12}O_6N_2S$ α (p)-Toluolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 223.
 α (p)-Toluolsulfon- β -3-oxy-6-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 225.
- $C_{16}H_{12}O_6N_2S$ α (o)-Anisolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 224.
- $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinoline (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 237.
- $C_{16}H_{15}O_6BrS_2$ p-Brombenzolsulfon-p-toluolsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 239.
- $C_{16}H_{15}O_6BrS_2$ p-Brombenzol-o-anisolsulfonacetone (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 238.
- $C_{16}H_{16}O_3N_2S$ Benzylsulfonessigsäurehydrazide, Benzalverb. (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 115.
- $C_{16}H_{17}O_3NS$ Benzylsulfonessigsäure-p-toluidide (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 116.
- $C_{16}H_{17}O_4NS$ o-Phenetol sulfonacetophenone (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 202.
- $C_{16}H_{15}O_3N_2S$ p-Anisolsulfonacetone, Phenylhydrazone (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 186.

— 16 V —

- $C_{16}H_{11}O_6N_2ClS$ α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 228.
 α (p)-Chlorbenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 235.
- $C_{16}H_{11}O_6N_2BrS$ α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 228.
 α (p)-Brombenzolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylonitrile (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 235.
- $C_{16}H_{12}O_2NBrS$ β -p-Brombenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 250.
- $C_{16}H_{13}O_3N_2ClS$ α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-p-methoxychinaldin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 231.
 α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinoline (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 237.
- $C_{16}H_{13}O_3N_2BrS$ α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinoline (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 237.

— 16 VI —

C₁₆H₁₄O₂N₂BrJS α -Amido- β -(p)-brombenzolsulfonchinolinjodmethylat (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 261.

C₁₇-Gruppe.

C₁₇H₁₅N 2-Phenyl-4,6-dimethyl-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 77.
2-Phenyl-4,5-dimethyl-chinolin oder 2-Phenyl-4,7-dimethyl-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 81.
2-Phenyl-4,8-dimethylchinolin (H. John u. G. Weber) 111, 86.

C₁₇H₂₀O Benzhydryl-butyl-äther (G. Stadnikoff u. A. Weizmann) 112, 182, 184, 185.

C₁₇H₂₄O₂ Grignardierungsprodukt d. flüss. Oxycampher-methyläthers (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 295.

— 17 III —

C₁₇H₁₅O₂N 2-Phenyl-4-methyl-8-chinolin-carbonsäure (H. John u. G. Weber) 111, 91.
2-Phenyl-4-methyl-6-chinolin-carbonsäure (H. John u. G. Weber) 111, 95.

C₁₇H₁₈O₃N N-Benzoyldimethylisatin (G. Heller u. H. Lauth) 112, 335.

C₁₇H₁₄O₂N₂ Phenylpropionsäurehydrazid, Verb. mit Anisaldehyd (Th. Curtius u. E. Kenngott) 112, 324.

C₁₇H₁₅ON 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 74.
2-Phenyl-4-methyl-5-methoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-methoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 78.
2-Phenyl-4-methyl-8-methoxy-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 89.

C₁₇H₁₅ON₃ 2-Methyl-3-acetophenon-amino-4-chinazolon (G. Heller) 111, 52

C₁₇H₁₅O₃N p-Formylaminobenzal-p-methoxyacetophenon (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 310.

C₁₇H₁₆O₃N₂ 2,3-Dimethoxybenzoylessigester, Ketosäure-Pyrazolonderivat (F. Mauthner) 112, 60.

C₁₇H₁₇ON Tetrahydrochinaldin, Benzoylverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 182.

C₁₇H₁₇O₂N₃ o-Acetylaminobenzhydrazidacetophenon (G. Heller) 111, 52.

C₁₇H₁₈O₃S₂ o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 228.
p-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 230.

C₁₇H₁₈O₇S₂ Di-o-anisolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 235.

— 17 IV —

C₁₇H₁₄O₅N₂S α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 228.
 α (p)-Toluolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 234.

C₁₇H₁₄O₆N₂S α (p)-Phenetolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 225.
 α (o)-Anisolsulfon- β -3-methoxy-2-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 236.

