

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

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
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

BAND 221



1 9 2 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

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

BAND 113



1 9 2 6

LEIPZIG / 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. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





Inhalt

zu Band 113

(Neue Folge)

Erstes Heft

(Mai 1926)

	Seite
Mitteilung aus dem Institut für org.-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.	
Otto Dischendorfer: Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe	1
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.	
Hans Meerwein: Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure. (Nach Versuchen von Alfred Ogait, Waldemar Prang und Arthur Serini)	9
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
180. Ernst Müller und Karl Weisbrod: Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid	30
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
Robert Knoll: Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden	40
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß: Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser	46
A. Schaarschmidt und H. Lewyeff: Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen	48

Zweites und drittes Heft

(Juni 1926)

	Seite
Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.	
A. Kötze und Paul Merkel: Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine	49
Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz und Günther Schiemann: Über den Mechanismus der Oxydation von Harnsäure	77
Heinrich Biltz und Günther Schiemann: Die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff	101

Viertes bis sechstes Heft

(Juni 1926)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
181. Max Trautz und Edwin Ufer: Fragen der organischen Chemie. II. Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds	105
Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.	
Wilhelm Steinkopf und Theodor Höpner: Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorsteers aus böhmischer Braunkohle	137
Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und Karl Schultz: Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen	159
Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.	
Heinrich Walbaum: Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas	166
Georg Weissenberger, Richard Henke und Fanny Kawenoki: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXII. Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen	171
Georg Weissenberger und Fritz Schuster: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIII. Betrachtungen über den Dampfdruck	180

Siebentes Heft

(Juli 1926)

	Seite
Mitteilungen aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.	
A. Hantzsch: Über Konjunktions- und Komplexformeln	185
Ernst Fischer: Über Solvatochromie	192
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.	
Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 3. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit Mischkrystallen	199
Mitteilung aus dem medizin-chemischen Institut der Universität Innsbruck.	
M. Henze: Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd	212
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester	225

Achtes bis zwölftes Heft

(August 1926)

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz und Karl Slotta: Über die Herstellung von Hydantoinen	233
Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und R. Schaefer: Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren	268
J. Tröger und St. Gerö: Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds	293
Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.	
Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Zur Kenntnis der Alloxansäure	309

	Seite
Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten	333
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 4. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ als als Mikromethode.	348
W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch: Über deutsche ätherische Blütenextraktöle	355
Berichtigung	360

6-359
3-52

Mitteilung aus dem Institut für org.-chemische
Technologie an der Technischen Hochschule in Graz

**Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer
Naturstoffe**

Von

Otto Dischendorfer

(Eingegangen am 5. März 1926)

Bei hochmolekularen Stoffen, wie sie die Natur oft bietet, gelingt die Feststellung der Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Molekül meist nur annähernd. Sehr oft sind die Untersucher genötigt, mehrere Formeln zur Auswahl zu stellen, und auch wo dies nicht geschehen ist, führt häufig eine kritische Überprüfung der verwendeten Methoden zur Überzeugung, daß die vorgeschlagene Formel bloß einen Näherungswert darstellen kann.

Zur Erkennung der Zusammensetzung eines organischen Moleküls dient in erster Linie die Elementaranalyse, die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff usw., deren praktisch erreichbare Genauigkeit im allgemeinen mit 0,3% angenommen werden kann. Als unerläßliche Ergänzung hierzu ist die Molekulargewichtsbestimmung zu betrachten, die aber bei den ziemlich weiten Fehlergrenzen von zehn und mehr Prozenten nur für die Bestimmung der Größenordnung eines Moleküls in Frage kommt. Wo es angängig ist, werden auch vielfach Äquivalentgewichtsbestimmungen auf titrimetrischem Wege gemacht, deren Genauigkeit je nach den Umständen (Ablesungsfehler, Schärfe des Umschlagpunktes usw.) schwankt, aber bei tadelloser Ausführung an die der Elementaranalyse heranreichen dürfte.

Das sind die gegebenen Methoden, deren Genauigkeit nicht ohne weiteres für unsere Zwecke, die Bestimmung hochmole-

kularer Körper, erhöht werden kann. Zu welchen Erfolgen aber dennoch deren sinngemäße Anwendung zu führen vermag, soll im folgenden untersucht werden.

Die Unsicherheit der Analyse solcher Stoffe besteht darin, daß auf die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte häufig zwei oder mehrere Formeln passen, deren theoretische Werte um einen Betrag differieren, welcher innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt. Da fast immer gleichzeitig mit der Anzahl der Kohlenstoffatome auch die der Wasserstoffatome unsicher ist, andererseits aber die Formel aus dem Verhältnis der Atomzahlen berechnet wird, so wird sehr oft das Vorhandensein oder Fehlen einer Methylengruppe CH_2 als Möglichkeit offen gelassen.

Am ungünstigsten in dieser Hinsicht verhalten sich die Verbindungen vom Typus $(\text{CH}_2)_n$. Hier vermag die Elementaranalyse überhaupt keinen Anhaltspunkt für die Anzahl der Methylengruppen im Molekül zu geben, denn auch $(\text{CH}_2)_{n+1}$ verlangt dieselben Prozentzahlen. Der theoretische Unterschied für einen Zuwachs der Formel um eine Methylengruppe ist hier also gleich Null.

Anders wird die Sache aber offenbar, wenn wir in diese Verbindung andere Atome oder Radikale, z. B. Chlor, Benzoyl, NO_2 , Sauerstoff usw., durch Addition oder Substitution einführen. Die theoretischen Analysenwerte von $(\text{CH}_2)_n\text{Cl}_2$ und $(\text{CH}_2)_{n+1}\text{Cl}_2$ werden gewisse Unterschiede (D) voneinander aufweisen. Aufgabe des Chemikers ist es nun, solche Verbindungen herzustellen, bei denen diese für eine Methylengruppe berechneten Differenzen D , z. B. hier die der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorwerte möglichst groß werden, um so die Sicherheit der Entscheidung möglichst zu erhöhen. Wenn wir von der Einführung der im allgemeinen weniger wirksamen kohlenstoffhaltigen Gruppen, z. B. $\text{CO.C}_6\text{H}_5$, vorläufig absehen wollen, so wird es hierbei praktisch gleichgültig sein, ob wir das Molekül z. B. mit drei Chloratomen (= 106,4 Einheiten) oder mit einem Silberatom (= 107,9 Einheiten) belasten.

In der Tabelle I und der zugehörigen graphischen Darstellung Fig. 1 konnte ich daher ohne Rücksicht auf die Art der eingeführten, nicht kohlenstoffhaltigen Gruppen die Be-

lastung B nach dem dezimalen System für je 100 Einheiten angeben. Die aus einem Unterschiede von einer CH_2 -Gruppe sich ergebenden Differenzen¹⁾ (D) für Kohlenstoff, Wasserstoff und die belastende Gruppe X sind in Zehntel Prozent auf der Ordinatenachse abzulesen. Die Berechnung gilt für $(\text{CH}_2)_{30}$. Tabelle II und Fig. 2 geben die Verhältnisse für das noch größere Molekül $(\text{CH}_2)_{50}$ wieder.

Tabelle I. $(\text{CH}_2)_{30}$.

B	C	H	X
100	0,43	0,07	0,50
200	0,61	0,10	0,71
300	0,68	0,12	0,80
400	0,70	0,12	0,82
500	0,70	0,12	0,82
600	0,68	0,11	0,79
1000	0,59	0,10	0,69
1500	0,48	0,08	0,56
2000	0,41	0,07	0,48

Tabelle II. $(\text{CH}_2)_{50}$.

100	0,19	0,03	0,22
200	0,29	0,05	0,34
300	0,36	0,06	0,42
400	0,40	0,06	0,46
500	0,41	0,07	0,48
600	0,42	0,08	0,50
1000	0,41	0,07	0,48
1500	0,37	0,06	0,43
2000	0,32	0,06	0,38

Die Werte für D steigen, wie ersichtlich, bei Belastung des Moleküls bis zu einem Maximum, um dann langsam wieder abzusinken. Wichtiger aber ist zu wissen, bei welcher Belastung die Differenz D für eine Methylengruppe gleich 0,3% wird, das heißt, wann D außerhalb der analytischen Fehlergrenze zu liegen kommt. Aus den graphischen Darstellungen folgt, daß dies für $(\text{CH}_2)_{30}$ bei ungefähr $B = 80$ und für $(\text{CH}_2)_{50}$

¹⁾ Ihre Errechnung ist mittels der Prozenttabellen in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (I. Auflage, 1900) sehr leicht.

bei ungefähr $B = 200$ eintritt. Dies sind also die erforderlichen Mindestbelastungen. Die Kurve der Belastungsgruppe X ähnelt dabei sehr der des Kohlenstoffs. Nichts zu entscheiden vermag aber selbst die maximale Belastung bei dem Werte für Wasserstoff. Hier ist unter allen Umständen mit einer dauernden Unsicherheit von zwei bis vier Atomen zu rechnen. Eine Abhilfe wäre durch Herabsetzung der Fehlergrenze unter $0,3\%$ denkbar, vielleicht auch durch komplizierte Schlüsse etwa im Verlaufe einer Abbauarbeit oder aber durch synthetische Versuche.

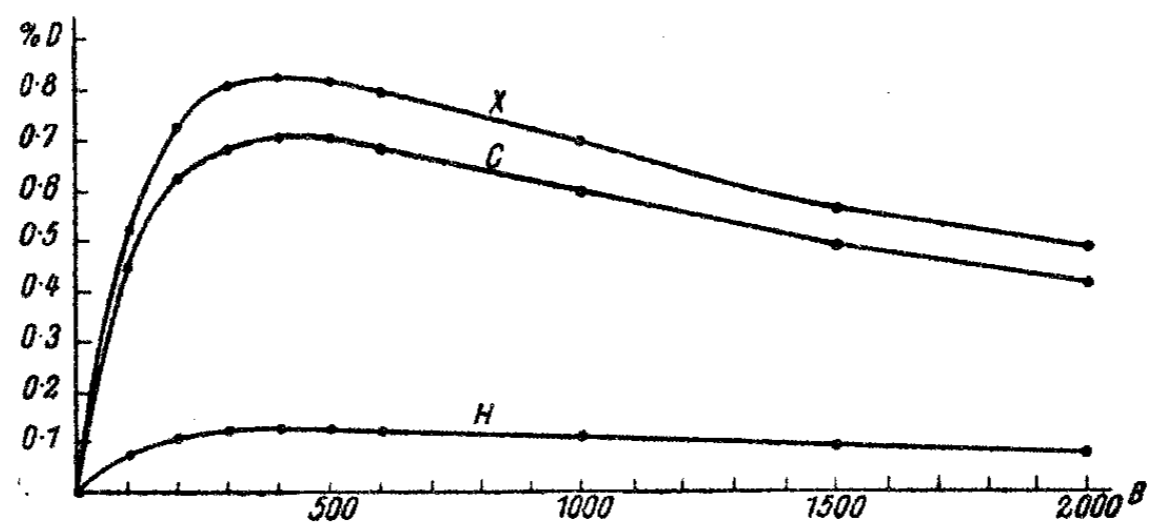


Fig. 1.

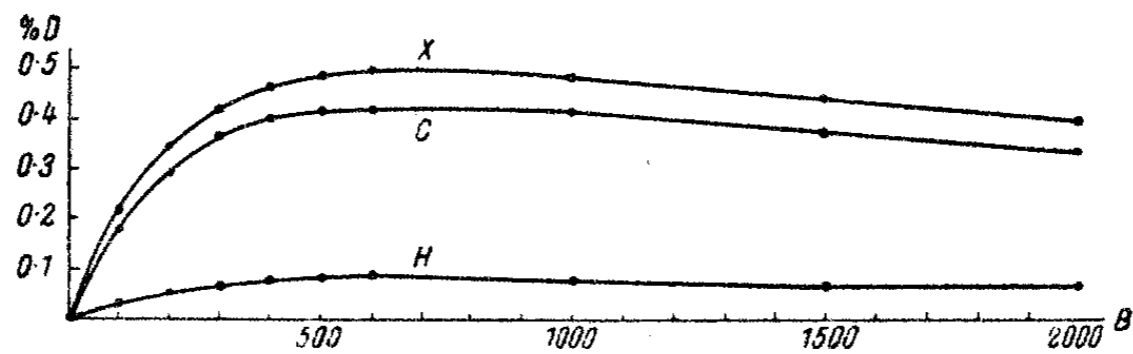


Fig. 2.

In den meisten Fällen der Praxis wird nun nicht eine Substanz vom Typus $(CH_2)_n$ zu untersuchen sein, sondern es wird außerdem eine gewisse Anzahl von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen usw. vorhanden sein, die von vornherein das Molekül belasten und dadurch eine gewisse Differenz in den theoretischen Analysenwerten der beiden Homologen verursachen. In solchen Fällen ist natürlich die notwendige künstliche Belastung wesentlich kleiner; es kann schließlich so weit kommen, daß eine künstliche Molekülbelastung überhaupt zu keiner Er-

höhung, ja zur Verwischung der vorhandenen prozentualen Unterschiede führt, wie folgender Fall lehrt.

Wir vergleichen in Tabelle III und der zugehörigen Fig. 3 eine Verbindung vom Kohlehydrattypus, etwa aus fünf Hexosemolekülen aufgebaut, z. B. $5C_6H_{12}O_6 - 4H_2O$, $C_{30}H_{52}O_{26}$ und die um eine CH_2 -Gruppe reichere Verbindung $C_{31}H_{54}O_{26}$.

Tabelle III. $C_{30}H_{52}O_{26}$.

<i>B</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>X</i>
0	0,70	0,13	0,83	—
100	0,70	0,13	0,67	0,16
200	0,69	0,12	0,55	0,26
300	0,66	0,12	0,45	0,33
400	0,63	0,11	0,38	0,36
500	0,61	0,11	0,32	0,40
600	0,58	0,10	0,28	0,40
1000	0,50	0,08	0,17	0,41
1500	0,42	0,07	0,11	0,38
2000	0,36	0,06	0,07	0,45

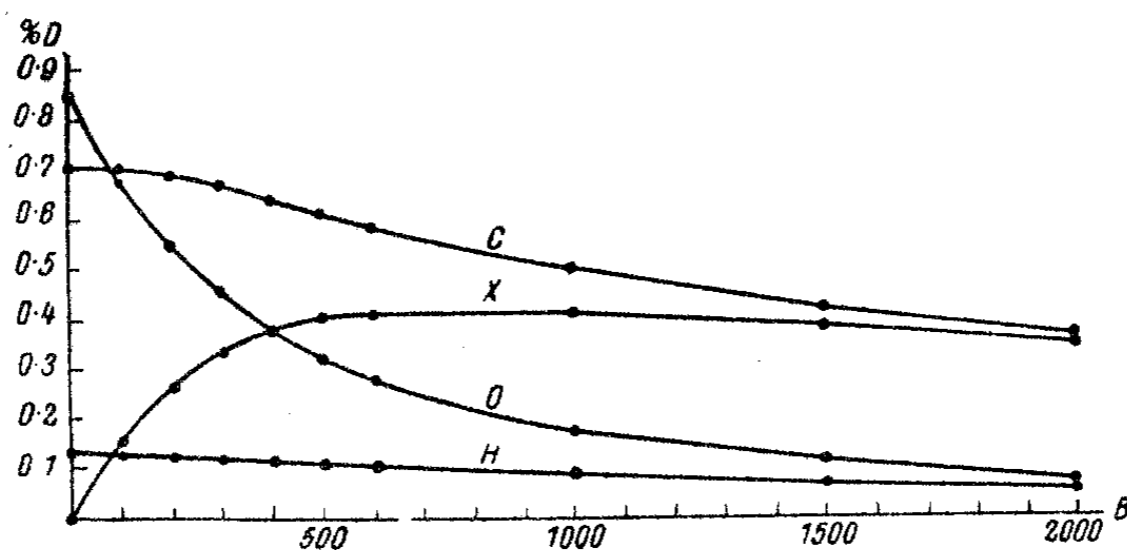


Fig. 3.

Hier liegt *D* für Kohlenstoff mit 0,70% und Sauerstoff mit 0,83% von vornherein weit außerhalb der Fehlergrenze der Analyse. Eine Beschwerung des Moleküls bewirkt bei diesen Werten ein Absinken, nur die *X*-Kurve steigt, erreicht aber erst bei $B = 300$ die Fehlergrenze.

Der Typus $(CH_2)_n$ entspricht annähernd den aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. Zwischen ihm und dem schwer mit Sauerstoff belasteten Kohlehydrattypus bilden

nun mit Bezug auf Belastung fast alle anderen Naturstoffe eine kontinuierliche Reihe. Theoretisch müßten nach dem angegebenen Verfahren sämtliche Stoffe bis zu etwa 70 bis 80 Kohlenstoffatomen in ihren Kohlenstoffatomzahlen sicher bestimmbar sein, es ist aber zu bemerken, daß die im letzten Falle unter Umständen erst künstlich herzustellenden Molekülbelastungen von 600—700 Einheiten sehr häufig nicht realisiert werden können. Stoffe mit 50 Kohlenstoffatomen dürfte man aber in den meisten Fällen noch mit Erfolg behandeln können.

Die Frage, wie die Molekülbelastung herzustellen ist, wird je nach der Natur der Substanz verschieden zu beantworten sein. Es stehen uns hier Substitution, Veresterung, Salzbildung, Anlagerungsverbindungen organischer und anorganischer Moleküle usw. zur Verfügung. Es ist klar, daß bei der Herstellung solcher Derivate auf peinlichste analytische Reinheit gesehen werden muß. In dieser Hinsicht haben sich z. B. die Halogen-Additions- und Substitutionsprodukte sowie die Ester infolge ihrer leichteren Reinigungsmöglichkeit im allgemeinen günstiger erwiesen als die Salze. Unter den Halogenen speziell bietet das Brom besondere Vorteile. Das Chloratom ist zu leicht, die Jodprodukte sind zu zersetzlich.

Das Verfahren ist in einigen Fällen schon angewendet worden. So ist es im Jahre 1888 F. Reinitzer¹⁾ gelungen, die Formel des Cholesterins mit $C_{27}H_{46}O$ festzustellen, indem er an das Acetat dieses Alkohols zwei Bromatome addierte (D für Kohlenstoff = 0,65, für Brom = 0,66%). Aber noch im Jahre 1899 schreiben Kiliani und Windaus²⁾ bezüglich des Digitogenins, daß sich eine Entscheidung zwischen den Formeln $C_{30}H_{48}O_6$, $C_{30}H_{50}O_6$ und $C_{31}H_{52}O_6$ auf keine Weise treffen lasse, auch dann nicht, wenn eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chlor oder wenn zwei Wasserstoffatome durch Acetyl- oder durch $C_6H_5SO_2$ -Gruppen oder schließlich ein Sauerstoffatom durch die NOH-Gruppe ersetzt würde. Wie sich aus den eben angestellten Erörterungen ergibt, muß die Einführung von zwei Bromatomen genügen, um mit Bezug auf die Kohlenstoffatomzahl Klarheit zu schaffen.

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 9, 421 (1888).

²⁾ Ber. 32, 2201 (1899); Vorwort zur 1. Aufl. von Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb. von K. H. Meyer, Berlin 1922.

Letzteres ist dem Verfasser bei einem Triterpenalkohole, dem Betulin der Birkenrinde, $C_{30}H_{50}O_2$, gelungen (Tab. 4 und Fig. 4). Der Di-p-brombenzoesäureester¹⁾ gibt $D: 0,35\%$ C,

Tabelle IV. $C_{30}H_{50}O_2$.

<i>B</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>X</i>
0	0,13	0,10	0,23	—
50	0,35	0,11	0,18	0,28
100	0,49	0,13	0,15	0,47
150	0,57	0,13	0,12	0,58
200	0,63	0,14	0,11	0,66
250	0,67	0,14	0,09	0,72
300	0,69	0,14	0,08	0,75
400	0,69	0,14	0,06	0,77
500	0,69	0,13	0,05	0,77

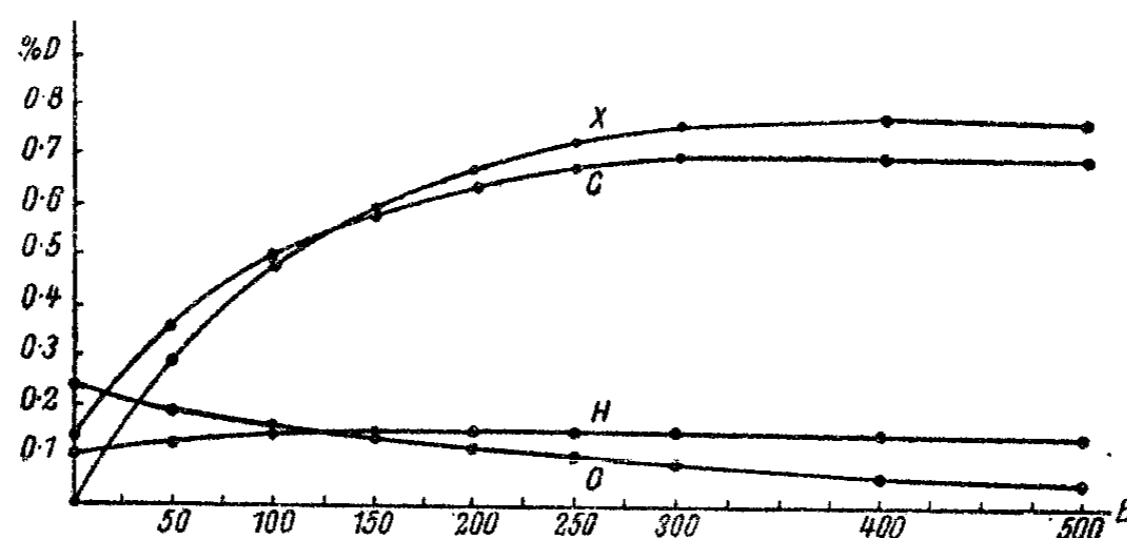


Fig. 4.

0,84% Br. Das Acetat des Betulins gibt mit Brom nur ein Monosubstitutionsprodukt²⁾ ($D: 0,41\%$ C, $0,30\%$ Br). Eine weitere Erhöhung von D gelang aber auf einem Umwege, nämlich durch Einführung von zwei Bromatomen³⁾ in das Allobetulon, $C_{30}H_{48}O_2$, das Keton des aus Betulin erhältlichen isomeren Allobetulins ($D: 0,58\%$ C, $0,61\%$ Br). Damit erscheint die Anzahl der Kohlenstoffatome endgültig mit dreißig festgelegt. Bezüglich der Wasserstoffatome herrscht noch einige

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 44, 122 (1923).

²⁾ Ber. 55, 3693 (1922); Monatsh. f. Chemie 44, 119 (1923).

³⁾ Erscheint demnächst in den Monatsheften für Chemie.

8 O. Dischendorfer: Summenformeln usw.

Unsicherheit. Erwähnt mag werden, daß auch K. Alb. Vestberg¹⁾ durch peinlich genau ausgeführte Verseifungsversuche zur selben Formel gelangt ist, daß aber andererseits die Analyse der Silbersalze der Phthal- und Bernsteinestersäure des Betulins H. Schulze und K. Pieroh²⁾ offenbar infolge ungenügender Reinheit des Materials zu sehr abweichenden Schlüssen führte.

Die angegebene Methode der Molekülbelastung gestattet jedenfalls, eine große Anzahl von hochmolekularen Naturstoffen bis zu etwa 50 Kohlenstoffatomen und darüber in ihrer Summenformel zu bestimmen, mit Ausnahme einer kleinen Unsicherheit bei unserem leichtesten Elemente, dem Wasserstoffe. Die graphische Methode dient hierbei als äußerst einfaches Mittel zur kritischen Beurteilung der Sicherheit der aufgestellten Formel.

Graz, im Februar 1926.

¹⁾ Ber. 56, 845 (1923).

²⁾ Ber. 55, 2332 (1922).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Königsberg

Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter
Verbindungen durch Benzopersäure

Von

Hans Meerwein

(Nach Versuchen von **Alfred Ogait, Waldemar Prang**
und **Arthur Serini**)

(Eingegangen am 12. März 1926)

In einer kürzlich in diesem Journal erschienenen Abhandlung¹⁾ berichten Nametkin und Brüssoff „über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und tricyclischen“ durch Oxydation mit Benzopersäure. Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Umlagerungserscheinungen in der Terpenreihe habe ich die gleiche Bestimmungsmethode schon seit Jahren mit bestem Erfolge angewandt.²⁾ Sie bildet für diese Untersuchungen ein unentbehrliches Hilfsmittel, da nur sie allein es ermöglicht, ungesättigte Verbindungen neben so empfindlichen Substanzen, wie z. B. Camphenhydrat und seinen Derivaten sowie den leicht aufspaltbaren, tricyclischen Terpenen quantitativ zu bestimmen. Die erwähnte Abhandlung der Herren Nametkin und Brüssoff veranlaßt mich, einen Teil der von mir in Gemeinschaft mit den Herren A. Ogait, W. Prang³⁾ und A. Serini bei Gelegenheit dieser Arbeiten gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen.

¹⁾ Dies. Journ. 112, 169 (1926).

²⁾ Z. B. Ann. Chem. 435, 188 f. (1924).

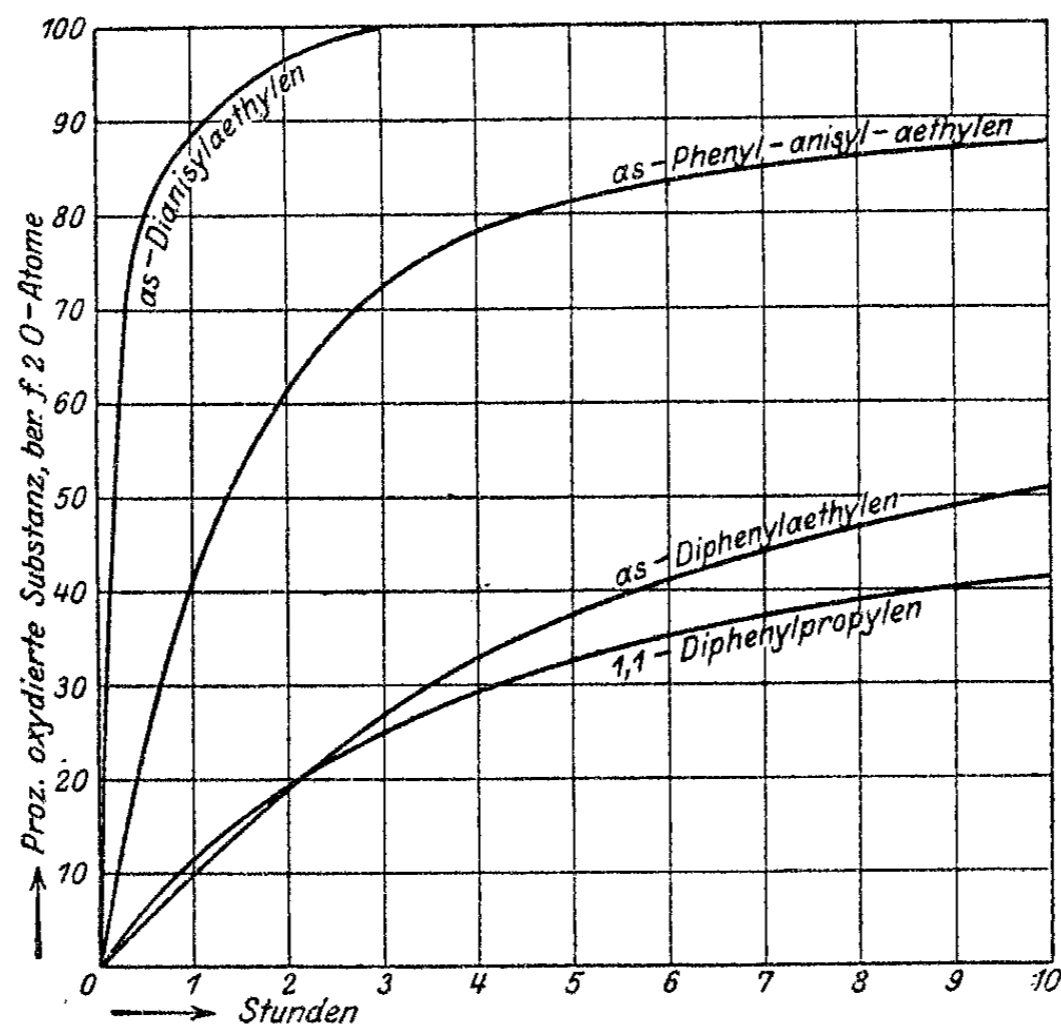
³⁾ Die überwiegende Mehrzahl der Versuche ist der Inaug.-Diss. des Herrn W. Prang, Königsberg 1925, entnommen; ein Teil dieser Ergebnisse wurde von mir auf der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg vorgetragen.

In den meisten Fällen verläuft, wenigstens bei den einfach ungesättigten Verbindungen, die Oxydation mit Benzopersäure ohne Nebenreaktionen, die die quantitative Bestimmung stören, indem für jede Doppelbindung ein Atom Sauerstoff bzw. ein Molekül Benzopersäure verbraucht wird. Eine Ausnahme machen anscheinend die unsymmetrisch substituierten Äthylene vom Typus $R_2C=CH_2$. So beobachteten wir bei der Oxydation des Camphens und α -Fenchens, wenn die Oxydation über mehrere Tage fortgesetzt wurde, stets einen geringen Mehrverbrauch an Benzopersäure (bis zu 20%), der sich nicht auf eine Beimengung zweifach ungesättigter Terpene zurückführen ließ. Es ist daher erforderlich, bei der quantitativen Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe die Oxydation nach etwa 12 Stunden abzubrechen. Immerhin bringt dieses Verhalten eine gewisse Unsicherheit in die Bestimmung hinein, so daß es z. B. auf diesem Wege nicht möglich war, die mich interessierende Frage nach dem Tricyclengehalt verschiedener Camphenpräparate, bzw. nach dem sich unter bestimmten Bedingungen einstellenden Gleichgewicht zwischen Camphen und Tricyclen mit Sicherheit zu beantworten. Daß es sich in diesen Fällen um eine anormale Nebenreaktion handelt, dafür spricht auch das überraschende Verhalten des assymmetrischen Diphenyläthylens, $(C_6H_5)_2C=CH_2$, und seiner Derivate. Dieselben verbrauchen bei der Oxydation mit Benzopersäure glatt zwei Atome Sauerstoff pro Molekül und zwar, wie aus den in der Tafel I wiedergegebenen Kurven ersichtlich ist, ohne deutlich erkennbare Geschwindigkeitsabstufung.¹⁾ Das 1,1-Diphenylpropylen, $(C_6H_5)_2C=CH.CH_3$, verbraucht dagegen wiederum nur ein Sauerstoffatom.²⁾

Der Verlauf dieser anormalen Oxydationen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden zurzeit genauer untersucht. Jedenfalls zeigen diese Beobachtungen, daß bei der quantitativen Bestimmung ungesättigter Verbindungen mit Benzopersäure eine gewisse Vorsicht am Platze ist.

¹⁾ Auch die Enole, z. B. das Benzoylaceton, verbrauchen bei der Oxydation mit Benzopersäure zwei Atome Sauerstoff.

²⁾ Vgl. Levy u. Lagrave, Chem. Zentralbl. 1925, II, 1427.

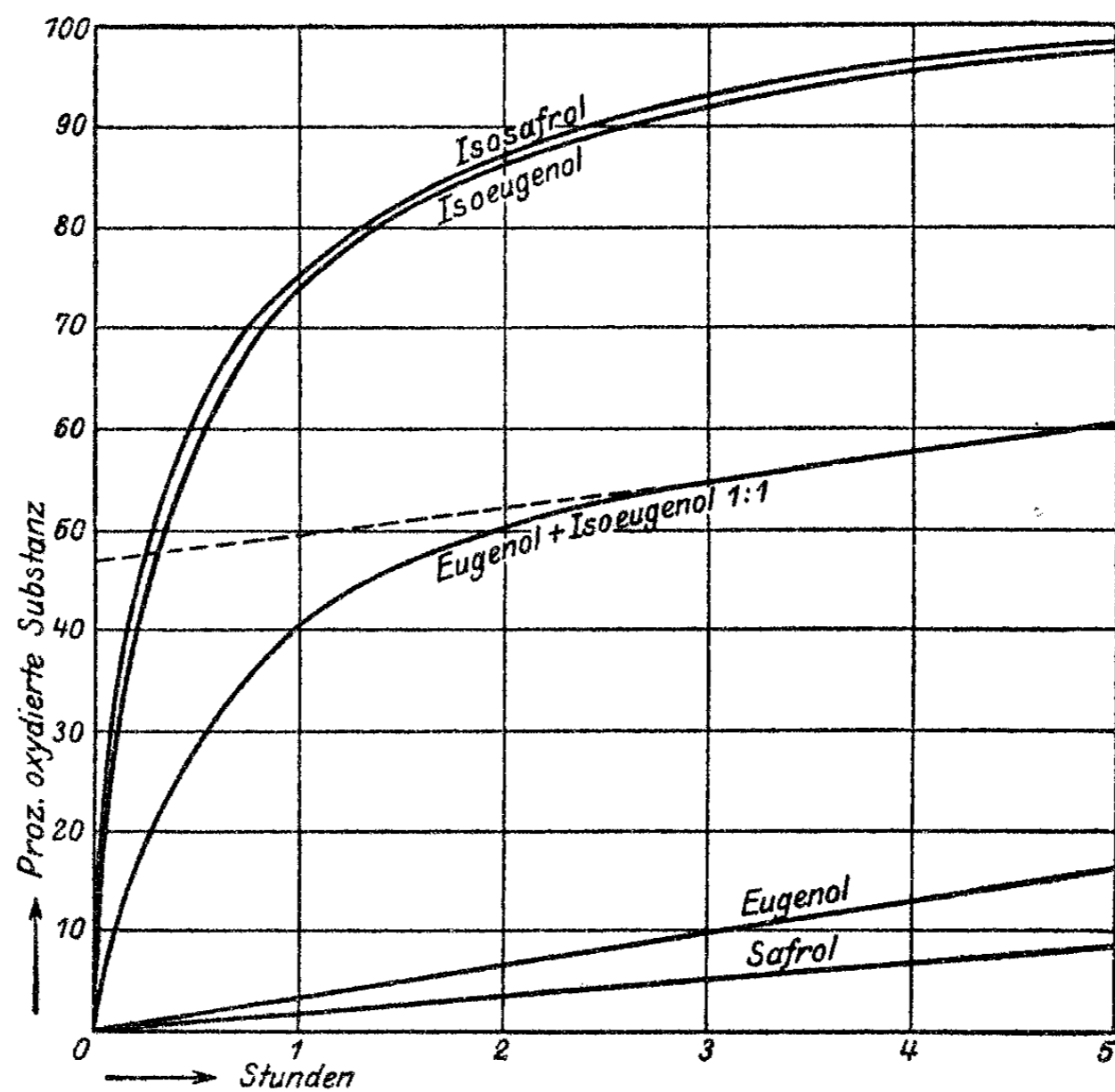


Endwerte: α-Diphenyl-äthylen	nach 109 Stunden	104,4 %
α-Phenyl-anisyl-äthylen	„ 21 ¹ / ₂ „	97,5 „
1,1-Diphenyl-propylen	„ 36 „	50 „

Tafel I.

Die Oxydationsgeschwindigkeit isomerer ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure ist teilweise außerordentlich verschieden¹⁾, so verschieden, daß es in einzelnen Fällen möglich ist, die Isomeren annähernd quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Dies gilt z. B. für die Propenyl- und Allyl-benzole und deren Substitutionsprodukte, von denen die Propenylverbindungen die weitaus größere Oxydationsgeschwindigkeit aufweisen. In der Tafel II sind die Oxydationsgeschwindigkeiten der Isomerenpaare: Eugenol und Isoeugenol, Safrol und Isosafrol und einer Mischung gleicher Teile Eugenol und Isoeugenol eingetragen. Man sieht, daß man aus dem Verlauf der letzten Kurve den Gehalt der Mischung an den beiden Isomeren angenähert entnehmen kann.

¹⁾ Vgl. Derx, Rec. 41, 332 (1922); Böeseken u. Blumberger, Rec. 44, 90 (1925).



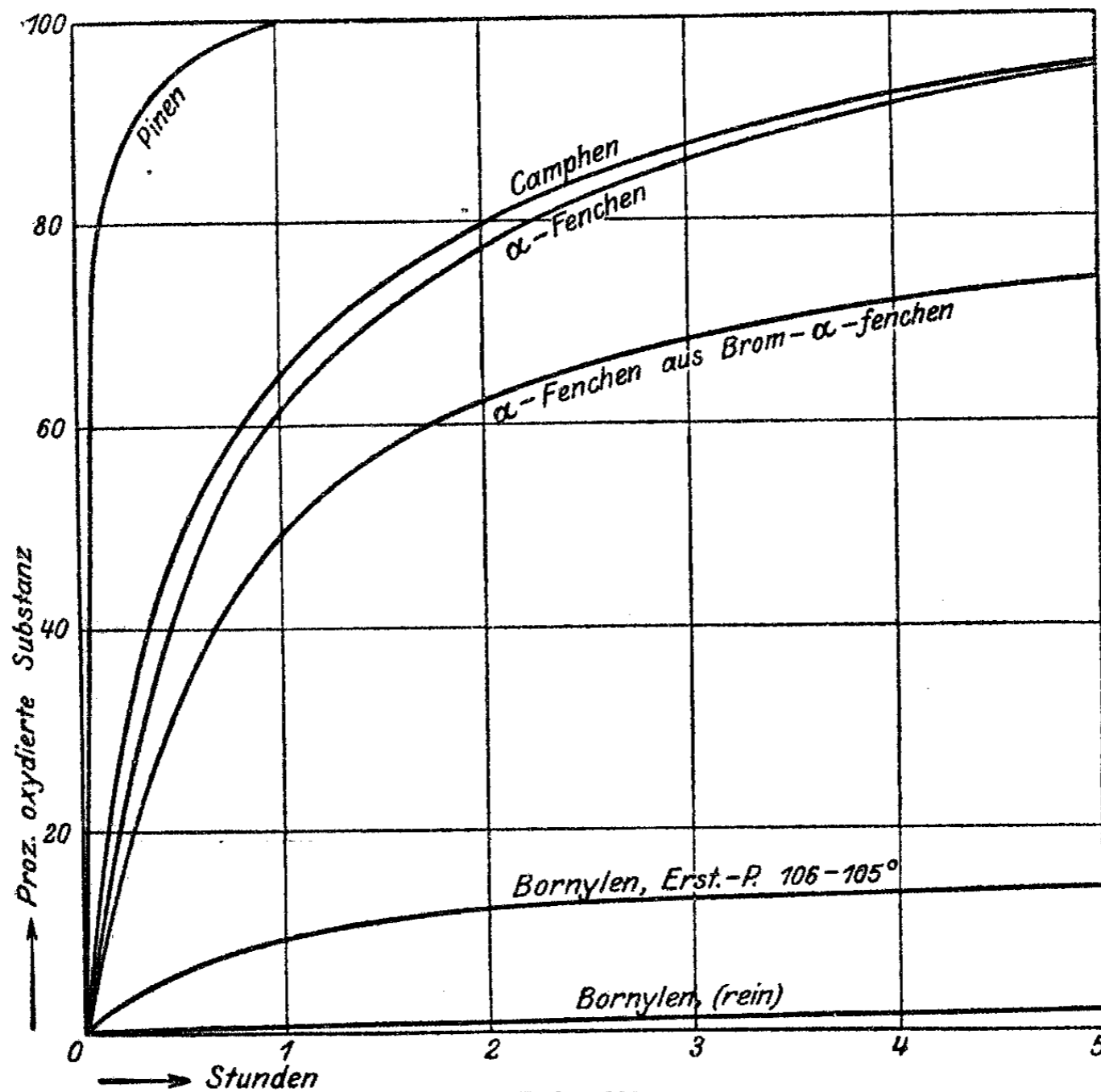
Tafel II.

Von besonderem Interesse ist die verschiedene Oxydationsgeschwindigkeit der Terpene. Auch hier bestehen, wie die Tafel III erkennen läßt, sehr große Geschwindigkeitsunterschiede.

Wie man sieht, wird von den bicyclischen Terpenen das Pinen bei weitem am schnellsten oxydiert. Dann folgen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit Camphen und α -Fenchon, von dem mir ein besonders reines Präparat mit dem bisher nicht beobachteten hohen Drehwert: $[\alpha]_D = -43,97^\circ$ zur Verfügung stand. Überraschend langsam erfolgt die Oxydation des Bornylens.

Die Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure läßt sich daher vorteilhaft zur Charakterisierung der Terpene, ganz besonders aber zur Prüfung derselben auf Reinheit und Einheitlichkeit heranziehen. So fand ich bei einem

α -Fenchon, das aus dem gut krystallisierenden Brom- α -fenchon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen war, und das ich auf Grund seiner physikalischen Konstanten (Sdp. 155—156,5°; $d_4^{20} = 0,868$; $[\alpha]_D = -40,00^\circ$) für rein halten mußte, den unten eingezeichneten Oxydationsverlauf. Aus ihm



Tafel III.

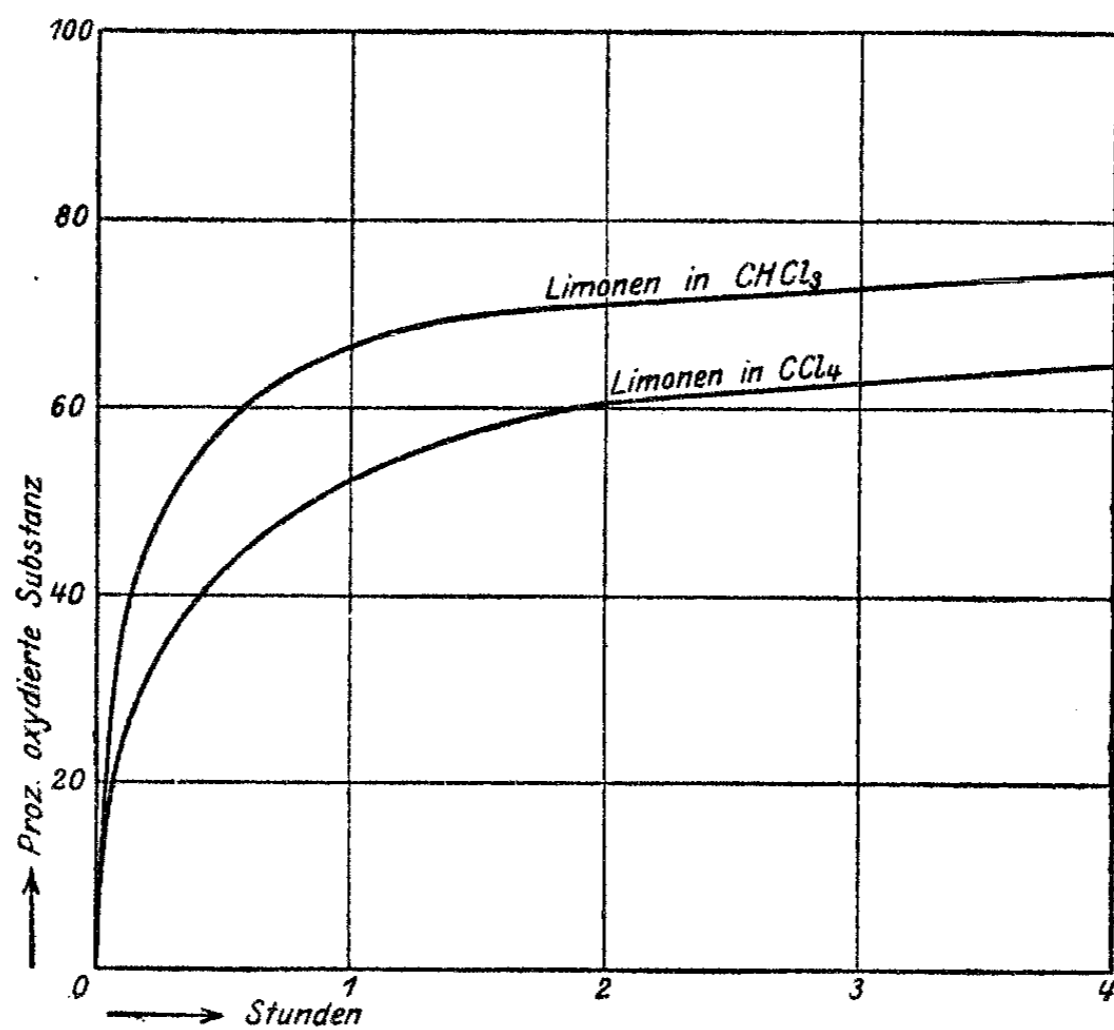
sieht man ohne weiteres, daß dem α -Fenchon ein schwerer oxydierbares Terpen, wahrscheinlich ein ringungesättigtes Fenchon, beigemischt ist.

In die Tafel III ist weiterhin die Oxydationsgeschwindigkeit eines Bornylenpräparats aufgenommen, das nach dem von mir und J. Joussen angegebenen Verfahren¹⁾ durch Er-

¹⁾ Ber. 55, 2529 (1923).

hitzen von Bornylchlorid mit Kaliumamylat dargestellt war. Dasselbe besaß den Sdp. 146—148° und den Erstarrungspunkt 106—105°. Der Kurvenverlauf ergibt sofort die Uneinheitlichkeit des Präparats und deutet auf einen Camphengehalt von etwa 10% hin. Wir haben daraufhin das Bornylen in präparativem Maßstab durch teilweise Oxydation mit Benzopersäure von beigemengtem Camphen befreit und gelangten so zu einem Bornylen vom Erstarrp. 112,5° [Erstarrp. des reinen Bornylens nach Bredt¹⁾ 113°], das sich nunmehr, wie der oben eingetragene Verlauf der Kurve erkennen läßt, als rein erwies.