- $C_{17}H_{14}O_6N_6S$ 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol, Nitrobenzalverb. (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 84.
- $C_{17}H_{15}O_8NS$ $\beta(o)$ -Anisolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 179.
 $\beta(p)$ -Anisolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 186.
- $C_{17}H_{15}O_4N_5S$ 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol, Benzalverb. (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 84.
- $C_{17}H_{15}O_4N_5S$ 1-Amino-4-benzylsulfonamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, Benzalverb. (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 112.
- $C_{17}H_{15}O_5N_5S$ 1-Amino-4-toluolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol, o-Oxybenzalverb. (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 84.
1-Amino-4-benzylsulfonaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, o-Oxybenzalverb. (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 113.
- $C_{17}H_{16}O_8N_2S$ α -Amido- $\beta(p)$ -toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.
- $C_{17}H_{16}O_4N_2S$ α -Amido- $\beta(o)$ -anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.

— 17 V —

- $C_{17}H_{11}O_6N_2ClS$ $\alpha(p)$ -Chlorbenzolsulfon- β -3-oxy-6-nitrophenylacrylnitril, Acetylverb. (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 226.
- $C_{17}H_{17}O_2N_2JS$ α -Amido- $\beta(p)$ -toluolsulfonchinolinjodmethylat (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 261.

— 17 VI —

- $C_{17}H_{16}O_2NBrJS$ $\beta(p)$ -Brombenzolsulfonchinaldinjodmethylat (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 256.
- $C_{17}H_{16}O_2N_2BrJS$ α -Amido- $\beta(p)$ -brombenzolsulfonjodäthylat (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 263.

 C_{18} -Gruppe.

- $C_{18}H_{17}O_2$ Amino-methoxychalkon, Acetylverbindung (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 349.
- $C_{18}H_{17}N$ 2-Phenyl-4-methyl-6-äthylchinolin (H. John u. G. Weber) 111, 95.
2-Phenyl-4,5,8-trimethylchinolin (H. John u. G. Weber) 111, 96.
- $C_{18}H_{18}N_2$ 2-Phenyl-4-methyl-6-dimethyl-aminochinolin (H. John u. G. Weber) 111, 98.
- $C_{18}H_{32}O_2$ Linolsäure (Gg. Agde) 112, 44.

— 18 III —

- $C_{18}H_{15}ON$ Benzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 213.
- $C_{18}H_{16}O_4N_2$ Dicarboxymethylhydrazino-1-anthracen (R. Stollé u. G. Adam) 111, 173.
Dicarboxymethylhydrazino-9-phenanthren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 174.
- $C_{18}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-methyl-6-äthoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 75.
2-Phenyl-4-methyl-5-äthoxy-chinolin oder 2-Phenyl-4-methyl-7-äthoxy-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 79.

- $C_{18}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-methyl-8-äthoxy-chinolin (H. John u. G. Weber) 111, 90.
 $C_{18}H_{17}O_3N_3$ o-Methoxy- β -acetylcabostyryl, Phenylhydrazon (J. Tröger u. E. Dunker) 111, 216.
 $C_{18}H_{20}O_5S_2$ o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 232.
 p-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 234.
 $C_{18}H_{20}O_5N_4$ Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäuremethylester (R. Stollé u. G. Adam) 111, 169.
 $C_{18}H_{21}O_5N_3$ 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 112, 271.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{14}O_7N_2S$ α (o)-Anisolsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril, Acetylverb. (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 224.
 α (o)-Anisolsulfon- β -3-acetoxy-6-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 227.
 $C_{18}H_{17}O_3NS$ β (o)-Phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 189.
 β (p)-Phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 191.
 $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ α -Dimethylamino- β (p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 263.
 $C_{18}H_{18}O_4N_2S$ α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 238.

— 18 V —

- $C_{18}H_{14}O_2NBrS$ α -Propenyl- β (p)-brombenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 253.
 $C_{18}H_{19}O_2N_2JS$ α -Amido- β (p)-toluolsulfonchinolinjodäthylat (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 262.

 C_{19} -Gruppe.