Eingehend haben wir die Oxydation des Limonens durch Benzopersäure untersucht. An dem in der Tafel IV

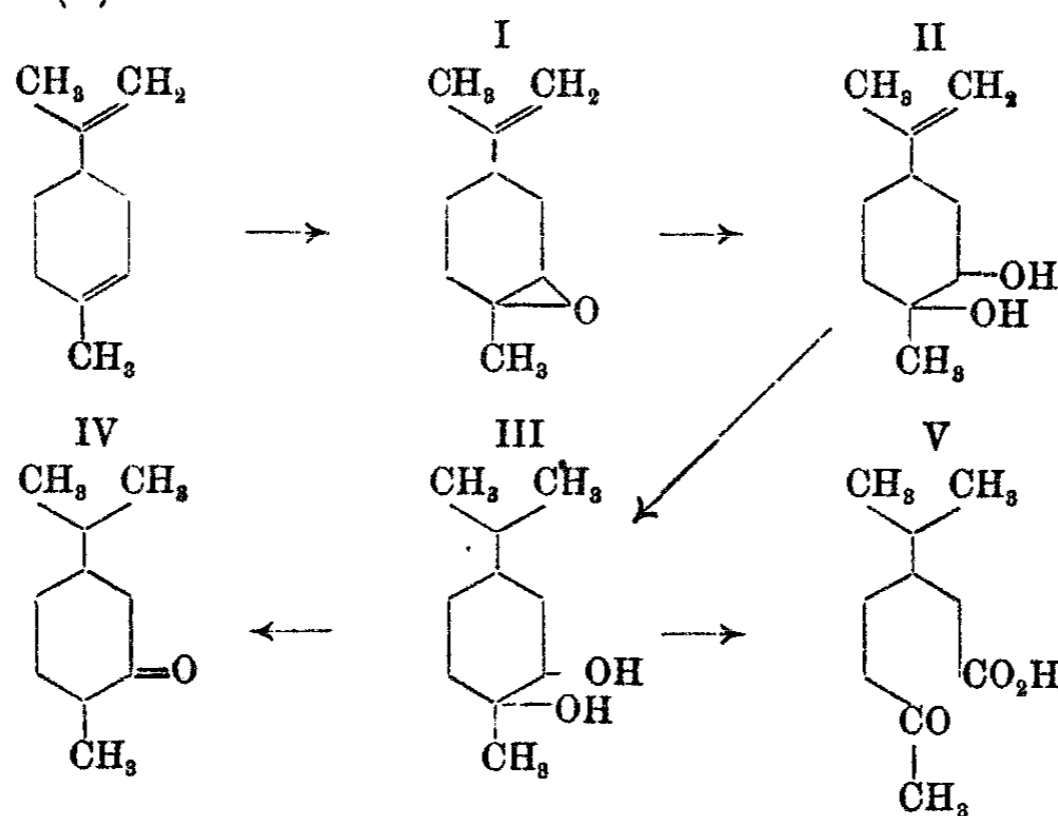


Tafel IV.

eingetragenen Verlauf der Kurven in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist deutlich zu erkennen, daß die beiden Doppelbindungen des Limonens mit sehr verschiedener Geschwindigkeit oxydiert werden. Es hält

¹⁾ Ann. Chem. 366, 51 (1909).

demgemäß auch nicht schwer, durch vorsichtige, partielle Oxydation des Limonens, wie schon Prileshajew¹⁾ gezeigt hat, zu einem Limonenmonoxyd zu gelangen, das nach unseren Untersuchungen als nahezu rein anzusehen ist. Wir vermochten leicht nachzuweisen, daß in diesem Limonenmonoxyd die Anlagerung des Sauerstoffs an die im Ring befindliche 1,2-Doppelbindung erfolgt ist. Das durch Hydratation des Oxyds (I) mit verdünnter Schwefelsäure entstehende, vortrefflich krystallisierende, völlig einheitliche Glykol (II) läßt sich durch Hydrierung und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem gesättigten Glykol (III) glatt in d-Tetrahydrocarvon (IV), durch Oxydation mit Chromsäure in die bereits bekannte β -Isopropyl- δ -acetyl-n-valeriansäure (V) überführen:

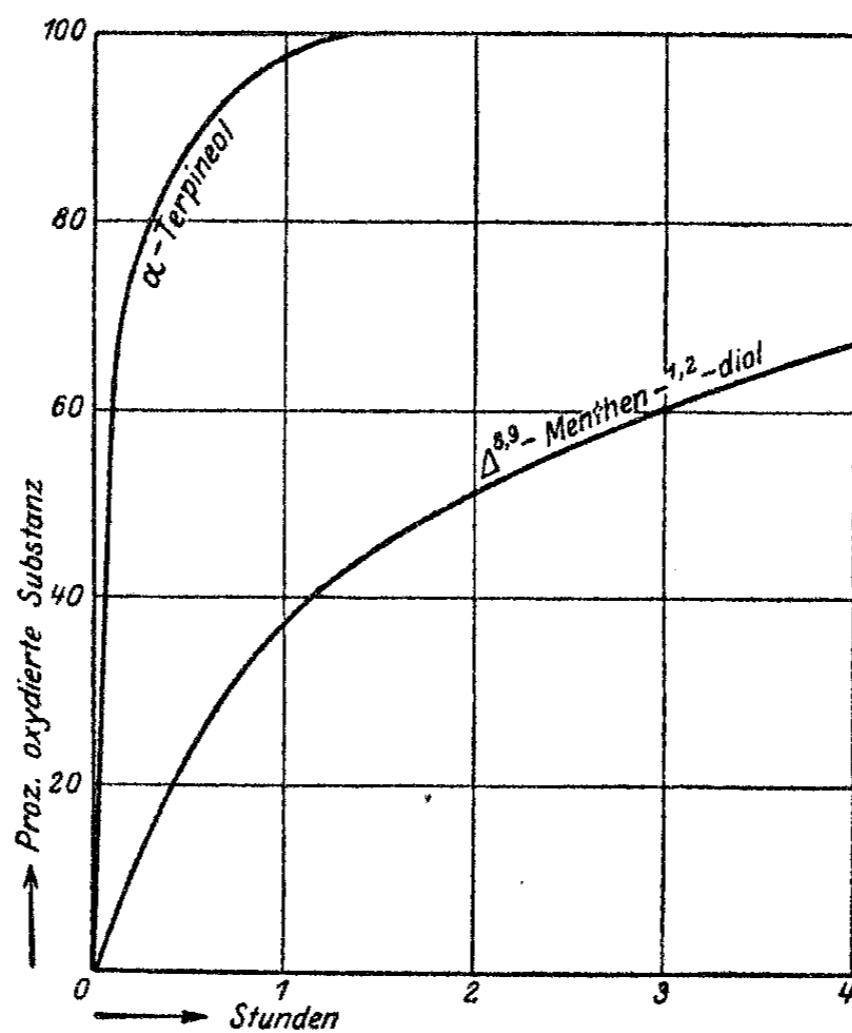


Eine Bestätigung dieses Beweises ergibt sich aus der Tafel V, in der die Oxydationsgeschwindigkeiten des ringungesättigten α -Terpineols und des in der Seitenkette ungesättigten $\Delta^{8,9}$ -Menthen-1,2-diols wiedergegeben sind.

Man erkennt aus dieser Gegenüberstellung, daß, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der partiellen Oxydation des Limonens, die Kerndoppelbindung sehr viel rascher oxydiert wird, als die in der Seitenkette befindliche

¹⁾ Ber. 42, 4814 (1909).

Äthylenbindung. Es ist dies ein Spezialfall einer ganz allgemeinen von uns beobachteten Gesetzmäßigkeit, wonach die Oxydationsgeschwindigkeit der Äthylenbindung durch Benzopersäure durch den Eintritt von Alkylgruppen erhöht wird. Kann man doch die Kerndoppelbindung des Limonens als trialkyliertes, die in der Seitenkette befindliche als dialkyliertes Äthylen auffassen. Auf diese Verhältnisse

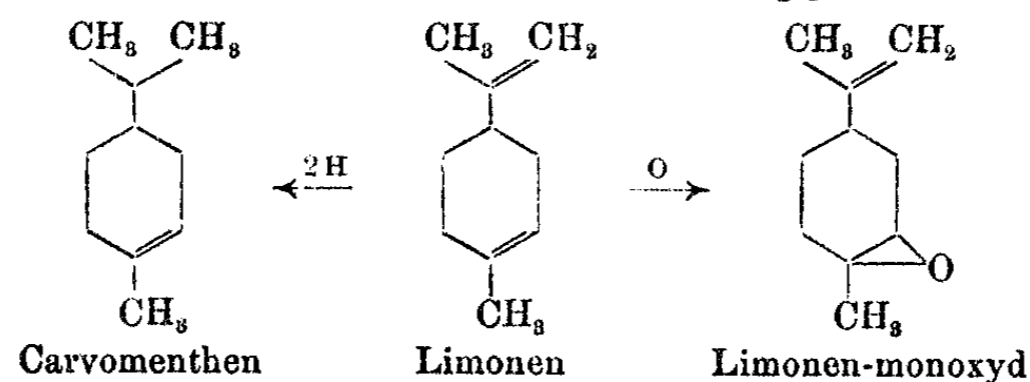


Tafel V.

wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung „über das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen“¹⁾ näher einzugehen sein. An dieser Stelle sei jedoch bereits auf den interessanten Gegensatz zwischen der Hydrierungs- und Oxydationsgeschwindigkeit der Äthylenverbindungen hingewiesen, der beim Limonen in besonders eklatanter Weise zum Ausdruck kommt.

¹⁾ Vgl. das Referat meines Vortrages auf der Vers. d. Vereins d. Chemiker in Nürnberg, Z. f. angew. Chem. 38, 815 (1925).

Es ist durch die Untersuchungen von Vavon¹⁾ bekannt geworden, daß sich die beiden Doppelbindungen des Limonens hinsichtlich ihrer Hydrierungsgeschwindigkeit stark voneinander unterscheiden, so daß es bei Anwendung eines geeignet abgestimmten Katalysators leicht gelingt, ein Dihydrolimonen zu gewinnen. Dasselbe ist identisch mit dem bereits bekannten Carvomenthen oder $\Delta^{1,2}$ -Menthen. Danach ist im Limonen die in der Seitenkette befindliche 8,9-Doppelbindung gegenüber Wasserstoff die additionsfähigere. Wasserstoff und Sauerstoff addieren sich also bei der partiellen Hydrierung und Oxydation des Limonens nicht an dieselbe, sondern an verschiedene Doppelbindungen:



Aus den mitgeteilten Beobachtungen scheint mir schon jetzt hervorzugehen, daß die Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure ein wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung der Terpene und naturgemäß auch der übrigen ungesättigten alicyclischen Verbindungen darstellt. Nicht nur, daß sie uns Aufschluß zu geben vermag über die meist zweifelhafte Einheitlichkeit dieser Verbindungen, sondern es wird bei erweitertem Beobachtungsmaterial auch möglich sein, aus der Oxydationsgeschwindigkeit Schlüsse auf die Konstitution der Verbindungen, speziell auf die Lage der Doppelbindung im Molekül zu ziehen. Nach dieser Richtung hin sollen die beschriebenen Versuche erweitert und speziell auf die Klasse der Sesquiterpene ausgedehnt werden.

Beschreibung der Versuche

Die nachfolgende Beschreibung der Versuche gliedert sich in einen präparativen Teil und die kinetische Unter-

¹⁾ Bl. [4] 15, 282 (1914); vgl. Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 132, 1256 (1901); Mailhe, Chem.-Ztg. 1907, 1096.

suchung der Benzopersäureoxydationen. Im präparativen Teil wird die Reinigung des Bornylens und die partielle Oxydation des Limonens beschrieben. Der Anteil der in der Überschrift genannten Herren an den einzelnen Versuchen ist durch Beifügung der Anfangsbuchstaben gekennzeichnet.

A. Präparativer Teil

I. Reinigung von Bornylen durch partielle Oxydation mit Benzopersäure (Pr.)

Das Bornylen wurde nach den Angaben von Meerwein und Joussen¹⁾ durch 6 stündiges Erhitzen von Bornylchlorid (Schmp. 127—128°) mit 10 Prozent. Kaliumamylat auf 230° dargestellt. Das erhaltene Bornylen zeigte den Sdp. 146—148°, den Erstarrp. 106—105° und enthielt, wie die quantitativ verfolgte, auf Tafel III wiedergegebene Oxydation mit Benzopersäure leicht erkennen läßt, etwa 10% eines leicht oxydierbaren Terpens, das wohl nur Camphen sein kann.

Bei der enormen Flüchtigkeit des Bornylens kann die partielle Oxydation desselben nur in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel ausgeführt werden, aus dem sich das gereinigte Bornylen mit Wasser ausfällen läßt. Andernfalls geht beim Abdestillieren des Lösungsmittels der größte Teil des Bornylens mit über.²⁾ Wir wählten reinen, über Chromsäure destillierten Eisessig, nachdem wir festgestellt hatten, daß die Benzopersäure-Eisessiglösung etwa die gleiche Beständigkeit besitzt wie die Chloroformlösung, und auch die Oxydationen in beiden Lösungsmitteln annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen. Die Herstellung der Benzopersäure-Eisessiglösung erfolgte nach den Angaben von A. v. Baeyer.³⁾

35 g des camphenhaltigen Bornylens wurden mit einer Auflösung von 4 g Benzopersäure in 30 ccm Eisessig (etwa 10% Überschuß) versetzt und bei 0° stehen gelassen. Am folgenden Tage war die Benzopersäure bis auf einen geringen Betrag verbraucht. Das Bornylen wurde mit Wasser ausgefällt und in gleicher Weise, wie früher angegeben, gereinigt.

¹⁾ Ber. 55, 2529 (1922).

²⁾ Vgl. Wagner u. Brykner, Ber. 33, 2123 (1900).

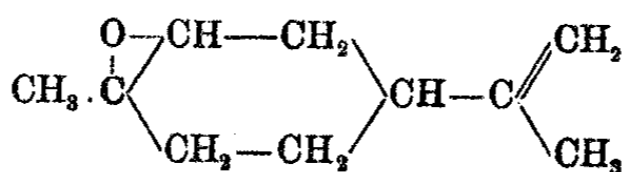
³⁾ A. v. Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 1576 (1900).

Das zweimal über Natrium destillierte Bornylen besaß den Sdp. 146—147° und den Erstarrp. 112,5°. Diese Daten stimmen annähernd mit den von Bredt¹⁾ angegebenen überein (Sdp. 146°, Erstarrp. 113°). Die Oxydationsgeschwindigkeit des so gereinigten Bornylens mit Benzopersäure ist auf Tafel IV wiedergegeben. Es scheint danach camphenfrei zu sein, enthält aber vielleicht noch geringe Mengen Tricyclen.

Das vorstehend beschriebene Reinigungsverfahren des Bornylens erinnert an das von Henderson²⁾ angewandte, der das Camphen-Bornylengemisch, das man bei der trockenen Destillation des Bornyl-xanthogensäure-methylesters erhält, partiell mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessiglösung oxydierte. Es ist anzunehmen, daß in der Wasserstoffsperoxyd-Eisessiglösung die gebildete Acetpersäure das wirksame Agens ist.

II. Partielle Oxydation des Limonens (Pr.)

Limonen-1,2-monoxyd



Das Limonen-1,2-monoxyd ist bereits von Prileshajew³⁾, jedoch ohne Angabe eines Konstitutionsbeweises kurz beschrieben. Wir oxydierten das d-Limonen in Chloroformlösung bei 6—10°; bei dieser Temperatur wird die Benzopersäure fast augenblicklich verbraucht. Das anfallende Rohprodukt scheint nicht ganz einheitlich zu sein, wenigstens zeigen die einzelnen Fraktionen geringe Abweichungen in der Drehung und dem spezifischen Gewicht. Es ist ja auch wahrscheinlich, daß neben dem 1,2-Oxyd geringe Mengen 8,9-Oxyd entstehen. Durch sorgfältige Fraktionierung erhielten wir aus 31 g Limonen 20 g reines Limonen-1,2-monoxyd vom Siedepunkt 82—84° unter 14—15 mm Druck. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von fruchtartigem Geruch.

¹⁾ Ann. Chem. 366, 51 (1909).

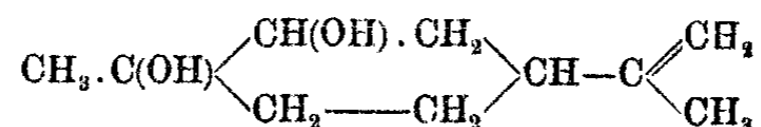
²⁾ Soc. 101, 1416 (1912).

³⁾ Ber. 42, 4814 (1909).

$d_4^{20} = 0,929$; $n_D^{20} = 1,46972$; $[\alpha]_D^{20} = + 67,37^\circ$.
 0,3307 g gaben 0,9577 g CO_2 und 0,3265 g H_2O .

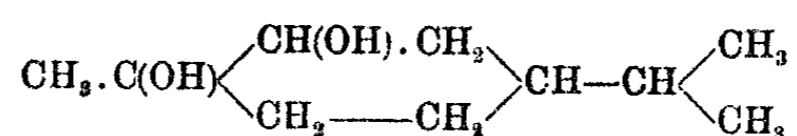
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$:		Gefunden:
C	78,89	79,01 %
H	10,6	11,05 „
M.R. _D	45,23	45,57

$\Delta^{8,9}$ -Menthen-1,2-diol (Limonen-1,2-glykol)



Das Limonen-monoxyd wird mit der fünffachen Menge 1 prozent. Schwefelsäure 6 Stunden geschüttelt, wobei sich das Glykol in farblosen Blättchen abscheidet. Es enthält Krystallwasser, das im Exsiccator über Phosphorpentoxyd entweicht. Das wasserfreie Glykol krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in rhombischen Krystallen vom Schmp. 72,5 bis 73°. Ausbeute 65%. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen konnte kein isomeres Glykol gefunden werden. Prileshajew beobachtete für das Glykol den Schmp. 66,5—67,5°; sein Präparat war entweder wasserhaltig oder weitgehend racemisiert. Vor kurzem hat J. Sword¹⁾ das gleiche Glykol bei der Oxydation des Limonens mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung erhalten. Er fand den Schmelzpunkt des inaktiven Glykols bei 67,5°. Ein Konstitutionsbeweis ist von keinem der beiden Autoren geführt worden.

Menthan-1,2-diol



40 g Limonen-1,2-glykol werden in 90 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Platinschwarz hydriert. Nach 5 Stunden waren 5,5 Liter (ber. 5,3 Liter) Wasserstoff aufgenommen; Brom wurde nicht mehr entfärbt. Nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols und vorsichtigem Wasserzusatz scheidet sich das Menthan-1,2-diol in schönen Blättchen ab. Es enthält, wie

¹⁾ Soc. 127, 1632 (1925).

das ungesättigte Glykol, 1 Mol. Krystallwasser, das leicht entweicht. Das wasserfreie Glykol krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in rhombischen Krystallen vom Schmp. 89—89,5°.

0,2390 g gaben 0,6060 g CO₂ und 0,2494 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ O ₂ :		Gefunden:
C	69,70	69,17 %
H	11,71	11,68 „

Überführung des Menthan-1,2-diols in d-Tetrahydro-carvon

35 g Menthandiol wurden mit der 10 fachen Menge 10 procent. Schwefelsäure 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene d-Tetrahydro-carvon wird mit Dampf übergetrieben und zur Reinigung in das Semicarbazon verwandelt. Erhalten 40 g. Aus dem Semicarbazon wurde das d-Tetrahydro-carvon durch Erhitzen mit 20 procent. Oxalsäure regeneriert.

Zum Vergleich mit dem so erhaltenen d-Tetrahydro-carvon stellten wir uns durch Hydrierung von d-Carvon ein l-Tetrahydrocarvon her¹⁾, das ebenfalls über das Semicarbazon gereinigt wurde. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	d-Tetrahydro-carvon aus Menthan-1,2-diol	l-Tetrahydro-carvon aus d-Carvon
Siedepunkt	219,5°	220,5°
d_D^{20}	0,9025	0,9022
n_D^{20}	1,4545	1,4538
$[\alpha]_D^{20}$	+ 18,02°	- 19,12°
Schmelzp. d. Semicarbazons }	195—197°	196—197°

Das durch Mischen der beiden optischen Antipoden erhaltene i-Tetrahydro-carvon lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 172—173°, was mit den Wallachschen Angaben übereinstimmt.²⁾

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 381, 64 (1911).

²⁾ Wallach, Ber. 28, 1963 (1895).

Oxydation des Menthan-1,2-diols

7,8 g Menthan-1,2-diol werden in 35 ccm Eisessig gelöst und bei 50—60° mit 6,7 g Chromsäure-anhydrid oxydiert. Die in üblicher Weise isolierten sauren Oxydationsprodukte lieferten ein Semicarbazon, das aus Alkohol in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 162—164° erhalten wurde.

0,1495 g gaben 21,8 ccm N bei 13° und 760 mm.

0,4425 g verbrauchten 9,10 ccm n/5-Lauge.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,28	17,40 %
Äquiv.	243,8	243,1

Danach liegt das Semicarbazon der bereits bekannten¹⁾ β -Isopropyl- δ -acetyl-n-valeriansäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, vor. Zur Identifizierung haben wir die gleiche Verbindung auch aus dem d-Tetrahydro-carvon dargestellt und völlige Übereinstimmung beider Präparate gefunden. Die abweichenden Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt des Semicarbazons der β -Isopropyl- δ -acetyl-n-valeriansäure sind darauf zurückzuführen, daß teils inaktive, teils optisch uneinheitliche Präparate vorlagen.

B. Kinetische Untersuchung der Benzopersäureoxydationen

I. Allgemeine Bemerkungen, Ausführung der Bestimmungen

Die Darstellung der Benzopersäure erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von v. Baeyer und Villiger.²⁾ Wir arbeiteten stets mit reinen Benzopersäure-Chloroformlösungen, die bei 0° innerhalb 24 Stunden praktisch keine Veränderungen erleiden. Eine Berücksichtigung des Abfalls des Oxydationswertes der Benzopersäurelösung, die wir in allen Fällen durch einen Blindversuch kontrollierten, ist daher nur bei sehr langsam verlaufenden Oxydationen erforderlich. Da wir für die folgenden Untersuchungen stets etwa $\frac{1}{4}$ -normale Benzopersäurelösungen verwandten, stellten wir uns von vornherein etwas stärkere

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 29, 31 (1896); 32, 3630 (1899); Wallach, Ann. Chem. 323, 329 (1902).

²⁾ A. a. O.

Lösungen her, die wir nach Ermittlung des Oxydationswertes in geeigneter Weise mit Chloroform verdünnten.

Die Konzentration der zu oxydierenden Verbindung war in allen Fällen $\frac{1}{6}$ -normal, bezogen auf eine Äthylenbindung, d. h. es wurde $\frac{1}{10}$ Mol. einer einfach ungesättigten, $\frac{1}{20}$ Mol. einer zweifach ungesättigten Verbindung mit einer nahezu $\frac{1}{4}$ -normalen, auf 0° abgekühlten Benzopersäure-Chloroformlösung zu einem Liter gelöst. Für die meisten Untersuchungen genügt ein gleichartiger, kleinerer Ansatz von 50 ccm. Die Lösung bleibt gut verschlossen in Eis stehen. Von Zeit zu Zeit werden 5 ccm der Lösung entnommen, in etwa 5 ccm angesäuerte Jodkaliumlösung einfließen gelassen, und nach 10 Minuten, innerhalb deren man wiederholt kräftig durchschüttelt, das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ -Thiosulfat titriert.

Einige Schwierigkeit macht, wie so häufig bei derartigen Messungen, die Bestimmung des Anfangswertes. Bei langsam verlaufenden Oxydationen ist er natürlich leicht direkt nach erfolgter Auflösung bestimmbar. Bei den rasch verlaufenden Oxydationen ist man dagegen auf eine Berechnung des Anfangswertes angewiesen. Dieselbe erfolgt unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts der zu oxydierenden Substanz und unter der Annahme, daß bei der Auflösung keine Kontraktion eintritt. Immerhin bleiben bei einigermaßen rasch verlaufenden Oxydationen die ersten Bestimmungen unsicher; sie wurden daher für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten im allgemeinen nicht berücksichtigt. Das gleiche gilt von den letzten Bestimmungen, da hier die Titrationsfehler zu groß sind.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte, da stets ein geringer Überschuß an Benzopersäure angewandt wurde, nach der Gleichung für die Reaktionen zweiter Ordnung:

$$k = \frac{2,302}{(a-b)t} \cdot \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

worin a und b die Anfangskonzentrationen, $a-x$ und $b-x$ die Konzentrationen zur Zeit t darstellen.

Die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen in vielen Fällen eine recht befriedigende Konstanz, meist jedoch

eine sinkende Tendenz, deren Ursache wir vorläufig nicht aufklären konnten. Die gleiche Beobachtung machten Böeseken und Blumberger¹⁾, die, wie bereits erwähnt, vor kurzem eine Untersuchung über die Oxydationsgeschwindigkeit einiger aromatischer Äthylenkohlenwasserstoffe durch Benzopersäure veröffentlichten, nur ist bei ihnen die Abnahme der k -Werte meist viel stärker ausgeprägt, so daß von einer Konstanz häufig kaum mehr gesprochen werden kann.

Die Messungsergebnisse lassen sich bei gleichbleibender Arbeitsweise mit befriedigender Genauigkeit reproduzieren. Gelegentlich treten jedoch aus noch unerkannter Ursache vereinzelt starke Verzögerungen in der Oxydationsgeschwindigkeit bis auf die Hälfte des normalen Wertes auf. Die Beobachtung von Böeseken und Blumberger, daß die Oxydationen mit gealterten Benzopersäurelösungen rascher verlaufen, als mit frisch bereiteten, vermögen wir nicht zu bestätigen. Im Gegenteil beobachteten wir mit solchen Lösungen gelegentlich niedrigere Werte. Diese Beobachtung scheint uns auch mit der abnehmenden Tendenz der k -Werte besser im Einklang zu stehen.

Daß die Benzopersäureoxydationen katalytisch leicht beeinflussbar sind, wurde von dem einen von uns (M.) gemeinsam mit Herrn Dr. Rosinsky durch einige Vorversuche festgestellt. So wird die Oxydation (nicht der Zerfall der Benzopersäure) durch sehr geringe Mengen Jod sowie durch Licht, ganz besonders aber durch Zusammenwirken beider Faktoren außerordentlich beschleunigt. Diese Beobachtungen sollen weiter verfolgt werden, da sie uns im Hinblick auf die Frage nach der Aktivierung der Doppelbindung durch Katalysatoren²⁾ von Interesse zu sein scheinen.

¹⁾ Rec. 44, 90 (1925).

²⁾ Meerwein u. Weber, Ber. 58, 1266 (1925).

II. Zahlenbelege zu den Tafeln I—V

1. Zahlenbelege zur Tafel I (O.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylen-
verbindung etwa $\frac{1}{20}$ -molar; Temp. 0°

as-Diphenyläthylen¹⁾

I. 0,4515 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,2656-n

II. 0,4536 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,2188-n

Nach Stdn.	5 ccm der Lösung ver- brauchen ccm n/10- Thiosulfat	Proz. oxy- dierte Substanz ²⁾
0	13,28	0
14	6,79	65,4
20	6,29	70,0
37	5,43	77,8
61	4,48	87,0
109	2,63	104,4

Nach Stdn	ccm	Proz. ²⁾
0	10,94	0
$\frac{1}{2}$	10,35	5,9
$1\frac{1}{2}$	9,40	15,3
$2\frac{1}{2}$	8,57	23,5
$4\frac{1}{2}$	7,44	34,7
$7\frac{1}{2}$	6,40	45,0
$20\frac{1}{2}$	4,68	62,1
36	3,96	69,8

as-Phenylanisyläthylen

0,5299 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,2822-n

Nach Min.	ccm	Proz. ²⁾
0	14,26	0
15	12,29	19,5
45	10,71	35,1
120	8,00	62,0
240	6,27	79,1
420	5,83	83,4
660	5,47	87,0
1290	4,41	97,5

as-Dianisyläthylen

0,6035 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,2012-n

Nach Min.	ccm	Proz. ²⁾
0	10,94	0
30	2,76	81,3
60	2,17	87,2
90	1,33	95,5
150	0,99	98,9
450	0,79	100,9
1620	0,50	103,8

¹⁾ Bei den as-Diaryläthylenen zeigen die Geschwindigkeitskonstanten infolge der komplexen Reaktion naturgemäß eine starke Abnahme; auf die Wiedergabe dieser Werte wurde daher verzichtet.

²⁾ Berechnet auf einen Verbrauch von 2 Sauerstoffatomen.

1,1-Diphenylpropylen
0,9664 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ; Benzopersäure-Konz. 0,2822-n

Nach Min.	ccm	Proz. ¹⁾	$k \cdot 10^3$
0	14,26	0	—
15	13,38	8,8	22,3
45	12,26	19,9	18,6
120	10,52	37,6	16,1
240	8,33	59,5	17,8
420	7,09	72,0	15,9
660	5,86	84,3	17,0
1290	4,88	94,2	16,0

Mittel: 17,7

2. Zahlenbelege zur Tafel II (Pr.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylen-
verbindung $\frac{1}{10}$ -molar; Temp. 0°

Eugenol

Benzopersäure-Konz. 0,257-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,85	0	—
120	12,30	5,5	1,85
300	11,30	15,5	2,33
420	10,77	20,8	2,38

Mittel: 2,18

Isoeugenol

Benzopersäure-Konz. 0,257-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,85	0	—
60	5,25	76,0	156
90	4,68	81,7	133
150	3,95	89,0	112
300	3,15	97,0	109
420	2,77	100,8	—

Mittel: 127

Safrol

Benzopersäure Konz. 0,2676-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	13,38	0	—
50	13,20	1,8	1,56
165	13,01	3,7	[0,86]
225	12,79	5,9	1,03
405	12,25	11,3	1,15
540	11,71	16,7	1,35
1260	9,78	36,0	1,56

Mittel: 1,33

Isosafrol

Benzopersäure-Konz. 0,2676-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	13,38	0	—
20	7,34	60,4	[241]
45	6,33	70,5	155
75	4,87	85,1	176
165	4,23	91,5	118
225	3,69	96,9	144
405	3,40	99,8	—

Mittel: 148

¹⁾ Berechnet auf einen Verbrauch von 1 Sauerstoffatom.

3. Zahlenbelege zur Tafel III (Se.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylen-
verbindung etwa $\frac{1}{10}$ -molar; Temp. 0°

Pinen

0,681 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,243-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,15	0	—
5	4,65	75	1573
10	3,78	82,8	1138
20	3,00	91,5	985
40	2,46	96,9	866
60	2,27	98,9	845

Mittel: 1081

Camphen (aus Isoborneol;
Erst.-P. 50—49°)

0,681 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,276-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	13,78	0	—
15	10,50	32,8	111
30	8,80	49,8	107
45	7,90	58,8	97,6
90	6,40	73,8	84
120	5,80	79,8	81,4
240	4,60	91,8	78

Mittel: 93,1

1- α -Fenchon (Sdp. 155—156°, $[\alpha]_D = -43,97^\circ$)¹⁾
0,6885 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,2540-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,70	0	—
15	9,27	33,9	128
30	7,91	47,4	108
60	6,60	60,3	87
120	4,95	76,6	82
240	3,38	92,1	98
360	2,70	98,9	[157]
600	2,04	105,4	—
1540	1,94	106,4	—

Mittel: 111

1- α -Fenchon (aus Brom- α -fenchon,
Sdp. 155—156°, $[\alpha]_D = -40,00^\circ$)²⁾
1,1864 g Subst. in 100 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,254-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	25,40	0	—
30	19,70	32,7	59,3
60	16,67	50,1	57,2
120	14,09	63,7	45,9
180	13,30	68,3	34,0
240	12,20	74,6	34,1
360	10,63	83,6	33,3
480	10,08	86,2	28,3
1080	9,10	90,7	[162,2]

Mittel: 41,7

¹⁾ Das verwandte 1- α -Fenchon wurde aus dem bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Fenchonhydrazon entstehenden, vorzüglich kristallisierenden Di- α -fenchonyl-quecksilber, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15})_2\text{Hg}$, durch Behandlung mit Natrium und Alkohol gewonnen. Über diese Untersuchungen wird später berichtet; vgl. P. Zerwas, Diss. Bonn 1922.

²⁾ Nähere Angaben über das Brom- α -fenchon und seine Überführung in α -Fenchon erfolgen später; vgl. die Diss. von H. Krochmeyer, Bonn 1922.

Bornylen (Sdp. 146—147°; Erst.-P. 112,5°)
0,681 g Subst. in 50 ccm CHCl₃; Benzopersäure-Konz. 0,252-n

Nach Stunden	ccm	Proz.
0	12,10	0
2	12,10	0
15	11,65	4,5
25	11,10	10,0
40	10,85	12,5

In Tetrachlorkohlenstofflösung verlaufen die Benzopersäureoxydationen erheblich langsamer (etwa 7 mal), als in Chloroformlösung. Zur Orientierung über die Geschwindigkeitsunterschiede gebe ich nachstehend eine Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten der oben aufgeführten Terpene in beiden Lösungsmitteln.

Geschwindigkeitskonstanten ($k \cdot 10^3$) in Chloroform- und Tetrachlorkohlenstofflösung.

Terpen-Konz. etwa $\frac{1}{10}$ -molar; Benzopersäure-Konz. etwa $\frac{1}{4}$ -n; Temp. 0°

Terpen	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
Pinen	1081	135,8
Camphen	93,1	17,1
α -Fenchon	111	15,6

4. Zahlenbelege zur Tafel IV (Pr. und Se.)

d-Limonen

I. 0,3403 g Subst. in 50 ccm
Chloroform; Benzopersäure-Konz.
0,256-n

II. 0,6968 g Subst. in 100 ccm
Tetrachlorkohlenstoff;
Benzopersäure-Konz. 0,2048-n

Nach Min.	ccm	Proz.	Nach Min.	ccm	Proz.
0	12,77	0	0	26,40	0
5	9,70	30,7	15	19,18	35,3
10	8,16	46,1	30	17,51	43,4
20	7,17	56,0	60	15,50	53,2
30	7,08	56,9	120	13,89	61,1
45	6,68	60,9	240	12,80	66,4
60	5,70	70,7	360	11,91	70,8
120	5,60	71,7	1320	8,80	85,0
240	5,40	73,7			

5. Zahlenbelege zur Tafel V (Pr.)

α -Terpineol
0,7707 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,246-n

Nach Min.	ccm	Proz.
0	12,30	0
30	3,50	88
60	2,73	95,7

Δ^8 -Menthen-1,2-diol
0,8507 g Subst. in 50 ccm CHCl_3 ;
Benzopersäure-Konz. 0,246-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,30	0	—
30	9,99	23,1	39,4
60	8,25	40,0	43,4
90	7,75	45,5	35,0
180	6,23	60,7	33,2
330	5,18	71,2	22,8

Mittel: 34,7

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg

180. Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid

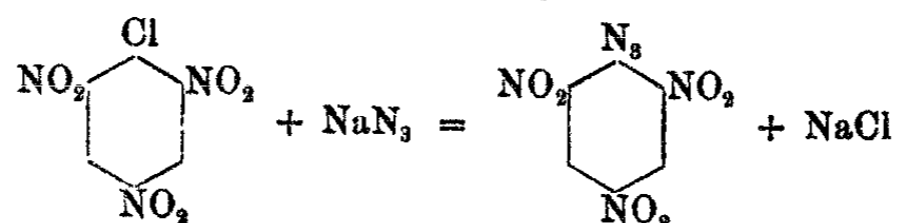
Von

Ernst Müller und Karl Weisbrod

(Eingegangen am 31. März 1926)

A. Theoretischer Teil

Natriumazid wirkt auf halogensubstituierte aromatische Verbindungen nur dann ein, wenn das Halogenatom in dem Kern sehr beweglich ist. Letztere Eigenschaft wird durch die Anwesenheit weiterer Substituenten in dem Kern erreicht. So wird, wie Fries und Ochwat¹⁾ fanden, in halogenierten Naphthochinonen beim Arbeiten in neutraler oder essigsaurer Lösung durch Natriumazid das Chlor durch den Azidrest $-N_3$ ersetzt. Korczynsky und Namylsowsky²⁾ erhielten aus Pikrylchlorid und Natriumazid Pikrylazid nach der Gleichung:



Aber auf Chlorbenzol wirkt Natriumazid nicht ein. Sonderbarerweise findet auch bei der Einwirkung von Natriumazid auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol keine Substitution des Chlors durch den Azidrest statt³⁾, obwohl hier das Chloratom sicher sehr beweglich ist, wie z. B. die Umsetzung dieser Verbindung mit Hydrazin zeigt.⁴⁾ Dagegen reagiert das 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, wie wir festgestellt haben, in glatter Weise

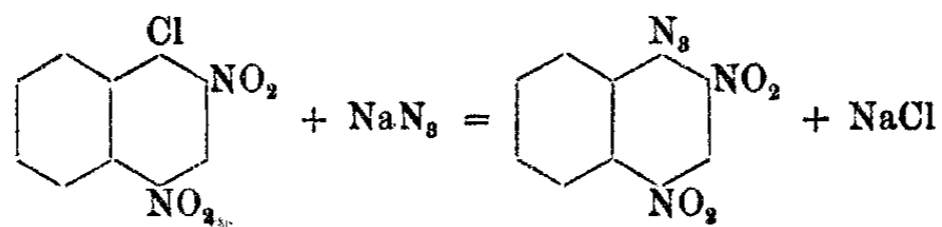
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1923, III, 444.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, 2585.

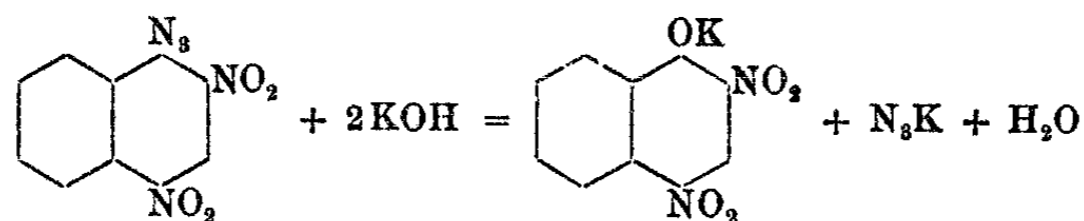
³⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, 2585.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 50, 242 (1894).

mit Natriumazid und man erhält das 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid¹⁾ nach folgender Gleichung:



Schon bei 2—3 stündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Chlordinitronaphthalins mit der berechneten Menge Natriumazid bildet sich das Dinitronaphthylazid. Dabei entsteht aber immer als Nebenprodukt etwas Dinitronaphtholnatrium. Diese beiden Verbindungen sind aber leicht zu trennen, da das Azid in Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, während das Dinitronaphtholnatrium von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Azid rein in gelben Nadeln vom Schmp. 105°. Im 2,4-Dinitronaphthylazid ist der Azidstickstoff sehr leicht abspaltbar; schon beim Versetzen einer alkoholischen Aufschlämmung des Azids mit Silbernitratlösung fällt augenblicklich Silberazid aus. Beim Behandeln des Dinitronaphthylazids mit alkoholischem Kali tritt, infolge des Einflusses der negativen Nitrogruppen, leicht Verseifung ein unter Bildung von Stickwasserstoffsäure und Dinitronaphthol:



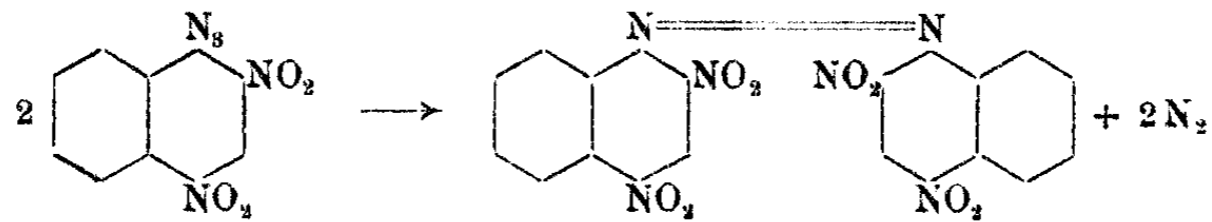
Die nicht substituierten α - und β -Naphthylazide sind, wie Forster und Fierz gezeigt haben, gegen alkoholisches Kali beständig.²⁾

Erhitzt man das Dinitronaphthylazid etwas über seinen Schmelzpunkt und läßt man dann die Temperatur konstant, so entwickelt sich langsam und gleichmäßig Stickstoff und zwar verliert es ein Molekül. Nach Beendigung der Gas-

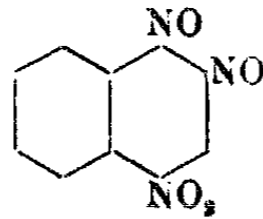
¹⁾ K. Weisbrod, Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 526.

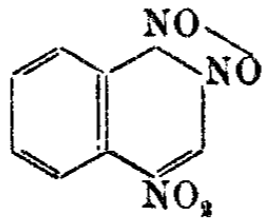
entwicklung wird die Substanz wieder fest und schmilzt erst wieder bei weiterem Erhitzen auf 136° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß die entstandene Verbindung vom Schmp. 136° 2,2',4,4'-Tetranitroazonaphthalin sei, weil bei der Abspaltung von Stickstoff aus 2,4-Dinitronaphthylazid zwei Bindungen am Stickstoff frei werden und sich dann einfach 2 Moleküle dieses Restkörpers hätten zusammenlagern können zu Tetranitroazonaphthalin gemäß folgender Formulierung:



Da aber die Molekulargewichtsbestimmung nur den halben Wert ergibt, kommt die Azoform nicht in Frage. Vielmehr findet bei dem Verlust von Stickstoff aus dem Dinitronaphthylazid gleichzeitig eine Wanderung eines Sauerstoffatoms der benachbarten Nitrogruppe an das Imidradikal statt. Hier sind nun zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder kann dabei ein Dinitrosokörper entstehen, und zwar 4-Nitro-1,2-dinitrosonaphthalin



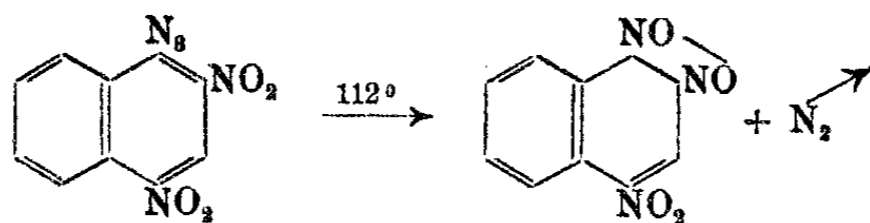
oder ein Peroxydabkömmling, und zwar 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd



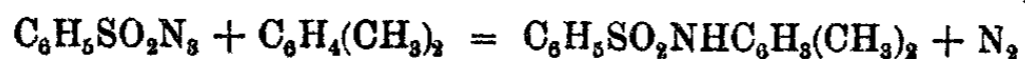
Bei letzterem sind die beiden Sauerstoffatome miteinander verbunden und eine Doppelbindung in dem einen Ring des Naphthalins hat sich gelöst zu einer einfachen, wodurch ein β -Naphthochinonderivat entsteht. Manche Forscher nehmen bei analogen Körpern die Dinitrosoform und andere die Peroxydform an. Korczinsky und Namylsowsky¹⁾ bezeichnen die Verbindung,

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1924, II, 2585.

die sie beim Erhitzen von Pikrylazid durch Verlust von 1 Mol. Stickstoff erhielten, als 1,2-Dinitroso-4,6-dinitrobenzol. Auch Zincke¹⁾ schreibt über o-Nitrodiazoimide, daß sie beim Erhitzen Stickstoff abspalten und in Dinitrosoverbindungen übergehen. Koreff²⁾ hingegen gibt der Substanz, die er durch Oxydation von β -Naphthochinondioxim erhält, die Peroxydform. Forster und Fierz³⁾ erhielten aus Nitrodiazonaphthalinimid durch Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine Verbindung, der sie auch die Peroxydform zuschreiben. Die Peroxydform dürfte wohl die richtigere sein. Die erhaltene Substanz gibt nämlich nicht die charakteristische Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen. Die Bildung des Nitronaphthochinondioximperoxyds aus Dinitronaphthylazid läßt sich folgendermaßen formulieren:



Beim Verkochen des Dinitronaphthylazids mit p-Xylol tritt die gleiche Reaktion ein. Es entweicht aus dem Azid 1 Mol. Stickstoff, den man in der Verdrängungsapparatur auffangen und messen kann. Dabei färbt sich die Flüssigkeit tief braun. Beim Abdestillieren des Xylols im Vakuum bleibt eine feste Substanz zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136° schmilzt und sich als 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd erweist. Es tritt also auch hier wieder die Wanderung eines Sauerstoffatoms aus der der Azidgruppe benachbarten Nitrogruppe an das Imidradikal ein. Das p-Xylol selbst beteiligt sich nicht an der Reaktion. Andere Azide, hauptsächlich Sulfonazide und bisweilen Carbonazide, bilden bei der Verkochung mit p-Xylol substituierte Amine⁴⁾, z. B.:



Starre Azide können auch beim Verkochen mit Xylol so reagieren, daß 1 Mol. Stickstoff herausgeht und die Reste sich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 340 (1896).

²⁾ Ber. 19, 182 (1886).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1942 (1907).

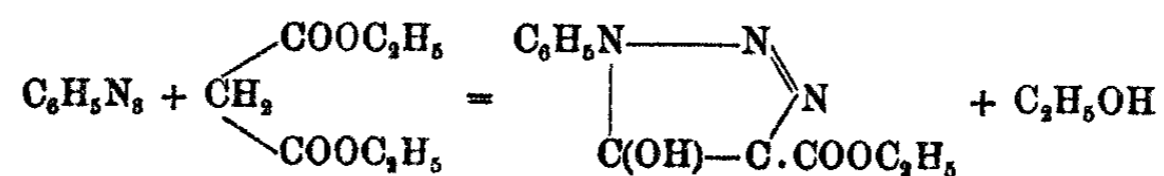
⁴⁾ Th. Curtius, Ber. 55, 1571 (1922).

zusammenlagern zu einem Azokörper, wie dies Bertho¹⁾ bei der Verkochung von Phenylazid mit p-Xylol, wobei er Azobenzol erhielt, gezeigt hat. Oder der Azidrest kann aus zwei Methylgruppen von zwei verschiedenen Xylolmolekülen je 1 Atom Wasserstoff herausholen, wobei dann reine Amine und sogenannte Antikörper entstehen. So erhielt Bertho bei der Verkochung von Phenylazid in p-Xylol neben dem oben erwähnten Azobenzol auch Anilin und Ditolyläthan:



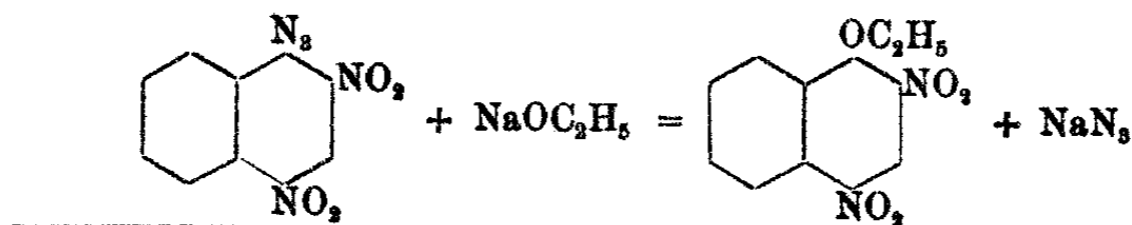
Analoge Körper, also Tetranitroazonaphthalin, Dinitronaphthylamin und Ditolyläthan, sind bei der Verkochung von Dinitronaphthylazid in p-Xylol nicht entstanden. Hier findet lediglich die Bildung von Nitronaphthochinondioximperoxyd statt.

Es wurde nun versucht, das Dinitronaphthylazid mit Malonester zur Reaktion zu bringen, eventuell unter Aufrollung des Azidstickstoffs und Bildung eines Oxytriazols. Diese Kondensation hat zuerst Dimroth²⁾ mit dem Phenylazid durchgeführt; sie verläuft nach folgender Gleichung:



Eine analoge Reaktion fand bei dem Dinitronaphthylazid nicht statt. Es stand hier immer Dinitronaphthalin und ganz wenig einer zweiten Substanz vom Schmp. 172°, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden konnte. Als Kondensationsmittel diente Natriumäthylat.

Mit Natriumäthylat allein reagiert Dinitronaphthylazid in glatter Weise unter Bildung des Äthyläthers des 2,4-Dinitronaphthols nach folgender Gleichung:

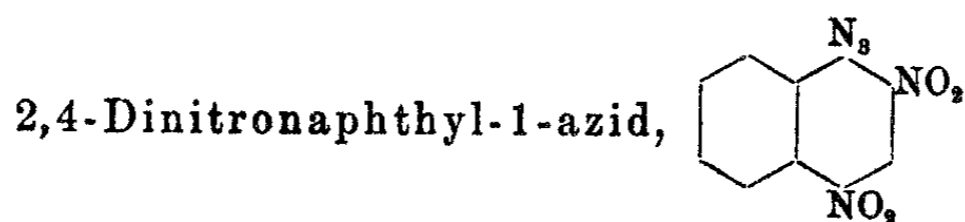


¹⁾ Ber. 57, 1138 (1924).

²⁾ Ber. 35, 4041 (1902); Ann. Chem. 335, 1 (1902).

Die Reaktion geht schon in der Kälte bei zweitägigem Stehen von Natriumäthylat und Dinitronaphthylazid in Alkohol vor sich. Von dem gebildeten unlöslichen Natriumazid filtriert man ab und läßt das alkoholische Filtrat an der Luft eindunsten, wobei sich der Äthyläther in großen, gelben Krystallen abscheidet neben etwas Dinitronaphtholnatrium. Beide sind aber mittels Chloroform sehr leicht zu trennen, worin sich der Äther spielend löst und daraus durch Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol rein gewonnen werden kann. Er schmilzt bei 94° zu einer klaren Flüssigkeit.

B. Experimenteller Teil



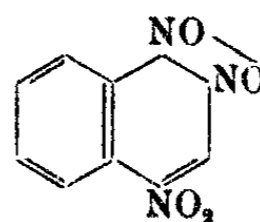
In einem Erlenmeyerkolben werden 10 g ($\frac{4}{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin mit 150 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dann gibt man 2,6 g ($\frac{4}{100}$ Mol) Natriumazid, das man in etwas absolutem Alkohol aufgeschlämmt hat, dazu und erwärmt auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden bei aufgesetztem Rückflußkühler. Dabei tritt die Umsetzung ein. Es bildet sich ein weißer Bodensatz von Natriumchlorid. Von diesem filtriert man in der Wärme ab. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten zwei schön krystallisierte Körper ab: in gelben Nadeln das Dinitronaphthylazid und dazwischen in roten Krystallen Dinitronaphtholnatrium. Man saugt beide trocken und trennt sie mit Chloroform, in welchem sich das Azid schon in der Kälte löst. Man filtriert die Lösung von dem zurückgebliebenen Dinitronaphtholnatrium ab. Die Chloroformlösung läßt man frei an der Luft bis zur völligen Trockne eindunsten. Das ausgeschiedene Dinitronaphthylazid krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 105° unter Gasentwicklung. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, sind sehr stark doppelbrechend, optisch negativ und haben gerade Auslöschung. Das Dinitronaphthylazid löst sich schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig

und in der Wärme in Alkohol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

I.	0,1181 g	gaben	0,2018 g	CO ₂	und	0,0212 g	H ₂ O.
	0,1554 g	„	37,5 ccm	N	bei	20°	und 754 mm.
II.	0,1218 g	„	0,2079 g	CO ₂	und	0,0253 g	H ₂ O.
	0,1226 g	„	29,8 ccm	N	bei	16°	und 750 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₀ H ₅ O ₄ N ₅ (259):	I.	II.
C	46,33	46,61	46,56 %
H	1,93	2,01	2,14 „
N	27,03	27,24	27,35 „

4-Nitro-1,2-naphthochinon-
dioximperoxyd,



Man erhitzt Dinitronaphthylazid trocken in einem kleinen Erlenmeyer in einem Bad von konzentrierter Schwefelsäure. Bei 105° beginnt das Azid unter Gasentwicklung zu schmelzen. Man steigert die Temperatur auf 110—115°. Ein Erhitzen über 125° ist zu vermeiden, da sonst die Gasentwicklung zu heftig wird und auf einmal erfolgt. Nach einstündigem Erhitzen auf 112° hört die Gasentwicklung auf und die vorher klare Flüssigkeit erstarrt krystallinisch. Das Azid verliert beim Erhitzen 1 Mol. Stickstoff und geht in das 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd über. Der entweichende Stickstoff wurde in der Verdrängungsapparatur aufgefangen und gemessen:

1,024 g	gaben	92 ccm	N	bei	16°	und	754 mm.
2,170 g	„	190 ccm	N	„	16°	„	752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	10,81	10,34	10,05 %

Um festzustellen, ob bei dem entweichenden Gas eventuell Stickwasserstoffsäure wäre, wurde es vor dem Auffangen durch einen Tropfenzähler mit Silbernitratlösung geleitet. Diese blieb vollkommen klar. Das Nitronaphthochinondioximperoxyd wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es hat einen Schmp. von 136° und bildet gelbe, lange, anisotrope Krystalle, deren Doppelbrechung nicht sehr groß ist. Sie haben gerade Auslöschung. Sie lösen sich in Äther, Benzol, Chloroform schon in der Kälte; in Eisessig und Alkohol in der Wärme; in Ligroin nur sehr

schwer. Durch verdünnte Natronlauge werden sie selbst in der Wärme nicht verändert.

0,1500 g gaben 0,2853 g CO₂ und 0,0359 g H₂O.
0,1341 g „ 22,7 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₄ N ₈ (231):		Gefunden:
C	51,95	51,89 %
H	2,17	2,67 „
N	18,18	18,37 „

Zur Aufklärung der Konstitution war eine Molekulargewichtsbestimmung notwendig. Sie wurde nach der Methode von Rast¹⁾ ausgeführt.

0,0251 g Substanz gaben mit 0,2609 g Campher zusammenschmolzen eine Schmelzpunktserniedrigung von 19°. Da die Substanz in Benzol schon in der Kälte löslich ist, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol nach Beckmann ausgeführt.

0,2275 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 22,5 g Benzol um 0,23°.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. mit Campher	231	202,5
„ „ Benzol	—	229,1

Also ist die monomolekulare Form die richtige.

Verkochung von Dinitronaphthylazid mit p-Xylol

1,2226 g Azid wurden mit 50 ccm p-Xylol versetzt. Das Azid geht schon in der Kälte vollständig in Lösung. Nun wurde 6 Stunden bis zum Sieden des Xylols bei aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt. Das entweichende Gas, Stickstoff, dessen Hauptmenge schon in der ersten Stunde kommt, wurde aufgefangen und gemessen.

1,2226 g Azid gaben 130 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,81	12,01 %

Beim Erkalten des Xylols schied sich nichts aus. Die vor dem Versuch hellgelbe Lösung hatte sich dunkel gefärbt. Nun wurde das Xylol im Vakuum abdestilliert. Es ging bei 40° und 10 mm über bis auf einen kleinen Rest, aus dem sich ein körniges Pulver ausschied. Dieses wurde zweimal aus Alkohol

¹⁾ Ber. 55, 1051, 3727 (1922).

umkrystallisiert. Schmp. 136° und Stickstoffbestimmung zeigten, daß es 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd war.

0,1543 g gaben 24,3 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_4N_2$ (231):		Gefunden:
N	18,18	18,31 %

Verhalten von 2,4-Dinitronaphthylazid
gegen Malonester

0,46 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Natrium wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurden 3,2 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Malonäthylester zugegeben, und dann wurde zu der erhaltenen Lösung von Natriummalonester allmählich unter Kühlung mit Eis 5,18 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Dinitronaphthylazid, in 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt, zugegeben, wobei sich die Mischung sofort tiefdunkelrot färbte. Nun wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten läßt man einen Teil des Alkohols freiwillig verdunsten. Sodann wurde mit Wasser versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich hierbei abscheidende rotbraune bis schwarze Masse wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat entstand beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine gelbe Emulsion, aus der sich bei 2 tägigem Stehen ein krystallinischer Körper ausschied. Dieser ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildete dann gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 172°. Seine Menge war so gering, daß sie nicht zur Analyse ausreichte. Die vorher abfiltrierte rotbraune Masse wurde mit Eisessig aufgeköcht, wobei das entstandene Dinitronaphthylamin in Lösung geht, während eine schwarze Schmiere, die nicht weiter untersucht wurde, zurückbleibt. Das aus dem Eisessig sich beim Erkalten ausgeschiedene Dinitronaphthylamin wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es erscheint in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 237°. Das Dinitronaphthylamin ist durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen so stark negativ, daß es nicht mehr imstande ist, mit Mineralsäuren Salze zu bilden.

0,1051 g gaben 0,1983 g CO_2 und 0,0320 g H_2O .

0,1276 g „ 19,7 ccm N bei 15° und 766 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_4N_2$ (233):		Gefunden:
C	51,50	51,47 %
H	3,00	3,40 „
N	18,03	18,14 „

2,4-Dinitronaphthylazid und Natriumäthylat

2,6 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Dinitronaphthylazid wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dazu wurden unter Kühlung mit einer Kältemischung 0,23 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Natrium, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Dabei trat eine intensive, rote Färbung ein. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurden von den am Boden liegenden Krystallen etliche herausgenommen. Sie erwiesen sich durch den Schmelzpunkt als noch unverändertes Azid. Nach zweitägigem ruhigem Stehen waren die großen Krystalle des Azids verschwunden und am Boden befand sich ein feines, weißes Pulver, das abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Es erwies sich durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und Fällung mit Silbernitrat als Natriumazid. Das Filtrat von dem Natriumazid wurde an der Luft eindunsten lassen. Dabei schieden sich rote Krystalle von Dinitronaphtholnatrium und in der Hauptsache lange, gelbe Krystalle von Dinitronaphtholäthyläther aus. Das Gemisch der beiden wurde mit Chloroform versetzt. Das unlösliche rote Natriumsalz wurde abfiltriert und die Chloroformlösung an der Luft eingedunstet. Der zurückgebliebene Dinitronaphtholäther wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet lange, dünne Nadeln vom Schmp. 94° .

0,1514 g gaben 14,14 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (262):	Gefunden:
N 10,69	10,80 %

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie
der Universität Erlangen

Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden

Von

Robert Knoll

(Eingegangen am 6. April 1926)

Zur Darstellung von Sulfoxyden R.SO.R sind bisher im wesentlichen zwei Methoden in Anwendung gekommen.¹⁾

Die erste beruht auf der Oxydation von Sulfiden mittels Salpetersäure, während die andere als Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd vorsieht.

Saytzev²⁾ fand, daß bei der Oxydation von Amylsulfid mittels rauchender Salpetersäure neben Sulfoxyd noch Sulfon, Sulfosäure und schließlich auch Nitrierungsprodukte entstanden. Dieselbe Beobachtung machte auch bereits Oefele³⁾ bei der Oxydation von Äthylsulfid. Nach Märker⁴⁾ entsteht bei der Oxydation von Benzylsulfid mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 das Benzylsulfoxyd, während bei Verwendung von rauchender Salpetersäure Zersetzung eintritt. Krafft und Lyons⁵⁾ erhielten bei der Oxydation von Phenylsulfid mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1,10 und 15 stündigem Kochen am Rückflußkühler in der Hauptsache das Phenylsulfoxyd neben geringen Mengen Diphenylsulfon. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Thionaphtholäther erhielten Loth und Michaelis⁶⁾ nur schwefelfreie Reaktionsprodukte.

¹⁾ Vgl. Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, S. 677.

²⁾ Ann. Chem. 139, 355 (1866) und 144, 148 (1867).

³⁾ Ann. Chem. 132, 86 (1864).

⁴⁾ Ann. Chem. 136, 89 (1865).

⁵⁾ Ber. 29, 441 (1896).

⁶⁾ Ber. 27, 2546 (1894).

Was die Oxydation von Sulfiden mittels Wasserstoff-superoxyd anbetrifft, so fand Hinsberg¹⁾, daß bei etwa 12—15 stündiger Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzylsulfid in Aceton oder Eisessig nur Benzylsulfoxyd entstand. Desgleichen hat er bei der Oxydation mehrerer Disulfide mit Wasserstoffsuperoxyd die entsprechenden Disulfoxyde erhalten.

Schließlich erhielt Krafft²⁾ bei der Oxydation von α, α -Dinaphthylsulfid in Eisessig durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure ein harziges Reaktionsprodukt, aus dem er α, α -Dinaphthylsulfoxyd isolieren konnte.

Aus den bisher mitgeteilten Beobachtungen ersieht man, daß die Oxydation mit Salpetersäure meist nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten führt, bei Verwendung von Kaliumdichromat-Schwefelsäure weitgehende Verharzung eintritt, während Wasserstoffsuperoxyd in dieser Beziehung günstiger zu sein scheint.

Als ich im Laufe einer anderen Arbeit zur Identifizierung eines Sulfids als Oxydationsmittel Chromsäure-Eisessig anwandte, fand ich, daß die Oxydation nur bis zum Sulfoxyd vorschritt. Selbst bei Verwendung der doppelten Menge der zur Oxydation zum Sulfoxyd notwendigen Chromsäure erhielt ich nur das Sulfoxyd.

Dieser Befund gab mir Veranlassung, das Verhalten der Chromsäure gegen Sulfide näher zu verfolgen, in der Hoffnung, hier zu einer allgemein brauchbaren, zuverlässigen Methode der Überführung von Sulfiden in Sulfoxyde zu gelangen. Es wurden deshalb eine ganze Reihe von Sulfiden auf ihr Verhalten gegen Chromsäure geprüft und zum Vergleich auch die Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd herangezogen.

Die Oxydation führte ich folgendermaßen aus:

Das Sulfid, in 70—80 Prozent. Essigsäure gelöst, wird auf 60—80° erwärmt und zu dieser Lösung die berechnete Menge Chromsäure mit einem Überschuß von 10—20%, in wenig Wasser gelöst, zugegeben und auf gleicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt.

¹⁾ Ber. 41, 2888 (1908).

²⁾ Ber. 23, 2367 (1890).

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche sind am Schlusse zusammengestellt; im folgenden seien nur die neu dargestellten Sulfide und Sulfoxyde kurz beschrieben.

Diphenylmethylphenylsulfid

Das Sulfid wurde erhalten durch Erwärmen molekularer Mengen Diphenylmethylbromid und Thiophenol auf 60—70°. Unter lebhafter Bromwasserstoffabspaltung war die Reaktion nach Verlauf einer Stunde beendet. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol aufgenommen, woraus es sich in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln abschied. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von etwas Tierkohle wurde das Sulfid in rein weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 82° erhalten. Es ist leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

0,1240 g gaben 0,3756 g CO₂ und 0,0694 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ S (276,2):		Gefunden:
C	82,89	82,61 %
H	6,02	6,22 „

Oxydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,92 g Sulfid wurden in 20 ccm 80 prozent. Essigsäure gelöst und 0,3 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, bei 70° zugegeben. Nach 1/4 Stunde wurde das Oxydationsgemisch abgekühlt, und durch Wasserzusatz das Oxydationsprodukt ausgefällt. Die schwach grünliche Farbe des Rohprodukts verschwand beim Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle. Rein weiße Nadeln vom Schmp. 139°. Ausbeute 0,94 g. Die Analysenwerte stimmen mit den für das Sulfoxyd berechneten Werten überein.

0,1552 g gaben 0,4441 g CO₂ und 0,0796 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ SO (292,2):		Gefunden:
C	78,03	78,028 %
H	5,476	5,7 „

Auch bei Verwendung der doppelten Menge Chromsäure wurde nur das Sulfoxyd erhalten.

b) Mit Wasserstoffsperoxyd

0,92 g Sulfid wurden in 20 ccm Eisessig mit 0,3 g Perhydrol versetzt und die Flüssigkeit 12 Stunden stehen gelassen. Beim Zugeben von Wasser fiel das Reaktionsprodukt in weißen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 188° zeigten. Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganat erhalten. Ausbeute 0,42 g. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdunsten des Lösungsmittels unverändertes Sulfid zurückerhalten. Die Analyse zeigte, daß das Diphenylmethylphenylsulfon entstanden war.

0,1206 g gaben 0,3267 g CO₂ und 0,0586 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ SO ₂ (308,2):		Gefunden:
C	74,03	73,88 %
H	5,196	5,40 „

Diphenylmethyl- α -naphthylsulfid

Das Diphenylmethyl- α -naphthylsulfid wurde unter denselben Bedingungen wie das Diphenylmethylphenylsulfid durch Erwärmen molekularer Mengen Diphenylmethylbromid und α -Thionaphthol erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Benzol unter Zugabe von etwas Tierkohle gelöst. Nach Zugabe von Petroläther (Sdp. 40—50°) zu der benzolischen Lösung wurden weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 77° erhalten. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther und kaltem Alkohol.

0,1488 g gaben 0,4599 g CO₂ und 0,0763 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ S (326,21):		Gefunden:
C	84,61	84,50 %
H	5,561	5,70 „

Oxydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,6 g Sulfid wurden mit 0,3 g Chromsäure nach der bereits erwähnten Vorschrift oxydiert. Das mit Wasser ausgefällte Oxydationsprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Weiße, längliche Blättchen vom Schmp. 128°. Ausbeute 0,6 g. Bei der Oxydation trat hier geringe Verharzung ein. Die Analyse ergab auf Sulfoxyd stimmende Zahlen.

0,1330 g gaben 0,3704 g CO₂ und 0,0635 g H₂O.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₈ SO (342,21):		Gefunden:
C	80,655	80,50 %
H	5,18	5,31 „

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd

0,6 g Sulfid wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zersetzen mit 0,14 g Perhydrol 12 Stdn. stehen gelassen. Auf Wasserzusatz fiel das Reaktionsprodukt in Blättchen aus. Aus Alkohol Schmp. 128°. Ausbeute 0,62 g. Es erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit dem durch Chromsäureoxydation erhaltenen Sulfoxyd identisch.

Triphenylmethylphenylsulfid

Das Triphenylmethylphenylsulfid wurde bereits von Lecher¹⁾ durch 18 stündiges Schütteln von Triphenylchlormethan und Thiophenolnatrium in trockenem Äther als farblose Krystalle vom Schmp. 105—106° erhalten.

Ich habe den Thioäther durch einstündiges Erwärmen molekularer Mengen Thiophenol mit Triphenylchlormethan auf dem Wasserbade dargestellt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Sulfid vom Schmp. 105—106° zeigte die gleichen Eigenschaften wie das von Lecher (a. a. O.) dargesellte. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Oxydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,7 g Sulfid, in 80 prozent. Essigsäure gelöst, wurde mit 0,2 g Chromsäure oxydiert. Nach Versetzen des Oxydationsgemisches mit Wasser fiel das Reaktionsprodukt krystallin aus. Aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 163°. Ausbeute 0,7 g. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Die Analyse ergab auf Sulfoxyd stimmende Werte.

0,1502 g gaben 0,6221 g CO₂ und 0,0760 g H₂O.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₀ SO (368,16):		Gefunden:
C	81,49	81,31 %
H	5,476	5,62 „

¹⁾ Ber. 48, 535 (1915).

b) Mit Wasserstoffsperoxyd

0,7 g Sulfid wurden in Eisessig gelöst und mit 0,14 g Perhydrol versetzt. Nach 12 stündigem Stehen fiel auf Wasserzusatz das Sulfid unverändert aus.

Das Ergebnis meiner Versuche, die auch auf einige andere, bereits bekannte Sulfide ausgedehnt wurden, zeigt folgende Tabelle:

	Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyd in Eisessig 12 Sdtn. bei 15—20°	Oxydation mittels Chromsäure + 80 proz. Essigsäure ¼ Stde. bei 60—80°
1. Diphenylmethylphenylsulfid	Sulfon Schmp. 188°	Sulfoxyd Schmp. 139°
2. Diphenylmethyl- α -naphthylsulfid . .	Sulfoxyd Schmp. 128°	Sulfoxyd Schmp. 128°
3. Triphenylmethylphenylsulfid . .	reagiert nicht	Sulfoxyd Schmp. 163°
4. Phenylsulfid . . .	Sulfon Schmp. 127°	Sulfoxyd Schmp. 71°
5. Benzylsulfid . . .	Sulfoxyd Schmp. 135°	Sulfoxyd Schmp. 135°
6. Amylsulfid . . .	Sulfoxyd Schmp. 35—37°	Sulfoxyd Schmp. 35—37°
7. α, α -Dinaphthylsulfid	reagiert nicht	Sulfoxyd Schmp. 165°

Die Oxydation mittels Chromsäure führte also in allen Fällen zum Sulfoxyd, während bei der Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyd die Reaktion manchmal ausbleibt oder auch bis zum Sulfon vorschreitet.

3-53

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität

Vorlesungsversuch:
**Herstellung von Grignards Reagens im Reagenzglas
bei Gegenwart von Wasser**

Von

Hans Schmalfuß

(Eingegangen am 10. April 1926)

Ein besonders instruktives Beispiel dafür, wie kritiklos bisweilen einzelne Beobachtungen verallgemeinert werden, ist zweifellos die Furcht vor Feuchtigkeit bei Grignardierungen. Hier sind wohl die Ergebnisse von R. Meyer und K. Tögel über den schädlichen Einfluß von Wasser bei der Darstellung von Benzoesäure¹⁾ zu Unrecht verallgemeinert worden.

Hans Schmalfuß und Max Wetzel zeigten inzwischen, daß bei einer Reihe von Grignardierungen Feuchtigkeit nicht ferngehalten zu werden braucht.²⁾

Während man früher glaubte, alle Materialien auf das Sorgfältigste von Wasser und Alkohol befreien zu müssen und einer komplizierten Apparatur zu bedürfen, gestaltet sich der Vorlesungsversuch heute äußerst einfach.

Er zeigt zugleich besonders anschaulich die katalytische Wirkung von Jod.

In ein lufttrockenes Reagenzglas werden 2 cm hoch feine Magnesiumspäne und so viel Äthylbromid eingefüllt, daß die Magnesiumspäne gerade überdeckt sind. Dann wird gewöhnlicher Äther 2 cm hoch darüber geschichtet. Jetzt findet noch keine Reaktion statt. Sobald aber ein derber Jodkrystall

¹⁾ Ann. Chem. 347, 55 (1906).

²⁾ Dies. Journ. [2] 109, 158 (1925).

auf das Magnesium geworfen wird, entwickeln sich nach wenigen Sekunden Blasen, doch nur dort, wo der Jodkrystall liegt. In dem Maße, wie sich das Jod verteilt, nimmt die Gasentwicklung zu. Nach wenigen Minuten ist die Lösung entfärbt, und der Inhalt des Reagenzglases kocht lebhaft bis zur Mündung hoch. Man kann später entweder noch etwas Äthylbromid und Äther nachgeben und das Magnesium vollständig aufzehren lassen, oder vom Magnesium vorsichtig abgießen. Das Grignardsche Reagens kann dann z. B. mit Wasser oder Alkohol, unter heftiger Gasentwicklung und Abscheidung von MgBrOH , zersetzt werden.

Bei den Untersuchungen wurde ich von Herrn stud. rer. nat. Hans Brandes unterstützt.

Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylantrachinonen

Von

A. Schaarschmidt und H. Lewyeff

(Eingegangen am 20. März 1926)

Es wurde versucht, die Konstitution des schwefelhaltigen Küpenfarbstoffes „Cibanon-Orange R“ (D.R.P. 209232) zu ermitteln. Der aus viel Nitrobenzol umkrystallisierte Farbstoff wurde der Analyse unterworfen, die ergab, daß auf jedes Molekül 2-Methylantrachinon ein Atom Schwefel eingetreten ist. Die verschiedenen Reduktions- und Oxydationsversuche mit dem Farbstoff ergaben keine positiven Ergebnisse. Es wurde nun versucht, durch Oxydation von 2-Methylantrachinon mit Persulfat in schwefelsaurer Lösung zu dem Farbstoff ähnlichen Oxydationsprodukten zu gelangen. Dabei resultierten zwei in Alkalien unlösliche Körper, die tiefere Schmelzpunkte, dunklere Farbe und leichtere Löslichkeit als das 2-Methylantrachinon hatten. Die beiden genannten Körper haben die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_2$; der eine hat den Schmp. 172° , ist gelbbraun und schwerer löslich als der andere, der bei 164° schmilzt und hellere Farbe hat. Der letztere kann leicht durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig in das höher-schmelzende Produkt verwandelt werden. Nach dem Verhalten beider Körper kann hier ein Fall der Dimorphie angenommen werden. Die Kondensationsversuche mit verschiedenen Produkten wie Anthracen, Chlorbenzol, Toluol u. a. führten nicht zum Ziel. Die Bromierung geht leicht vor sich.

(Dissertation aus der Technischen Hochschule Berlin vom 6. Februar 1926.)

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen
Institut der Universität Göttingen

Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine

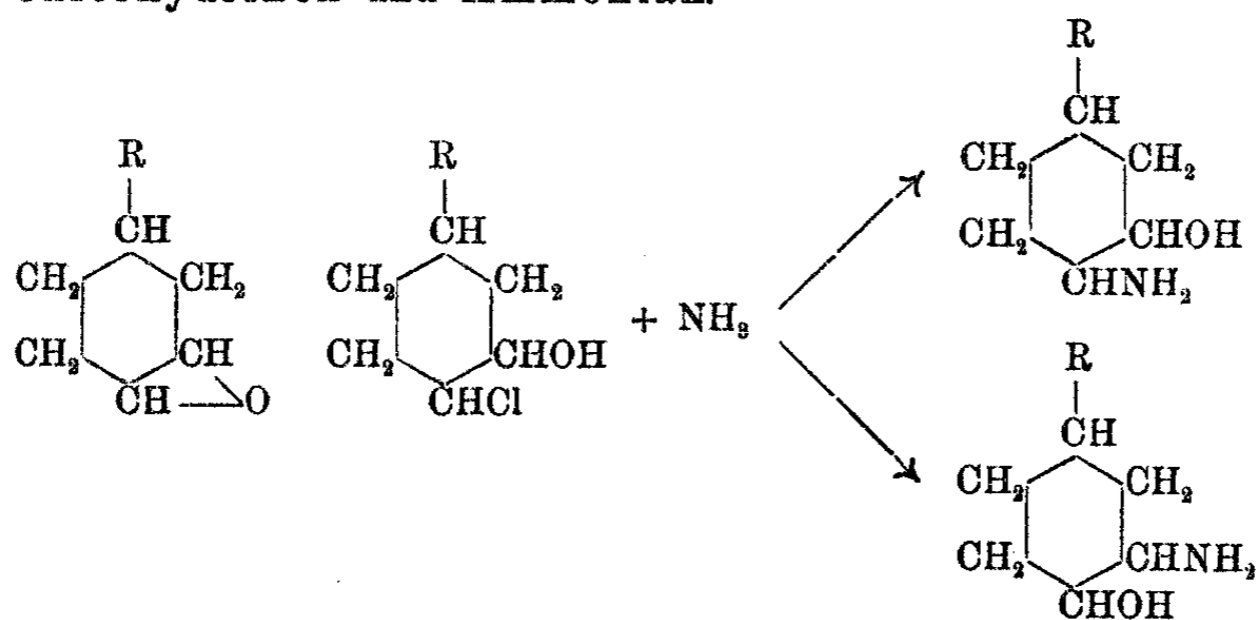
Von

A. Kötz und Paul Merkel¹⁾

(Eingegangen am 8. März 1926)

Die pharmakologischen Wirkungen von Estern der aliphatischen²⁾ und heterocyclischen³⁾ Oxyamine lassen den Schluß zu, daß auch die Ester hydroaromatischer Oxyamine physiologische Eigenschaften besitzen würden.

Zunächst studierten wir den Reaktionsverlauf der Bildung hydroaromatischer Amino-2-cyclohexanole-1 aus Oxyden bzw. Chlorhydrinen und Ammoniak.

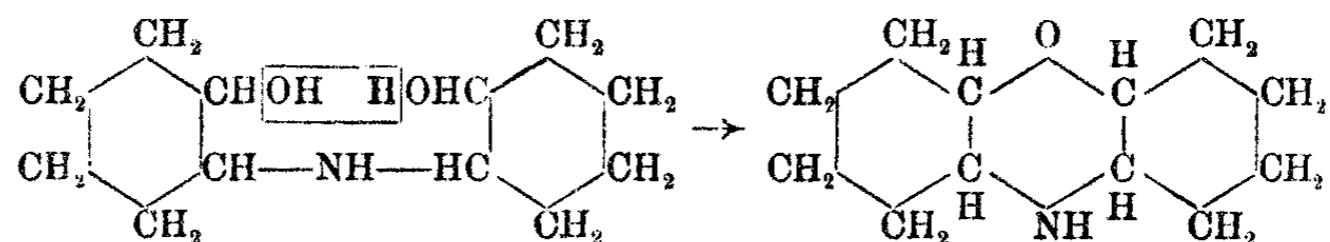


Hieran schlossen sich Versuche, die bei obenstehender Reaktion als Nebenprodukte sich bildenden Dioxy-2,2'-dicyclohexylamine in Morpholinbasen überzuführen.

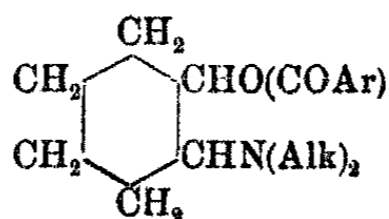
¹⁾ Diss. Göttingen 1926.

²⁾ Fourneau, Compt. rend. 138, I, 766; Einhorn, Ann. Chem. 371, 125 (1909).

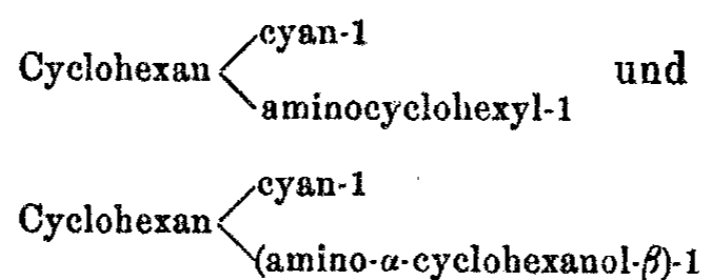
³⁾ Harries, Ber. 29, 2730 (1896); Chem. Zentralbl. 1896, I, 1131; 1902, I, 478.



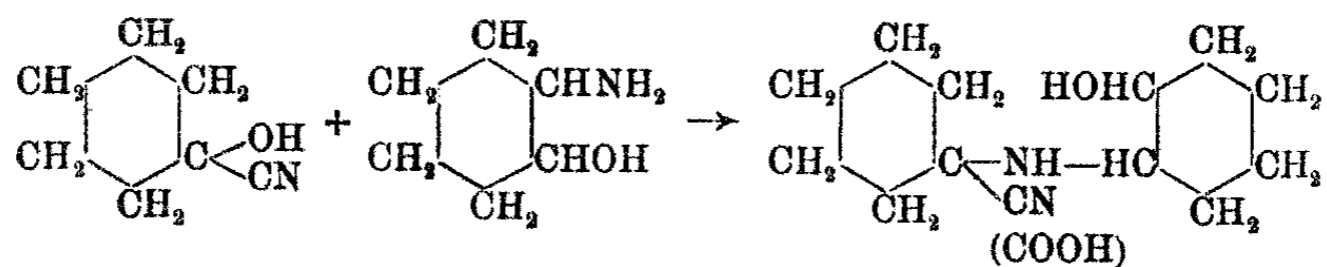
Die Oxy-2-amine-1 der Cyclohexanreihe interessierten in Hinsicht auf solche Abkömmlinge, die beim Ersatz des Wasserstoffs des Hydroxyls durch Reste aromatischer Säuren und des Wasserstoffs der Aminogruppe durch Alkyle entstehen.



Zum Schluß zogen wir die Cyan-1-cyclohexanole-1 in den Kreis der Untersuchung. Aus ihnen beabsichtigten wir mittels hydroaromatischer Amine und Oxyamine



zu bilden. Die entstehenden Säuren bzw. Säureester lassen ebenfalls lokalanästhesierende Eigenschaften erwarten.¹⁾



Eine Anzahl von cyclischen Oxyaminen, die sich vom Cyclohexan ableiten, ist bekannt; Brunel²⁾, Osterberg³⁾ und Flockenhaus⁴⁾ stellten in guter Ausbeute das Amino-2-

¹⁾ Skita, Ber. 41, 2929 (1908).

²⁾ Brunel, Ann. chim. phys. [8] 6, 552 (1908).

³⁾ Osterberg, Am. Soc. 42, 2616 (1920).

⁴⁾ Flockenhaus, Diss. Göttingen 1922.

cyclohexanol-1 aus dem Chlor-2-cyclohexanol-1 bzw. dem Cyclohexenoxyd und Ammoniak dar.

Die genannten Forscher geben nichts über den Reaktionsverlauf der Oxyamine aus Chlorcyclohexanolen an. Es sind zwei Bildungsmöglichkeiten denkbar. Einmal ist die Reaktion lediglich als Substitution des Chloratoms durch die Aminogruppe aufzufassen, andererseits ist die intermediäre Bildung des Oxyds möglich.¹⁾ Diese Fragen ließen sich bei der Bildung des Amino-2-cyclohexanols-1 nicht entscheiden, da das Oxyd als Zwischenprodukt nicht zu isolieren war.

Zur Klärung dieser Frage wurde das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3²⁾ und das Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 mit Ammoniak zur Umsetzung gebracht. Es gelang uns, bei der Darstellung des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3 aus Methyl-1-cyclohexen-3,4 und unterchloriger Säure zwei Fraktionen zu isolieren, die, wie aus einer kürzlich von Godchot und Bedos³⁾ erschienenen Arbeit hervorgeht, raumisomere Methyl-1-chlor-4-cyclohexanole-3 darstellen.

Die Anlagerung von Ammoniak an das Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 vermag nach zwei Richtungen zu verlaufen.

Kötz und Takens⁴⁾ hatten schon früher versucht, auf einem anderen Wege zu diesen Methyl-amido-cyclohexanolen zu gelangen.

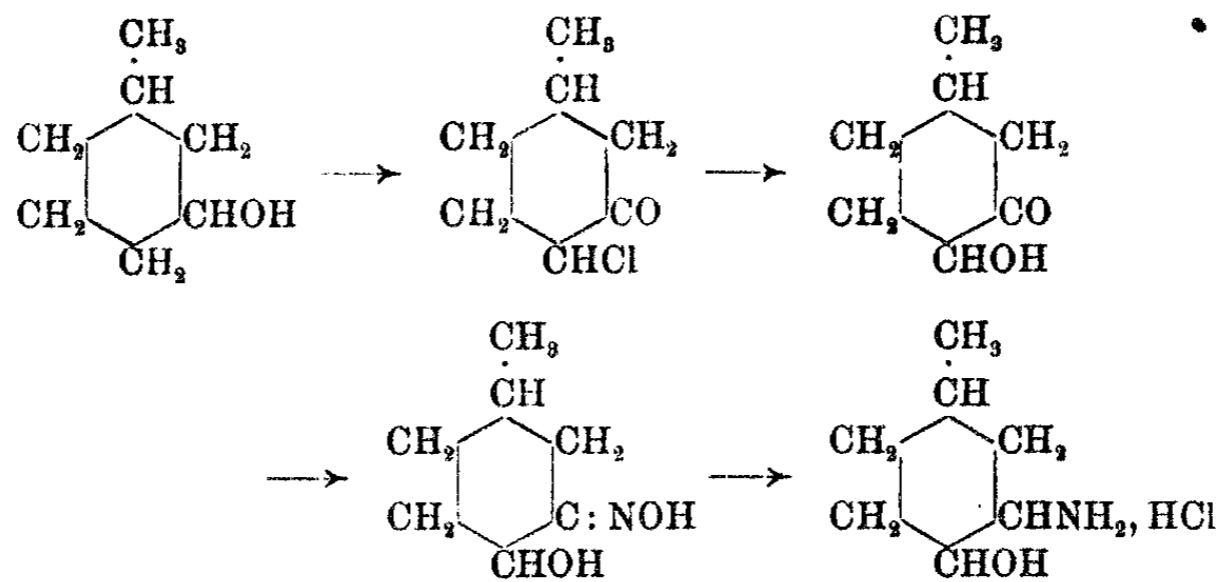
Durch Chlorieren des Methyl-1-cyclohexanols-3 erhielten sie das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanon-3, das durch Hydrolyse in ein Methyl-1-oxy-4-cyclohexanon-3 übergeht. Reduzierte man das zugehörige Oxim, so erhielt man das Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4. Diese Base konnte nur als salzsaures Salz erhalten werden. Die freie Base war nicht darstellbar, da sie beim Destillieren im Vakuum Wasser abspaltete und in hochmolekulare Aminohexene überging.

¹⁾ Mellikow, Ber. 12, 2227 (1879); Abderhalden u. Eichwald, Ber. 48, 1848 (1915).

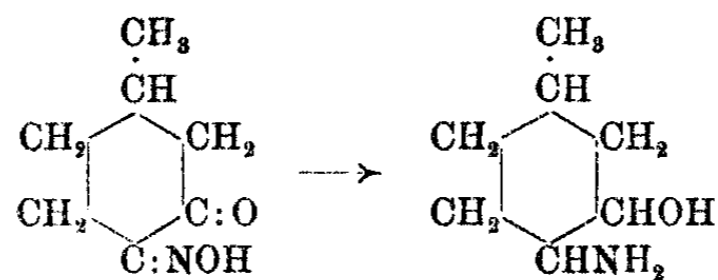
²⁾ Reyle, Diss. Göttingen 1924.

³⁾ Godchot u. Bedos, Chem. Zentralbl. 1924, II, 185.

⁴⁾ Kötz u. Takens, dies. Journ. [2] 90, 360 (1914); Takens, Diss. Göttingen 1910.

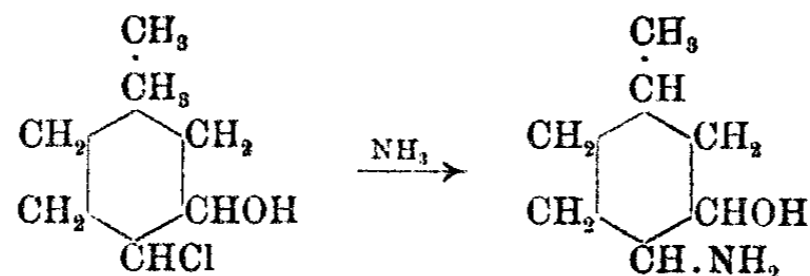


Das diesem stellungsisomere Methyl-1-amino-4-cyclohexanol-3 erhielten Kötz und Takens durch Reduktion des Methyl-1-oximino-4-cyclohexanons-3.



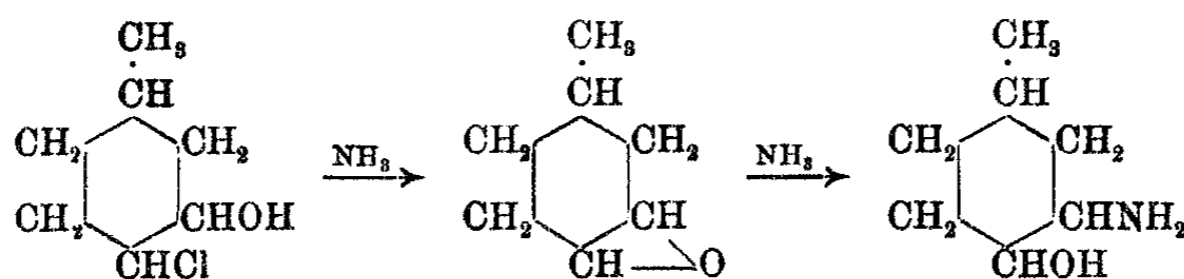
Von der aus dem Oxyd und Ammoniak entstehenden Base erhielten wir das Chlorhydrat als festes Salz; der Schmelzpunkt stimmt mit dem des Chlorhydrats vom Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 überein. Das diesem stellungsisomere Methyl-1-amino-4-cyclohexanol-3 konnte ich nicht nachweisen.

Auch die Bildung des Oxyamins aus dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 vermag nach zwei Richtungen zu verlaufen. Ist die Reaktion lediglich eine Substitution, so muß sie zu dem Methyl-1-amino-4-cyclohexanol-3 führen.



Verläuft die Bildung über das Oxyd, so besteht nach dem Ergebnis des vorhergegangenen Versuches die Wahrscheinlichkeit, daß das Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 entsteht. In der Tat zeigte sich, daß sich aus dem Methyl-1-chlor-4-cyclo-

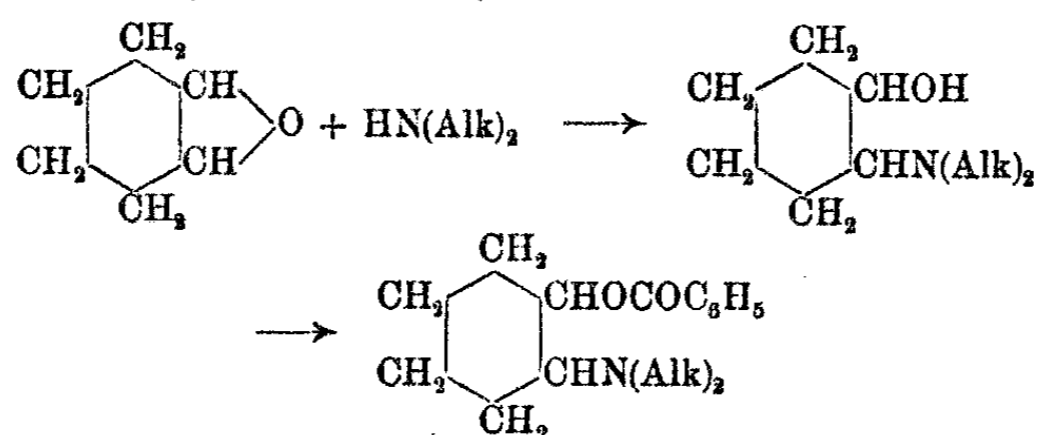
hexanol-3 ausschließlich das Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 bildet.



Durch eine geeignete Darstellungsweise ließ sich der unbeständige Aminoalkohol erhalten. Leider unterlag er, besonders im Licht und an der Luft, leicht der Zersetzung, die ihn als Ausgangsmaterial für uns ungeeignet erscheinen ließ. Wir beschränkten aus diesem Grunde die weiteren Untersuchungen dieser Oxyamine auf das Amino-2-cyclohexanol-1.

Ersetzt man in diesen Oxyaminen die Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Alkyle, so erhält man tertiäre Alkamine, deren Benzoyl ester aus den oben angeführten Gründen pharmakologisches Interesse beanspruchen.

Die Darstellung dieser am Stickstoff substituierten Oxyamine geschieht am besten durch Addition von Dialkylaminen an Cyclohexenoxyd.



Es gelang nicht, die Komponenten ohne Lösungsmittel zur Reaktion zu bringen; ein Erhitzen von trockenem Cyclohexenoxyd mit wasserfreiem Dimethylamin im Rohr auf 120° führte selbst bei 20 stündiger Einwirkung nicht zu dem Dimethylaminocyclohexanol. Bei Gegenwart von Alkohol erhält man das Alkamin in 90 prozent. Ausbeute.

Die direkte Veresterung dieser Oxyamine mit aromatischen Säuren scheiterte an ihrer Unbeständigkeit gegenüber konzentrierter Schwefelsäure.