- $C_{19}H_{19}N$ 2-Phenyl-4,5,6,8-tetramethylchinolin (H. John u. G. Weber) 111, 97.

— 19 III —

- $C_{19}H_{16}O_2N_2$ Anhydromethylisatin- α -dimethylanthranilid (G. Heller u. H. Lauth) 112, 338.
 $C_{19}H_{17}O_2N$ p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 203.
 α (p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 204.
 α (o)-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 215.
 α (o)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 217.
 α (m)-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 218.
 3,4-Dimethoxybenzylidenchinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 219.
 p-Acetylaminobenzal-benzalaceton (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 311.

- $C_{19}H_{18}O_2N_2$ Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethylantranilid (Dimethylisatin IV) (G. Heller u. H. Lauth) 112, 337.
- $C_{19}H_{19}O_3N$ α -(p)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 211.
 α -(p)-Methoxybenzyl-N-methyl-Py- γ -keto-chinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 212.
 α -(o)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 216.
 α -(m)-Methoxybenzyl- γ -methoxychinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 218.
 3,4-Dimethoxybenzylchinaldin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 220.
- $C_{19}H_{21}ON$ α -Propyltetrahydrochinolin, Benzoylverb. (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 254.

— 19 IV —

- $C_{19}H_{19}O_5N_2S$ α (β)-Naphthalinsulfon- β -3-oxy-4-nitrophenylacrylnitril (J. Tröger u. H. Fromm) 111, 224.
- $C_{19}H_{19}O_2N_3Cl_2$ Benzophenon-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin (E. Müller u. W. Hoffmann) 111, 299.
- $C_{19}H_{17}O_5BrS_2$ p-Brombenzolsulfon- β -naphthalinsulfonaceton (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 240.
- $C_{19}H_{17}O_3NS$ β (o)-Anisolsulfonchinaldin, Äthylidenverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 183.
- $C_{19}H_{18}O_5N_4S_2$? Spaltung der Toluolsulfaminodiazomalonsäure (Th. Curtius u. W. Klavehn) 112, 81.
- $C_{19}H_{19}O_2NS$ α -Propyl- β (p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 255.

 C_{20} -Gruppe.

- $C_{20}H_{15}N$ 2-Phenyl-4-methyl-naphtho-chinolin oder 3-Phenyl-1-methyl-naphtho-chinolin (H. John u. Fr. Noziczka) 111, 82.

— 20 III —

- $C_{20}H_{12}O_4N_4$ 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin (E. Müller u. K. Weisbrod) 111, 310.
- $C_{20}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4-methyl-8-oxy-naphthochinolin oder 3-Phenyl-1-methyl-9-oxy-naphthochinolin (H. John u. G. Weber) 111, 99.
- $C_{20}H_{16}O_2N_2$ o-Phenylendiamin, Dibenzoylverb. (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 282.
- $C_{20}H_{18}O_6N_6$ 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol, Benzoylverb. (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 292.
- $C_{20}H_{19}O_3N$ m-Acetylaminobenzalansalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 311.
 p-Acetylaminobenzalansalacetone (W. Dilthey u. C. Berres) 112, 312.
- $C_{20}H_{20}O_2N$ Anhydrodimethylindoxyl- α -dimethyl-N-methylantranilid (Dimethylisatin-IV-methyläther) (G. Heller u. H. Lauth) 112, 337.
- $C_{20}H_{20}O_4N_2$ Dicarboxyäthylhydrazino-1-anthracen (R. Stollé u. G. Adam) 11, 173.
 Dicarboxyäthylhydrazino-9-phenanthren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 175.

- $C_{20}H_{23}O_3N_4$ p-Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-diphenyl (R. Stollé u. G. Adam) 111, 170.
 $C_{20}H_{30}O_2Cl_2$ β -Oxycampher, Chlorid (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 290, 291.

— 20 IV —

- $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Sn$ Zinntetrachlorid u. Benzoylacetone, Benzac₂SnCl₂ (W. Dilthey) 111, 152.
 $C_{20}H_{18}O_4Cl_2Zr$ Zirkontetrachlorid u. Benzoylacetone, Benzac₂ZrCl₂ (W. Dilthey) 111, 150.
 $C_{20}H_{20}O_2NJ$ p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 208.