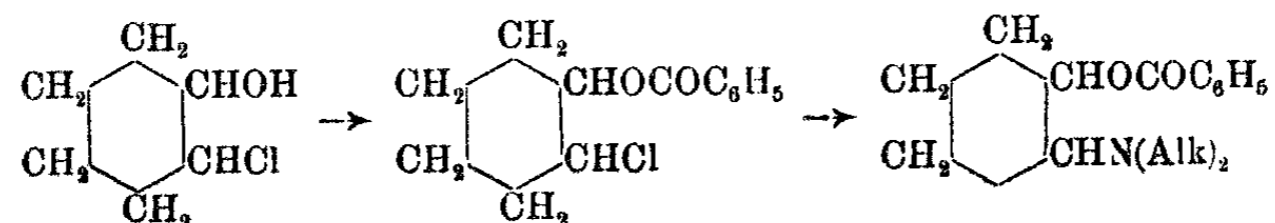
Daher war die Esterifizierung mittels Säurechlorid¹⁾ vorzunehmen; arbeitete man in benzolischer oder ätherischer Lösung, so erhöhten sich die Ausbeuten erheblich. Der bei der Reaktion frei werdende Chlorwasserstoff lagerte sich sofort unter Bildung des Chlorhydrats an den Ester und bewirkte die Ausfällung aus dem Lösungsmittel.

Da unsere Ergebnisse zunächst nicht mit denen von Einhorn¹⁾ übereinstimmten, untersuchten wir den Verlauf dieser Esterifizierung. Als Beispiel wurde das Dimethyl-amino-2-cyclohexanol-1 herangezogen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in trockener benzolischer Lösung zusammengebracht. Einhorn, der eine Reihe Aminoalkohole der Fettreihe benzoyle, gibt in seinen Arbeiten an, daß stets der salzsaure Ester aus der Lösung ausfällt. Bei unseren Versuchen resultierte zunächst das Chlorhydrat des Aminoalkohols. Für dieses scheinbar abweichende Verhalten ließ sich folgende Erklärung geben: Im Augenblick des Auftreffens eines Moleküls Benzoylchlorid auf ein Molekül Aminoalkohol wird unter Bildung eines Moleküls Ester Chlorwasserstoff frei; dieser lagert sich sofort an den stärkeren der basischen Stoffe an. Es wird also nicht sogleich der salzsaure Aminoalkohol-ester ausfallen, sondern — da die Basizität des Esters durch den Eintritt des sauren Benzoyls sehr geschwächt ist — das Chlorhydrat des stärker basischen Aminoalkohols. Erst nach einiger Zeit, wenn sich kein Aminoalkohol mehr in Lösung befindet, wird der Chlorwasserstoff auch den Ester als Chlorhydrat ausfällen, während das noch in Lösung befindliche Benzoylchlorid jetzt auch das salzsaure Salz des Aminoalkohols angreift und in den salzsauren Ester überführt. Diese Annahmen wurden durch Analysen bestätigt. Der Chlorgehalt in den abgeschiedenen salzsauren Salzen nahm innerhalb einiger Stunden von 16,0% (Chlorgehalt des salzsauren Aminoalkohols 16,1%) bis 12,7% ab (Chlorgehalt des salzsauren Esters 12,5%).

Außerdem wurde durch Verseifen des Esters der Beweis geliefert, daß tatsächlich der Benzylester des Dimethylamino-2-cyclohexanols-1 vorlag.

¹⁾ Einhorn, Ann. Chem. 371, 125 u. f. (1909).

Noch auf einem anderen — bisweilen vorteilhafteren — Wege konnte man zu diesen aromatischen Estern gelangen. Ließ man die Säurechloride aromatischer Carbonsäuren auf die Chlorcyclohexanole wirken, so erhielt man die Ester der Chloralkohole. In ihnen konnte man mittels sekundärer Amine das Chlor gegen den Aminorest austauschen.



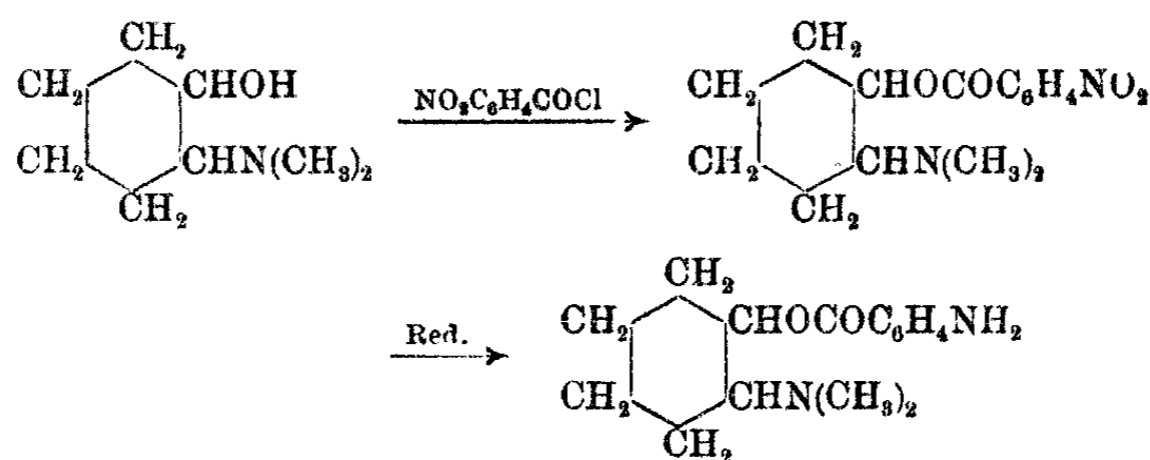
Die auf den genannten Wegen erhaltenen Chlorhydrate der Benzoyl ester des Dimethylamino-2-cyclohexanols-1 wurden auf ihre pharmakologische Wirksamkeit geprüft. Das Ergebnis war sehr günstig; es zeigte sich, daß diese Ester, bereits in verhältnismäßig geringer Menge injiziert, lokale Anästhesie zu erzeugen vermögen. Da jedoch die wäßrigen Lösungen der Chlorhydrate schwach sauer reagierten, wirkten sie an der Applikationsstelle reiz- und schmerzerregend. Einhorn¹⁾ suchte durch Einführung einer zweiten Aminogruppe in den Benzoylrest die basischen Eigenschaften seiner Aminoester zu erhöhen und gelangte zu den für die Therapie wichtigen „Novocainen“. Es lag nahe, diesen Weg ebenfalls einzuschlagen und statt mit Benzoesäure die Aminoalkohole mit Amino-benzoesäure zu verestern.

Die zunächst von uns angestellten Versuche der direkten Veresterung der Oxyamine mit p-Aminobenzoesäure führten zu keinem Ergebnis, da die Oxyamine gegen konzentrierte Schwefelsäure unbeständig waren.

Die Umesterung des p-aminobenzoesauren Methyls mit Dimethylamino-2-cyclohexanol-1, die unter Austritt von Methylalkohol zum Dimethylaminocyclohexanol-amino-benzoesäureester führen sollte, trat ebenfalls nicht ein.

Erst der dritte Weg, die Veresterung des Aminoalkohols mit p-Nitrobenzoesäurechlorid und die nachträgliche Reduktion der Nitroverbindung zum Amin führte zum Ziel.

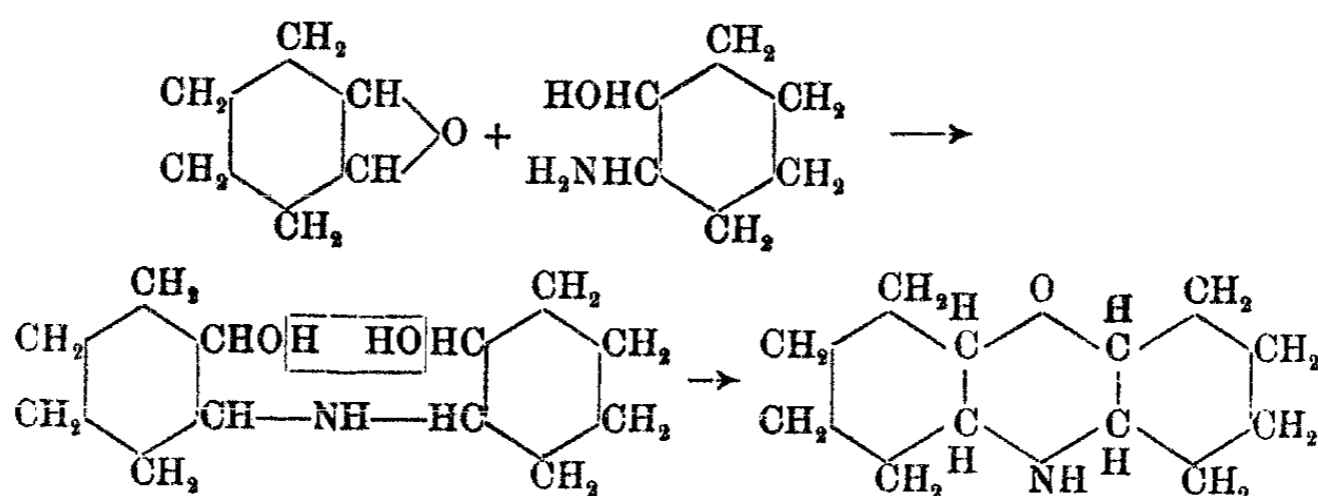
¹⁾ Einhorn, Ann. Chem. 371, 121 u. f. (1909).



Die Reduktion der Nitrogruppe mittels Zinn und Salzsäure ergab stets so geringe Ausbeuten, daß mir die Isolierung des Amins mißlang. Weit besser verlief die Reduktion mit aktiviertem Aluminium, die zum Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-amidobenzoesäureester-1 führte.

Die katalytische Reduktion des salzsauren Nitrobenzoesäureesters schließlich ergibt in fast quantitativer Ausbeute das Monochlorhydrat des gesuchten Amidobenzoesäureesters.

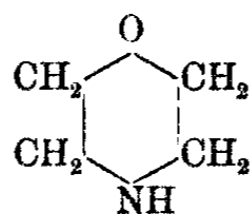
Bei der Darstellung von Amino-2-cyclohexanol-1 aus Cyclohexenoxyd oder Chlor-2-cyclohexanol-1 und Ammoniak besteht ferner die Möglichkeit zur Bildung des sekundären Amins. Es ist bereits von Brunel¹⁾ durch Anlagerung von Amino-2-cyclohexanol-1 an Cyclohexenoxyd dargestellt worden.



Es sollte versucht werden, aus diesem 2,2'-Iminoglykol, das in zwei isomeren Modifikationen existiert, intramolekular Wasser abzuspalten, um zu einem substituierten Morpholin zu gelangen, das als Ersatzmittel des Morphiums ebenfalls ein pharmakologisches Interesse beansprucht.

¹⁾ Brunel, Ann. chim. phys. [8] 6, 552 (1908).

Morpholin ist nach Knorr¹⁾ das innere Anhydrid des Dioxyäthylamins und wurde früher als Träger der physiologischen Eigenschaften des Morphins angesehen:



Darauf stützten sich eine Reihe von Versuchen, die den Zweck hatten, dem Morphin ähnlich wirkende Körper zu synthetisieren.

Die Abspaltung von Wasser aus dem Dioxydicyclohexylamin unter Ringschluß wurde nach verschiedenen Methoden versucht; aus beiden Raumisomeren mußte, wenn die Bildung des Dicyclohexanmorpholins überhaupt möglich war, ein und derselbe Körper entstehen. In der Tat konnten wir auch nur ein einziges Morpholin erhalten.

Konzentrierte Salzsäure bei verschiedenen Drucken und Temperaturen angewandt, führte den Ringschluß nicht herbei.

Ein anderes wasserabspaltendes Kondensationsmittel, das Essigsäureanhydrid, ergab unter Druck, bei 100° angewendet, einen neuen Stoff, der sich als das Triacetat des Dioxydicyclohexylamins herausstellte.

Der intramolekulare Ringschluß konnte nur durch Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure bewirkt werden. Die freie Base ließ sich schwer analysenrein darstellen; sie krystallisierte einmal nach etwa 6 monatigem Stehen. Von den Derivaten wurde das Chlorhydrat und die Nitroverbindung dargestellt.

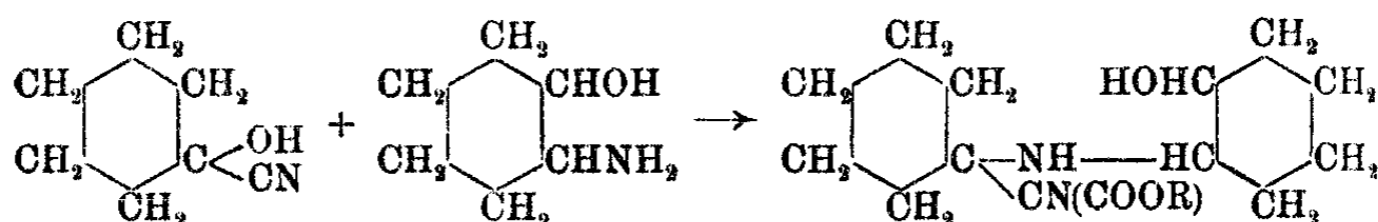
Das Chlorhydrat des Morpholins zeigt mit einigen Alkaloidreagentien charakteristische Niederschläge, so mit Jodjodkalium eine orangerote, mit Tanninlösung und Quecksilberchlorid eine weiße Fällung.

Der vierte Abschnitt betraf die Untersuchung der Additionsprodukte von Aminocyclohexanolen bzw. Aminen an Cyanhydrine cyclischer Ketone.

Wie aus dem vorhergehenden zu ersehen ist, führte die Anlagerung von Amino-2-cyclohexanolen-1 an Cyclohexenoxyd

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. 301, 1 (1898).

zu Dioxy-2,2'-iminen. Die Addition von Amino-2-cyclohexanol-1 an Cyan-1-cyclohexanol-1 ergibt unter Wasseraustritt Nitrile hydroaromatischer Aminocarbonsäuren:



Diese Nitrile würden bei der Verseifung der Cyangruppe in hydroaromatische Aminocarbonsäuren übergehen. Da die hydroaromatischen Aminocarbonsäureester¹⁾, wie z. B. der Cyclohexan-amino-1-carbonsäureester-1, ebenfalls lokalanästhesierende Eigenschaften besitzen, hofften wir durch Ersatz der Wasserstoffatome am Stickstoff durch Radikale diese Wirkung noch zu verstärken. Wir zogen lediglich den Ersatz durch hydroaromatische Radikale in den Kreis der Untersuchung, da die durch aromatische Reste substituierten Aminonitrile und Aminosäuren schon von anderer Seite studiert worden waren (von Walther²⁾).

Ausgehend vom Cyclohexanocyanhydrin erhielt man beim Ersatz der Hydroxylgruppe durch Reste primärer bzw. sekundärer Amine die 1,1-Aminonitrile; diese wurden nach verschiedenen Verfahren dargestellt. Diese Aminonitrile sind schön krystallisierende Stoffe, deren Cyangruppe allerdings durch die sekundäre bzw. tertiäre Aminogruppe an Reaktionsfähigkeit erheblich eingebüßt zu haben scheint.

Die Verseifung der Cyangruppe stieß auf große Schwierigkeiten. Mitunter mißlang der Versuch vollständig, da das Molekül dabei wieder in seine Komponenten zerfiel.

Das N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 konnte nicht in die entsprechende Säure verwandelt werden, da die Verseifung stets zu einer großen Menge verharzter Produkte führte, aus denen die Säure nicht isoliert werden konnte.

Das N-ortho-cyclohexanol-cyclohexan-cyan-1-amin-1 ergab in schlechter Ausbeute die N-ortho-cyclohexanol-cyclohexan-amin-1-carbonsäure-1.

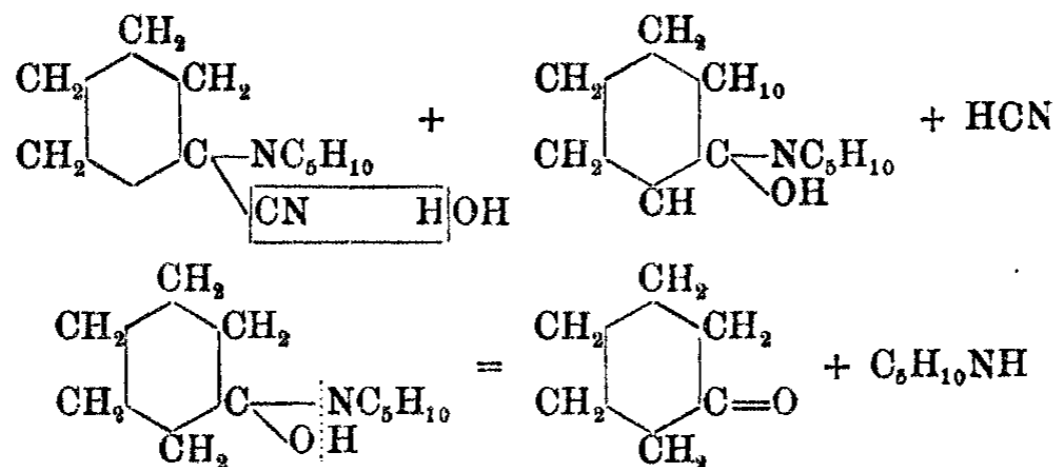
¹⁾ Skita, Ber. 41, 2929 Anm. (1908).

²⁾ von Walther, dies. Journ. 93, 119—136 (1916).

Vollständig ergebnislos blieben die Versuche zur Verseifung der N-disubstituierten Aminonitrile, z. B. des Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexans. Mit konzentrierter kalter Schwefelsäure gelang es, das entsprechende Säureamid darzustellen, das jedoch jeder Verseifung zur freien Säure widerstand.

Die Verseifung des Aminonitrils zur Säure mittels Alkalien sowohl wie mit Mineralsäuren in der Wärme führte stets zu einer Aufspaltung des Nitrils, die sich folgendermaßen erklären läßt.

Durch das längere Kochen des Aminonitrils tritt Abspaltung von Blausäure ein, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Oxyamins.



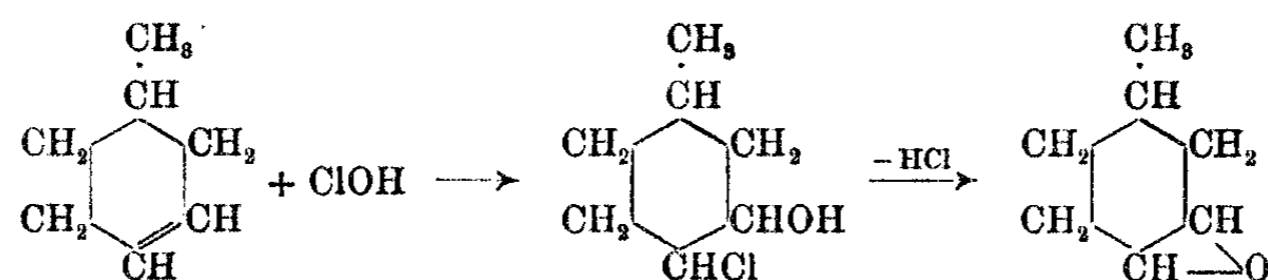
Dieses Oxyamin zerfällt sofort in Cyclohexanon und Piperidin, während in alkalischer Lösung die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure übergeführt wird.

Die Schwierigkeit der Verseifung gestattete nicht, eine größere Menge der Säuren herzustellen und sie auf ihre pharmakologischen Eigenschaften prüfen zu lassen.

Darstellung des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3 und des Methyl-1-cyclohexenoxyds-3,4

Die Darstellung geschah nach dem von Reyle¹⁾ angegebenen Verfahren. Reyle erhielt hauptsächlich ein Methylchlorcyclohexanol vom Sdp. 100—101° bei 15 mm Druck. Es gelang mir, bei der Destillation des Rohproduktes eine etwas niedriger siedende Fraktion aufzufangen, dessen Analyse ebenfalls auf das Methyl-chlor-cyclohexanol stimmt.

¹⁾ Reyle, Diss. Göttingen 1923.



Die Siedepunkte der Methyl-1-chlor-4-cyclohexanole-3 sind 93—96° bei 13 mm und 98—101° bei 13 mm.

Fraktion vom Sdp._{13 mm} 93—96°.

0,1306 g gaben 0,1250 g AgCl.

Berechnet für C₇H₁₃OCl:

Cl 23,86

Gefunden:

23,81 %

Fraktion vom Sdp._{13 mm} 98—101°.

0,1468 g gaben 0,1398 g AgCl.

Berechnet für C₇H₁₃OCl:

Cl 23,86

Gefunden:

23,71 %

Im Laufe dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von Godchot und Bedos¹⁾, die diese Ergebnisse bestätigte. Die genannten Forscher haben bewiesen, daß die beiden Fraktionen raumisomere Methyl-1-chlor-4-cyclohexanole-3 sind.

Von den beiden Raumisomeren trat nach meinen Versuchen stets das vom Sdp._{13 mm} 98—101° in größerer Menge auf.

Das Methyl-1-cyclohexenoxyl-3,4 wurde nach der Vorschrift von Reyle durch Erhitzen des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3 mit Kaliumhydroxyd hergestellt.

Darstellung von Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4

12 g Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 vom Sdp._{13 mm} 98 bis 101° wurden mit 75 ccm absolutem alkoholischen Ammoniaks in einer Druckflasche 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab, verdampfte das überschüssige Ammoniak und fraktionierte den Rückstand im Vakuum. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, sah man, daß bei einer Temperatur von 45° und 20 mm deutlich Wassertröpfchen auftraten. Bei 120° und 15 mm gingen noch einige Tropfen einer gefärbten Flüssigkeit über, die ungesättigten Charakter zeigte, während der Rückstand im Kolben verharzte. Folgende Reaktionen haben sich wahrscheinlich abgespielt:

¹⁾ Godchot u. Bedos, Chem. Zentralbl. 1924, II, 185.

Das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 ergibt zunächst unter dem Einfluß von Ammoniak das Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4, das mit Ammoniak unter Bildung des Methyl-1-amino-3-cyclohexanols-4 reagiert. Die Reaktion hat aber damit noch nicht ihr Ende erreicht; es tritt durch die wasserentziehende Kraft des Alkohols eine Abspaltung von Wasser ein, die zu ungesättigten Aminen führt. Diese polymerisieren sich bei höherer Temperatur leicht zu harzigen Produkten.

Wenn die aufgestellte Hypothese den Tatsachen entspricht, ist anzunehmen, daß sich bei Verwendung stark verdünnten ammoniakalischen Alkohols die Abspaltung vom Wasser vermeiden läßt. Nach der folgenden Vorschrift gelang dann auch die Darstellung des höchst unbeständigen Methyl-1-amino-3-cyclohexanols-4.

20 g Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 wurden mit 60 ccm stärksten wäßrigem Ammoniak zusammengebracht. Man fügte bis zur Lösung des Chlorhydrins Alkohol hinzu und erhitze das Gemisch in einer Druckflasche auf 100°. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet; man versetzte den Inhalt der Druckflasche mit 12 g Kaliumcarbonat und destillierte Ammoniak, Alkohol und Wasser auf dem Sandbade am absteigenden Kühler ab. Nachdem man die Temperatur zur Entfernung der letzten Reste Wasser einige Zeit auf 110° gehalten hatte, extrahierte man den Aminoalkohol mit absolutem Alkohol, verdampfte das Lösungsmittel und fraktionierte den Rückstand im Vakuum. Der Siedepunkt des reinen Methyl-1-amino-3-cyclohexanols-4 liegt bei 122—124° unter 15 mm Druck. Ausbeute 45%.

Dieser Aminoalkohol ist eine dicke, schleimige, unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft und am Licht schnell unter Dunkelfärbung zersetzt. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolute ätherische Lösung der Base gelang es nicht, das Chlorhydrat krystallin zu erhalten; das salzsaure Salz fiel stets als dickes Öl aus. Diese Tatsache berechtigte zu dem Schlusse, daß bereits während der Destillation eine geringe Menge Wasser abgespalten war.

$$d_4^{20} = 1,023.$$

0,2057 g gaben 0,4925 g CO₂ und 0,2113 g H₂O.

0,1718 g „ 15,6 ccm N bei 8° und 754 mm.

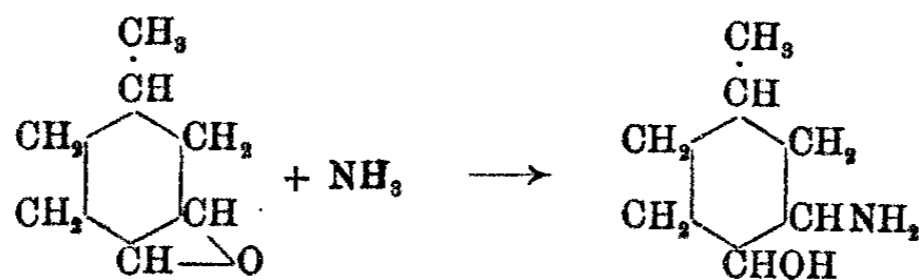
Berechnet für C ₇ H ₁₅ ON:		Gefunden:
C	65,1	65,4 %
H	11,6	11,6 „
N	10,8	10,8 „

Die Eigenschaften des aus Methyl-1-cyclohexen-oxyd-3,4 und Ammoniak entstandenen Methylaminocyclohexanols sind die gleichen wie oben.

Darstellung des Chlorhydrats des Methyl-1-amino-3-cyclohexanols-4

Da das Chlorhydrat der Base zur Aufklärung der Stellung der Aminogruppe dienen sollte, mußte versucht werden, eine Darstellungsweise zu finden, die die Destillation der freien Base umging.

15 g Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 wurden mit 60 ccm 50 prozent. Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt war, in einer Druckflasche 2 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt kochte man zwecks Entfernung des überschüssigen Ammoniaks kurz auf, übersättigte mit Salzsäure und ätherte das nicht in Reaktion getretene Oxyd aus. Nachdem man die salzsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht hatte, destillierte man mittels Wasserdampf das Amin in eine Vorlage, in der sich verdünnte Salzsäure befand. Das Destillat wurde ebenfalls mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das ausfallende Salz zeigte nach dem einmaligen Umkrystallisieren den Schmp. 131° des bereits bekannten¹⁾ Chlorhydrats des Methyl-1-amino-3-cyclohexanols-4. Damit war bewiesen, daß die Aminogruppe in die meta-Stellung zur Methylgruppe gelenkt wird.



Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 reagierte mit Ammoniak unter Bildung desselben Methyl-1-amino-3-cyclo-

¹⁾ Kötze u. Takens, dies. Journ. 90, 360 (1914).

hexanols-4. Die Darstellung geschah genau wie oben angegeben, nur daß statt des Methyl-1-cyclohexenoxyds-3,4 das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 zur Umsetzung gebracht wurde. Schmelzpunkt des entstandenen Chlorhydrats 131° .

0,2174 g gaben 0,1914 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}ONCl$:
Cl 21,6

Gefunden:
21,8 %

Darstellung des Diäthylamino-2-cyclohexanols-1

Dieser Aminoalkohol wurde nach den Angaben Brunels¹⁾ aus Cyclohexenoxyd und Diäthylamin dargestellt. Im Gegensatz zu Brunel, der den Sdp. 230° angibt, fand ich $225-227^{\circ}$ unter 760 mm. $d_4^{20} = 0,929$. Sdp.₁₀ $97-98^{\circ}$, Sdp.₁₄ 103° .

Darstellung des Benzoylestere des Diäthylamino-2-cyclohexanols-1

Molekulare Mengen Diäthylaminocyclohexanol-1 und Benzoylchlorid wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumhydroxyds 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Man verdünnte mit Wasser und krystallisierte den nach einigen Tagen erstarrten Ester aus verdünntem Alkohol um. Der Ester schmolz bei 36° und krystallisierte mit einem Molekül Wasser, das im Exsiccator über Schwefelsäure nicht abgegeben wurde.

0,1240 g gaben 0,2152 g CO_2 und 0,1062 g H_2O .

0,1808 g „ 8,1 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{26}O_2N \cdot 1 H_2O$:

C 69,6
H 9,2
N 4,9

Gefunden:

69,4 %
9,5 „
4,9 „

Darstellung von Dimethylamino-2-cyclohexanol-1

Die Darstellung dieses Aminoalkohols gelang nur bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wie Alkohol. 10 g Cyclohexenoxyd und 5 g Dimethylamin wurden in 40 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und in einer Druckflasche 12 Stunden auf 100° erhitzt.

Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches wurde die Fraktion von $190-205^{\circ}$ gesondert aufgefangen und

¹⁾ Brunel, Ann. chim. phys. [8] 6 260 (1905).

nochmals destilliert. Der Siedepunkt des reinen Aminoalkohols betrug 198° unter gewöhnlichem Druck; er ist schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

$$d_4^{20} = 0,954.$$

0,1966 g gaben 0,4821 g CO_2 und 0,2104 g H_2O .

0,1543 g „ 14,3 ccm N bei 26° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$:		Gefunden:
C	67,1	66,9 %
H	11,9	11,9 „
N	9,8	10,0 „

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther schmolz das Salz bei 183 — 184° .

0,1148 g verbrauchten 6,4 ccm n/10- AgNO_3 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ONCl}$:		Gefunden:
Cl	19,7	19,7 %

Der Acetylcylinder des Chlor-2-cyclohexanols-1

1 Mol. Chlor-2-cyclohexanol-1 (13,4 g) und 2 Mol. Acetylchlorid (15,6 g) wurden in 30 g absolutem Benzol gelöst und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Schneller und in besserer Ausbeute verlief die Reaktion, wenn man zwecks Bindung des entstandenen Chlorwasserstoffs etwas mehr als die berechnete Menge Kalium- oder Bariumcarbonat hinzufügte. Am absteigenden Kühler destillierte man darauf das Benzol ab (eventuell nach vorheriger Filtration von den Salzen der Chlorwasserstoffsäure) und fraktionierte den Rückstand im Vakuum. Nach zweimaliger Destillation siedet der Acetylcylinder bei 99 — 101° unter 13 mm Druck. Der Ester ist ein beständiges, helles, wasserklares Öl von angenehmem Geruch. Die Ausbeute betrug 70%.

0,1300 g gaben 0,1055 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
Cl	20,0	20,1 %

Darstellung des Benzoesäureesters des Chlor-2-cyclohexanols-1

Molekulare Mengen Chlorcyclohexanol und Benzoylchlorid wurden 10 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß gekocht.

Auch hier konnte die Ausbeute erhöht werden, wenn man wie bei der Bildung des Acetats in Benzollösung arbeitete und trocknes Kaliumcarbonat als Chlorwasserstoff bindendes Mittel hinzugab. Man destillierte das Benzol ab, preßte den erstarrten Ester auf Ton und krystallisierte ihn aus verdünntem Alkohol um. Der Benzoesäureester bildet kleine farblose Blättchen vom Schmp. 120—121°; er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und fast unlöslich in Wasser. Die Ausbeute betrug 70%.

0,1500 g gaben 0,0920 g AgCl.

Berechnet für C₁₃H₁₅O₃Cl:

Cl 14,9

Gefunden:

15,1 %

Darstellung des p-Nitrobenzoesäureesters
des Chlor-2-cyclohexanols-1

Auch hier waren zur Darstellung alle drei Methoden möglich. Am besten verfuhr man nach folgender Vorschrift: 5,4 g Chlor-2-cyclohexanol-1 und 11 g p-Nitrobenzoylchlorid wurden in 70 ccm absolutem Äther oder Benzol gelöst, 10 g trocknes Natriumcarbonat hinzugefügt und 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Man filtrierte vom Natriumchlorid, sowie vom unverbrauchten Natriumcarbonat ab, ließ den Äther bzw. das Benzol abdunsten und krystallisierte den festen Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute betrug 70%. Der Ester schmolz bei 240° unter Zersetzung.

0,2023 g gaben 0,1010 g AgCl.

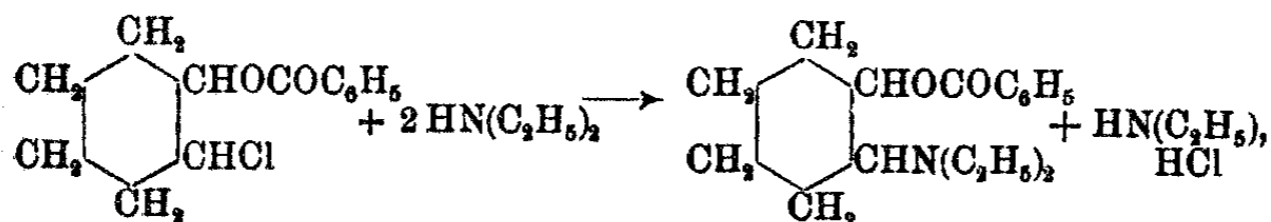
Berechnet für C₁₃H₁₄O₄NCl:

Cl 12,5

Gefunden:

12,4 %

Darstellung des Diäthylamino-2-cyclohexanol-
benzoesäureesters-1



12 g Chlor-2-cyclohexanol-benzoesäureester-1 wurden mit 7,3 g Diäthylamin in einer Druckflasche 5 Stunden auf 100° erhitzt. Man versetzte mit Äther, filtrierte vom salzsauren Diäthylamin ab und trocknete mit Natriumsulfat. Nach dem

Abdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das nach einigen Wochen erstarrte. Man preßte auf Ton ab und krystallisierte aus verdünntem Alkohol um. Der Ester, der ebenfalls mit einem Mol Krystallwasser krystallisierte, schmolz bei 36° (vgl. S. 63).

Darstellung des Dimethylamino-2-cyclohexanol-
benzoesäureesters-1

1 Mol Chlor-2-cyclohexanol-benzoesäureester-1 und 2 Mol Dimethylamin erhitzte man in einer Druckflasche 5 Stunden auf 100° . Nach dem Erkalten versetzte man das Gemisch, das mit festem salzsauren Dimethylamin durchsetzt war, mit Äther und filtrierte vom ungelösten Chlorhydrat ab. Der Äther wurde getrocknet und mit Salzsäure gesättigt. Es fiel das Chlorhydrat des Dimethylamino-2-cyclohexanol-benzoesäureesters-1 als fein krystallines Salz aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 190° zeigte; die Ausbeute an reinem Ester betrug 60%.

Der freie Ester ist ein dickes dunkles Öl, das selbst nach Monaten nicht erstarrte. Auf eine Analyse des Körpers wurde, da er nicht zu reinigen war, verzichtet. Besser läßt sich der Dimethylamino-2-cyclohexanol-benzoesäureester auf folgende Weise darstellen.

14,5 g Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 und 13,0 g Benzoylchlorid wurden in 100 g absolutem Benzol in Lösung gebracht. Es fiel sogleich ein Salz aus, das, wie die Analyse ergab, reines salzsaures Dimethylaminocyclohexanol war. Nach zwei-stündigem Stehen hatte sich bereits ein Gemisch von salzsaurem Dimethylaminocyclohexanol und salzsaurem Dimethylaminocyclohexanol-benzoesäureester abgeschieden. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht hatte, ergab die Analyse, daß fast reiner salzsaurer Ester gebildet worden war. Man filtrierte das Salz ab und krystallisierte es aus Alkohol-Äther um. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 190° .

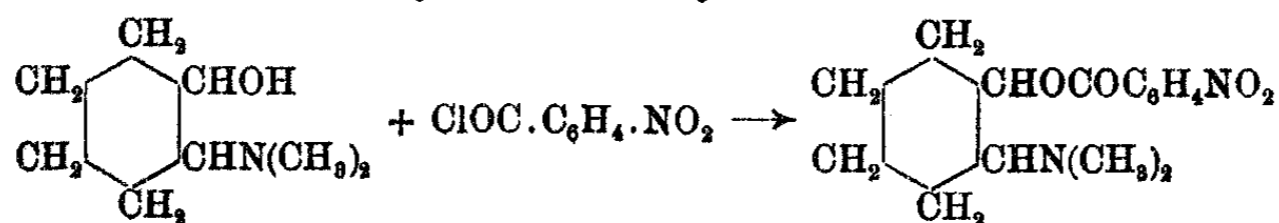
0,1895 g verbrauchten 6,75 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₃ O ₂ NCl:	Gefunden:
Cl 12,5	12,7 %

Die Verseifung des Dimethylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureesters-1

5 g salzsaurer Dimethylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1 wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 15 g Kaliumhydroxyd 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man verdünnte das Reaktionsgemisch mit 150 ccm Wasser und ätherte das abgeschiedene Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 aus. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockene ätherische Lösung wurde die Base in ihr Chlorhydrat vom Schmp. 183 bis 184° übergeführt. Zur Abscheidung der Benzoesäure machte man die alkalische Lösung stark sauer und krystallisierte die sich abscheidende Benzoesäure aus heißem Wasser um. Schmp. 121°.

Darstellung des Nitrobenzoesäureesters des Dimethylamino-2-cyclohexanols-1



4 g Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 und 5 g p-Nitrobenzoylchlorid löste man in 40 ccm absolutem Benzol. Die Lösung wurde unter Rückfluß 2—3 Stunden gekocht und nach dem Erkalten das ausgefallene, meist etwas gelb gefärbte Chlorhydrat des Esters abfiltriert. Die Rohausbeute betrug 90%. Das Chlorhydrat konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigt werden; es zeigte den Schmp. 226° unter Zersetzung.

0,1407 g verbrauchten 4,35 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ O ₄ N ₂ Cl:	Gefunden:
Cl 10,8	10,9 %

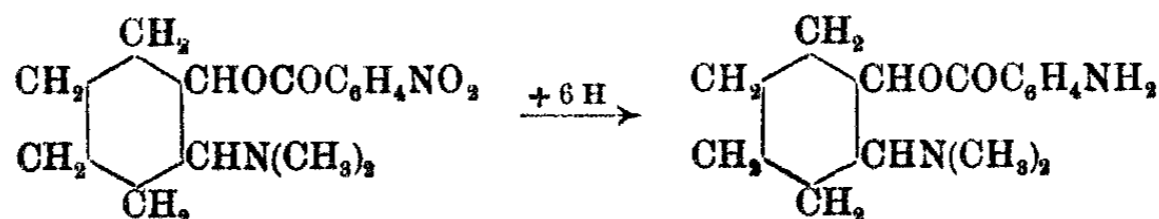
Löste man das Chlorhydrat in Wasser und fügte Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion hinzu, so fiel der freie Ester als gelb gefärbtes Öl aus, das bald erstarrte. Aus Ligroin umkrystallisiert bildet er derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 80—81°.

0,1448 g gaben 10,0 ccm N bei 21° und 738 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₂ :	Gefunden:
N 9,6	9,6 %

Versucht man den Ester aus Methanol umzukristallisieren, so tritt Umesterung ein. Es entsteht der p-Nitrobenzoesäuremethylester vom Schmp. 96°.

Reduktion des Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureesters-1 zum Aminobenzoesäureester



I. Mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

5 g Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-nitrobenzoesäureester-1 wurden mit 10 g Zinnchlorür und 5 g Alkohol versetzt und tropfenweise 25 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen versetzte man das Gemisch mit viel Wasser und fällte das Zinn mittels Schwefelwasserstoff aus der Lösung aus. Nach dem Eindampfen auf ungefähr 300 ccm wurde die Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der trockene ätherische Auszug hinterließ nach dem Abdunsten einige Tropfen eines dicken, etwas gelb gefärbten Öles, das auch nach mehrmonatigem Stehen nicht erstarrte.

II. Mittels Aluminiumamalgam.

Die Herstellung des für die Reduktion nötigen aktivierten Aluminiums geschah nach den Angaben von Wislicenus.¹⁾

In einem Rundkolben löste man 20 g Nitroester in 200 ccm Alkohol und 30 g Wasser und fügte 20 g aktiviertes Aluminium in kleinen Portionen hinzu. War die Hauptreaktion vorüber, so erwärmte man den Kolben auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung des Aluminiums eventuell unter Zugabe von Alkohol. Nach kurzem Stehen nutschte man das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd ab und kochte den Aluminiumhydroxydschlamm 2—3 mal mit Alkohol aus, da er eine große Menge des Amins zurückhielt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und in verdünnter Salzsäure gelöst. Zur Entfernung von Nebenprodukten ätherte man die salzsaure Lösung einmal aus,

¹⁾ Wislicenus, dies. Journ. [2] 54, 55 (1896).

trennte sie im Scheidetrichter und dampfte die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade ein, bis sich Krystalle abzuscheiden begannen. Man filtrierte sie ab und reinigte sie durch Umlösen aus Alkohol. Das Salz war das Dichlorhydrat des Dimethylamino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoessäureesters-1; es schmolz bei 220° unter Aufschäumen. Die wäßrige Lösung des Salzes ist hydrolytisch gespalten.

0,1306 g gaben 0,1097 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl 21,1	20,8 %

Die freie Base wurde beim Versetzen des Chlorhydrats mittels Alkali nur als Öl erhalten, das nicht krystallisierte.

III. Die katalytische Reduktion

Folgende Methode ergab die besten Resultate.

4 g salzsaurer Nitrobenzoessäureester wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit etwa 0,5 g Palladium hydriert. Nach ungefähr 6 Stunden war annähernd die berechnete Menge Wasserstoff (810 ccm) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Palladium wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, das hinterbliebene Öl, das allmählich leimartig erstarrte, mehrere Tage scharf im Vakuum getrocknet. Danach wurde mit absolutem Alkohol überschichtet und eine Nacht im Exsiccator stehen gelassen. Der entstandene schwach bräunliche Krystallbrei wurde abgesaugt und gut mit absolutem Äther nachgewaschen. Schmp. 210–211°. Die Chlorbestimmung ergab:

0,1380 g verbrauchten 4,9 ccm n/10-AgNO₃.

Ber.: Cl 12,47; gef.: 12,59 %

Der entstandene Stoff ist das Monochlorhydrat des p-Amidobenzoessäureesters des Dimethylamino-2-cyclohexanols-1.

Darstellung der Benzoylverbindung des Dimethylamino-2-cyclohexanol-aminobenzoessäureesters-1

Man löste das Dichlorhydrat der Base in Wasser, versetzte mit einem Überschuß von Natronlauge und benzoilyerte nach Schotten-Baumann mittels Benzoylchlorid in wäßriger alkalischer Lösung. Das sich bildende Öl erstarrte teilweise

nach einigen Tagen; es wurde zur Reinigung aus Essigester oder Alkohol umkrystallisiert. Da die Benzoylverbindung sich zunächst immer wieder ölig abschied, war sie nicht völlig analysenrein zu erhalten. Der Schmp. liegt bei 150–153°.

0,1031 g gaben 6,0 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_3N_2$:		Gefunden:
N	7,6	7,3 %

Darstellung des Triacetats des 2,2'-Dioxydicyclohexylamins.

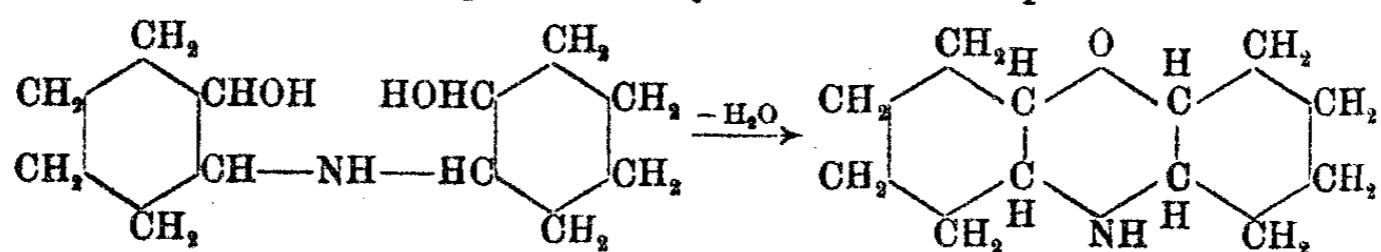
4 g Dioxydicyclohexylamin vom Schmp. 153°, das nach den Angaben Brunels¹⁾ dargestellt war, wurde in einer Druckflasche mit 10 g Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf 100° erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids versetzte man das Gemisch mit kalter Natronlauge, die das Anhydrid zersetzte. Das abgeschiedene Öl wurde ausgeäthert, getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand krystallisierte nach einiger Zeit; durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther–Äther erhielt man feine Krystallnadeln vom Schmp. 134°.

0,1225 g gaben 0,2857 g CO_2 und 0,0960 g H_2O .

0,1613 g „ 6,1 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_6N$:		Gefunden:
C	63,7	63,6 %
H	8,7	8,8 „
N	4,1	4,4 „

Darstellung des Dicyclohexanmorpholins



I. Versuch der Wasserabspaltung mittels Salzsäure. 2 g Dioxydicyclohexylamin mit 20 g 25 prozent. Salzsäure im Rohr 6 Stunden auf 140° erhitzt, ergaben außer geringen Mengen verharzter Produkte das Ausgangsmaterial zurück.

¹⁾ Brunel, Ann. chim. phys. [8] 6, 254 (1905).

II. Versuch der Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrid. Es entstand, wie oben angegeben, lediglich das Triacetat des Dioxydicyclohexylamins.

III. Abspaltung von Wasser mittels 60 Prozent. Schwefelsäure. 5 g Dioxydicyclohexylamin wurden mit 35 ccm 60 Prozent. Schwefelsäure 9 Stunden am Rückflußkühler auf 115° erhitzt. Das Reaktionsgemisch goß man auf Eis, filtrierte von ausgeschiedenen Kohleteilchen ab und versetzte mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Die alkalische Lösung wurde zweimal ausgeäthert, der Äther getrocknet und abgedampft. Nach einiger Zeit krystallisierte ein fester Stoff aus, der sich als unverändertes Dioxydicyclohexylamin erwies. Man filtrierte ihn ab, löste das nicht erstarrende Öl abermals in trockenem Äther und leitete gasförmige Salzsäure ein. Das ausfallende Salz wurde zur Reinigung zweimal aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Die derben Krystalle schmolzen bei 208°.

0,1786 g verbrauchten 7,55 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₂ H ₂₂ ONCl:		Gefunden:
Cl	15,3	15,0 %

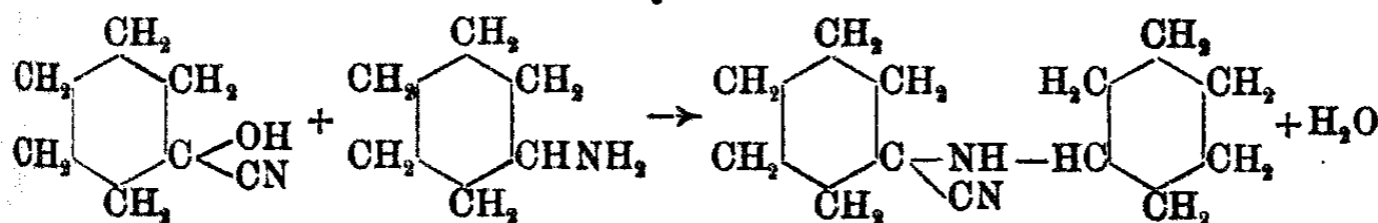
Darstellung der Nitrosoverbindung des Dicyclohexanmorpholins

2 g salzsaures Dicyclohexanmorpholin löste man in wenig Wasser und versetzte mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure. Eine doppelt normale Lösung von Natriumnitrit wurde tropfenweise hinzugefügt, bis ein Tropfen der Lösung Jodkaliumstärkepapier dauernd blau färbte. Nach 24 Stunden hatten sich Krystallblättchen abgeschieden, die umkrystallisiert bei 119° schmolzen.

0,1570 g gaben 18,2 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	12,5	12,7 %

Darstellung von N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 aus Cyclohexanon-cyanhydrin und Cyclohexylamin



Um zu diesen am Stickstoff substituierten Aminonitrilen zu gelangen, wurden mehrere Wege eingeschlagen. Nach einer Methode von von Walther¹⁾ erhält man substituierte Aminonitrile, wenn man Ketone mit Aminen und Cyankali in Eisessig zusammenbringt. Dieses Verfahren versagte hier vollkommen, stets wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Folgende Arbeitsweise ergab das Aminonitril in einer Ausbeute von 75%.

12,5 g Cyclohexanoncyanhydrin und 10 g Cyclohexylamin wurden in einem Kölbchen zusammengebracht. Das Gemisch erwärmte sich und erstarrte nach einigen Stunden. Man preßte die Krystalle auf Ton ab und krystallisierte aus Ligroin um. Die erhaltenen Blättchen schmolzen bei 63—64°.

0,1734 g gaben 0,4813 g CO₂ und 0,1656 g H₂O.

0,1468 g „ 17,9 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₃ N ₂ :		Gefunden:
C	75,7	75,7 %
H	10,7	10,8 „
N	13,6	13,5 „

Das Chlorhydrat, dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base zeigt den Schmp. 104°.

0,1504 g gaben 0,0900 g AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₃ N ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	14,6	14,8 %

Die alkalische wie die saure Verseifung des N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amins-1 zu der entsprechenden Carbonsäure gelang mir nicht; aus den stets in großer Menge erhaltenen harzigen Produkten ließ sich die Säure nicht isolieren.

Darstellung des N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amins-1

I. 5 g Cyanhydrin des Cyclohexanons und 4 g Amino-2-cyclohexanol-1 brachte man in einem Kölbchen zusammen. In der Kälte trat keine Reaktion ein, erst nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler konnte man das Auftreten von Wassertröpfchen beobachten. Nach dem Erkalten erstarrte das

¹⁾ von Walther, dies. Journ. [2] 93, 119 (1916).

Produkt zu einem Krystallbrei, der abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Das Nitril krystallisierte in feinen Nadelchen, die bei 80–81° schmolzen; die Ausbeute betrug 77%.

II. Man erhielt das Nitril besser auf folgende Weise. 10 g salzsaures Amino-2-cyclohexanol-1 und 6,5 g Cyclohexanon löste man in möglichst wenig Alkohol. Zur Lösung gab man 2,2 g Cyankali in einigen ccm Wasser und fügte, falls sich eine Trübung von ausfallendem Cyclohexanon zeigen sollte, Alkohol bis zur Lösung hinzu. Nach eintägigem Stehen hatte sich das Gemisch in zwei Schichten geteilt. Man verdünnte mit viel Wasser, ätherte das Öl aus und leitete gasförmige Salzsäure ein. Das Chlorhydrat des Aminonitrils wurde in Wasser gelöst und mit Kaliumcarbonat die freie Nitrilbase abgeschieden; umkrystallisiert zeigte das Aminonitril ebenfalls den Schmelzpunkt 80–81°.

0,1623 g gaben 0,4170 g CO₂ und 0,1452 g H₂O.
0,1051 g „ 12,1 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O:		Gefunden:
C	70,3	70,1 %
H	9,9	10,0 „
N	12,6	12,6 „

Da diese Nitrile einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt zeigten, auch der Verseifung der Nitrilgruppe einen hohen Widerstand entgegensetzten, war mit der Möglichkeit einer Polymerisation zu rechnen. Eine Molekulargewichtsbestimmung des obenstehenden Aminonitrils ergab jedoch die monomere Modifikation.

0,0685 g ergeben eine Gefrierpunktsdepression von 0,102° in 15,3110 g Benzol.

Mol.-Gew. ber.: 222 gef.: 223

Das Chlorhydrat des N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amins-1 schmolz bei 147°.

0,1937 g gaben 0,1850 g AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O · 2HCl:		Gefunden:
Cl	24,0	23,6 %

Wie ersichtlich, krystallisiert das Chlorhydrat mit 2 Mol Salzsäure.

Die Verseifung des N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-
cyan-1-amins-1 zur N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-
amin-1-carbonsäure-1

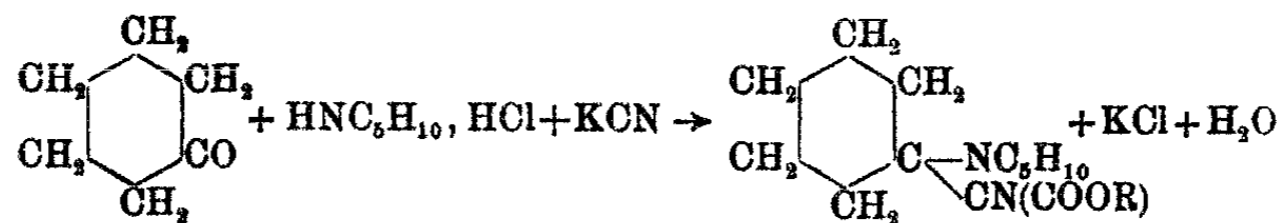
Von allen angewandten Verseifungsmethoden führte nur eine zum Ziel. Bei Verwendung von konzentrierter Salzsäure unter Druck erhielt man die Säure in geringer Ausbeute.

5 g Nitril und 50 g konzentrierte Salzsäure wurden in einer Druckflasche 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt kochte man zur Entfernung verharzter Anteile mit Tierkohle auf, filtrierte und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand extrahierte man mit absolutem Alkohol, in welchem die gebildete Säure löslich ist. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das Chlorhydrat der Aminosäure zurück. Es war stets noch von schmierigen Nebenprodukten begleitet. Durch Übergießen mit konzentriertem Ammoniak schied sich die freie Säure ab; aus heißem Wasser umkrystallisiert schmolz sie im geschlossenen Röhrchen bei 224°.

0,1732 g gaben 9,2 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₃ O ₃ N:		Gefunden:
N	5,8	5,9 %

Darstellung von Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan



Das Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan ließ sich gut durch Erhitzen von Cyclohexanoncyanhydrin mit Piperidin darstellen.

Folgende Methode ergab das Nitril in einer Ausbeute von fast 100%. 16,3 g Cyclohexanon, 20,2 g salzsaures Piperidin und 11,0 g Cyankali löste man in 100 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol. Die Lösung wurde 3 Stunden geschüttelt und mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt. Nach kurzem Stehen war die ganze Lösung mit schuppenförmigen Krystallen durchsetzt, die den Schmp. 59° zeigten. Der Schmelzpunkt ließ sich durch Umlösen aus Petroläther nicht mehr erhöhen.

0,1780 g gaben 0,4744 g CO₂ und 0,1594 g H₂O.
 0,1086 g „ 13,2 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ N ₂ :		Gefunden:
C	75,0	74,8 %
H	10,4	10,3 „
N	14,6	14,8 „

Das Chlorhydrat schmolz bei 217° unter Zersetzung.

0,2103 g gaben 0,1328 g AgCl.

Ber.: Cl 15,5; gef.: 15,6 %

Versuche zur Verseifung des Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexans

Die stets negativen Resultate, die ich bei der Verseifung des Nitrils zu verzeichnen hatte, legten die Vermutung nach einer völligen Unverseifbarkeit dieser Nitrile tertiärer Amine nahe. Da jedoch das Ausgangsmaterial nicht zurückgewonnen wurde, war auch mit einem Zerfall des Nitrils zu rechnen. Beim Erhitzen mit Salzsäure trat ein intensiver Geruch nach Blausäure auf. Die Verseifung mit konzentrierten Säuren führte stets zu Harzen, aus denen eine Isolierung von Abbauprodukten unmöglich war. Wurde die Verseifung mit Alkalien ausgeführt, so ließen sich die Zerfallsprodukte erfassen.

10 g Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan wurden mit 20 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm 50 Prozent. Alkohol unter Rückfluß bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (etwa 13 Stunden) gekocht. Während des Siedens preßte man einen langsamen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch und leitete ihn, nachdem er den Kolben und Rückflußkühler passiert hatte, in verdünnte Salzsäure. Man konnte so quantitativ die gebildete Menge Ammoniak bestimmen. Die alkalische Lösung des Kolbens wurde nach Beendigung der Reaktion mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Das übergehende Destillat sättigte man mit Kochsalz und ätherte es aus. Nach dem Abdunsten des Äthers erhielt man ein Öl, das nach dem Geruch und dem Schmelzpunkt seines Semicarbazons Schmp. 165° als Cyclohexanon zu identifizieren war. Der mit Wasserdampf behandelte Rückstand wurde alkalisch gemacht und die sich abscheidende Base ebenfalls im Dampfstrom abgetrieben. Nach dem Ausäthern des Destillats leitete man in die trockne

ätherische Lösung Chlorwasserstoff; das ausgefallene Salz zeigte den Schmp. 237° und wurde als salzsaures Piperidin erkannt. Die Einwirkung von Alkalien auf Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan führte also nicht zu der Piperidyl-1-cyclohexan-carbonsäure-1, sondern lieferte unter Aufspaltung des Moleküls Cyclohexanon, Piperidin und Blausäure zurück. Die Blausäure wird in alkalischer Lösung zu Ameisensäure verseift, während Ammoniak entweicht.

Darstellung des Säureamids der Piperidyl-1-cyclohexan-carbonsäure-1

5 g Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan löste man unter Kühlung in 50 g konzentrierter Schwefelsäure auf. Nach zweitägigem Stehen verdünnte man die Lösung mit Eiswasser und machte sie mit Ammoniak alkalisch. Die sich nach einiger Zeit abscheidenden feinen Nadelchen zeigten den Schmp. 91° und waren nach der Analyse als das Säureamid der Piperidyl-cyclohexan-carbonsäure-1 anzusehen.

0,1879 g gaben 22,7 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{22}ON_2$:		Gefunden:
N	13,3	13,3 %

Versuch der Verseifung des Säureamids zur Säure nach Beauveault

5 g Piperidyl-1-cyclohexan-carbonsäureamid-1 wurden in 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit 5 g Natriumnitrit in 25 g H_2O versetzt. Nach Beendigung der Reaktion kochte man das Gemisch auf, ließ abkühlen und fügte Ammoniak im Überschuß hinzu. Der abgeschiedene feste Körper zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 91°. Das Säureamid ging fast quantitativ und unverändert aus der Reaktion hervor.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der
Universität zu Breslau

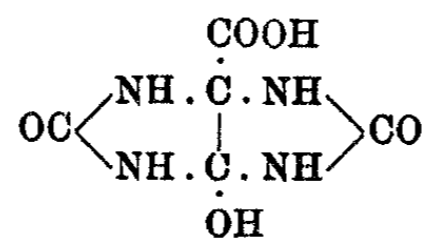
Über den Mechanismus der Oxydation von Harnsäure

Von

Heinrich Biltz und Günther Schiemann

(Eingegangen am 24. März 1926)

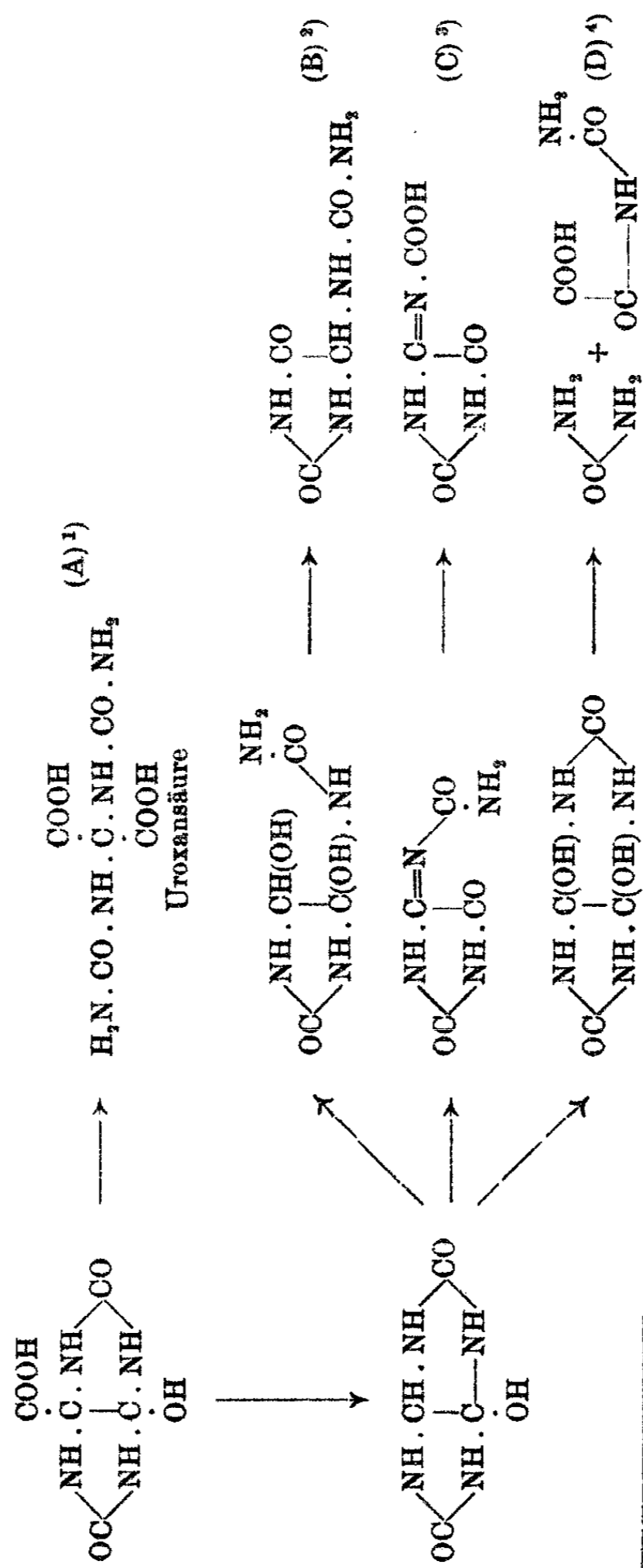
Wird Harnsäure in alkalischer Lösung mit einem Atome Sauerstoff oxydiert, so entsteht eine „Oxydationslauge“, aus der beim Eindampfen in stark alkalischer Lösung uroxansaures Kalium (A), beim Eindampfen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung aber Allantoin (B) erhalten wird. Durch längeres Stehenlassen der essigsäuren Lösung erhält man auf Alkoholzusatz als Produkt einer weiteren Oxydation saures oxonsaures Kalium (C). Durch weitere starke Oxydation in essigsaurer Lösung entsteht schließlich oxalursaures Kalium (D). Die Oxydationslauge selbst muß also ein diesen verschiedenen Stoffen gemeinsames Zwischenprodukt enthalten. Als solches käme die für das Entstehen von Allantoin und Uroxansäure von Behrend¹⁾ zuerst vorgeschlagene Oxyacetylendiurein-carbonsäure



in Betracht. Biltz und Schauder²⁾ zeigten in einer ausführlichen Untersuchung über die Oxydation der Harnsäure, daß sich auch die anderen, oben genannten Oxydationsprodukte der Harnsäure unter Annahme von Oxyacetylendiurein-carbon-

¹⁾ R. Behrend, Ann. Chem. 333, 144 (1904).

²⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 108 (1923).



¹⁾ R. Behrend, Ann. Chem. 333, 144 (1904).

²⁾ H. Biltz, Fr. Max, Ber. 54, 2456—2461 (1921).

³⁾ H. Biltz, R. Robl, Ber. 53, 1972 (1920).

⁴⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 108, 118 (1923).

säure als Zwischenprodukt erklären; und daß ihr Bildungsbereich nicht nur in alkalischen Lösungen, sondern auch in neutralen und schwach sauren — bis zur Acidität der Essigsäure — liegt. In stärker saurer Lösung spaltet sich Harnsäure dagegen bei der Oxydation zu 5-Oxy-pseudoharnsäure auf und liefert deren Abbauprodukte.

Die vorstehenden Formelreihen (S. 78) zeigen, wie eine Oxy-acetylendiurein-carbonsäure zu den oben genannten vier Oxydationsprodukten führen kann.

Zum endgültigen Beweise dieser Erklärungen wäre eine Isolierung der hypothetischen Oxy-acetylendiurein-carbonsäure aus der Oxydationslauge, oder ein sicherer Nachweis in ihr, oder ihre Synthese und Untersuchung sehr erwünscht gewesen. Das war das Ziel der vorliegenden Untersuchung. Gelegentliche Versuche dazu liegen schon weit zurück: so versuchte Herr Dr. M. Heyn vor mehr als 10 Jahren die Oxydationslauge mit Dimethylsulfat umzusetzen, wobei ein Methylester der Oxy-acetylendiurein-carbonsäure erwartet wurde, der als beständiger sich vielleicht herausarbeiten ließ. Das war nicht der Fall. Wie wir aus der Untersuchung Robls¹⁾ über die Methylierung von Uroxansäure und über ihren Dimethylester wissen, kann ein Oxy-acetylendiurein-carbonsäure-methylester nicht in alkalischer Lösung entstehen, wird durch sie vielmehr leicht verseift. Entsprechende Versuche von Behrend und Zieger²⁾ waren ebenfalls erfolglos gewesen.

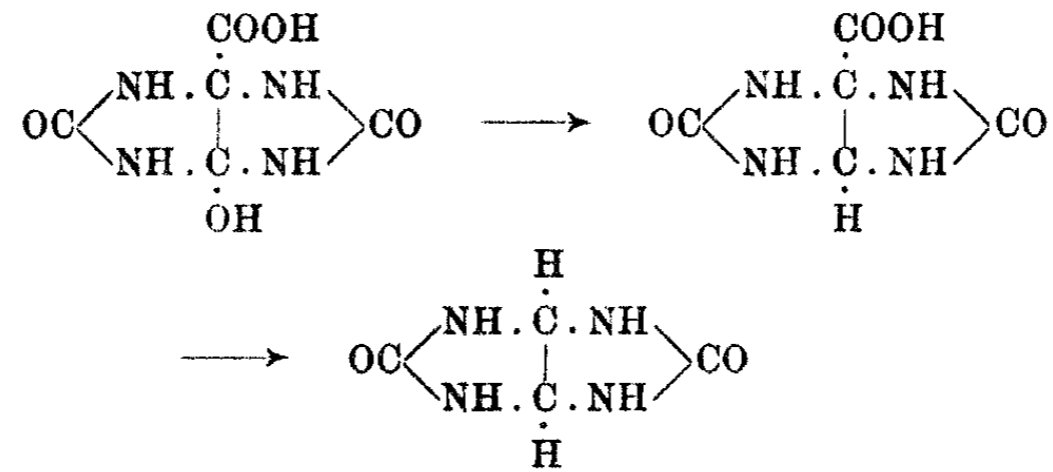
Im folgenden sei über unsere Bemühungen berichtet. Ausführlichere Angaben finden sich in der Dissertation G. Schiemann, Breslau 1925.

I. Reduktion der Oxydationslauge

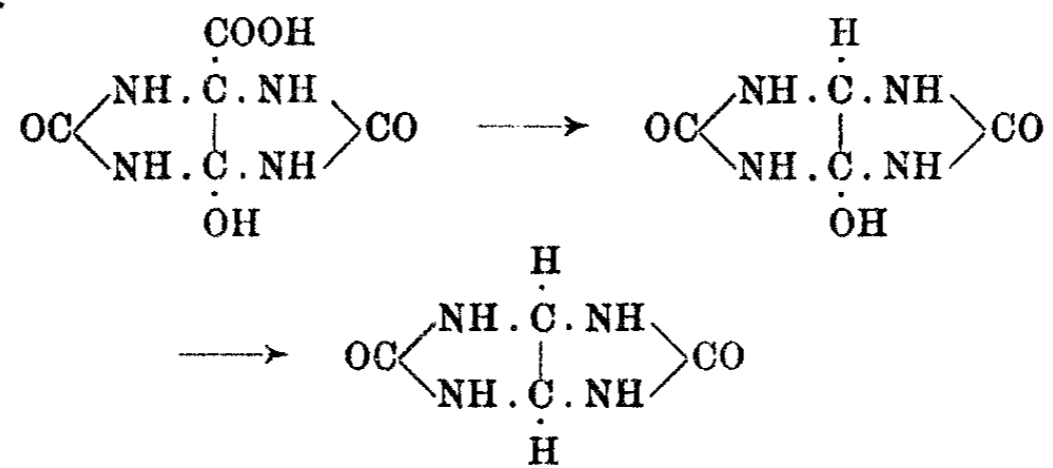
Unsere ersten Versuchsreihen bezweckten, aus der Oxydationslauge durch Reduktion zu faßbaren Stoffen zu gelangen. Unmittelbare Reduktion der alkalischen Lösung hätte unter Entfernung des Hydroxyls aus Oxy-acetylendiurein-carbonsäure zu einer Acetylendiurein-monocarbonsäure, und weiterhin durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu Acetylendiurein führen können (Versuchsreihe a).

¹⁾ H. Biltz, R. Robl, Ber. 53, 1958—1959 (1920).

²⁾ R. Behrend, R. Zieger, Ann. Chem. 410, 370 (1915).



Bei anderen Versuchen wurde die Oxydationslauge angesäuert und gelüftet, wobei ein Oxy-acetylendiurein zu erwarten war, das bei darauffolgender Reduktion, die entweder in alkalischer (b) oder in saurer (c) Lösung vorgenommen wurde, in Acetylendiurein überführbar sein mußte.



Durch solche Umsetzungen hätte vielleicht das System des Acetylendiureins im Zwischenprodukte nachgewiesen werden können.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß Natriumstannit und Hydrazin als Reduktionsmittel unwirksam sind, wurde mit Natriumamalgam und mit Zinkstaub reduziert.

Die „Oxydationslauge“ wurde genau nach Schauders Vorschrift¹⁾ aus einer Lösung von 25 g Harnsäure in Kalilauge mit KMnO_4 hergestellt. Zu den einzelnen Versuchen wurde je ein Viertel der Lösung, das 6,25 g Harnsäure entsprach, verwendet.

a) Reduktion der alkalischen Oxydationslauge selbst

Die auf 300 ccm verdünnte Oxydationslauge wurde mit 15 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur zunächst mit der Hand, dann mit der Maschine 6 Stunden kräftig geschüttelt. Das Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und auf dem

¹⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 145—146 (1923).

Wasserbade auf etwa 50 ccm eingengt. Das dabei auskristallisierende Rohprodukt lieferte beim Umkristallisieren 4 g Allantoin, d. h. 68% der theoretisch möglichen Ausbeute und fast 4 g Kaliumacetat. Weiter war nichts zu fassen. Da die gleiche Ausbeute an Allantoin durch Ansäuern der Oxydationslauge mit Essigsäure und Eindampfen erhalten wurde, ist zu schließen, daß der Zinkstaub überhaupt nicht reduzierend eingewirkt hat. Wurde die Oxydationslauge mit Zinkstaub bei 70° behandelt, so war beim Aufarbeiten in der beschriebenen Weise nur Kaliumacetat zu erhalten. Wenn nach Einwirkung von Zinkstaub, bei Zimmertemperatur oder bei 70°, das alkalische Filtrat eingengt wurde, so wurde nur Kaliumcarbonat gewonnen.

Nicht besser bewährte sich Natriumamalgam als Reduktionsmittel. In ganz entsprechenden Versuchen, bei 0° oder bei Zimmertemperatur, wurde Allantoin in etwa 30—35% Ausbeute erhalten, wenn das Natriumamalgam lange, nämlich 6 Stunden, bis 2 $\frac{1}{2}$ Tage einwirkte, und essigsauer eingedampft wurde; bei nur 4 stündiger Einwirkung dagegen zu 60% Ausbeute. Bei 70° und alkalischem Eindampfen wurde ebenfalls nur Kaliumcarbonat erhalten.

Das Ergebnis ist, daß eine unmittelbare Reduktion der Oxydationslauge in alkalischer Lösung nicht zu verwirklichen ist.

b) Reduktion der alkalischen Oxydationslauge nach vorübergehendem Ansäuern

Bei den folgenden Versuchen wurde die Oxydationslauge mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert, durch viertelstündiges Durchsaugen von Luft von Kohlensäure befreit und wieder mit Kalilauge alkalisch gemacht. Jetzt war in ihr Oxy-acetylendiurein anzunehmen. Nach 20 stündigem Schütteln mit Natriumamalgam und Einengen der alkalischen Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm kristallisierte ein Rohprodukt, das vorwiegend aus Kaliumchlorid bestand und daneben einmal etwas Acetylendiurein enthielt; seine Menge reichte gerade zum Nachweise aus. Wenn vor dem Eindampfen essigsauer gemacht wurde, so blieb Acetylendiurein aus. Ebenso als die Umsetzung bei 70° in 5 Stunden durchgeführt wurde, wobei nach Eindampfen der essigsauer gemachten Lösung neben Kaliumchlorid nur ein wenig Allantoin auskristallisierte.

Zum Belege der eben angeführten Beobachtung, daß Acetylendiurein beim Erwärmen seiner wäßrig-alkalischen Lösung nicht verändert wird, wurde eine Lösung von 0,1 g Acetylendiurein in 30 ccm 1 $\frac{1}{2}$ proz. Kalilauge auf etwa die Hälfte eingekocht. Beim Abkühlen krystallisierte 0,09 g Acetylendiurein unverändert wieder aus.

c) Reduktion der angesäuerten Oxydationslauge

Die folgenden Versuche schließen sich eng der von Rheinek¹⁾ gefundenen Reduktion von Allantoin zu Acetylendiurein an. Zum Vergleiche wiederholten wir den Versuch.

Eine Lösung von 1 g Allantoin in 30 ccm Wasser wurde mit Schwefelsäure angesäuert und weiterhin sauer gehalten. Bei Wasserbadtemperatur wurde unter häufigem Umrühren mit 100 g 2prozent. Natriumamalgam reduziert. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde wurde die wäßrige Lösung abgegossen. Beim Abkühlen krystallisierte 0,85 g Acetylendiurein, d. h. fast die berechnete Menge (0,89 g), aus.

Auffallenderweise wurde kein Acetylendiurein erhalten, als die Oxydationslauge in gleicher Weise, d. h. in schwefelsaurer Lösung, mit Natriumamalgam reduziert wurde; wurde bei etwa 70° gearbeitet, so krystallisierte nach dem Abkühlen langsam, und völlig erst nach dem Einengen 2 g Allantoin; wurde bei Zimmertemperatur 7 Stunden mit Natriumamalgam, ebenfalls in schwefelsaurer Lösung, geschüttelt, so betrug die Ausbeute 3,5 g Allantoin, d. h. rund 60% der berechneten, also — wie ein Kontrollversuch zeigte — ebensoviel, als wenn die Behandlung mit Natriumamalgam weggelassen wird. Ebenso war die Ausbeute an Allantoin, als Zinkstaub statt Natriumamalgam verwendet wurde (gef. 68% der berechneten Menge).

Diese Befunde überraschen, da anzunehmen war, daß entweder das Oxy-acetylendiurein, das in der Lösung vermutet wurde, eine Reduktion zu Acetylendiurein erfahren müßte, oder das aus ihm entstandene Allantoin. Offenbar erfolgt die Umsetzung von Oxy-acetylendiurein zu Allantoin nur langsam, so daß während der Reduktion nicht nennenswerte Mengen vorhanden sind, sondern sich erst langsam nachher bilden und auskrystallisieren. Jedenfalls wurde aus der Oxydationslauge in schwefelsaurer Lösung kein Acetylendiurein gewonnen. Anders verlief die Reduktion in essigsaurer Lösung.

¹⁾ H. Rheinek, Ann. Chem. 134, 219 (1865); vgl. H. Biltz, Ber. 43, 2001 Anm. (1910).

In essigsauer gemachter Lösung gab die Oxydationslauge bei Einwirkung von Zinkstaub unter Eiskühlung in 50 Minuten 1,9 g Allantoin (rund 30% ber.), das nach Eindampfen des Filtrats auf 50 ccm auskrystallisierte. Wirkte Zinkstaub während 8 Stunden bei Zimmertemperatur ein, so war die Ausbeute an Allantoin geringer; dagegen stieg sie auf 55% der berechneten, als 5 Stunden auf 70° gehalten wurde. Auch bei diesen Versuchen war keine Reduktion eingetreten.

Als aber die mit Essigsäure angesäuerte Oxydationslauge 5 Stunden mit 100 g 2 prozent. Natriumamalgam bei etwa 70° kräftig bewegt wurde, krystallisierte nach Einengen auf 50 ccm 1 g Acetylendiurein aus (d. h. 19% der ber. Menge). Nach Umkrystallisieren aus Wasser mit etwas Tierkohle war es rein weiß; charakteristische, kleine Oktaeder, mitunter Würfel und bei langsamem Abkühlen lange Spieß- und Nadelformen.¹⁾ Im Schmelzpunktröhrchen wurde von etwa 235—240° ab schwache Gelbfärbung, bei etwa 280° stärkere Bräunung, bei 300° Dunkelfärbung und bei 305—310° Schwärzung beobachtet. Weniger reine Präparate zeigten schon bei 220° Zersetzungserscheinungen und gegen 260° Schwärzung. Die Löslichkeit in kochendem Wasser wurde in ungefährer Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung zu etwa 1,75 ermittelt.

Zur völligen Klärung war Allantoin unter genau gleichen Bedingungen zu reduzieren. Eine Lösung von 5 g Allantoin und 5,5 g Kali in 400 ccm Wasser wurden mit 10 ccm Eisessig angesäuert. Nun wurde bei etwa 70° mit 100 g 2 prozent. Natriumamalgam 4½ Stunden bewegt, und die wäßrige Lösung auf 150 ccm eingeengt. Es krystallisierte 1 g Allantoin und aus dem auf 30 ccm eingeengten Filtrate 0,75 g Acetylendiurein, d. h. rund 17% der auf die angewandte Menge Allantoin berechneten Menge. In essigsaurer Lösung verläuft also die Reduktion von Allantoin zu Acetylendiurein viel weniger gut als in schwefelsaurer Lösung.

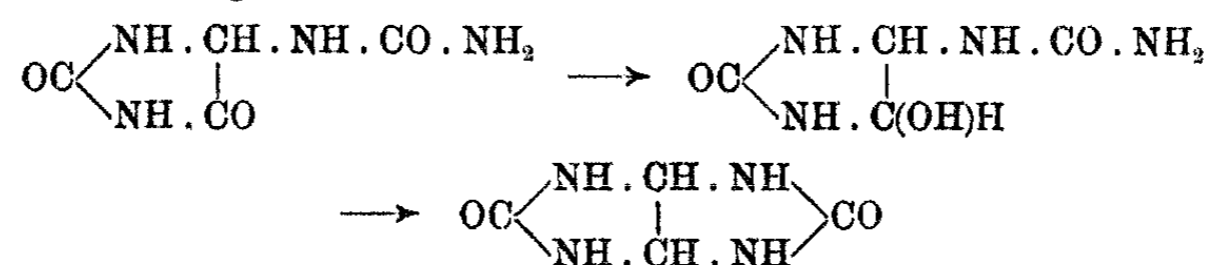
Das Endergebnis dieser durch zahlreiche Wiederholungen ausgedehnten und mühsamen Versuchsreihe ist nicht entscheidend. Wohl war es schließlich gelungen, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen aus der Oxydationslauge Acetylendiurein zu erhalten ist. Aber diese Bedingungen sind solche, daß unter ihnen Allantoin entstehen und seinerseits

¹⁾ H. Biltz, Ber. 40, 4809 (1907).

einer Reduktion zu Acetylendiurein erliegen kann. Auf Vorhandensein von Oxy-acetylendiurein oder seiner Carbonsäure war also nicht mit Sicherheit zu schließen. Andererseits wurde keine Beobachtung gemacht, die gegen ihr Vorhandensein sprach.

Zu zwei anderen Folgerungen führten aber unsere Versuche, die nicht ohne Interesse sind. Die eine betrifft die Konstitutionsformel des Allantoins. Bekanntlich wird ihm neben der Grimaux-Formel zuweilen auch die Formel eines Oxy-acetylendiureins zugeschrieben. Falls nun in der Oxydationslauge der Harnsäure nach dem Ansäuern Oxy-acetylendiurein vorhanden ist, so muß es von Allantoin verschieden sein; denn es liefert in warmer schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam kein Acetylendiurein, während Allantoin unter den gleichen Bedingungen glatt in dieses übergeht.

Die zweite Folgerung betrifft den Mechanismus der Reduktion von Allantoin zu Acetylendiurein. Hierbei kann Allantoin zunächst zum Zweiringsystem des Oxy-acetylendiureins zusammenschließen und dann erst Reduktion erfahren. Oder es kann primär zu einem 4-Oxy-5-ureido-glyoxalidon-(2)¹⁾ reduziert werden, das dann unter Wasserabspaltung in Acetylendiurein übergeht.



Unsere Versuche führen aus dem eben angeführten Grunde zu der zweiten Auffassung, die schon von Siemonsen²⁾ ausgesprochen wurde.

II. Fällung des in der Oxydationslauge enthaltenen Zwischenproduktes in Salzform

Eine weitere Möglichkeit zur Nachweise der in der Oxydationslauge angenommenen Oxy-acetylendiurein-carbonsäure bestand in ihrer Abscheidung als schwer lösliches Salz. Die Auswahl des zur Salzbildung

¹⁾ Über den Namen vgl. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch II^{III}, 454 (1920).

²⁾ L. Siemonsen, Ann. Chem. **333**, 102 (1904).

dienenden Metalls wurde dadurch beschränkt, daß aus alkalischer Lösung gefällt werden mußte. Mit Bariumhydroxyd war ein Niederschlag zu erhalten, der aber wegen mangelnder Einheitlichkeit, zumal wegen Beimengung von Carbonat, für eine nähere Untersuchung ungeeignet war. Günstiger schienen Niederschläge, die mit Ammoniakatlösungen von Kupfer, Nickel und Kobalt kamen. Der erstere wurde näher untersucht; vom Kobaltsalze war die Ausbeute geringer, vom Nickelsalze schlecht.

Zur Herstellung des Kupfersalzes wurden je 10 g Harnsäure mit 6,3 g Kaliumpermanganat in der beschriebenen Weise oxydiert. Nach Abfiltrieren der Manganoxydhydrate wurden 17 g Ammoniumacetat hinzugegeben, wodurch das vorhandene Kaliumhydroxyd abgestumpft, und eine schwach nach Ammoniak riechende Lösung erhalten wurde. Sie wurde mit einer aus 13 g kryst. Kupfervitriol, 40 ccm Wasser und 50 ccm $\frac{1}{8}$ -konz. Ammoniaklösung hergestellten Lösung von Kupferammoniumsulfat versetzt. Langsam begann sich ein bräunlich-grüner Niederschlag abzuscheiden. Der erste Anteil wurde als minder zuverlässig nach etwa einer Stunde abfiltriert. Nach einem Tage konnten nun rund 4 g reineres Salz abfiltriert werden. Bei weiterem Stehenlassen kamen noch etwa 2 g, bis nach etwa 4 Wochen die Abscheidung beendet war. Die Gesamtausbeute entspricht rund $\frac{1}{3}$ der berechneten; es handelt sich somit nicht um ein Nebenprodukt, sondern um einen wesentlichen Bestandteil der Lösung. Das Salz ließ sich nicht umkrystallisieren; es wurde gut gewaschen und bei 100—120° getrocknet. Dann stellte es ein olivgrünes Pulver dar. Anteile, die sich im späteren Verlaufe an der Glaswandung abgesetzt hatten, sahen in frischem Zustande bläulich-grün, und nach dem Trocknen etwas heller aus als die anderen Präparate, zeigten sonst aber das gleiche Verhalten und gleiche Zusammensetzung (vgl. die Analyse von Präparat B).

A.	0,1762 g	gaben	0,1047 g	CO ₂	und	0,0377 g	H ₂ O.	
B.	0,1689 g	„	0,1013 g	CO ₂	„	0,0437 g	H ₂ O.	
C.	0,1629 g	„	0,0957 g	CO ₂	„	0,0339 g	H ₂ O.	
A.	0,1551 g	gaben	26,1 ccm	N	(20,5°, 750 mm,	23 proz.	KOH).	
B.	0,2017 g	„	33,8 ccm	N	(19,5°, 751 mm,	23 proz.	KOH).	
C.	0,1160 g	„	20,5 ccm	N	(21,5°, 749 mm,	23 proz.	KOH).	
C.	0,1741 g	„	31,6 ccm	N	(21,0°, 751 mm,	23 proz.	KOH).	
A.	0,0560 g	„	beim Abrauchen mit HNO ₃ und Verglühen					
	0,0182 g		CuO.					
B.	0,2670 g	gaben	aus salpetersaurer Lösung elektrolyt.				0,0694 g	Cu.
C.	0,0218 g	„	„	„	„	„	0,0057 g	Cu.

Hieraus berechnen sich die Atomverhältnisse $C:N = 1:1$ und angenähert $C:H = 1:2$; und weiterhin $N:Cu = 10:3$. Unter Berücksichtigung der gleich zu belegenden Tatsache, daß je 4 Atome N fester gebunden sind als ein fünftes, ergibt sich die Bruttoformel $C_{10}H_{20}O_{14}N_{10}Cu_3$.

Berechnet für: $C_{10}H_{20}O_{14}N_{10}Cu_3$

	ohne Korrektur:	korrigiert:	gefunden:			Mittel:
C	17,3	16,4	16,2	16,4	16,0	16,2
H	2,9	2,8	2,4	2,9	2,3	2,5
N	20,2	19,2	18,9	18,9	19,7	20,4
Cu	27,5	26,1	26,0	26,0	26,1	26,0

In der eben gegebenen Zusammenstellung sind unter „korrigiert“ Werte angeführt, die sich aus derselben Formel unter der Annahme berechnen, daß die Analysensubstanz 5% Verunreinigungen enthält. In der Tat zeigte sich, daß Kalium vorhanden war. Jedenfalls lehrt die Übereinstimmung dieser „korrigierten“ mit den gefundenen Werten, daß das Atomverhältnis richtig ermittelt ist. Im Sauerstoffwerte häufen sich natürlich alle Fehler, so daß aus ihm die Atomzahl nicht mit Sicherheit abzuleiten ist.

Zur Charakterisierung der Stickstoffatome als fest oder weniger fest gebunden wurden Proben mit Natronlauge versetzt und unter Einhaltung der Vorschriften der Halbmikrobestimmung des Ammoniaks mit Wasserdampf destilliert; nach 5 Minuten war der abspaltbare Stickstoff völlig übergegangen; eine Verlängerung der Destillationsdauer auf 30 Minuten veränderte das Ergebnis nicht.

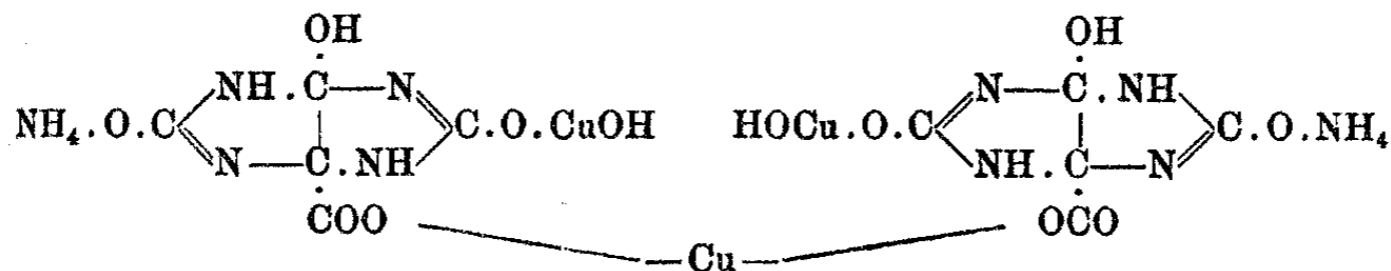
A.	0,0512 g	verbrauchten	1,4 ccm	n/10-Lauge,	d. h.	3,8 % N
	0,1015 g	„	2,7 ccm	„	, d. h.	3,7 % N
B.	0,0831 g	„	2,2 ccm	„	, d. h.	3,7 % N
	0,1656 g	„	4,2 ccm	„	, d. h.	3,6 % N
D.	0,1081 g	„	2,5 ccm	„	, d. h.	3,2 % N
					Mittel:	3,6 % N

Hieraus folgt, daß $\frac{1}{5}$ des Stickstoffs locker gebunden ist, während die übrigen $\frac{4}{5}$ festgehalten werden.

Bemerkt sei, daß ein Präparat durchweg niedrigere Werte bei der Analyse ergab, nämlich 16,2% N, 20,0% Cu und 2,7% leicht abspaltbaren N. Wir schließen, daß es stark verunreinigt war, und haben seine Werte nicht weiter berücksichtigt.

Die Tatsachen, die wir festgestellt haben, stehen mit der Auffassung im Einklange, daß eine salzartige Kupferverbindung

von Oxy-acetylendiurein-carbonsäure vorliegt: ein Kupfer hält 2 Mol. dieser Säure zusammen, wobei sich ihre Carboxyle betätigen. Entsprechend der von Rheinek¹⁾ im Silbersalze, $C_4H_4O_2N_4Ag_2$, nachgewiesenen zweibasischen Natur des Acetylendiureins nehmen wir an, daß jeder Acetylendiurein-kern ein CuOH und ein Ammonium trägt, woraus sich folgende Konstitutionsformel eines basischen Cupri-ammoniums Salzes der Oxy-acetylendiurein-carbonsäure für unser Salz ergibt:



Möglich wäre natürlich auch, daß die zwei Ammoniak an das zentrale Kupfer komplex gebunden sind, wogegen allerdings die Olivfarbe der Verbindung spricht.

Da die Abscheidung unserer Salzverbindung auffallend langsam erfolgte, war die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei ihrer Bildung Luftsauerstoff wirksam ist. Das war aber nicht der Fall. Wir stellten das in zweierlei Weise fest. Einmal wurde die Lösung, aus der sich das olivgrüne Kupfersalz abscheiden sollte, geteilt: die eine Hälfte blieb, wie gewöhnlich, offen stehen, während die andere Hälfte in eine Flasche bis zum Rande gegossen, verschlossen und somit unter Luftabschluß aufbewahrt wurde. In beiden Fällen war die Ausbeute gleich. Bei einem zweiten Versuche wurde durch die eine Hälfte der Lösung ammoniakhaltige Luft geleitet, während die andere Hälfte, wie üblich offen stehen blieb, wobei sich die normale Ausbeute an Salz abschied; die Lüftung verbesserte nun weder die Ausbeute, noch beschleunigte sie die Abscheidung. Im Gegenteil schied sich am ersten Tage nichts und weiterhin nur 0,5 g statt 5—6 g in 4 Wochen ab. Schließlich verhinderte Sättigung der Lösung mit Wasserstoff die Salzbildung nicht; nur verzögerte sich seine Abscheidung etwas, und die Ausbeute war halb so groß als normal. Aus diesen

¹⁾ H. Rheinek, Ann. Chem. 134, 226 (1865).

Beobachtungen ergibt sich, daß die Salzbildung nicht mit einer Oxydation verknüpft ist, daß also die Kupferverbindung derselben Oxydationsstufe angehört wie das in der Oxydationslauge vorhandene Zwischenprodukt.

Des weiteren lockten uns Versuche, aus dem Salze die organische Komponente zu gewinnen. Mehrere Versuche, die mit möglichster Sorgfalt ausgeführt wurden, führten nur zur Oxalsäure.

So wurde 3 g Kupferverbindung in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf das Dreifache mit Wasser verdünnt und elektrolysiert. Der farblose Elektrolyt wurde auf dem Wasserbade auf 2 ccm eingeengt und dann im Vakuumexsiccator neben Kaliumhydroxyd völlig eingedunstet. Der Rückstand (0,4 g), grobe, gelbliche Krystalle, erwies sich nach Umkrystallisieren aus Wasser als Ammoniumoxalat. Reaktion auf Oxalsäure und Ammoniak positiv.

Um die oxydierende Wirkung von Salpetersäure auszuscheiden, wurde eine Lösung von 10 g Kupferverbindung in 15 ccm konzentrierter Salzsäure mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wurde auf 20 ccm eingedampft und dann im Vakuumexsiccator neben Kali völlig eingedunstet. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes wurde 1,9 g Rohprodukt erhalten, das stark kaliumhaltig war. Ihm wurde durch mehrfaches Ausziehen mit viel Essigester 0,3 g kaliumfreies Präparat entzogen, das sich als saures Ammoniumoxalat, $C_2HO_4 \cdot NH_4$, erwies. Es gab Ammonium- und Oxalsäurereaktion und enthielt C 22,2%, H 4,8%, N 12,5% (ber. C 22,4%, H 4,7%, N 13,1%).