C₂₁-Gruppe.

- $C_{21}H_{14}O_3N_2$ N-Dibenzoyl-o-phenylenharnstoff (G. Heller) 111, 11.
 $C_{21}H_{15}ON$ Amino-9-phenanthren(Benzoylderivat)(R. Stollé u. G. Adam) 111, 175.
 $C_{21}H_{16}O_3N_3$ 2-Phenyl-3-benzoylamino-4-chinazolone (G. Heller) 111, 46.
 $C_{21}H_{17}O_3N_3$ o-Benzoylamino-benzoesäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 46.
 p-Benzoylamino-benzoesäurebenzoylhydrazid (G. Heller) 111, 370.
 $C_{21}H_{19}O_2N_2$ 2,4-Toluylendiamin, Benzoylderivat (E. Müller u. Gg. Zimmermann) 111, 283.
 $C_{21}H_{22}O_3N_4$ Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 171.

— 21 IV —

- $C_{21}H_{20}O_2N_2S$ p-Anisolsulfonacetophenon, Phenylhydrazon (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 199.
 $C_{21}H_{22}O_2NJ$ p-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, Jodäthylat (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 209.
 Jodäthylverb. d. bei 283° schmelzenden α -(p)-Methoxybenzyliden-N-methyl-Py- γ -keto-chinolin (J. Tröger u. E. Dunker) 112, 209.

C₂₂-Gruppe.

- $C_{22}H_{30}O_4$ β -Oxycampher-methyläther (J. Bredt u. H. Ahrens) 112, 286.

— 22 III —

- $C_{22}H_{14}O_4N_2$ Dibenzoylbenzoylenharnstoff (G. Heller) 111, 18.
 $C_{22}H_{29}O_3N_4$ Naphthylen-1,4-dihydrazintetracarbonsäureäthylester (R. Stollé u. G. Adam) 111, 169.

— 22 IV —

- $C_{22}H_{17}O_3NS$ α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 195.
 α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 199.
 $C_{22}H_{22}O_3N_2S$ o-Phenetolsulfonacetophenon, Phenylhydrazon (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 202.

— 22 V —

- $C_{22}H_{15}O_4NBr_2S_2$ β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(p)-brombenzolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 237.

C₂₃-Gruppe.

- C₂₃H₁₈N₂** 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 160.
4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 163.

— 23 III —

- C₂₃H₁₆O₂N₂** 2-(m-Nitrophenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 159.
4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyridin (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 162.
C₂₃H₁₇O₄N 4-(m-Nitrophenyl)-2,6-diphenylpyranol (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 161.
C₂₃H₁₉O₂N 4-(m-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyrylium, Pseudobase (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 163.
C₂₃H₁₉O₄N₂ p-Benzoylamino-benzoesäure-benzoylhydrazid, Acetylverb. (G. Heller) 111, 370.

— 23 IV —

- C₂₃H₁₉O₃NS** α -Phenyl- β (o)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 203.
 α -Phenyl- β (p)-phenetolsulfonchinolin (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 205.
C₂₃H₂₁O₃N₂Cl Diacetylpararosanilin, Perchlorat (W. Madelung) 111, 145.
C₂₃H₂₄O₅N₂S₂ o-Anisolsulfon-p-toluolsulfonaceton, Phenylhydrazon (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 228.

— 23 V —

- C₂₃H₁₈O₄NBrS₂** β (p)-Brombenzolsulfonchinoly- α (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 240.
C₂₃H₁₈O₅NBrS₂ β (p)-Brombenzolsulfonchinoly- α (o)-anisolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 238.
C₂₃H₂₀O₃NJS α -Phenyl- β (o)-anisolsulfonchinolin, Jodmethylat (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 198.
 α -Phenyl- β (p)-anisolsulfonchinolin, Jodmethylat (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 201.

C₂₄-Gruppe.

- C₂₄H₁₈O₂N₂** Naphthylen-1,4-diamin, Dibenzoylderivat (R. Stollé u. G. Adam) 111, 170.
C₂₄H₂₀O₂N₄ p-Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-diphenyl (R. Stollé u. G. Adam) 111, 170.