Um Säure ganz auszuschalten, wurde schließlich Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von 3 g Kupferverbindung und 1 Liter Wasser geleitet. Die durch mehrfaches Filtrieren, zuletzt durch ein Ultrafilter geklärte Lösung gab nach starkem Einengen bei Unterdruck, zuletzt im Vakuumexsiccator nur eine sehr geringe Menge farbloser Krystalle von Rhombenform, die rein unorganisch waren.

Interessant war schließlich eine Prüfung des Verhaltens von anderen Stoffen, die in der Oxydationslauge eventuell vorhanden sein konnten, gegen Kupferammoniaksalzlösung. In keinem Falle wurde eine Fällung

erhalten, die mit dem aus der Oxydationslauge erhaltenen Stoffe gleich oder auch nur ähnlich war. Das spricht für die vorgetragene Anschauung.

Allantoin lieferte in etwa 2 Prozent wäßriger Lösung mit Kupferammoniaksulfatlösung langsam einen blaugrünen Niederschlag, der nach Trocknen bei 100—120° etwa wie Chromoxyd aussah. Im Gegensatz zu unserer Kupferverbindung löste er sich schon in verdünnten Säuren leicht und ohne Rückstand. Stickstoff 25,0%. Somit ist der Stoff von unserer Kupferverbindung verschieden.

Mit Cuproammoniaksalzlösung lieferte Allantoin auch in 3 Wochen keine Fällung.

Allantoinsäure wurde im Anschlusse an die Vorschrift von Behrend und Schultz¹⁾ bereitet. Das fein krystallisierte Rohprodukt sinterte von 145°, zeigte von 160° ab Zersetzungsbeginn, und starkes Aufschäumen bei 168—178°. Auf Kupferammoniaksulfatlösung wirkte es nicht ein.

Oxalursäure erzeugte mit Kupferammoniaksulfatlösung bald eine flockige, bräunliche Fällung. Von 340° ab dunkler; bei 370° Aufschäumen und Aufhellung zu Gelblichweiß.

Oxalsäure ließ ein schön blaues Kupferammoniakoxalat in derben rhombischen Tafeln auskrystallisieren; ersichtlich $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.²⁾

Acetylendiurein veranlaßte eine grüne, flockige Fällung, die beim Auswaschen mit heißem Wasser, wodurch auskrystallisiertes Acetylendiurein entfernt werden sollte, in Kupferoxydhydrat überging.

Carbonate gaben unter den Bedingungen unserer Versuche keine Abscheidung.

Auch die im vorliegenden Kapitel beschriebene Versuchsreihe führte nicht zu einer klaren Entscheidung des Problems. Ein sicherer Nachweis einer Oxy-acetylendiurein-carbonsäure war nicht erbracht. Aber ebensowenig war eine Tatsache festgestellt, die sich nicht mit seiner Annahme erklären ließe, während die anderen sonst noch in Betracht kommenden Stoffe die beobachteten Erscheinungen nicht ermöglichen. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung unseres Kupfersalzes wäre das Endergebnis, daß die Annahme einer Oxy-acetylendiurein-carbonsäure eine gewisse Stütze erfahren hat.

III. Oxydation von Acetylendiurein

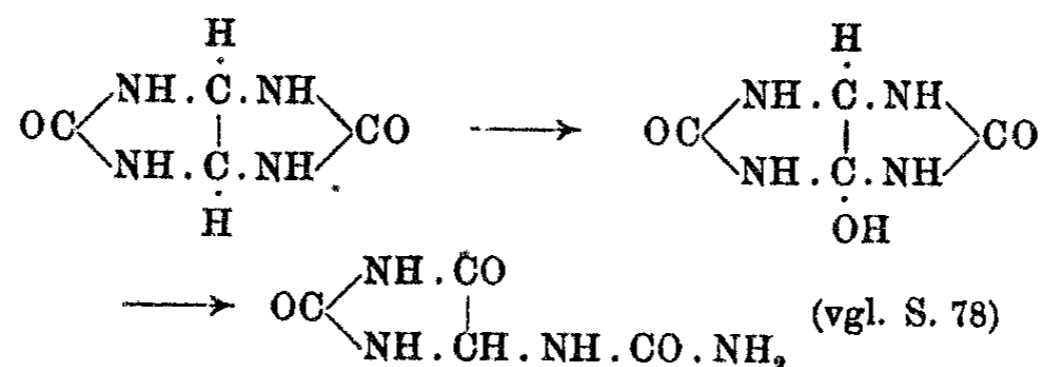
Zur weiteren Klärung unseres Problems wurde die Oxydation von Acetylendiurein studiert. Es erschien möglich, daß eines der zwei mittleren Kohlenstoffe ein Sauerstoffatom aufnimmt, so daß das hypothetische Oxy-acetylendiurein gebildet wird. Vielleicht war dieses zu fassen; wenn nicht, so doch seine Abbauprodukte.

¹⁾ R. Behrend, R. Schultz, Ann. Chem. 365, 36 (1909).

²⁾ D. W. Horn, Chem. Zentralbl. 1906, I, 1485.

Unsere Versuche lehrten, daß Permanganat in alkalischer Lösung auf Acetylendiurein nicht merklich einwirkt; auch nicht bei erhöhter Temperatur. Dagegen war Wasserstoffsperoxyd ein geeignetes Oxydationsmittel. Je nach den Versuchsbedingungen entstand Allantoin oder Cyanursäure. Und zwar bei milden Bedingungen ausschließlich Allantoin. Besondere Versuche lehrten, daß Allantoin durch Wasserstoffsperoxyd bei erhöhter Temperatur und Konzentration zu Cyanursäure oxydiert werden kann, was noch nicht bekannt war.¹⁾ Somit ist Allantoin das primäre Produkt der Umsetzung.

Die Oxydation von Acetylendiurein zu Allantoin interessiert besonders, zumal sie mit befriedigender Ausbeute verläuft. Sie stellt eine Umkehrung der Rheinischen Reduktion von Allantoin zu Acetylendiurein dar. Sie verläuft zweifellos über Oxy-acetylendiurein nach folgender Formelreihe:



Die andere Möglichkeit, nämlich primäre Aufspaltung von Acetylendiurein zu einem 4-Oxy-5-ureido-glyoxalidon-(2) — vgl. den Schlußabschnitt von Kapitel I —, und dessen Oxydation zu Allantoin, kommt bei der bekannten Beständigkeit des Acetylendiureins gegen hydrolytische Aufspaltung nicht in Frage.

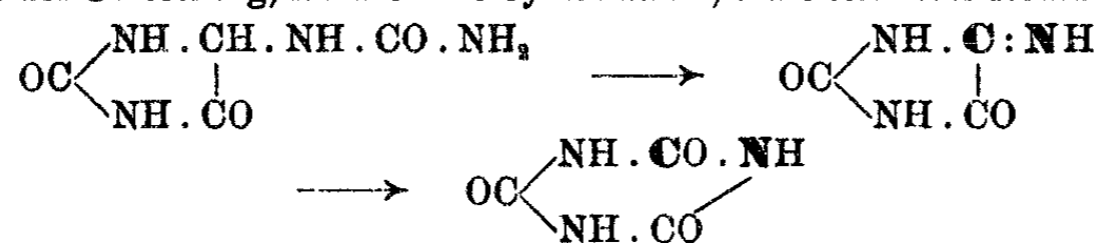
Wir sehen in dieser Feststellung einen wesentlichen Fortschritt. Für die Oxydation von Harnsäure zu Allantoin war als Zwischenprodukt Oxy-acetylendiurein angenommen worden. Unsere jetzigen Versuche lehren, daß unter Bedingungen, bei denen Oxy-acetylendiurein aus Acetylendiurein entstehen kann, in der Tat Allantoin reichlich gebildet wird. Somit scheint kein Zweifel mehr zu bestehen, daß der gleiche Stoff auch bei der normalen Allantoinbereitung aus Harnsäure die Zwischenstufe darstellt. Seine geringe Beständigkeit, nämlich seine Neigung zur Isomerisierung zu Allantoin, verhinderte bisher, ihn selbst zu fassen.

Die Oxydation von Allantoin zu Cyanursäure durch starkes Wasserstoffsperoxyd überrascht nicht. Sie schließt sich der von Biltz und Robl²⁾ aufgefundenen und aufgeklärten Bildung von Cyanursäure aus Oxonsäure und aus Allantoxaidin an. Ebenso wie bekanntlich

¹⁾ C. S. Venable, Am. Soc. 40, 1101, 1110 Versuch 13 (1918) stellten fest, daß Allantoin durch verdünnte Wasserstoffsperoxydlösung in einer halben Stunde nicht verändert wird.

²⁾ H. Biltz, R. Robl, Ber. 54, 2441 (1921).

Allantoin durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Oxonsäure oxydiert wird, wird es bei unseren Versuchen durch Wasserstoffsperoxyd in das nahestehende Allantoxaidin übergeführt; und da dieses durch Wasserstoffsperoxyd leicht zu Cyanursäure abgebaut werden kann, was ebenfalls Biltz und Robl zeigten, ist klar, daß auch wir das Endprodukt der Umsetzung, nämlich die Cyanursäure, erhielten. Wir formulieren:



Durch Fettdruck sind die Atome **C** und **N** hervorgehoben, an denen die „Oxydationsumlagerung“ erfolgt.

Das zu den Versuchen erforderliche Acetylendiurein wurde teils aus Allantoin durch Reduktion mit Natriumamalgam (vgl. oben) hergestellt. Während aus 10 g Allantoin eine Ausbeute von 8 g Acetylendiurein (ber. 8,9 g) erhalten wurde, befriedigte die Ausbeute bei Verarbeitung größerer Portionen weniger. Weitere Mengen wurden aus polymerem Glyoxal und Harnstoff¹⁾ mit 55—60% Ausbeute hergestellt. Statt Glyoxal ließ sich bei gleicher Ausbeute seine billigerere Natriumhydrosulfitverbindung verwenden, wenn das angesäuerte Gemisch bis zum Entfernen des frei werdenden Schwefeldioxyds, nämlich 3 Stunden, unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht wurde. So wurde aus 43 g Glyoxalbisulfitverbindung, 30 g Harnstoff, 600 ccm Wasser und 40 ccm konzentrierte Salzsäure 16 g Rohprodukt erhalten, das beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser 13 g reines Acetylendiurein lieferte.

Gegen Kaliumpermanganat erwies sich Acetylendiurein in alkalischer, heißer Lösung auffallend beständig. Dies Verhalten kann man zum Reinigen von Rohprodukten verwenden. Es genügt, die heiße, wäßrige Lösung mit einigen Tropfen Permanganatlösung bis zur Rötung zu versetzen, die bei weiterem Kochen entfärbte Lösung zu filtrieren und auskrystallisieren zu lassen. Der Verlust ist sehr gering, und der Reinigungserfolg vortrefflich.

Wasserstoffsperoxyd wirkte auf Acetylendiurein schon in 6 prozent. Lösung bei etwa 35—40°, wenn auch langsam

¹⁾ H. Schiff, Ann. Chem. 189, 157 (1877). C. Böttinger, Ber. 11, 1784 (1878). H. Biltz, Ber. 40, 4808 (1907).

ein. Nach einigen Wochen wurde filtriert. Beim Einengen des Filtrats im Vakuumexsiccator krystallisierte ein Rohprodukt aus, das sich nach Umkrystallisieren aus Wasser als reines Allantoin erwies. Mit Perhydrol war bei Zimmertemperatur schon nach 2 Tagen etwas Allantoin entstanden. Die Umsetzung wurde durch höhere Temperatur beschleunigt; doch entstand dann neben Allantoin auch Cyanursäure. 8 g fein zerriebenes Acetylendiurein lösten sich in 80 ccm 6 prozent. Wasserstoffsperoxydlösung bei 85—90° in etwa 2 $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach 10 stündigem Erwärmen, wobei die Lösung auf etwa 50 ccm eindampfte, krystallisierten beim Abkühlen 1,1 g Cyanursäure, die am Verhalten und der Analyse (ber. 32,6% N, gef. 32,9% N) erkannt wurde. Ausbeute 15% der berechneten. Aus dem Filtrate schied sich nach vorsichtigem Einengen auf 15 ccm 5 g Allantoin ab; d. h. 56% der berechneten Menge.

Bei einem weiteren Versuche wurde 1 g fein gepulvertes Acetylendiurein mit 55 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade (etwa 85—90°) erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war alles gelöst. Nach 7 Stunden wurde abgekühlt, und das noch vorhandene Wasserstoffsperoxyd durch Zugabe von etwas Braunsteinpulver zersetzt. Nach dem Einengen des Filtrats krystallisierte insgesamt 0,7 g Allantoin, das von Cyanursäure frei war, d. h. 63% der berechneten Ausbeute. Sein Zersetzungspunkt lag zunächst etwas höher (240—250°), als sonst beobachtet ist. Beim Umkrystallisieren sank er auf 237°. Wurde die Erhitzungsdauer bei einem ähnlichen Versuche auf 11 Stunden ausgedehnt, so betrug die Ausbeute an Allantoin nur 11%, während 66% Cyanursäure gefunden wurden.

Nur Cyanursäure, und zwar bis zu etwa 80% Ausbeute, entstand, als 0,5 g Acetylendiurein mit 5 ccm Perhydrol unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde. Beim Abkühlen krystallisierte 0,37 g Cyanursäure (ber. 32,6% N, gef. 32,6% N).

Bei weiteren Versuchen wurde zweimal ein neuer Stoff erhalten, dessen Bildungsbedingungen nicht genau festzustellen waren. Deshalb mußte von seiner Aufklärung abgesehen werden. Er wurde beobachtet, als 4 g Acetylendiurein mit 20 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade unter wiederholtem Nachfüllen von Perhydrol im ganzen 13 Stunden erhitzt wurden. Abgeschiedenes Allantoin, das ebenso wie bei den obigen Ver-

suchen einen Zersetzungspunkt von etwa 250° zeigte (gef. C 30,1%, H 4,4%, N 35,6%; ber. C 30,4%, H 3,8%, N 35,5%) wurde abfiltriert, und das Filtrat noch 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf weitere 1,5 g Allantoin auskrystallisierten, zusammen 56%. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge auf 5 ccm krystallisierte 1 g des neuen Stoffes aus. Er ließ sich aus sehr wenig Wasser umkrystallisieren. Vierseitige Doppelpyramiden mit kleinen Endpyramiden. Zersetzungsp. 255° (k. Th.) unter schwacher Bräunung. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen erfolgte bei $500-510^{\circ}$ Sublimation. Von dieser Sublimierfähigkeit wurde zur weiteren Reinigung Gebrauch gemacht.

0,0621 g gaben 0,0642 g CO_2 und 0,0130 g H_2O .

0,0623 g „ 17,9 ccm N (22° , 754 mm, 50 proz. KOH).

Berechnet für $(\text{CHON})_x$:		Gefunden:
C	27,9	28,2%
H	2,3	2,3 „
N	32,6	32,9 „

Die wäßrige Lösung reagierte stark sauer. Organische Lösungsmittel lösten nicht; heißes Wasser sehr leicht, kaltes leicht; verdünnte Salzsäure löste ebenso wie Wasser und ließ unverändert auskrystallisieren. Mit Calcium- und Bariumsalzen kam keine, mit Silbersalzen eine hellgelbe Fällung, die sich am Lichte schwärzte. Verdünnte Natronlauge löste ohne Ammoniakabspaltung; beim Abkühlen krystallisierte ein Natrium-salz als Nadelbüschel.

Cyanursäure, zu der unser neuer Stoff isomer ist, lag nach all dem sicher nicht vor. Auch fiel eine Probe mit Kupferammoniaksulfatlösung negativ aus; auch erfolgte keine Zersetzung zu Cyansäure beim Erhitzen.

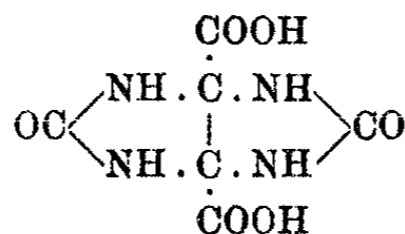
Der neue Stoff wurde noch einmal erhalten, als 1 g Acetylendiurein in gleicher Weise oxydiert wurde; Ausbeute 0,2 g. Bei anderen Versuchen kam er nicht.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ist zu schließen, daß die gefundene Cyanursäure aus Allantoin entstanden ist. Im Einklange mit Venables Erfahrungen ist Allantoin gegen Wasserstoffsperoxyd recht beständig. So wurde nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von 1 g Allantoin und 30 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade, nach Zerstörung des Perhydrolüberschusses

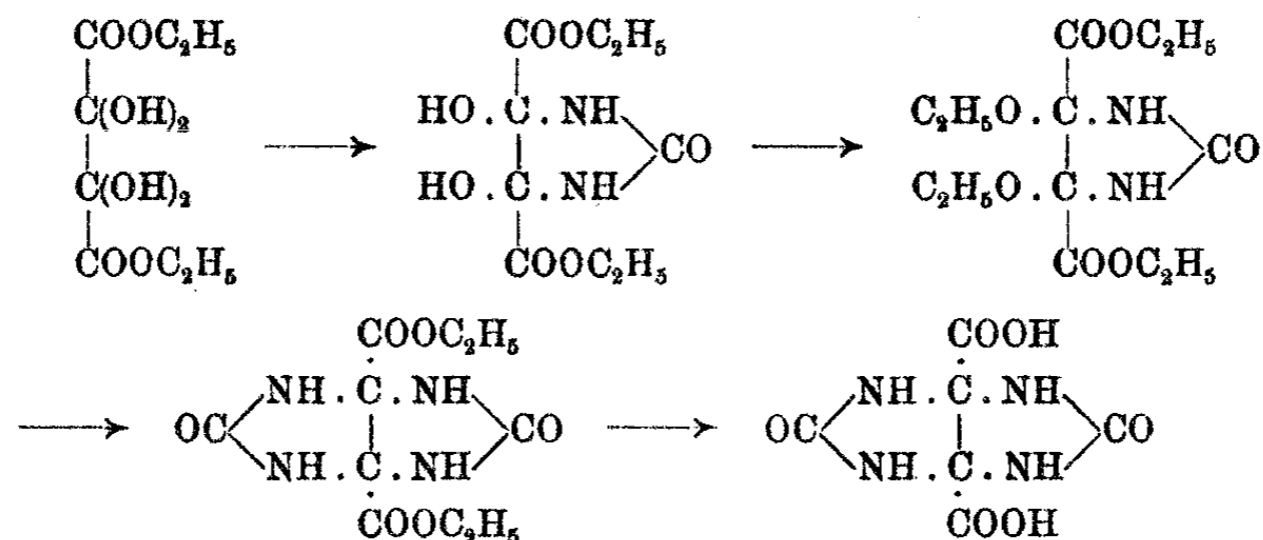
mittels Braunstein, durch Eindampfen 0,95 g Allantoin unverändert zurückgehalten. Wurde aber 1 g Allantoin mit 20 ccm Perhydrol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so krystallisierte aus der dabei etwas eingeeengten Lösung insgesamt 0,6 g Cyanursäure, d. h. 73⁰/₀ der berechneten Menge.

IV. Zur Kenntnis der Acetylendiurein-dicarbonensäure

Zur Erklärung des Oxydationsmechanismus der Harnsäure wurde angenommen, daß die in alkalischer Lösung entstandene Oxy-acetylendiurein-carbonsäure in Salzform beständig sei, in freiem Zustande, also nach Ansäuern der Lösung, aber leicht Kohlendioxyd verliere und in Oxy-acetylendiurein überginge. Die lose Bindung von Carboxyl war auffällig. Zur Stütze der ganzen Theorie war eine experimentelle Prüfung der Haftfestigkeit von Carboxyl am Acetylendiureinsysteme erforderlich. Da Oxy-acetylendiurein-carbonsäure nicht zugänglich ist, wählten wir die bekannte Acetylendiurein-dicarbonensäure.



Acetylendiurein-dicarbonensäure¹⁾ wurde aus dioxyweinsaurem Natrium erhalten. Zunächst wurde dies in Dioxobernsteinsäureester übergeführt, woraus mit Harnstoff der 4,5-Dioxy-glyoxalidon-4,5-dicarbonensäureäthylester entstand, dessen Ätherester mit Harnstoff in Acetylen-



diurein-dicarbonensäureester übergeführt wurde. Als wesentlich bequemer erwies sich zur Gewinnung dieses Esters ein Weg von Fenton und

¹⁾ R. Anschütz, H. Geldermann, Ann. Chem. 261, 129 (1891). R. Anschütz, E. Parlato, Ber. 25, 1975 (1892). H. Pauly, Diss. Bonn 1894. H. Geisenheimer, R. Anschütz, Ann. Chem. 306, 38 (1899).

Wilks¹⁾, die ihn unmittelbar aus dioxyweinsaurem Natrium und Harnstoff, und zwar bei größeren Ansätzen zu erhalten gestattet. Wir arbeiteten die kurz gegebene Vorschrift aus, und erhielten den Stoff leicht, wenn auch in mäßiger Ausbeute. Entsprechend wurde auch der Dimethylester der Acetylendiurein-dicarbonensäure erhalten. Schwierigkeiten bereitete die Verseifung des Esters, was aus unseren weiteren Erfahrungen verständlich wird. Wir stellten nach Geisenheimer und Anschütz das Ammoniumsalz her, aus ihm das Bleisalz und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure.

Eine nähere Prüfung der freien Acetylendiurein-dicarbonensäure zeigte nun in der Tat, daß die Carboxyle wenig fest sitzen. So spalten sie beim Erhitzen auf 185° glatt ab. Langsamer beim Kochen der wäßrigen Lösung. Messungen zeigten, daß nach 1½ Stunde 1 Mol. CO₂, nach 3½ Stunden 2 Mol. CO₂ ausgetreten sind, wobei Acetylendiurein entsteht.

Immerhin wird für Oxy-acetylendiurein-carbonsäure eine weit geringere Beständigkeit angenommen, so daß sie in wäßriger Lösung schon bei Zimmertemperatur Kohlensäure verliert. Das ist aber, nachdem einmal die geringe Haftfestigkeit von Carboxyl an Acetylendiurein nachgewiesen ist, durchaus verständlich. Denn das am benachbarten Kohlenstoff stehende Hydroxyl wirkt sicher lockernd. Unsere Versuchsreihe führt somit in erwünschter Weise zu einer weiteren Bestätigung unserer bisherigen Annahme.

Über die präparative Darstellung der Acetylendiurein-dicarbonensäure seien zunächst unsere Erfahrungen kurz mitgeteilt.

Dioxo-bernsteinsäure-äthylester.²⁾ Das als Ausgangsmaterial dienende dioxyweinsaure Natrium wurde uns von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. freundlichst überlassen. Mehr als 30 g auf einmal zu verarbeiten, empfahl sich nicht, da die Ausbeute dann sinkt. An Rohprodukt wurde bei einmaliger Behandlung mit Chlorwasserstoff 63% Ester erhalten.

Dioxy-glyoxalidon-dicarbonensäure-äthylester³⁾ wurde nach Vorschrift hergestellt, aber nur in 20% der berechneten Ausbeute statt der angegebenen 80% erhalten. Im Anschlusse an Erfahrungen, die bei der Anlagerung von Harnstoff an Alloxan gemacht waren⁴⁾, wurde Brom als Katalysator erprobt. In einer Lösung von 6 g Harnstoff in 20 ccm Wasser lösten sich 20,2 g Dioxo-bernsteinsäureester bei 50° und öfterem Umschütteln langsam, nachdem 1 Tropfen Brom zugesetzt war.

¹⁾ H. I. H. Fenton, W. A. R. Wilks, Journ. Chem. Soc. 101, 1581 (1912).

²⁾ R. Anschütz, E. Parlato, Ber. 25, 1976 (1892).

³⁾ H. Geisenheimer, R. Anschütz, Ann. Chem. 306, 43 (1899).

⁴⁾ H. Biltz, M. Heyn, Ber. 47, 459 (1914).

Von Zeit zu Zeit wurde weiter je 1 Tropfen Brom zugefügt. Nach 5 Stunden wurde gekühlt, worauf 4 g Dioxy-glyoxalidondicarbonsäureester auskrystallisierten. Die Ausbeute betrug also nur 15% und war nicht besser als bei der ursprünglichen Arbeitsweise.

Acetylendiurein-dicarbonsäureäthylester¹⁾ wurde nach Vorschrift bereitet. Die Ausbeute betrug 26% der berechneten. Viel bequemer war seine Gewinnung nach Fenton und Wilks.

Zu diesem Zwecke wurden 30 g zerriebenes dioxyweinsaures Natrium, 35 g Harnstoff und 150 ccm entwässerter Alkohol unter öfterem Umschütteln und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt (5 Stunden). Die anfangs auftretende Rosafärbung verschwand später. Nach 2—4 Tagen wurde vom abgesetzten Natriumchlorid durch Asbest abgesogen, und das Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingeengt. Der etwa 40 ccm ausmachende ölige Rückstand wurde beim Abkühlen dick. Beim Verreiben mit Alkohol krystallisierte er. Nach Aufbewahren im Eisschranke wurde am nächsten Tage abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 6,5 g, d. h. 17% der berechneten. Man erhält aus der gleichen Menge dioxyweinsaurem Natrium somit fünfmal soviel als nach dem erstbeschriebenen, umständlicheren Verfahren. In gleicher Weise wurden aus 100 g 23 g Ester, d. h. 18,4%, erhalten. Das Rohprodukt war frei von Ammoniumsalzen und Chlorwasserstoff. Aufschäumen bei 251°. Es genügte für weitere Verarbeitung.

Völlig gereinigt wurde es durch Umkrystallisieren aus der 100 fachen Menge Wasser. Feine Nadelchen. Gelblich von 240°. Zers. 268°, wie Geisenheimer und Anschütz angeben, während Fenton und Wilks einen niedrigeren Zersetzungspunkt nennen.

0,1234 g gaben 21,6 ccm N (19°, 753 mm, 23 proz. KOH).		
Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₄ :		Gefunden:
N	19,6	19,9%

Acetylendiurein-dicarbonsäure-dimethylester

In entsprechender Weise wurden aus 30 g dioxyweinsaurem Natrium, 35 g Harnstoff und 150 ccm Methylalkohol 6 g Methyl-

¹⁾ H. Geisenheimer, R. Anschütz, Ann. Chem. 306, 47 (1899).

ester erhalten, d. h. 17 % der berechneten Ausbeute. Beim Umkrystallisieren aus der 50fachen Menge Wasser kamen kleine, öfters verfilzte Nadelchen oder lange Prismen mit schräger Endfläche. Von 310° ab gelblich. Zersetzungsp. 322° (k. Th.) unter Aufschäumen und Dunkelfärbung.

0,1433 g	gaben	0,1942 g	CO ₂	und	0,0478 g	H ₂ O.
0,0786 g	„	14,6 ccm	N (15°, 761 mm,	23 proz.	KOH).	
Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₆ N ₄ :			Gefunden:			
C		37,2			37,0 %	
H		3,9			3,7 „	
N		21,7			21,7 „	

Löslich in warmem Wasser; weniger in Methylalkohol; wenig in Eisessig.

Acetylendiurein-dicarbonensäure

Nachdem Versuche, den Diäthylester mit alkoholischer oder wäßriger Kalilauge zu verseifen, nicht zum Erfolge geführt hatten, wurde nach Geisenheimer und Anschütz gearbeitet. Eine unter Rückfluß kochende Lösung von 10 g Acetylendiurein-dicarbonensäure-äthylester in 300 ccm Wasser wurde nach und nach mit 12 g Ammoniumcarbonat versetzt. Nach 1/2 Stunde wurde filtriert und auf dem Wasserbade auf 50 ccm eingeeengt. Nach Verdünnen mit Alkohol auf das Doppelte krystallisierten 5 g Ammoniumsalz als Rohprodukt. Umkrystallisieren aus 30 ccm Wasser lieferte 4,1 g Reinprodukt. Von 243° ab Bräunung, bei 260° Rotbraun; bei weiterer Temperatursteigerung Dunkelfärbung ohne bestimmten Zersetzungspunkt.

Das hieraus mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz (9 g) wurde fein zerrieben, mit 1 Liter Wasser gemischt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde bei 20° und Unterdruck vorsichtig eingedampft. Beim Abkühlen krystallisierten feine, farblose Nadelchen. Ausbeute 1,75 g. Zur Reinigung wurde zweimal aus je 5 ccm Wasser von 60° umkrystallisiert. Zersetzungsp. 185° (k. Th.) unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Geisenheimer und Anschütz fanden entsprechend 183 bis 184°. Die Säure krystallisiert, worauf noch nicht hingewiesen ist, mit 1 Mol. H₂O.

0,0867 g	gaben	17,0 ccm	N (16°, 761 mm,	23 proz.	KOH).
0,1710 g	verloren	bei 100°	0,0116 g	H ₂ O.	
0,0873 g	„	„ 150°	0,0061 g	H ₂ O.	
0,0966 g	„	„ 105°	im Vakuum	0,0071 g	H ₂ O.

Berechnet für $C_6H_8O_8N_4 + 1H_2O$:		Gefunden:		
N	22,6	22,8	—	— %
H ₂ O	7,3	6,8	7,0	7,35 „

Die Säure ließ sich gegen Methylorange gut titrieren. 0,0780 g verbrauchten 66,6; 0,0611 g: 52,9 ccm n/100-Natronlauge (Titer 1,017), während sich 69,0 und 54,0 ccm unter Annahme einer zweibasischen Säure berechnen.

Bei einer zweiten Darstellung war die Ausbeute besser. Aus 23 g Ester wurden 11 g Ammoniumsalz, 26 g Bleisalz und 6 g Säure erhalten, d. h. 30% der aus dem Ester berechneten Menge.

Zersetzung von Acetylendiurein-dicarbonensäure

Trockene Acetylendiurein-dicarbonensäure (0,1 g) wurde in einem kleinen Probierring durch ein Paraffinbad erhitzt. Etwa entweichende Gase konnten durch ein Glasrohr in Bariumhydroxydlösung geleitet werden. Bei 185° wurde Beginn der Zersetzung beobachtet, und gleichzeitig Trübung des Barytwassers. Nachdem die Temperatur 2 Minuten auf 185—195° eingehalten war, wurde abgekühlt, und der Versuch mit der gleichen Substanzprobe wiederholt. Jetzt erfolgte weder Aufschäumen noch CO₂-Abgabe. Die Zersetzung war also gleich das erstemal zu Ende gegangen. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und als Acetylendiurein erwiesen.

Zur quantitativen Verfolgung der Spaltung wurde ein Chlorcalciumrohr und ein Kaliapparat vorgelegt, und ein Einleitungsrohr zum Einleiten von trockener und von CO₂ befreiter Luft angebracht.

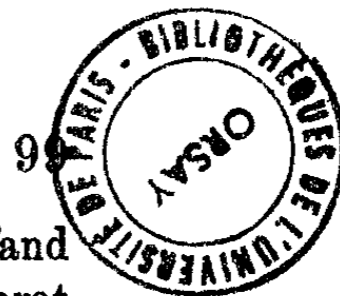
0,2537 g (Hydrat) verloren bei 185—195° 0,1128 g H₂O + CO₂. Im Kaliapparat wurde 0,0878 g CO₂ zurückerhalten.

Berechnet für $C_6H_8O_8N_4 + 1H_2O$:		Gefunden:	
2CO ₂ + H ₂ O	42,7		44,5 %
CO ₂	35,5		34,6 „

Der gebräunte Rückstand gab beim mehrfachen Umkrystallisieren Acetylendiurein von den typischen Krystallformen und Zersetzungserscheinungen.

In wäßriger Lösung zersetzte sich Acetylendiurein-dicarbonensäure beim Kochen ebenfalls. Zur quantitativen Verfolgung wurde ähnlich, wie eben beschrieben, verfahren. Die Lösung befand sich in einem 30 ccm-Erlenmeyer-Kolben, auf den ein kurzer Rückflußkühler aufgesetzt war. An ihn schloß

Oxydation der Harnsäure



sich Chlorcalciumrohr und Kaliapparat. Zwischen diesen befand sich ein Glashahn, der geschlossen wurde, wenn der Kaliapparat zur Wägung abgenommen wurde. Angewandt wurde 0,3425 g Acetylendiurein-dicarbonensäure-hydrat und 10 ccm Wasser.

Kochdauer in Stunden	abgespaltenes Kohlendioxyd		
	g	%	Mol.
1/2	0,0256	7,5	0,421
1	0,0430	12,6	0,708
1 1/2	0,0606	17,7	1,00
2	0,0723	21,1	1,19
3	0,1112	32,5	1,83
3 1/2	0,1151	33,6	1,89
4 1/2	0,1175	34,3	1,93
5	0,1177	34,4	1,94

Der Kölbcheninhalt gab beim Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes 0,1 g reines Acetylendiurein (ber. 39,4% N; gef. 39,0% N).

Acetylendiurein-carbonsäure nähert sich somit in ihrer Zersetzbarkeit stark der für die hypothetische Oxy-acetylendiurein-carbonsäure angenommenen Zersetzbarkeit.

V. Prüfung, ob die Oxydation von Harnsäure in alkalischer Lösung über 5-Oxy-pseudoharnsäure verlaufen kann

Neuere Untersuchungen hatten erwiesen, daß Harnsäure in saurer Lösung über 5-Oxy-pseudoharnsäure zu Alloxan oxydiert wird.¹⁾ Trotzdem die Wahrscheinlichkeit sehr gering war, daß die Oxydation in alkalischer Lösung denselben Weg geht, stellten wir einige Versuche an. Das Ergebnis war, daß Oxy-pseudoharnsäure durch Laugen sehr leicht unter Ammoniakabgabe angegriffen wird. Aus solchen Lösungen ließ sich auf keine Weise Uroxansäure oder Allantoin gewinnen. Oxalursäure ist aus Oxy-pseudoharnsäure in essigsaurer Lösung durch weitere Oxydation zwar zu erhalten; aber die Oxydation dauert wesentlich länger, als das bei der Oxydationslauge der Harnsäure der Fall war²⁾; in alkalischer Lösung wird Oxy-pseudoharnsäure durch Kaliumpermanganat unter Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff oxydiert: als Oxydationsprodukt wurde nur Oxalsäure, nicht aber Oxalursäure gefaßt.

5-Oxy-pseudoharnsäure³⁾ gibt nach Betupfen mit verdünnter Natronlauge sofort Ammoniak ab. Beim Auflegen eines Uhrglases, an das ein Stückchen feuchtes, rotes Lackmuspapier geklebt war, bläute sich dieses alsbald.

¹⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 122—123, 161 bis 164 (1923).

²⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 146 (1923).

³⁾ H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 28 (1916).

Beim Eintragen von 1,5 g Oxy-pseudoharnsäure in eine Lösung von 1,6 g Kali in 50 ccm Wasser war sofort Ammoniak zu riechen. Nach Zugabe von 3 g Kali wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei dauernd Ammoniak fortging. Der zurückbleibende, stark alkalische Sirup enthielt keine Spur Uroxansäure, die sich als schwer lösliches Kaliumsalz hätte ausscheiden müssen.

Bei einem weiteren Versuche wurde die alkalische Lösung als bald mit 2 ccm Eisessig angesäuert und auf 20 ccm, und weiterhin auf 5 ccm eingedampft. Es krystallisierte kein Allantoin aus. Dieser Versuch wurde mit gleichem Ergebnis wiederholt.

2 g Oxy-pseudoharnsäure wurden in einer Lösung von 2 g Kali in 30 ccm Wasser gelöst. $n/2$ -Kaliumpermanganatlösung wurde eingetropft, bis die Farbe dauernd stehen blieb, was nach etwa 30—40 Minuten der Fall war. Verbraucht wurde 50,2 und 53,3 ccm, was einer Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff entspricht. Aus der Lösung wurde Oxalsäure in 50% der berechneten Menge erhalten, aber kein Harnstoff. Auch Oxalursäure war nicht nachzuweisen.

In saurer Lösung ließ sich Oxy-pseudoharnsäure zu Oxalursäure oxydieren. Ein eisgekühltes Gemisch von 5 g Oxy-pseudoharnsäure und 15 ccm Wasser wurde in eine lebhaft bewegte, kalte Lösung von 3,8 g Kali in 120 ccm Wasser gegossen. Die entstandene Lösung wurde sofort mit 10 ccm Eisessig angesäuert und, ebenfalls unter starkem Rühren, nach und nach mit einer kalten Lösung von 2,6 g Kaliumpermanganat in 70 ccm Wasser tropfenweise versetzt; Dauer etwa 10 Minuten. Die dunkelviolette Lösung blieb 6 Stunden stehen. Bei halbstündiger Lüftung vermehrte sich nunmehr der Niederschlag von Mangandioxydhydrat stark; doch war die Farbe der Masse noch schmutzig violett. Nach weiteren 12 Stunden wurde abfiltriert, und das farblose Filtrat auf 50 ccm eingengt. Es krystallisierten 2,2 g Kaliumoxalurat, das an Krystallform und Zersetzungsp. 243° erkannt wurde, d. h. 47% der berechneten Menge. Aus dem Filtrate schied sich mit Salpetersäure 3,8 g Harnstoffnitrat ab, während sich für Bildung von 1 Mol. 3,0 g berechneten.

Oxy-pseudoharnsäure ist hiernach in der Oxydationslauge der Harnsäure als Zwischenprodukt sicher nicht vorhanden.

Die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff

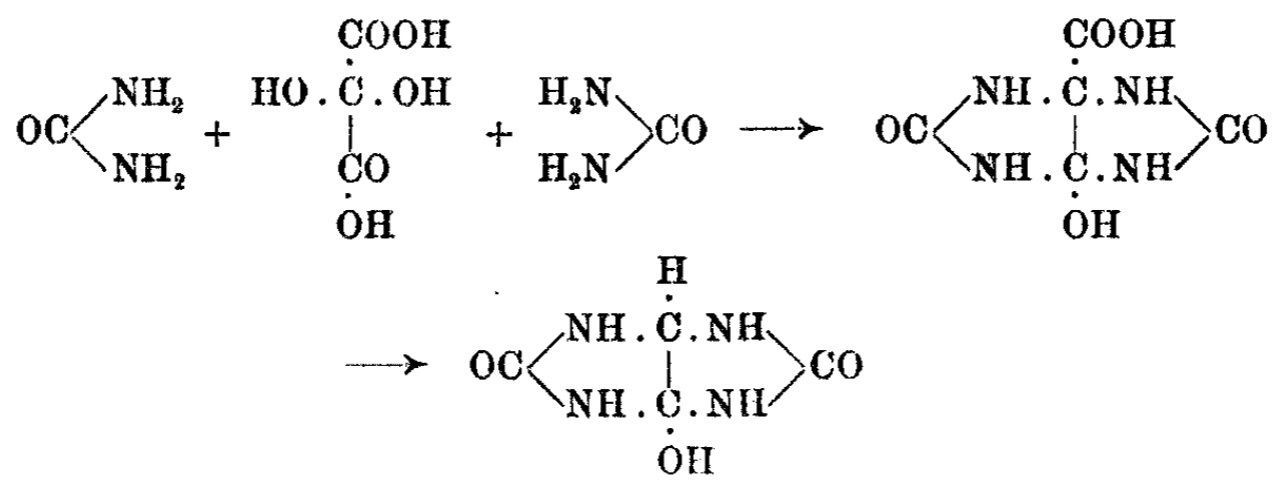
Von

Heinrich Biltz und Günther Schiemann

(Eingegangen am 24. März 1926.)

A. Michael¹⁾ erhielt beim Verschmelzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff Allantoin. Der Versuch ist unseres Wissens nie wiederholt worden. Und da die Angaben kurz sind, auch die Ausbeute nicht mitgeteilt wurde, entschlossen wir uns zu einer Nachprüfung.

Eine Nachprüfung interessierte uns auch aus einem anderen Grunde. Es erschien ein Zusammentreten beider Stoffe zu Oxy-acetylendiurein-carbonsäure möglich, die unter CO₂-Verlust in Oxy-acetylendiurein übergehen könnte:



Mesoxalsäure wurde nach Curtiss²⁾ aus Malonester und Stickoxyden N₂O₃ hergestellt. Das mit Wasser erhaltene Rohprodukt wurde nach Auskrystallisieren im Vakuumexsiccator durch Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator gereinigt. Schmp. 113—114°, entsprechend der Curtiss-Angabe 115—116°. Unser Präparat hielt sich an der Luft unverändert, während das von Curtiss, das wohl

¹⁾ A. Michael, Am. Chem. Journ. 5, 198 (1883).

²⁾ R. S. Curtiss, Am. Chem. Journ. 35, 477 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, 320.

nicht mit Äther gewaschen war, an der Luft Wasser anzog und zerfloß. Ausbeute 20% der berechneten.

Ein inniges Gemisch von 0,7 g Mesoxalsäure-monohydrat und 0,6 g Harnstoff (2 Mol.) wurde zur völligen Trocknung über Nacht im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Dann wurde es durch ein Paraffinbad langsam erwärmt, bis die Temperatur der Mischung 110° betrug. Auf dieser Temperatur wurde einige Stunden gehalten. Dabei ist Vorsicht nötig, weil die bei etwa 90° einsetzende, bei 110° stärker werdende Umsetzung die Temperatur des Gemisches leicht auf 150° und mehr steigen läßt, wodurch der Versuch unbrauchbar wird; sollte die Temperatur über die des Bades hinausgehen, so hebt man das Gefäß vorübergehend aus ihm. Die Umsetzung wird in einem kurzhalsigen Kölbchen vorgenommen, damit sich nicht im Halse Wasserdampf verdichtet und durch Zurückrinnen stört.

Man beobachtet zwischen 90 und 100° Aufschäumen; bald geht die Masse ohne Verfärbung nieder; eine klare Schmelze entsteht nicht. Es entweicht Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak und, wie besonders festgestellt wurde, Kohlenoxyd. Der Gewichtsverlust betrug nach 13 Stunden 0,48 g, d. h. 37%. Ein gleicher prozentischer Verlust (37,5%) wurde bei einem anderen Versuche mit 1,7 g Mesoxalsäure-monohydrat und 1,5 g Harnstoff gefunden.

Der Rückstand war, wie sorgfältige Versuche wiederholt zeigten, frei von Allantoin. Er löste sich sehr leicht in Wasser und zersetzte sich bei 240°, gab mit Lauge sofort Ammoniak ab, so daß ein Ammoniumsalz anzunehmen war, und zeigte mit Calciumchlorid eine schwache Oxalatreaktion, die beim Kochen des Gemisches stärker wurde. Somit war auf oxalursäures Ammonium zu schließen. Da der Zersetzungspunkt dem von reinem Ammoniumoxalurat sehr nahe kam, war zu schließen, daß schon das Rohprodukt recht rein war.

In der Tat zeigte eine Probe nach zweimaligem UmkrySTALLISIEREN aus wenig Wasser das Verhalten reinen Ammoniumoxalurats.¹⁾ Nadelchen. Schmp. 242° (k. Th.) unter Aufschäumen; Oxaluratreaktion mit Calciumchlorid.

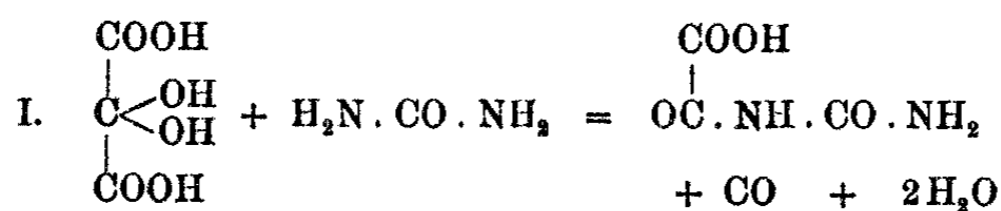
¹⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 150 (1923).

0,1025 g gaben 24,9 ccm N (18°, 756 mm, 50% KOH).

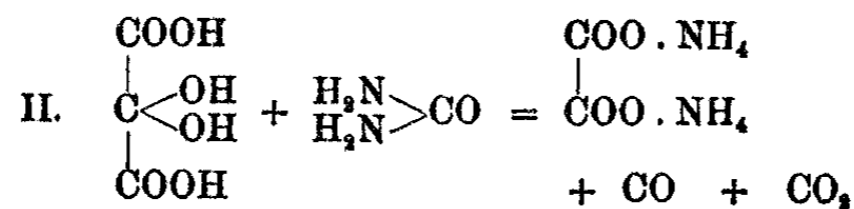
Berechnet für C ₃ H ₂ O ₄ N ₂ .NH ₄ :	Gefunden:
N 28,2	28,3 %.

Zur Sicherung dieses Befundes wurde 1 g Rohprodukt mit 10 ccm bei 0° gesättigter Kaliumacetatlösung bei Zimmertemperatur verrieben, bis alles gelöst war. Beim Kühlen kristallisierte 1 g Kaliumoxalurat als derbe Prismen mit schräger Endfläche aus. Nach Umkrystallisieren aus 5 ccm Wasser Zersetzungsp. 243° (k. Th.). Aus dem Kaliumsalze wurde weiterhin die freie Oxalursäure¹⁾ hergestellt. Zersetzungsp. 207—208°.

Für die Umsetzung ergibt sich aus diesen Beobachtungen folgendes Bild. Eine Hauptreaktion I liefert Oxalursäure, Wasser und Kohlenoxyd:



Gleichzeitig erfolgt in geringem Umfange eine Nebenreaktion II, die Ammoniumoxalat, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ergibt:



Schließlich zerfällt ein Teil des Harnstoffs und liefert das für Ammoniumoxalurat erforderliche Ammoniak.

Für Gleichung I berechnet sich ein Gewichtsverlust von 41,8%, für Gleichung II von 28%. Die beobachtete Gewichtsabnahme von 37% und 37,5% liegt zwischen beiden Werten und nähert sich dem ersteren stark.

Weitere Versuche führten schließlich zum Nachweise von Allantoin. Allantoin entsteht nur dann, wenn ein wenig Wasser hinzugesetzt wird; nie, wenn Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen wird.

Die beste, wenn auch noch geringe Ausbeute an Allantoin wurde erhalten, als 3,5 g Mesoxalsäure-hydrat mit 3 g Harn-

¹⁾ H. Biltz, H. Schauder, dies. Journ. [2] 106, 149 (1928).

stoff verrieben und 1 Stunde an der Luft offen stehen gelassen wurde, wobei die Masse zusammenbackte. Wurde nun langsam erhitzt, so begann (nach $\frac{1}{2}$ Stunde) bei etwa 70° Aufschäumen, was bei den oben beschriebenen Versuchen erst bei 90° einsetzte, und die Masse schmolz zu einem gelben Sirup zusammen. Nach einer weiteren halben Stunde war 110° erreicht; und nun wurde die Masse auf 110 — 115° während 3 Stunden gehalten. Die hierbei dunkler gefärbte Schmelze erstarrte beim Abkühlen nur unvollständig. Die Abscheidung erwies sich als Allantoin und wurde durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Erkannt wurde an Krystallform, Schmp. 237° (k. Th.) und Mischschmelzpunkt. Ausbeute 0,3 g, d. h. 7,4% der berechneten Ausbeute. Der sirupöse Bestandteil, der durch Absaugen abgetrennt war, gab mit etwas konzentrierter Salpetersäure 1,4 g Harnstoffnitrat. Somit wurde 22% des angewandten Harnstoffs unverändert zurückerhalten.

Es gelang auf keine Weise, die Ausbeute an Allantoin zu steigern, weder durch Änderungen in der Temperatur, noch der Erhitzungsdauer, noch der Wassermenge. Bei 90° entstand Allantoin in eben noch nachweisbarer Menge, bei 120 oder 150° überhaupt nicht mehr; ebensowenig bei größerem Wasserzusätze.

Als Ergebnis der Versuchsreihe ist zusammenzufassen, daß Mesoxalsäure-hydrat und Harnstoff beim Verschmelzen zwar Allantoin ergeben, aber nur wenn ein wenig Wasser zugegen ist, und auch dann nur in geringer Menge; und daß bei Ausschluß von Wasser oxalursaures Ammonium das Hauptprodukt ist, was bisher ebenfalls nicht bekannt war.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg

181. Fragen der organischen Chemie. II

Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds

Von

Max Trautz und **Edwin Ufer**

(Eingegangen am 6. April 1926)

I. Einleitung

Der gasförmige Formaldehyd (1) H.CHO , der bei fast allen Darstellungsarten zunächst entsteht, ist noch wenig untersucht. Nach keiner bisher angegebenen Darstellungsmethode läßt er sich mit Sicherheit in monomerer, leidlich haltbarer Gasform gewinnen (vgl. S. 118).

Ist er einmal darstellbar, so ist diese einfachste Form für die Untersuchung von Gasgleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten von hervorragendem Belang. Vorliegende Arbeit zeigt, wie man H.CHO rein und befriedigend haltbar gewinnt.

II. Frühere Darstellungsmethoden

Zunächst wurden schon beschriebene Arbeitsweisen systematisch untersucht.

A. Darstellung aus wäßrigen Lösungen

Die wäßrige Lösung haben Auerbach und Barschall (2) bearbeitet. In ihr besteht Gleichgewicht zwischen einem trimeren und einem monomeren Hydrat. Mit der Temperatur nimmt der Zerfall der trimeren Verbindung in die monomere etwas zu. Will man aus wäßrigen Lösungen durch Wasserentziehung oder Austreiben gasförmigen Aldehyd erhalten, so ist zu erwarten, daß man mehr monomolekularen Aldehyd bei höherer Temperatur bekommt.

1. Freimachen durch Austreiben und Verdampfen

Trotzdem Absaugen aus der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Aussicht bot, wurde auch dies versucht. Aus einem 100 ccm-Kölbchen mit 50 ccm wäßriger Formaldehydlösung wurde durch Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe das Gas entbunden, strich durch ein Glaswollefilter, dann über entwässertes Glaubersalz und trat in eine Bunte-Bürette zur Gasanalyse. Nur während der ersten Minuten entwickelte sich kräftig Gas. Es genügte jedoch nicht einmal zur Ausführung einer Gasanalyse.

Bei Destillation zeigt der Aldehyd nach Auerbach ein Paradoxon gegen den Satz von Konowalow (3), wonach „bei der Verdampfung eines Gemisches die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich so ändern muß, daß ihr Dampfdruck sich verkleinert“. Dies deutet man durch Instabilität, Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Monomerem, Polymerem und Hydraten. Die Destillate zeigten nicht die gewünschten Eigenschaften, sie waren wenig flüchtig und bestanden wahrscheinlich fast nur aus Hydraten des Formaldehyds, die sich bei Abkühlung wieder sehr rasch kondensierten und keine nennenswerten Mengen beständigen Formaldehydgases lieferten. Auch Destillationsversuche im Vakuum konnten diese Ergebnisse kaum bessern. Das Destillat war aldehydärmer als der Rückstand, der eine Anreicherung bis auf 40% Formaldehyd aufwies und bei späteren Versuchen (vgl. u.) Verwendung fand.

Die Untersuchung von Auerbach (2) erklärt dieses merkwürdige Verhalten durch die geringe Depolymerisationsgeschwindigkeit. Stört bei diesen Versuchen die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung, so läßt sich bei den weiter unten besprochenen Darstellungen gerade diese Langsamkeit der Reaktion mit Vorteil benutzen.

2. Freimachung durch Einwirkung chemischer Mittel

Bei Auftropfen konzentrierter Formaldehydlösung auf feingepulvertes Permanganat beobachteten Frankforter und West (4) „eine heftige Reaktion unter Bildung großer Mengen gasförmigen Aldehyds unter gleichzeitiger erheblicher Wärmeentwicklung“. Als beste Ausbeute an Formaldehydgas gaben sie 71,4% des angewandten Aldehyds an. Das Gas trat durch ein kurzes, aber weites Rohr in eine als Windkessel gedachte und mit Wasser als Auffangflüssigkeit beschickte Flasche. Den darin absorbierten Formaldehyd bestimmten die Forscher durch Titration. Denn es mangelt an geeigneten Analysenmethoden für gasförmigen Aldehyd, während für die wäßrige Lösung zahlreiche Methoden bekannt sind. Sie sollen schnell und bei Zimmertemperatur arbeiten. Wir fanden die KCN-Methode besonders geeignet und verwendeten sie.

Um reines Aldehydgas zu erhalten, haben wir den Apparat von Frankforter und West etwas verändert. Ein Rundkölbchen mit weitem Hals, Eintropftrichter und aufgesetztem Kugelkühler war durch

ein 3 m langes Gasentbindungsrohr mit zwei Absorptionsvorlagen verbunden. Die gasförmigen Produkte der Reaktion nach Frankforter und West bestehen nach unseren Untersuchungen nur zum geringsten Teil wirklich aus Formaldehydgas, der weitaus größte Teil sind Oxydationsprodukte, hauptsächlich CO_2 , bei deren Entwicklung geringe Mengen gasförmigen Formaldehyds mitgerissen werden. Die Hauptmenge des Formaldehyds wird aber wohl durch die Reaktionswärme verdampft, was bei Frankforter und West infolge sofortiger Abfangung des Gases im Wasser nicht so deutlich in Erscheinung treten konnte. Die Verdampfungsprodukte sind hauptsächlich Hydrate bzw. Polymere des Formaldehyds, denn bei unserer Anordnung bildete sich im Kühler ein in den Kolben zurückfließendes Kondensat, während sich das absichtlich lang gewählte Gasentbindungsrohr mit weißen gelatinösen Massen von offenbar höher molekularen Hydraten füllte. Titration der vorgelegten $n/10$ -KCN-Lösung ergab nur außerordentlich geringe Ausbeuten an Formaldehydgas, unter 1 v. H. der angewandten Formaldehydmenge, und konnte auch trotz weitestgehender Variierung der Versuchsbedingungen (Eintropfgeschwindigkeit des Formaldehyds, verschiedener Verteilungsgrad des KMnO_4 und seine Mischung mit den verschiedensten, den Reaktionsverlauf mildernden indifferenten Beimengungen, sowie Reaktionsdauer) nicht wesentlich gefördert werden. Auch Versuche unter vermindertem Druck änderten dieses Ergebnis nicht bedeutend.

Somit ist gezeigt, daß nach dieser Methode wohl Formaldehyd in Form seiner Hydrate oder Polymeren entwickelt werden kann, daß sie aber zur Entwicklung des gasförmigen $\text{H}\cdot\text{CHO}$ nicht geeignet ist.

3. Freimachung durch wasserentziehende Mittel

Einen grundsätzlich anderen Weg weisen die Untersuchungen von Auerbach und Barschall(2) an wäßrigen Formaldehydlösungen. Sie machen Hydratbildung des Formaldehyds sehr wahrscheinlich, die auch die Hartnäckigkeit erklärt, mit der einmal in Wasser gelöster Formaldehyd festgehalten wird. Geeignete Dehydratisierungsmittel mußten daher noch am meisten Aussicht auf Darstellung genügender Mengen gasförmigen Aldehyds bieten. Nur energisch und rasch wasserentziehende Mittel konnten dazu in Frage kommen, da der Formaldehyd mit anderen infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit entweder weiter reagiert oder von ihnen unbeeinflusst bleibt.

Daher wurde die Einwirkung von Phosphorpentoxyd untersucht, und zwar mit der schon bei der KMnO_4 -Methode beschriebenen Anordnung, also mittels des Eintropfverfahrens. Anfangs trat stürmisch Gas auf, durch Außenkühlung nur schwierig zu mäßigen. Schwerflüchtige Anteile wurden durch einen Rückflußkühler von neuem der Reaktion zugeführt. Das Gas wurde in $n/10$ -KCN-Lösung aufgefangen, wegen des heftigen Stroms in mehreren Absorptionsgefäßen hintereinander. Die Reaktion erlahmte schon nach wenigen Minuten durch Zersetzung des noch im Reaktionsgefäß verbliebenen Aldehyds unter

reichlicher Abscheidung von Kohle. So war die Ausbeute an Gas gering und konnte auch bei Fortsetzung der Versuche unter vermindertem Druck nicht im gewünschten Maß gesteigert werden. Zwar ließ sich so die Kohleabscheidung vollständig vermeiden, so daß die Gasentwicklung bedeutend länger im Gang blieb. Dagegen stellte sich schließlich weitgehende Polymerisation zu weißen gelatinösen Massen ein, die der weiteren Gasentwicklung ein Ziel setzte. Die Gasausbeute konnte nicht über einige Prozent der angewandten Formaldehydmenge gesteigert werden.

Die hierbei benutzten sehr formaldehydreichen Lösungen von der früher angegebenen Vakuumdestillation her (bis zu 50%) waren übrigens nur kurze Zeit haltbar. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd verlief an ihnen äußerst stürmisch, so daß die Reaktion durch Suspension in Glaswolle und sehr vorsichtiges Zugeben der Formaldehydlösung zu mildern war. Die reichliche Gasentwicklung dauerte länger an. Aber Entbindung gasförmigen Aldehyds in dem der hohen Konzentration der Lösung entsprechenden Maß trat nicht ein. Vielmehr setzte hier nach einiger Zeit vollständige Polymerisation, Erstarrung zu einer festen weißen Masse der weiteren Gasentwicklung ein Ende. Auch hier waren Ausbeuten von Formaldehydgas von mehr als 5 v. H. der angewandten Formaldehydmenge bestimmt nicht zu erreichen. In Wirklichkeit war die Ausbeute noch geringer, da man das entwickelte Rohgas keiner weiteren Reinigung unterzog.

Die gesamten vorliegenden Darstellungsmethoden aus wäßrigen Lösungen eignen sich also, da man ungewöhnlich große Mengen an Ausgangsmaterial verbraucht, nicht für Darstellung reinen Aldehydgases.

Drei Eigenschaften des Formaldehyds hindern, wie wir gesehen haben, seine Gewinnung auf diesen Wegen:

1. die starke Neigung zur Polymerisation; bei gewöhnlicher Temperatur Stabilität nur für höhere Polymere;
2. die starke Affinität zu Wasser, aus der sich das abnorme Verhalten einer wäßrigen Formaldehydlösung erklärt;
3. die leichte Angreifbarkeit des Formaldehyds durch verschiedene Reagenzien.

Während sich aus dem letzten Grund eine Mäßigung der Reaktionsgeschwindigkeit empfiehlt, begünstigt gerade sie wegen der zur Verfügung stehenden längeren Zeit die Polymerisation. Ein Hauptfehler der Darstellungsweise aus wäßrigen Lösungen ist die Mitdestillation bzw. das Mitgerissenwerden von Wasser, das, wie wir später zeigen werden, die Beständigkeit des monomeren Aldehydgases besonders ungünstig beeinflußt.

B. Freimachung durch Zersetzung der festen Polymeren

Die letzte Schwierigkeit umgeht man, wenn man vom festen Polymerisationsprodukt des Formaldehyds, dem Paraformaldehyd, ausgeht. Zwar ist dieser auch nicht ganz wasserfrei; doch läßt sich die geringe Menge noch vorhandenen Wassers aus ihm schon eher durch geeignete Methoden abtrennen.

Auch hier sind in der Literatur Darstellungsmethoden angegeben. Dies ist auch historisch der erste Weg, auf dem monomeres Aldehyd von Kekulé(6) erhalten wurde. Wir griffen daher auf seine ersten Versuche zurück. Er bekam den Formaldehyd durch Erhitzen der möglichst trockenen polymeren Modifikation gasförmig und verdichtete ihn „durch ein Gemisch von fester Kohlensäure mit Äther zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp. -21° “. Er stellte weiterhin fest, daß die Flüssigkeit „sehr leicht Polymerisation erleidet, bei -20° schon ziemlich rasch, aber ruhig in eine weiße Substanz“, reinen Paraformaldehyd, übergeht. Bei höherer Temperatur dagegen ging die Polymerisation ganz plötzlich „unter explosionsartigem Aufspritzen und knatterndem Geräusch“ vor sich. Harries(7) erhielt bei der Anwendung noch stärkerer Abkühlung mittels flüssiger Luft eine „weiße Krystallmasse, die beim Erwärmen bei -92° zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt“. Die Trübung konnte Harries mittels Filtrieren durch ein Faltenfilter beseitigen, während Versuche, „die Dämpfe“ vor der Kondensation durch Trockenmittel „vollständig wasserfrei zu erhalten“, mißlingen. Chlorcalcium absorbierte die Dämpfe größtenteils oder veranlaßte sie zur Polymerisation, während Phosphorpentoxyd zu chemischen Eingriffen und zur Verkohlung führte. Die Ausbeute an monomeren Formaldehyd wurde dadurch so stark verringert, und die Beschaffenheit des monomeren Kondensats so weitgehend verändert, daß beim Versuch, aus ihm reinen gasförmigen Formaldehyd darzustellen, starke Detonation der Dämpfe eintrat. Harries mahnt deshalb zur Vorsicht und kommt zu dem Schluß, daß auf diesem Wege Reindarstellung von gasförmigem Formaldehyd nicht möglich ist. Leider sind beide

Mitteilungen nur äußerst skizzenhaft, bei Kékulé ist die Versuchsanordnung überhaupt nicht, bei Harries nur in kurzen Umrissen angegeben. Die Herren Cambier und Brochet(8), später Auerbach und Barschall(2) verdünnten das aus dem festen Paraformaldehyd entwickelte Gas mit trockenem N_2 , um so die Repolymerisation hintanzuhalten, mußten dabei allerdings auf reines monomeres Gas verzichten, da die Depolymerisation nur äußerst unvollkommen blieb.

Durch unsere Versuche in dieser Richtung wurden die Verhältnisse bei der Destillation, Kondensation und Polymerisation des Formaldehyds wesentlich geklärt, wenn es uns so auch nicht gelang, monomeres Formaldehydgas in reiner, bei Zimmertemperatur längere Zeit haltbarer Form darzustellen. Die Verdampfungsprodukte des Formaldehyds wurden über Quecksilber aufgefangen. In ihnen selbst tritt wie auch bei Verdünnung mit N_2 oder CO_2 sehr schnell Polymerisation ein; auch war es nicht möglich, durch Mischen von Paraformaldehyd mit CO_2 abgebenden Reagenzien eine größere Stabilität des hieraus durch Erwärmen auf $100-120^\circ$ erhaltenen, von vornherein mit CO_2 verdünnten Formaldehydgases zu erzielen.

Auch Versuche zur Darstellung ohne indifferenten Gasstrom unter stark vermindertem Druck durch einfaches Erhitzen führten nicht zu ausreichendem Erfolg. Als Entwicklungsgefäß diente dabei ein kurzes, weites Probierröhr, an dessen oberem Ende ein enges Gasentbindungsrohr angeschmolzen war, das in eine ebenfalls angeschmolzene 2-Liter-Kugel endete. Ihr Volumen genügte als künstliche Atmosphäre zum Konstanthalten des Wasserstrahlvakuum.

Zwar zeigte sich bei diesen Versuchen die Repolymerisation bei Drucken unter 100 mm zunächst nur schwach. Erst nach längerem Erhitzen bildete sich ein hauchdünner Beschlag, der sich auch bei längerem Fortsetzen der Versuche nicht sehr verstärkte. Erst beim Übergang zu höheren Drucken traten entsprechend dem Druckanstieg immer stärkere Beschläge auf, einerlei, ob das Gas die Kugel nur durchströmte, oder ob es in der Kugel verweilte. Doch waren die erzielten Gasmengen bei den niederen Drucken nur gering, und die Stabilität erschien uns noch nicht ausreichend.

Mit die wichtigste Beobachtung bei diesen Versuchen wurde an dem engen, der Verstopfung durch Polymerenablagerung besonders ausgesetzten Gasentbindungsrohr gemacht. Es wurde durch ein untergestelltes Flämmchen schwach erwärmt. Dabei zeigte sich das Rohr, obwohl die Erwärmung kaum über 50—80° getrieben wurde, auch bei höheren Formaldehyddrucken vollkommen beschlagfrei im Gegensatz zu seiner Umgebung. Daraus war zu ersehen, daß das Formaldehydgas bei leicht erreichbaren Temperaturen seine große Polymerisationsneigung zum mindesten zu festen polymeren Modifikationen verliert, wenn es vielleicht auch keinen Anspruch auf völlig reines monomeres Gas machen konnte.

Außerdem bewiesen diese Versuche, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Depolymerisation des erhaltenen Gases — was nicht weiter zu verwundern — bei niederen Drucken am größten ist. Auch deuten sie auf den die Polymerisation fördernden Einfluß geringer Feuchtigkeitsspuren hin, der sich an der Stärke des Beschlags auf den Wasserspuren am meisten ausgesetzten Teilen des Apparats zeigte.

III. Neue Darstellungsweise

Bedeutete also die so modifizierte Methode einen Fortschritt in der Darstellung monomeren Aldehydgases, so lieferte sie wegen der sehr kleinen Drucke doch nur kleine Gasmengen. Es lag nahe, diesen Mangel durch Kombination mit der von Kékulé angewandten Tiefkühlung zu beseitigen. Drei Umstände mußten die Darstellung günstig beeinflussen:

1. Auslese der leichtest flüchtigen, also niedrigst-molekularen Anteile des angewandten Formaldehyds durch die bei dem niederen Druck bedeutend tiefere Gasentwicklungstemperatur.

2. Beseitigung der Repolymerisationsgefahr durch Arbeiten im Wasserstrahlvakuum und Heizung der Gasentbindungsrohre auf wenig unterhalb der Gasentwicklungstemperatur.

3. Festhalten und Anreichern des entwickelten Formaldehydgases im tief gekühlten Gefäß.

Die Kondensation wurde zunächst mit einer Mischung von fester CO_2 mit Toluol versucht. Kondensationsgefäß war ein

sehr weites Reagenzrohr mit eingeschliffener und fast bis auf den Boden reichender, nach unten erweiterter Zuleitung und seitlich angesetzter Ableitung. Jedoch genügte die Abkühlung offenbar infolge des stark verminderten Drucks noch nicht zur Kondensation des Gases. Im Gefäß sammelten sich nur geringe Mengen polymerer Ablagerungen, während im dahintergeschalteten Blasenähler gleichzeitig lebhafter Gasdurchgang herrschte. Trotzdem zeigte sich bereits günstige Wirkung der Tiefkühlung. Das Gas legte jetzt eine bedeutend weitere Wegstrecke ohne Polymerenablagerung zurück, als vorher (Reinigung von Polymerisationskeimen).

Gewinnung größerer Gasmengen war durch nochmalige Kondensation mit flüssiger Luft möglich, wozu ein zweites, dem ersten ähnliches Kondensationsgefäß angeschlossen wurde. Darin erhielt man dann ein festes Kondensat, das beim Entfernen der Kühlflüssigkeit schmolz, sich aber sofort wieder unter kurzem Aufsieden und Zerspritzen polymerisierte. Man durfte kaum fehlgehen, wenn man die als feine Trübung in der erhaltenen Flüssigkeit vorhandenen Polymerisationskeime für dieses eigentümliche Verhalten verantwortlich machte und sie daher zunächst durch folgende Mittel zu beseitigen suchte.

1. Beschränkung der bereits in das erste Kondensationsgefäß gelangenden, noch nicht monomeren Gasanteile auf ein Minimum, also flüssige Luft als Kühlmittel auch für das erste Kondensationsgefäß.

2. Ablagerung der Polymeren in den obersten Teilen des ersten Kondensationsgefäßes.

Die erste Bedingung stellte an die Glasgefäße die äußerste Anforderung, da gleichzeitig eine Erhitzung des Gases bis unmittelbar über die Kühlflüssigkeit nötig war. Bei den Versuchen mit dieser Anordnung blieb zwar fast das ganze Kondensat im ersten Kondensationsgefäß, jedoch trat die erhoffte Trennung zwischen polymerem und monomerem Kondensat nicht in gewünschtem Maß ein. Das nach Entfernung der Kühlung aus dem ersten Kondensationsgefäß stürmisch unter Mitnahme von Polymerisationskeimen in das zweite übergehende Destillat war noch nicht rein genug.

Eine zweistufige Kondensation in den hier vorliegenden Verhältnissen in Form und Größe besonders angepaßten Kondens-

sationsgefäßen führte schließlich im Verein mit einer Reihe aufeinanderfolgender Kunstgriffe, die sich bei der Darstellung wenig stabiler Verbindungen oder der Trennung von Gemischen bewährt haben, zum Ziel.

Der bei 100° größtenteils aus monomerem Formaldehydgas bestehende Abdampf des Sublimationsgefäßes wird durch flüssige Luft abgeschreckt. Dadurch wird das bei der hohen Temperatur für das monomere Gas günstige Gleichgewicht festgefroren, und Wasserreste frieren dabei aus. Aus diesem bereits von der Hauptmenge des Polymeren befreiten Kondensat von monomerem Formaldehyd und den noch darin verbliebenen Polymeren wird bei einer immer noch so tiefen Temperatur, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Monomeren immer noch außerordentlich gering ist, dieses ausgeschmolzen (Aus-saigern).

Das flüssige, schon fast reine Monomere wird aber sofort wieder durch flüssige Luft zum Erstarren gebracht, um die, wenn auch langsame, Polymerisation der flüssigen Phase tunlichst zu verhindern. Der ziemlich reine, feste monomere Formaldehyd wird bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage rasch abdestilliert. Die Destillation findet in so kurzer Zeit statt, daß keine meßbare Polymerisation im Gas eintreten kann, und somit eine nochmalige Trennung des monomeren Formaldehyds von seinen Polymeren beim Übergang vom ersten ins zweite Kondensationsgefäß stattfindet.

Das fraktionierte Ausschmelzen und Wiedererstarrenlassen wird zur Reinigung von den letzten etwa noch mitgerissenen Polymerisationskeimen im zweiten Kondensationsgefäß nochmals wiederholt, und so ein reines monomeres Kondensat erhalten, das sich ohne Polymerisationserscheinungen vollständig verdampfen läßt.

Aus ihm wird das reine monomere Formaldehydgas zu Versuchszwecken durch abermalige fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen. Der Reinigungsprozeß durchläuft also nacheinander folgende Stufen:

1. Sublimation und Abschreckung;
2. fraktioniertes Ausschmelzen;

3. fraktionierte Destillation im Vakuum;
4. nochmaliges fraktioniertes Ausschmelzen und nochmalige fraktionierte Destillation.

Der Apparat nahm nach vielen Wandlungen die aus Fig. 1 und 2 ersichtliche Form an.

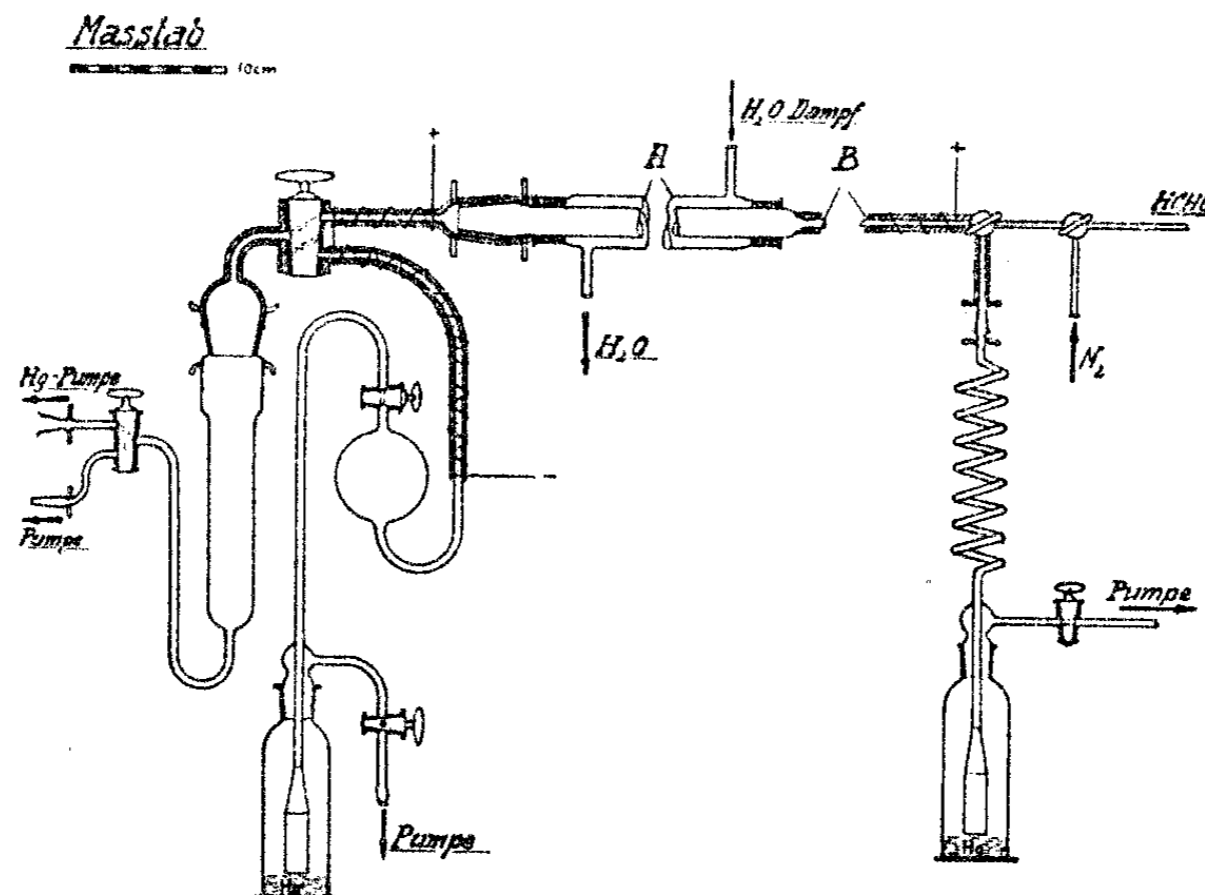


Fig. 1.

Durch *A* ist ein mit H_2O -Dampf geheizter Liebigkühler angedeutet. Bei *B* sind die Kondensationsgefäße in der Reihenfolge von Fig. 2 einzusetzen.

20 g über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneter Paraformaldehyd werden in gut gereinigte Glaswolle eingestäubt. Der auf Dichtigkeit geprüfte Apparat wird in zum späteren Gasstrom umgekehrter Richtung¹⁾ mit N_2 ausgespült, und ebenso evakuiert. Nun wird langsam auf 110° erwärmt.

Die ersten Anteile des Gases enthielten die Hauptmenge des noch zurückgebliebenen Wassers und wurden deshalb ins Freie abgeleitet. Zwei mit flüssiger Luft gefüllte Leerwandgefäße wurden dann vorsichtig über die beiden Kondensationsgefäße geschoben, und nach genügender Anwärmung des Zu-

¹⁾ Vgl. A. Curtius, Aktiver Wasserstoff, Dissert. Heidelberg 1926.

leitungsrohres zum ersten Kondensationsgefäß und geeigneter Drehung des Friedrichshahns mit der Auffangung des Gases begonnen. Durch den großen Temperatursprung auf kleinstem Raum, dem das Gas beim Eintritt ins erste Kondensationsgefäß unterliegt, trennt es sich sofort in einen polymeren Anteil, der sich als dichter Belag unmittelbar um die Eintritts-

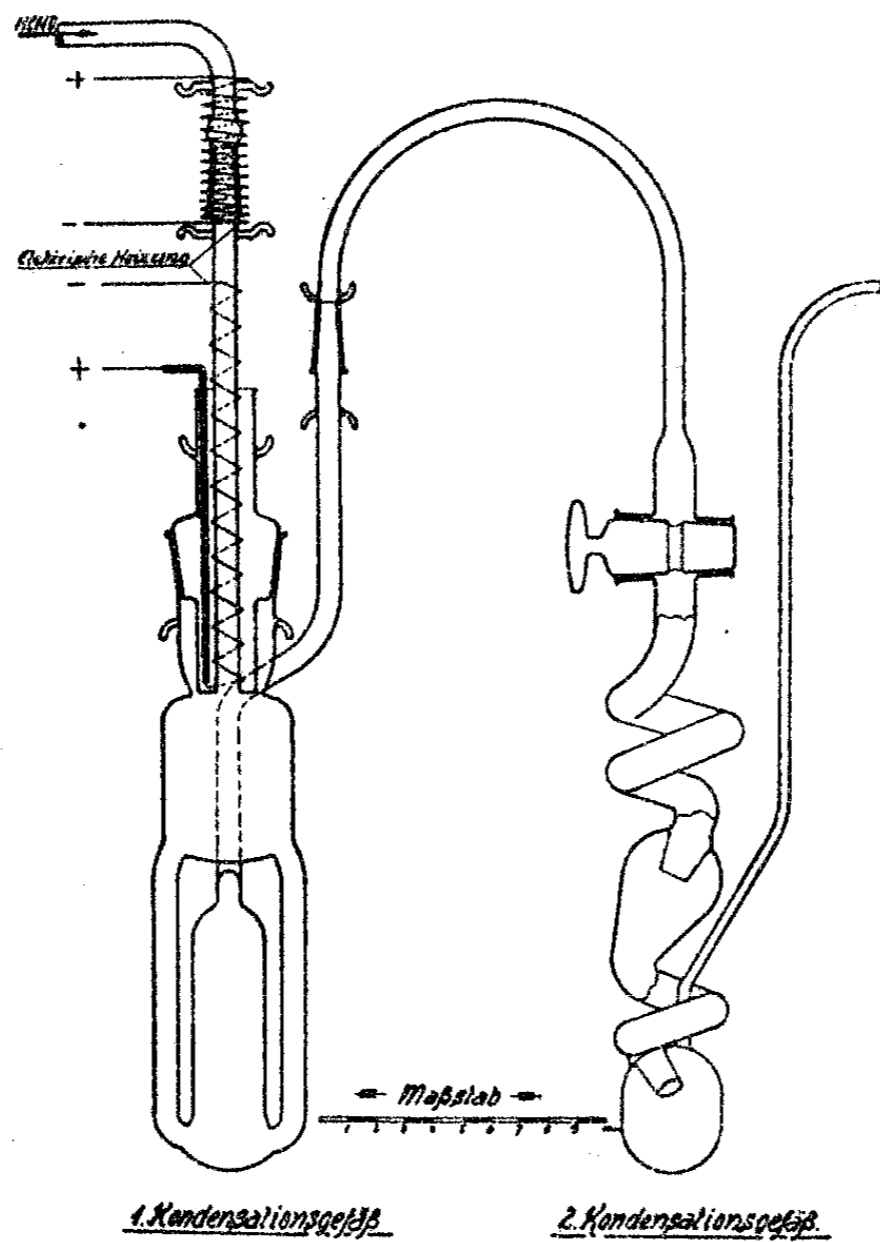


Fig. 2.

stelle des entwickelten Gases absetzt (am obersten Teil der Wand des ersten Kondensationsgefäßes), und einen monomeren. Das Polymerisat enthält auch die 5% Wasser, die auch im getrockneten Paraformaldehyd stets noch vorhanden sind. Dieses Wasser scheint zur Entstehung eben gerade dieses merkwürdigen Polymeren notwendig zu sein, das sich in verschiedener Hinsicht von dem Paraformaldehyd und den übrigen

bekannten Polymeren unterscheidet. Es setzt sich zum Unterschied von ihnen in dichten kompakten Massen ringförmig am Rand des Kondensationsgefäßes ab und ist so wenig spröde, daß es sich davon ablösen läßt. Es löst sich in Wasser nicht, in schwefelsaurer Lösung von KMnO_4 und selbst in stark schwefelsaurer Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ langsamer auf, als monomere Formaldehyd oder dessen sonstige aus dem HCHO -Gas entstehende Polymere. Nach Abtrennung des Wassers und dieses Polymeren polymerisiert sich der Formaldehyd viel langsamer. Diese nicht näher untersuchte Modifikation des Formaldehyds ist wohl identisch mit dem von Herrn Staudinger(9) untersuchten Trioxymethylen, wenn sie hier auch wahrscheinlich bei der langen Entwicklungsdauer mit geringen Mengen anderer Polymeren verunreinigt ist.

Der monomere Anteil dagegen schichtet sich auf dem Boden des Kondensationsgefäßes als feste schneeartige Masse auf.

Nach ungefähr zweistündiger Entwicklung, während der die rasch um den geheizten oberen Rand des Gefäßes verdampfende flüssige Luft dauernd ersetzt werden muß, hat sich genügend monomeres Kondensat gebildet, so daß die Entwicklung abgebrochen werden kann. Durch vorsichtiges Erwärmen des oberen Teils des ersten Kondensationsgefäßes mittels langsamen Auf- und Abbewegens des Kühlmittels wird der monomere Aldehyd abgedampft. Der untere Raum des Kondensationsgefäßes taucht dabei dauernd in flüssige Luft, während die noch darin vorhandenen Polymerenreste im oberen Teil zurückbleiben. Das monomere Destillat erstarrt jedoch sofort wieder in dem unteren, dauernd in flüssiger Luft befindlichen Teil des ersten Kondensationsgefäßes, aber jetzt bereits in sehr weitgehend gereinigter Form, und kann sich bei der tiefen Temperatur nicht rückpolymerisieren.

Überdestillieren ins zweite ganz in flüssige Luft tauchende Kondensationsgefäß mittels sehr sorgfältiger geringer Erwärmung reinigt es noch weiter. Hierbei bleibt der Durchgang durch die warme Zwischenzone entsprechend den oben angeführten Beobachtungen ohne schädigende Wirkung. Der monomere Formaldehyd scheidet sich in den mit flüssiger Luft gekühlten, beiden oberen Windungen des zweiten Kondensationsgefäßes als durchsichtige eisartige Masse ab. Sie wird dann durch

Einbringen in ein über dem Kühlmittel liegendes geeignetes Temperaturgebiet zum Schmelzen und Abtropfen in die erste eiförmige Erweiterung gebracht. Diese liegt jedoch mit ihrem unteren Drittel noch in der Kühlflüssigkeit, so daß hier wiederum sofortige Erstarrung der abgeschmolzenen Anteile eintritt. Nochmaliges Wiederholen dieses Verfahrens liefert schließlich in der unteren Kugel des zweiten Kondensationsgefäßes den reinen monomeren festen Aldehyd. Durch gelindes Erwärmen kann er unverändert geschmolzen und durch einfaches Entfernen des Kühlmittels zu Versuchszwecken abdestilliert werden.

IV. Qualitatives Verhalten des Formaldehydgases

Das Gas war leicht mittels derselben Reaktionen, wie sie auch die wäßrigen Lösungen geben, als Formaldehyd zu erkennen. Zur Absorption läßt man es am besten in ein evakuiertes und mit Absorptionsflüssigkeit beschicktes Gefäß einströmen. Die katalytische Wirkung des über der Absorptionsflüssigkeit befindlichen Wasserdampfes ist so stark, daß das Gas sich augenblicklich zu schneeartigen wolkigen Massen zusammenballt und zu enge Gefäße verstopft werden. Unsere Anordnung bestand in zwei hintereinandergeschalteten Kaliapparaten. Hierbei wurden die festen Polymeren leicht von der Absorptionsflüssigkeit aufgenommen.

Permanganat entfärbte sich in verdünnter und in konzentrierter Schwefelsäurelösung schnell. Etwas langsamer verläuft die Reduktion von Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung.

Die beste Identifizierung war jedoch durch die Polymerisationserscheinung gegeben. Hierzu wurde eine Halbliterkugel durch einen Dreiweghahn, der gleichzeitig ein Evakuieren gestattete, an das zweite Kondensationsgefäß angeschlossen. In die evakuierte, vorher sorgfältig gereinigte Kugel ließ man das Gas einströmen. Die Polymerisation, kenntlich an der Bildung eines hauchdünnen Belags, tritt erst nach einiger Zeit ein, schreitet aber nach Bildung der ersten Polymerenspuren rascher fort unter Absetzen eines dicken, weißen Beschlags an der Wand. Im nicht durch Tiefkühlung gereinigten Gas, oder in nicht aufs peinlichste gereinigten und getrockneten Gefäßen setzte die Polymerisation sofort ein.

Durch Keime oder Feuchtigkeitsspuren läßt sich auch das anfängliche Mißlingen zahlreicher Versuche mit Formaldehydgas erklären. Beim Eintauchen der Kondensationsgefäße in die flüssige Luft wurden aus dem zur Pumpe führenden Leitungsstück aus früheren Versuchen stammende Polymerisationskeime in die Kondensationsgefäße hineingerissen. Eine in die Pumpenleitung gelegte, vor jedem Versuch sorgfältig gereinigte, mit Quecksilber beschickte Waschflasche half dem Übelstand ab. Besonders stark begünstigt neben Feuchtigkeit feinst verteilte Kohle die Polymerisation, wie sie auch Formaldehydgas begierig absorbiert.

Die bisherigen Ergebnisse ließen erhoffen, bei der Auf-
findung noch besserer Bedingungen Formaldehydgas auch für längere oder praktisch beliebig lange Zeit beständig zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden die Versuche bei erhöhter Temperatur fortgesetzt. Hierzu wurde statt der obigen Halbliterkugel eine starkwandige Einliterkugel eingesetzt, die in einem Paraffinbad erhitzt werden konnte.

War das monomere Kondensat in der früher beschriebenen Weise dargestellt, die Kugel auf Versuchstemperatur gebracht und evakuiert, so wurde sie mit dem gegen das erste Kondensationsgefäß verschlossenen zweiten Kondensationsgefäß verbunden, und das absiedende Gas strömte ein. Nach Schließung des Hahns zwischen Kondensationsgefäß und Kugel war die Beobachtung des Gases bei verschiedenen Temperaturen möglich. Variierte man bei der Darstellung des monomeren Aldehyds seine Menge, so hatte man auch beliebige Drucke zur Verfügung. So konnten die verschiedensten, wenn auch nicht genau vorausbestimmbaren Drucke und Temperaturen von Zimmertemperatur bis zu 120° in Anwendung kommen. Von Temperaturen über 80° an zeigte sich das Gas bei allen erhaltenen Drucken beliebig lange beständig. Die Versuche wurden bis zu mehreren Stunden ausgedehnt.

Sie führten zu dem Ergebnis, daß man mit Formaldehydgas unter obigen Bedingungen bei beliebigen Konzentrationen ebenso arbeiten kann, wie mit anderen Gasen unter den üblichen Bedingungen. Immerhin ist Vorsicht geboten, daß sich nicht durch Undichtigkeiten dem Formaldehydgas Luft beimischt, sonst führt dies

zu gefährlichen Explosionen unter Gefäßzertrümmerung. Daher wurde die Apparatur in allen Teilen miteinander verschmolzen.

V. Analysenmethoden

1. Die KCN-Methode (10) beruht auf der Anlagerungsfähigkeit von KCN an Formaldehyd zu der in Wasser löslichen K-Verbindung des Oxyacetonitrils mittels der Cyanhydrinreaktion, aus der mit AgNO_3 in schwach salpetersaurer Lösung kein AgCN ausfällbar ist.

Analysengang:

Man tropft in eine abgemessene, überschüssige Menge salpetersaurer Silbernitratlösung eine abgemessene Menge KCN-Lösung ein, die die Formaldehydlösung bereits zugesetzt enthält. Der KCN-Gehalt der Lösung muß gegenüber dem Formaldehyd Gehalt der zugegebenen Formaldehydlösung im Überschuß bleiben. Ausfällen des überschüssigen KCN als AgCN und Abfiltrieren davon. Rücktitration des überschüssigen AgNO_3 mit NH_4SCN -Lösung nach Volhard.

2. Die H_2O_2 -Methode von Blank und Finkenbeiner (11) benutzt die Oxydationsfähigkeit des Formaldehyds durch H_2O_2 zu Ameisensäure in alkalischer Lösung unter Rücktitration des angewandten Alkaliüberschusses.

Analysengang:

Eine abgewogene Menge Formalin wird in überschüssige 2/n-NaOH-Lösung gegeben und unter langsamem Zugeben von reinem (säurefreiem) 3 prozent. H_2O_2 während einiger Minuten oxydiert. Nach einigem Stehen unter öfterem Umschütteln wird die noch unverbrauchte NaOH-Lösung mit H_2SO_4 oder HCl zurückgemessen.

Tabelle 1

a) HCHO-Gehaltsbestimmungen der verwendeten Formaldehydlösung
Ausgangsmaterial: Käufliche Formalinlösung.
Angewandt: 10 ccm einer 1 : 100 mit Wasser verdünnten Formalinlösung.

	I.	II.
HCHO-Prozentgehalt der Ausgangsformalinlösung	36,78 %	36,46 %
Mittel	36,62 %	

b) Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

1. Durch Austreiben

	I.	II.
HCHO-Gehalt der Ausgangslösung .	36,62 %	36,62 %
HCHO-Prozentgehalt der Formalinlösung nach dem Versuch . . .	35,82	35,66
Ausbeute an in Freiheit gesetztem Formaldehydgas	0,80	0,96

Tabelle 2

Analysen zu den Darstellungsversuchen von
Formaldehydgas

2. Durch Destillation einer Formalinlösung von 36,62% HCHO-Gehalt

Aus 100 g Formalinlösung werden je 40 g überdestilliert. HCHO-Gehaltsbestimmung von Destillat und Rückstand, durchgeführt mit je 10 ccm derselben 1:100 mit Wasser verdünnt.

	bei Atmosphärendruck		im Vakuum	
	Versuch I	Versuch II	Versuch I	Versuch II
Gesamt-HCHO-Gehalt in Destillat + Rückstand				
nach dem Versuch . .	35,78 g	35,86 g	35,52 g	35,24 g
HCHO-Gehalt der angew. Formalinlösung				
vor dem Versuch . . .	36,62	36,62	36,62	36,62
in Freiheit gesetzte Form- aldehydgasmenge . . .	0,84	0,76	1,10	1,38

VI. Quantitative Versuche mit Formaldehydgas

1. Durch das Bisherige ist die Möglichkeit zu quantitativen Versuchen am HCHO-Gas gegeben. Zuerst mußte geprüft werden, ob das Gas dem Gasgesetz einigermaßen gehorcht oder sich etwa merklich umkehrbar polymerisiert, bzw. wie groß etwa die Abweichungen wären. Ergab Druckmessung bei konstantem Volumen und bei Variation der Temperatur eine geradlinige p - T -Kurve, so gilt das Gasgesetz hinreichend.

Dabei mußte die teilweise Polymerisation des Gases in dem aus dem Bad herausragenden kurzen, kalten Leitungstück vermieden, und der Druck im Innern der Kugel gemessen werden. Sorgfältig getrocknetes, reines Quecksilber war allein als Sperrmittel geeignet, da merkwürdigerweise an ihm keine Polymerisation auftrat. Die Polymerisation an den Verbindungsrohren zum Manometer ließ sich durch Umwickeln mit Asbestschnur und elektrisch beheiztem Cr-Ni-Draht vermeiden. So ward die Glasleitung und das über der Sperrflüssigkeit befindliche Manometer ebenfalls auf die in der Kugel herrschende Versuchstemperatur gebracht.

Tabelle 3

Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

3. Durch Auftropfen von Formalin auf KMnO_4

Absorption des entwickelten Gases in 20 ccm n/10-KCN zur Analyse verwendet: a) bei Atmosphärendruck b) bei 50 mm Hg	angewandt 10 g KMnO_4 10 g durch Destillation konzentrierte Formalinlös. (47,96%) = 4,79 g HCHO 20 ccm Absorptionsflüssigkeit	
	I.	II.
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . . .	0,82 %	1,50 %
Ausbeute an entwickelten Formaldehyd . . .	0,95 %	1,90 %

Tabelle 4

Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

4. Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Formalin

Absorption des entwickelten Gases in 40 ccm n/10-KCN zur Analyse verwendet: a) bei Atmosphärendruck b) bei 50 mm Hg	angewandt 10 g P_2O_5 10 g durch Destillation konzentrierter Formalinlös. (48,44%) = 4,844 g HCHO 20 ccm Absorptionsflüssigkeit	
	I.	II.
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . . .	1,97 %	2,53 %
Ausbeute an entwickelten Formaldehyd . . .	2,25 %	3,03 %

Ein ganz kurzes Differentialmanometer mit fast vollständiger Quecksilberfüllung und daran angeschlossenem eigentlichem Manometer maß die Absolutdrucke (Fig. 3).