— 24 IV —

- C₂₄H₁₉O₃NS** β (o)-Anisolsulfonchinaldin, Benzalverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 184.
 β (p)-Anisolsulfonchinaldin, Benzalverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 187.
C₂₄H₂₁O₅NS₂ β (o)-Anisolsulfonchinoly- α (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 228.
 β (p)-Anisolsulfonchinoly- α (p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 231.

$C_{24}H_{21}O_6NS_2$ β -(o)-Anisolsulfonchinolyl- α -(o)-anisolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 236.

$C_{24}H_{26}O_5N_2S_2$ o-Phenetolsulfon-p-toluolsulfonaceton, Phenylhydrazon (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 232.

— 24 V —

$C_{24}H_{14}O_4NBrS$ β -p-Brombenzolsulfonchinophthalon (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 252.

$C_{24}H_{22}O_3NJS$ α -Phenyl β (o)-phenetolsulfonchinolin, Jodmethylat (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 204.

α -Phenyl- β (p)-phenetolsulfonchinolin, Jodmethylat (J. Tröger u. D. Dimitroff) 111, 206.

C_{25} -Gruppe.

$C_{25}H_{21}O_3N$ 4-(4-Acetylamino-phenyl)-2,6-diphenylpyranol (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 347.

$C_{25}H_{30}O_8N_4$ Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 172.

— 25 IV —

$C_{25}H_{22}O_8NBr$ 4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyryliumbromid (W. Dilthey u. C. Berres) 111, 350.

$C_{25}H_{23}O_5NS_2$ β -(o)-Phenetolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 232.

β -(p)-Phenetolsulfonchinolyl- α -(p)-toluolsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 234.

C_{26} -Gruppe.

$C_{26}H_{21}O_3NS$ β (o)-Anisolsulfonchinaldin, Cinnamylidenverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 185.

β (p)-Anisolsulfonchinaldin, Cinnamylidenverbindung (J. Tröger u. C. Brohm) 111, 188.

— 26 V —

$C_{26}H_{18}O_4NBrS_2$ β -(p)-Brombenzolsulfonchinolyl- α -(β)-naphthalinsulfonmethan (J. Tröger u. G. Pahle) 112, 240.

C_{27} -Gruppe.

$C_{27}H_{20}N_2$ Dibenzylidendiamino-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 173.

$C_{27}H_{24}O_6$ 1,2,3-Trioxycyclohexan, Tribenzoat (A. Kötze u. K. Richter) 111, 390.

— 27 III —

$C_{27}H_{20}O_4N_2$ Dibenzoyldiamino-2,7-fluoren (R. Stollé u. G. Adam) 111, 172.

C_{30} -Gruppe.

$C_{30}H_{22}ON_2$ 2-(m-Aminophenyl)-4,6-diphenylpyridin, Benzoylderivat (W. Dilthey u. W. Radmacher) 111, 160.

- $C_{30}H_{32}O_4Cl_2Sn$ Zinntetrachlorid u. Dibenzoylmethan, $Dibenz_2SnCl_2$ (W. Dilthey) 111, 152.
 $C_{30}H_{26}O_2N_2S$ α -Dibenzylamido- β -(p)-toluolsulfonchinolin (J. Tröger u. A. Ungar) 112, 264.

C₃₂-Gruppe.

- $C_{32}H_{28}ON$ Additionsverb. von Cyankohlensäureester u. α -Naphthylmagnesiumbromid, freie Ketimidbase (H. Finger u. R. Gaul) 111, 61.
 $C_{32}H_{24}O_4N_2$ Additionsverb. von Cyankohlensäureester u. α -Naphthylmagnesiumbromid, Nitrat d. Ketimids (H. Finger u. R. Gaul) 111, 60.

C₄₀-Gruppe.

- $C_{40}H_{49}O_{17}N_3S_8$ Gemisch von 1 Mol. Benzylsulfaminodiazomalonester mit 2 Mol. Benzylsulfonmalonester (Th. Curtius u. B. Jeremias) 112, 106.