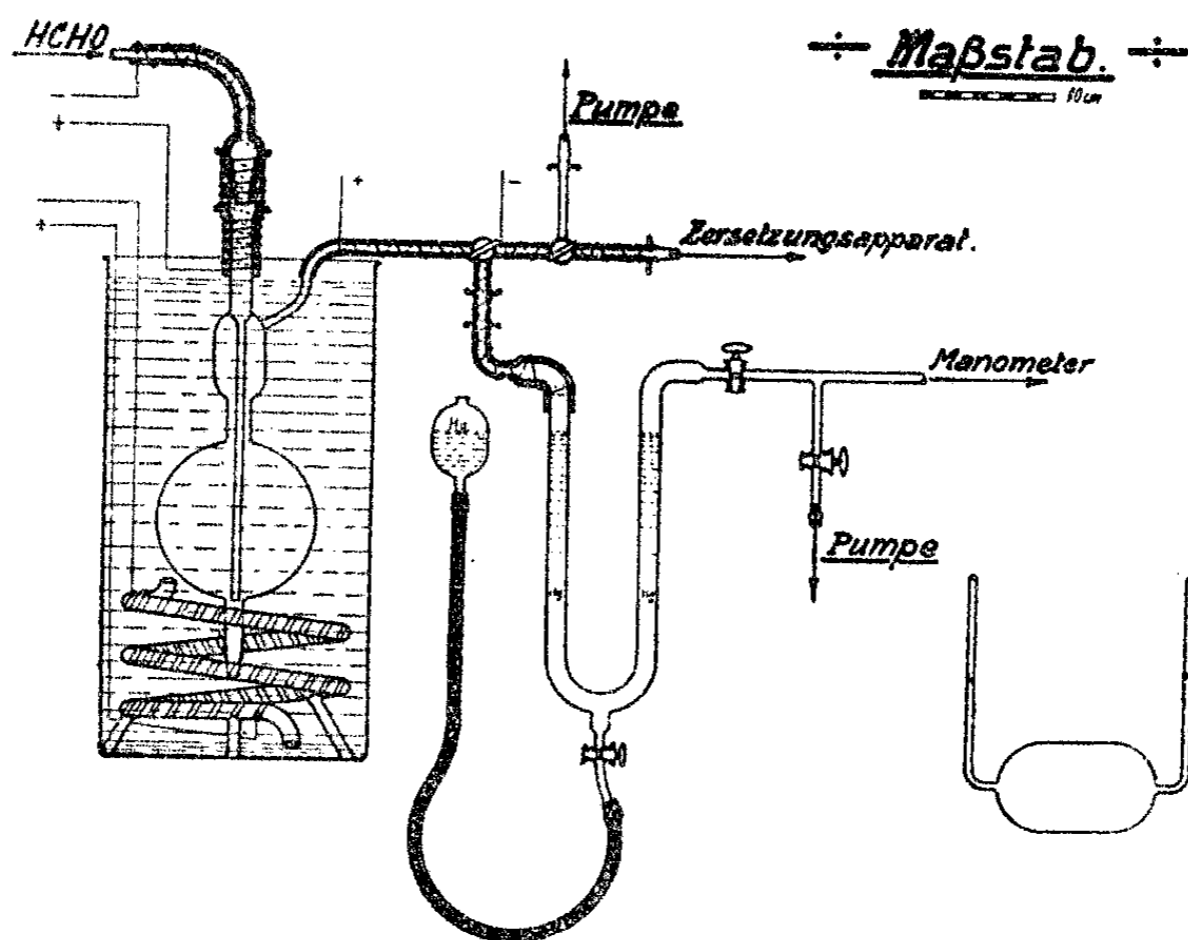


Fig. 3.

Der Gasinhalt wurde nun auf den gewünschten Druck eingestellt, dann die Gasentwicklung durch Wiedereintauchen des Kondensationsgefäßes in flüssige Luft unterbrochen. Bei Drucken bis zu einer Atmosphäre und Temperaturen von 80 bis 120° trat keine Polymerisation auf. Längere Versuchsdauer erschien jedoch wegen der Langsamkeit der Reaktionen des Formaldehyds geboten. Ein Hahn mit besonders weiter Bohrung erlaubte, die Verbindung zwischen Kugel und Manometer nur für den Augenblick der Druckmessung herzustellen und dann abzuschließen. Er wurde zur Vermeidung der Polymerisation in ihm ebenfalls geheizt und mit einem Vaseline-Paragummigemisch von besonders angepaßter Konsistenz gedichtet.

Waren die Apparate durch Blindversuch mit trockener Luft auf Dichtigkeit geprüft, und Kugel wie verbindende Leitungstücke auf Versuchstemperatur gebracht, so ließ man das entwickelte Gas bei etwa 90° in die evakuierte Kugel ein-

strömen und las dann den Anfangsdruck ab. Man begann dann mit der langsamen Erwärmung des Gases und bestimmte die zu den betreffenden Temperaturen gehörigen Drucke durch kurzes Öffnen des Verbindungshahns und rasches Ablesen des Drucks am Manometer. Es konnten so auf- und absteigende Drucktemperaturkurven beigegebener Art aufgenommen werden, die in ihrem ganzen Verlauf das Kriterium der idealen Gase zeigen: Proportionalität zwischen Temperatur und zugehörigem Druck (Tab. 5 und Fig. 4).

Tabelle 5

Prüfung auf Idealitätsgrad am HCHO

Füllung Formaldehyd

I. $b_{\text{red.}}$ 747,1 mm Hg; Temp. 19,0°II. $b_{\text{red.}}$ 748,9 mm Hg; Temp. 20,5°

Zeit in Min.	Temp. in °C	Man.-Diff. korr.	Druck in mm Hg	Zeit in Min.	Temp. in °C	Man.-Diff. korr.	Druck in mm Hg
3 ¹⁰	82,6	178,9	568,2	2 ²⁵	84,2	164,0	584,9
3 ²⁵	89,3	164,4	582,7	2 ⁴⁰	90,9	145,5	603,4
3 ³⁵	93,1	151,9	595,2	2 ⁵⁰	93,9	137,5	611,4
3 ⁵⁰	98,4	141,5	605,6	3 ¹⁰	99,4	126,1	622,8
4 ⁰⁵	102,2	129,0	618,1	3 ²⁵	103,8	113,6	635,3
4 ²⁰	105,8	120,1	627,0	3 ⁴⁰	107,5	106,2	642,7
4 ³⁵	109,4	111,6	635,5	3 ⁵⁵	111,3	94,7	654,2
4 ⁵⁰	112,9	104,6	642,5	4 ¹⁰	114,7	89,2	659,7
5 ⁰⁵	115,4	96,7	650,4	4 ³⁰	119,5	76,8	672,1
5 ²⁰	118,2	90,7	656,4	4 ⁴⁰	117,7	81,3	667,6
5 ³⁵	118,7	89,2	657,9	5 ⁰⁵	110,6	89,7	659,2
5 ⁵⁰	114,3	102,2	644,9	5 ¹⁵	108,2	102,7	646,2
6 ⁰⁵	110,5	108,6	638,5	5 ⁴⁰	101,0	121,6	627,3
6 ²⁰	104,2	123,1	624,0	5 ⁵⁵	97,1	130,1	618,8
6 ³⁵	98,6	137,0	610,1	6 ¹⁰	93,7	138,5	610,4
6 ⁵⁰	92,4	152,0	595,1	6 ⁴⁰	85,4	153,9	595,9
7 ⁰⁵	85,4	171,4	575,7				

2. Nunmehr ward der interessantesten und zugleich wichtigsten Eigenschaft des Formaldehyds Beachtung geschenkt, seiner langsamen Polymerisation.

Hierzu wurde der oben beschriebene Apparat verwendet mit dem Unterschied, daß die Messung bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde. Der auf Dichtigkeit geprüfte, mit der Quecksilberpumpe evakuierte Apparat wird mit dem reinen Gas gefüllt, und der Anfangsdruck bestimmt. Nach gewissen Zeitabschnitten werden dann die zugehörigen, langsam fallenden Drucke abgelesen. Die Versuchsreihen zeigen bei der allerdings geringen Variationsmöglichkeit der Versuchstemperatur,

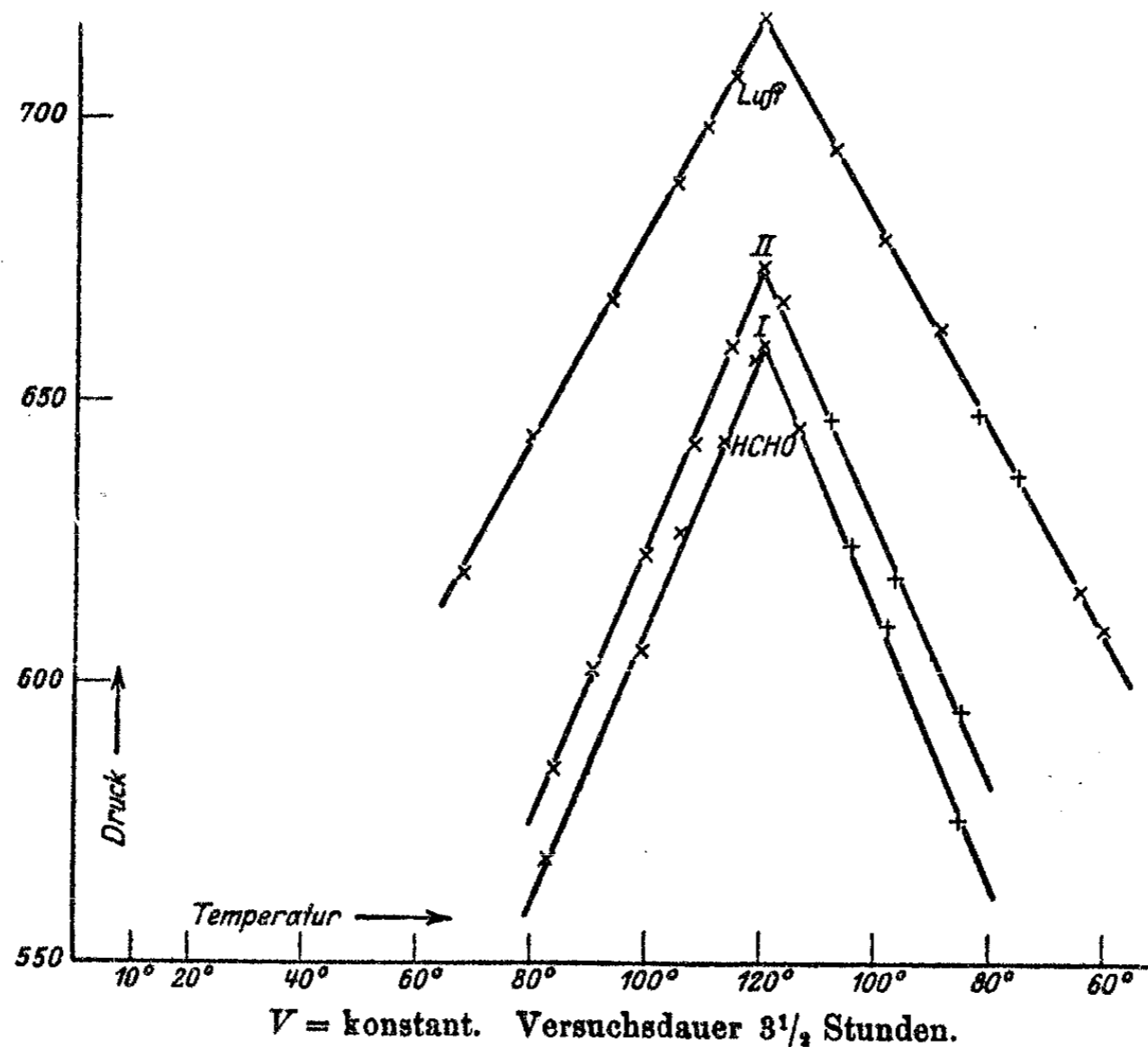


Fig. 4.

wie sie das Arbeiten bei Zimmertemperatur erlaubt, keine die experimentellen Fehlergrenzen übersteigenden Abweichungen voneinander, so daß mit den in Tab. 6 angeführten auch die übrigen Versuche wiedergegeben sind. Daraus geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient trotz der Langsamkeit der Reaktion klein ist. Das macht die ohnehin (vgl. Einfluß der festen Polymeren und des Wassers) sehr wahrscheinliche Wandreaktion so gut wie gewiß.

Tabelle 6

Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Bestimmung I

Bestimmung II

 $b_{\text{red.}}$ 753,0 mm Hg; Temp. 23,40° $b_{\text{red.}}$ 743,7 mm Hg; Temp. 22,75°

Nr.	Zeit in Min.	Man.-Diff. korr.	Druck p	$\ln p$	Nr.	Zeit in Min.	Man.-Diff. korr.	Druck p	$\ln p$
1	17	261,9	491,1	6,189	1	15	247,5	496,2	6,200
2	22	272,4	480,6	6,168	2	20	258,9	484,8	6,176
3	27	283,4	469,6	6,144	3	25	269,4	474,3	6,154
4	32	292,3	460,7	6,125	4	30	279,3	464,4	6,133
5	37	302,3	450,7	6,103	5	35	289,4	454,3	6,111
6	42	312,3	440,7	6,081	6	40	299,3	444,4	6,089
7	47	321,3	431,7	6,060	7	45	308,8	434,9	6,075
8	52	329,3	423,7	6,042	8	50	317,3	426,4	6,048
9	57	338,1	414,9	6,021	9	55	325,4	418,3	6,029
10	62	346,1	406,9	6,001	10	60	333,3	410,4	6,010
11	67	352,6	400,4	5,985	11	65	340,6	403,1	5,992
12	72	360,5	392,5	5,965	12	70	348,0	395,7	5,978
13	77	367,5	385,5	5,947	13	75	356,1	387,6	5,953
14	82	373,5	379,5	5,932	14	80	361,5	382,2	5,939
15	87	379,5	373,5	5,916	15	85	367,0	376,7	5,924
16	93	386,0	367,0	5,898	16	90	373,9	369,8	5,906
17	115	416,9	336,1	5,810	17	105	395,4	348,3	5,846
18	140	443,3	309,7	5,724	18	130	423,8	319,9	5,761
19	165	472,2	280,8	5,631	19	155	453,2	290,5	5,665
20	190	492,7	260,3	5,555	20	180	477,2	266,5	5,579
21	215	510,5	242,5	5,484	21	205	493,6	250,1	5,515
Endwert:				9,0	Endwert:				9,0

Zur graphischen Veranschaulichung sind daraus einige Werte in die beigegebene Zeit-Druck-Kurve (Fig. 5) eingetragen. — Sie zeigt die auffällige Langsamkeit des Polymerisationsvorgangs. Es bedarf einiger Minuten, bis der erste Polymerisationsanflug sichtbar wird. Dann nimmt er aber deutlich zu, bis der Druck auf die wenigen Millimeter zurückgegangen ist, die der Tension des festen Polymeren entsprechen. Diese wurde von Auerbach und Barschall(12) für den ersten Tag ihrer Beobachtung zu 2—10 mm Hg gefunden, je nach

der dabei verwandten polymeren Modifikation, was mit unserer Beobachtung von 9 mm gut übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß wahrscheinlich ein Gemisch der verschiedenen von Auerbach und Barschall isolierten polymeren Modifikationen vorliegt.

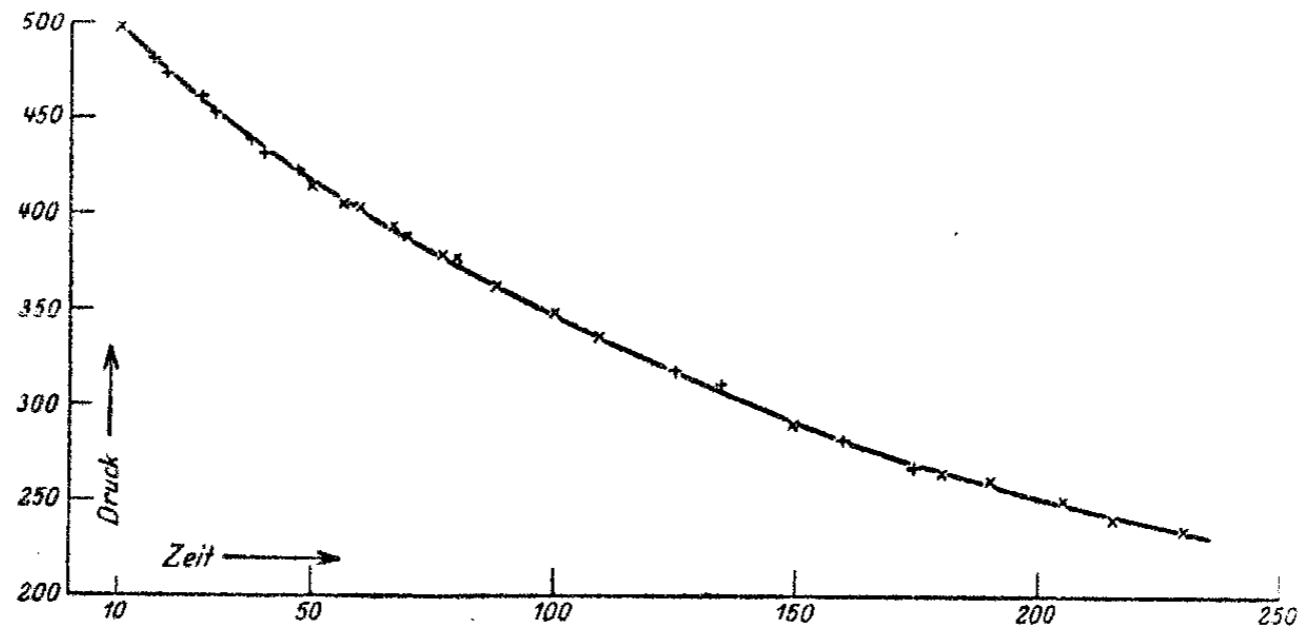


Fig. 5.

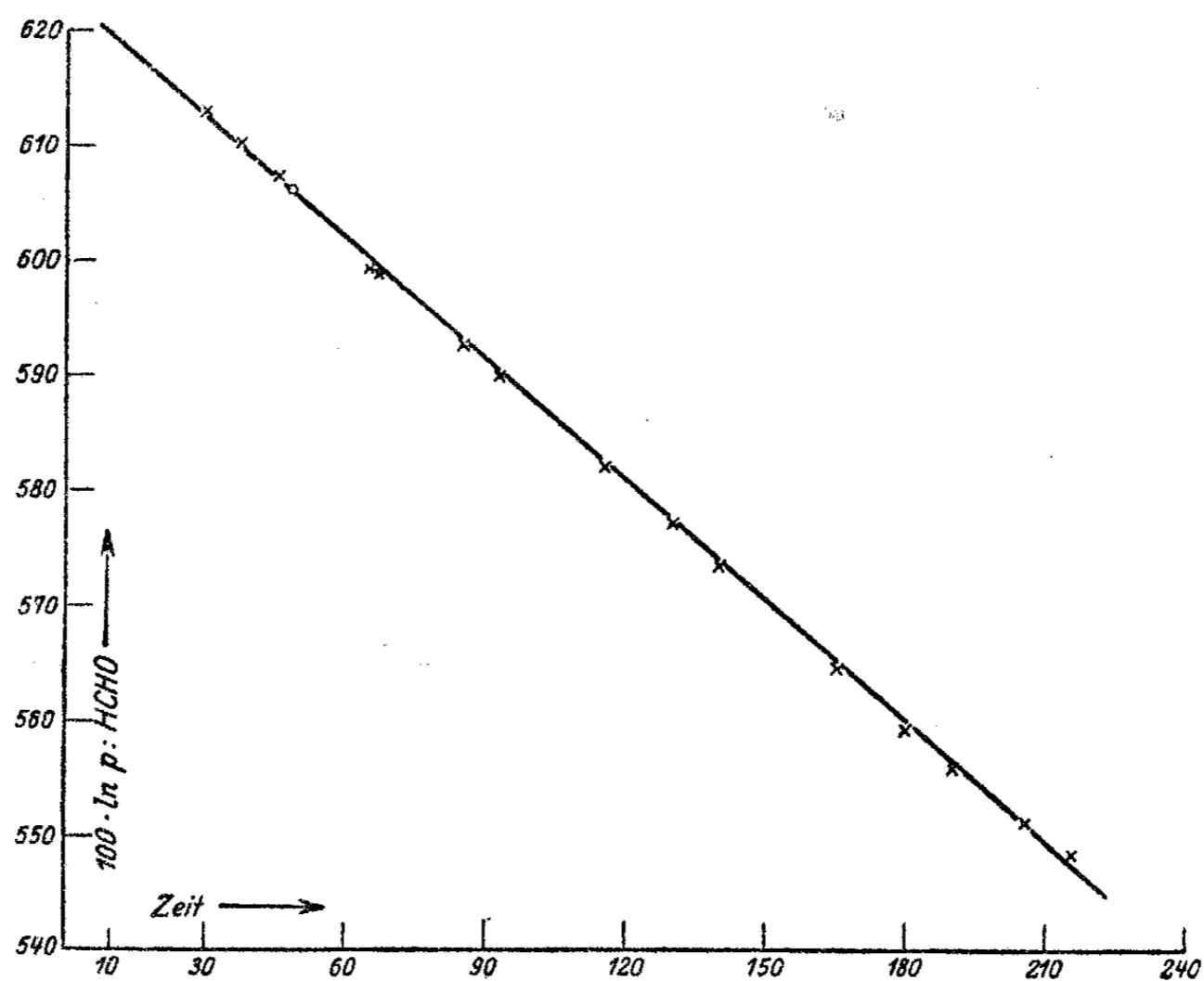


Fig. 6.

Die Kurve zeigt den Verlauf einer monomolekularen Reaktion: Proportionalität zwischen den Logarithmen der Konzentration oder hier des Drucks und der zugehörigen Zeit, wie die für Reaktionen erster Ordnung gültige Beziehung

$$\ln p = \ln p_0 - K(z - z_0)$$

fordert (Fig. 6).

p_0 Anfangsdruck,

z_0 Zeitpunkt, wo der Druck p_0 herrschte,

p und z Druck bzw. Zeit im Augenblick der Messung.

Die Voraussetzung zur Gültigkeit obiger Beziehung, praktisch vollständiger Ablauf der Reaktion in der einen Richtung, trifft hier, wie die angegebenen Enddrucke zeigen, zu.

Dieser experimentelle Befund kann nur auf flüchtigen Blick befremden, da natürlich eine Polymerisation nicht eine an einer Molekel vor sich gehende Reaktion sein kann. Aber man muß sich an die zahlreichen pseudomonomolekularen Reaktionen erinnern, bei denen Inhomogenitäten des Systems (Wand) für den meßbaren Vorgang maßgebend werden können. Sehr einfach kann dieser Befund durch die schon oft bewährte Annahme erklärt werden, daß für die Geschwindigkeit der Polymerisation die Geschwindigkeit der Diffusion zur bzw. in die Wand maßgebend ist (Nernst-Brunnersche Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit), und daß die ganze Reaktion in der Wasserhaut stattfindet, was mit der starken katalytischen Wirkung des Wassers in gutem Einklang steht.

VII. Dampfdichtebestimmungen

Mit dem gefundenen Verhalten wäre nur noch vereinbar, daß im Gas verschiedene Polymere miteinander in einem durch die Temperatur kaum verschiebbaren Gleichgewicht wären. So unwahrscheinlich dies erschien, so konnten doch nur absolute Dichtebestimmungen diese Frage endgültig entscheiden.

Das Gasentwicklungsgefäß wurde hierzu an eine Dumasbirne (300 ccm Inhalt) (Fig. 3 rechts) angeschlossen. Vorversuche ergaben beim Evakuieren mit der Quecksilberpumpe unter Eintauchen der Birne in ein höher temperiertes Flüssigkeitsbad genügende Volumenkonstanz. Die beiden Ansatzrohre waren in 10 cm Höhe über der Birne auf 1 cm Länge zu so dünnwandigen, 1,5 mm weiten Röhrchen ausgezogen, daß die Birne an diesen Stellen im geeigneten Zeitpunkt augenblicklich ohne Vorwärmung der Abschmelzstellen mit zwei bereit gehaltenen Gebläsen abgeschmolzen

werden konnte. Das noch freie zweite Ansatzrohr der Birne war mit einer als künstliche Atmosphäre dienenden Kugel von ungefähr 1 Liter Inhalt verbunden, an die ein Manometer angeschlossen. Der ganze zur Bestimmung benutzte Apparat bestand, von einem unmittelbar hinter dem Gasentwicklungsgefäß eingesetzten Hahn ab, der die Unterbindung des Gasstroms im Augenblick des Abschmelzens der Birne gestattete, ganz aus Glas, die Verbindungsstücke zwecks genügend schnellen Druckausgleichs aus besonders weitem Rohr.

Sie wurden außerdem zwischen Birne, Entwicklungsgefäß und künstlicher Atmosphäre, ebenso wie der eingesetzte Hahn, in der beschriebenen Weise auf Versuchstemperatur gehalten. Die Dumasbirne selbst saß bis unmittelbar unter die Abschmelzstellen im elektrisch heizbaren Paraffinölbad, so daß sie unmittelbar über der heißen Badflüssigkeit abgeschmolzen werden konnte. Die Birne selbst war vorher sorgfältig gereinigt, ausgedämpft und über der Flamme scharf getrocknet.

War sie auf Versuchstemperatur erwärmt, so ward der auf Dichtigkeit geprüfte Apparat mit der Quecksilberpumpe evakuiert, und die Zuleitung zur Pumpe an der vorgesehenen, dünnwandig ausgezogenen Stelle abgeschmolzen. Aus dem bereit gehaltenen Kondensat wird dann sofort Gas entwickelt und in die Birne eingelassen. Es durchstrich in kräftigem Strom die Birne, riß die letzten Fremdgasspuren aus ihr in die dahinter befindliche Kugel mit und füllte diese mit vielleicht noch durch etwas Fremdgas verunreinigtem, die Birne aber mit fast reinem Formaldehydgas bis zu einem bestimmten, am Manometer verfolgbaren Druck. Sobald er die gewünschte Höhe hat, wird der Hahn zwischen Gasentwicklungsgefäß und Birne geschlossen, und die Birne abgeschmolzen unter gleichzeitiger Druckablesung am Manometer.

Die Menge des zur Vergasung dienenden Kondensats wird bei seiner Darstellung unmittelbar vor dem Versuch möglichst so bemessen, daß es praktisch vollständig zur Erzielung des gewünschten Drucks in der Birne verbraucht wird, weil sonst leicht im Gasentwicklungsgefäß nach Schließung des Hahns zwischen ihm und der Birne die bei der Kleinheit seines Volumens entstehenden Überdrucke das Gefäß zertrümmern können.

Die Birne wird nun aus dem Paraffinölbad genommen, nach raschster Abkühlung durch Abspülen in zwei verschiedenen reinen Toluolbädern und Entfernen der Toluolreste mit reinem Äther sorgfältigst gereinigt und nach entsprechender Temperierung gewogen. Eine Leerwägung und eine Auswägung mit Wasser genügen dann zur Berechnung der Dichte. Zwischen die erste und die beiden letzten Wägungen der Birne ließ sich eine analytische Kontrollbestimmung ihres Inhalts einschleiben und so die erhaltenen Ergebnisse erhärten. Die bei der Abkühlung eintretende Polymerisation des Gases in der Birne führte zu solchen Unterdrücken darin, daß genug Absorptionsflüssigkeit eingebracht werden konnte. Eine dritte Kontrolle für die Reinheit des Gases lag darin, daß die Absorptionsflüssigkeit die Birne bis auf eine kleine Blase von kaum 1 ccm Größe anfüllte. Es würde also, selbst wenn diese

Luftmenge bereits bei der Gasfüllung der Birne in ihm vorhanden gewesen wäre, seine Verunreinigung unter $\frac{1}{2}$ v. H. bleiben. Jedoch stammt dieser Gasrest zum größten Teil aus der Absorptionsflüssigkeit, die nach dem Aufbrechen der Birne unter der Flüssigkeit mit großer Gewalt durch die eng ausgezogene Abschmelzstelle in dünnem Strahl einströmte und dabei reichlich Gasblasen in den gasverdünnten Raum entsandte. Die geringe Berührungsfläche dieses Luftrestes, der sich schließlich in dem noch verschlossenen zweiten Ansatzrohr der Birne sammelte, mit der Absorptionsflüssigkeit verhinderte seine rasche Wiederauflösung darin. Jedoch selbst bei der abzuweisenden Annahme, daß ein merklicher Teil dieses Luftrestes schon bei der Füllung der Birne mit Formaldehyd ihm beigemischt gewesen wäre, könnte diese Verunreinigung, ja sogar eine mit bis zu 1% Luft, das Molekulargewicht des Formaldehyds nur innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen beeinflussen, da ja der Unterschied der Molekulargewichte von monomerem Formaldehyd und Luft unter 4 v. H. bleibt. Zur Sicherheit fand neben der gravimetrischen Dichtebestimmung auch noch die Titration des in der Absorptionsflüssigkeit gelösten Formaldehyds statt.

Zur Füllung der Birne mit Absorptionsflüssigkeit wurde das eine dünn ausgezogene Ansatzrohr der Birne in einem besonderen Gefäß mit einer reinen gläsernen Zange unter der Absorptionsflüssigkeit aufgebrochen. Die besondere Form des Gefäßes gestattete, die Birne mit der Absorptionsflüssigkeit öfter durchzuspülen und sie bei vorzeitigem Verbrauch durch neue zu ersetzen, ohne daß hierzu die zweite Abschmelzstelle aufgebrochen werden mußte.

Wasser war als Absorptionsflüssigkeit nicht geeignet, weil trotz raschen Arbeitens ein großer Teil des Formaldehyds durch Polymerisation wasserunlöslich geworden war. Seine Bestimmung mittels stärkerer Reagenzien war somit geboten. Dabei verdienten die titrimetrischen Methoden, wo der Aldehyd direkt in den zur Titration benutzten Normallösungen gelöst wird, den Vorzug. Hierzu mußten jedoch die bisher nur zur Bestimmung des Formaldehydgehalts von Formalinlösungen benutzten Methoden zunächst auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung festen polymeren Formaldehyds untersucht werden. Die bereits früher bewährte KCN-Methode erschien auch hier als besonders geeignet, weil sie mit KCN-Konzentrationen arbeitete, die eine vollkommene Füllung der Birne mit der zur Titration verwendeten KCN-Lösung gestattete. Sie erwies sich auch bei ihrer Erprobung an eingewogenen Mengen festen Paraformaldehyds als sehr gut verwendbar, da es im Verlauf weniger Minuten zu seiner vollkommenen Lösung kam. Bei ihrer Anwendung zur Bestimmung des Formaldehydinhalts der Birne war jedoch keine vollkommene Lösung zu erzielen, weshalb die mit noch stärkeren Reagenzien arbeitende Wasserstoffsuperoxydmethode, die 2/1 n-NaOH benutzt, herangezogen wurde, zunächst allerdings in etwas modifizierter Form, die die Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen gestatten sollte. Versuche einer Analysierung eingewogener Paraformaldehydmengen mit 2/10 n- und 1/2 n-NaOH nach dieser Methode führten auch nach eintägigem

Tabelle 7.

Analyseierung von: Mittels der	Paraformaldehyd-Präparat I				
	KCN-Methode:		H ₂ O ₂ -Methode unter Verwendung von:		
	I	II	III n/10-NaOH	IV 1/2 n-NaOH	V 2/1 n-NaOH
1. Paraformaldehydeinwage in g	0,0214	0,0155	0,0284	0,0972	0,3359
2. Von H.CHO verbrauchte cem KCN bzw. NaOH	6,76	4,89	4,57	4,97	5,307
3. Gefundene Menge Formaldehyd in g	0,0202	0,0146	0,0137	0,0795	0,3186
4. Berechneter H ₂ O-Gehalt des Paraformaldehyds	5,20 %	5,21 %	—	—	5,15 %

Ergebnis: KCN- wie H₂O₂-Methode in NaOH-Konzentration V ist anwendbar, nicht dagegen H₂O₂-Methode in NaOH-Konzentration III und IV.

Analyseierung von:	Paraformaldehyd-Präparat II			
	I		II	
	I	II	I	II
1. Paraformaldehydeinwage in g	0,1250	0,1003	0,2090	0,2897
2. Von H.CHO verbrauchte cem KCN bzw. NaOH	39,33	31,51	3,30	4,57
3. Gefundene Menge Formaldehyd in g	0,1180	0,0945	0,1984	0,2743
4. Berechneter H ₂ O-Gehalt des Paraformaldehyds	5,57 %	5,78 %	5,07 %	5,32 %
Mittel	5,67 %		5,32 %	
Gesamtmittel			5,43 %	

Warten noch nicht zum Ziel, weshalb auf 2/1 n-NaOH zurückgegriffen werden mußte, die nach halbstündiger Oxydation brauchbare Werte lieferte; übrigens wurde diese, wenn man die Titration erst später ausführte, nicht beeinträchtigt, falls man nur den Zutritt von CO_2 vermied.

Der hierzu verwendete möglichst feingepulverte Paraformaldehyd war nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure unmittelbar vor seiner Analysierung zwecks möglichst weitgehender Trocknung einige Zeit im Vakuum gelinde erwärmt und vor Feuchtigkeit geschützt abgewogen worden. Tabelle 7 (S. 130) gibt die so erhaltenen Ergebnisse wieder.

Bei dieser Methode durfte nur wenig Absorptionsflüssigkeit zur Lösung des in der Birne vorhandenen Formaldehyds angewandt werden, da Verdünnung ihre auflösende Wirkung verringert. Zugleich als Oxydationsmittel zugegebenes H_2O_2 konnte diese noch verstärken. Trotzdem das Reagens hier längere Zeit und schließlich einen ganzen Tag zur Einwirkung gelangte, blieben dennoch einige polymere Anteile ungelöst.

Ihre vollkommene Unlöslichkeit in Alkohol und Äther machen ihre Identität mit dem von Auerbach (12) isolierten δ -Polyoxymethylen wahrscheinlich. Da diese unlöslichen Rückstände sowohl bei der Analysierung mit der KCN- wie der H_2O_2 -Methode nur einen kleinen Bruchteil der vorhandenen Gesamtformaldehydmengen ausmachten, so konnte auf ihre Auflösung verzichtet, und ihre Bestimmung gravimetrisch vorgenommen werden. Es wurde also von ihnen abfiltriert und der Formaldehyd im Filtrat durch Rücktitration der nicht durch ihn verbrauchten Menge NaOH mit n/10-HCl bestimmt. Der unlösliche Polymerenrückstand wurde nach genügendem Auswaschen mit Wasser durch absoluten Alkohol und reinsten Äther von Wasser befreit und gleichzeitig getrocknet, schließlich im Trockenschrank bei 80° zur Gewichtskonstanz gebracht und sein Gewicht der titrierten HCHO-Menge gezählt.

Die nach beiden Methoden erfolgte titrimetrische Bestimmung des in der Birne enthaltenen Formaldehyds führt zu folgenden Ergebnissen:

Versuch	I.	II.	III.	IV.
Mittels	NaOH	KCN	NaOH	NaOH
Verbrauchte ccm KCN bzw. NaOH.	4,85	92,83	4,96	5,14
Entsprechende Menge HCHO in g	0,2913	0,2785	0,2979	0,3097
Als δ -Polyoxymethylen gewogen in g	0,0110	0,0331	0,0076	0,0081
Gefundene Menge HCHO in g	0,3023	0,3116	0,3055	0,3178

Zur Berechnung des Molekulargewichts nach der hier angewandten Methode sind nötig:

- I. Wahres Leergewicht der Birne M_I .
- II. Wahres Gewicht von Birne + Formaldehydgas M_{II} sowie dessen Zustandsgrößen.

III. Wahres Gewicht von Birne + darin enthaltenem H_2O M_{III} sowie dessen Temperatur.

Ausgeführt wurden:

1. Wägung der Birne bei Füllung mit Luft bekannter Bedingungen m_1 .
 2. Wägung der Birne + Formaldehydgasinhalt m_2 .
 3. Wägung der Birne + Wasserfüllung m_3 .
- Wägung 1—3 in Luft.

Man hat dann für die Dampfdichte des Formaldehyds (DD.):

$$DD. = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_3 - M_1} \cdot \frac{s_{H_2O} - s_L}{s_L} + 1 \right) (1 - \beta(t - t')) \cdot \frac{p'}{p} \cdot \frac{T}{T'}$$

wobei

- s_{H_2O} spez. Gewicht des zur Wägung benutzten Wassers,
 s_L spez. Gewicht der Luft bei den Bedingungen der Wägung,
 t Versuchstemperatur in Grad Cels.,
 t' Temperatur, bei der die Wägung ausgeführt wird,
 p Druck des Formaldehydgases,
 p' Luftdruck bei Wägung, vermindert um $\frac{2}{3}$ des bei der Wägung herrschenden Wasserdampfpartialdrucks,
 T Temperatur des HCHO-Gas bei Versuch in Grad abs.,
 T' Temperatur bei Wägung in Grad abs.,
 β kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases.

In Tabelle 8 sind die aus den rein gravimetrischen wie den titrimetrischen Bestimmungen erhaltenen Werte für Molekulargewicht und Dampfdichte des Formaldehydgases zusammengefaßt.

Tabelle 8

	I.	II.	III.	IV.
MG. (Molekulargew.) bei Versuchsbedingungen (titrimetrisch) . . .	30,89	31,26	31,12	30,52
Zugehörige Dampfdichte DD_{HCHO}	1,066	1,078	1,074	1,053
MG. bei Versuchsbedingungen (gravimetr.)	30,54	31,08	31,05	30,93
Zugehörige Dampfdichte DD_{HCHO}	1,053	1,072	1,071	1,067
	titrimetrisch		gravimetrisch	
Mittleres Molekulargewicht	30,95		30,90	
Mittlere Dampfdichte	1,067		1,065	
Gesamtmittel	<u>MG. HCHO 30,92</u>		<u>DD. HCHO 1,066</u>	
Hieraus spez. Gew. des Formaldehyds unter Normalbedingungen .	$s_{HCHO} = 0,001378$			
Während sich nach der Avogadroregel berechnet	0,001339			
<u>MG. HCHO berechnet 30,02</u>	<u>DD. HCHO berechnet 1,036</u>			

Die gute Übereinstimmung der gravimetrischen Bestimmungen mit den zugehörigen titrimetrischen nach den beiden obigen Titrationsmethoden ist ebensowohl ein Beweis für die Reinheit des aus dem Kondensat entwickelten Gases, wie die innere Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen untereinander die Frage nach der einheitlichen Zusammensetzung des untersuchten Gases im Sinne der Monomerie entschieden hat. Zugleich ist damit auch die Druckunabhängigkeit der Molekulargröße des Gases in weiten Grenzen bewiesen. Bei Dampfdichtebestimmungen am Dampf von α -Polyoxymethylen findet nämlich Auerbach(12) bei 184° und Drucken zwischen 10 und 30 mm Hg in der Barometerleere einen Mittelwert von 31,7 für das Molekulargewicht des entsandten Dampfes, also nahezu vollständige Monomerie, für welche sich 30,0 berechnet. Eine Druckerhöhung um nahezu eine ganze Atmosphäre bei Temperaturerniedrigung um fast 100° hätte bei merklicher Abhängigkeit der Molekulargröße von Druck und Temperatur eine weitgehende Änderung des für die Molekulargröße erhaltenen Wertes ergeben müssen. Die Herren von Wartenberg und Lerner-Steinberg(13) fanden an dem von ihnen dargestellten Formaldehydgas Werte zwischen 25 und 26 sowie zwischen 43 und 45 je nach Versuchsanordnung.

VIII. Über die katalytische Beeinflussung der Reaktionen von gasförmigem, monomerem Formaldehyd

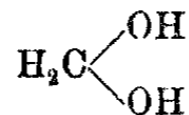
Das monomolekulare Formaldehydgas befindet sich bei Zimmertemperatur sicherlich nicht in einem bezogen auf Polymerisation stabilen Zustand, sondern lagert sich freiwillig in feste bzw. gasförmige Modifikationen um. Für die Darstellung und Haltbarkeit eines Stoffs oder homogenen Systems ist nun überhaupt gar nicht von großem Belang, ob sich das System in einem echten Gleichgewicht befindet oder nicht, wenn nur die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Deshalb messen wir der Untersuchung der katalytischen Beeinflussbarkeit des Formaldehydgases in theoretischer Hinsicht und für Zwecke der darstellenden und technischen Chemie Bedeutung bei, und stellen die dahin gehörigen Ergebnisse zusammen.

Die Polymerisationsbeschläge des Formaldehyds setzen sich mit besonderer Vorliebe an den Gefäßwänden ab und zwar nicht der Schwere gehorchend auf der unteren Seite, sondern fast gleichmäßig auf allen Seiten, was auf eine Mitwirkung der Wand und ihrer Wasserhaut schließen läßt. In dem durch Verdampfen des Paraformaldehyds gewonnenen monomeren Formaldehyd, der, wie schon erwähnt, stets etwas Wasser enthält, setzt beim Abkühlen sehr rasch Polymerisation ein. Wird dagegen der Dampf, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, sehr energisch durch flüssige Luft entwässert und abgeschreckt, so gelangt die Polymerisation nicht bis zum Ende, und ein Anteil wird als monomeres Formaldehyd festgefroren. Gelingt es, ihn durch Ausschmelzen von den wasserhaltigen Polymeren und dem Wasser selbst zu trennen, so ist Kondensat und daraus entwickeltes Formaldehydgas erheblich haltbarer geworden. Durch mehrfache Wiederholung solcher und ähnlicher Trennungsmethoden (vgl. darstellenden Teil der Arbeit) gelingt es, sogar ein monomeres Formaldehydgas darzustellen von bei Zimmertemperatur staunenswerter Beständigkeit. Wir halten für möglich, daß durch weitere Reinigung des Formaldehyds ein Produkt gewonnen werden könnte, das auch bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht mehr merklich polymerisiert.

Läßt man die Abgase durch ein Glasrohr streichen, von dem ein Teil vorerhitzt war, so polymerisiert sich das Gas an den vorerhitzten Teilen bedeutend weniger als an den anderen. Auch dies deutet auf eine energische Mitwirkung der Wasserhaut.

Wie Herr Staudinger(9) findet, sind auch die Polymerisationsprodukte, die bei Gegenwart von Wasser entstehen, andere als bei der gewöhnlichen Polymerisation. Auch beim Zerfall von Formaldehyd bei hoher Temperatur scheint es uns durchaus möglich, daß Fremdstoffe und in unserem Fall Wasserdampf eine sehr erhebliche Rolle spielen. Untersuchungen von Bone und Smith, Russ, Löb(14) zeigten einen Zerfall des Formaldehyds in CO und H_2 bei 150—1100°. Der benutzte Formaldehyd war oder wurde dabei wohl wasserhaltig, oder mindestens veröffentlichten die Untersucher nichts über die besondere Beseitigung des Wasserdampfes, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist.

Verwundern kann eine starke katalytische Wirkung des Wassers auf Formaldehyd nicht, da ja Hydrate von Formaldehyd wohl bekannt sind, und da vor allem die Polymerisation des Formaldehyds zu ringförmigen Produkten und vorübergehende Bildung eines Monohydrats von Formaldehyd:



sehr leicht im Rahmen sehr bewährter organisch-chemischer Vorstellungen erklärt werden kann. Wir wollen damit nicht behaupten, daß es nur Wasser allein sein könne, welches die Polymerisation begünstige, sondern vorläufig ist Wasser nur der einzige Stoff, dessen katalytische Wirkung wir im Laufe unserer Untersuchungen zu beobachten Gelegenheit hatten. Wir vermuten vielmehr, daß andere Stoffe, die sich ebenfalls an den Formaldehyd anlagern können, auch seine Reaktionen katalytisch zu beeinflussen vermögen.

Ergebnisse

1. Die in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden für Formaldehydgas wurden auf ihre Brauchbarkeit und Ausbeute geprüft. Eine Abänderung der Kékulé'schen Methode der Verdampfung von Paraformaldehyd wurde am brauchbarsten gefunden.

2. Die Eigenschaften von Formaldehydgas hängen wesentlich von seiner Reinheit ab. Durch besondere Reinigungsverfahren konnte ein Gas dargestellt werden, das bei Temperaturen zwischen 80° und 120° keine merkliche und bei Zimmertemperatur auch nur geringfügige Polymerisation zeigte.

3. Bei Temperaturen zwischen 80° und 120° und Atmosphärendruck zeigt das Formaldehydgas keine größeren Abweichungen vom Gasgesetz, als seinem korrespondierenden Zustand nach zu erwarten sind. Dampfdichtebestimmungen entfernen sich von den aus dem Molekulargewicht des monomeren Formaldehydgases berechneten nicht um mehr, als nach den Gasabweichungen zulässig erscheint. Dem Gay-Lussac-Gesetz folgt der Formaldehyd in genügendem Maß. Auch Zeiterscheinungen, die auf Instabilität und nur langsame Um-

136 M. Trautz u. E. Ufer: Der monomere Formaldehyd
wandlungsgeschwindigkeit schließen lassen, konnten nicht beobachtet werden.

4. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Formaldehyds bei Zimmertemperatur wurde gemessen. Die Reaktion bot unter unseren Bedingungen das Bild einer pseudomonomolekularen Wandreaktion.

5. Die Geschwindigkeit der Polymerisation des monomeren Formaldehydgases wird durch geringe Mengen Wasser außerordentlich beschleunigt. Besonders wirksam scheinen Wasserschichten auf Glasoberflächen zu sein. Sehr trockener Formaldehyd polymerisiert sich sehr langsam.

Literaturverzeichnis

- 1) Ann. Chem. 145, 357 (1868).
 - 2) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 22, 584 (1905); 30, 195 (1906).
 - 3) Wied. Ann. 14, 34 (1881).
 - 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, II, 1234 (1906). ✓
 - 5) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 47, 116 (1914).
 - 6) Ber. 25, 2485 (1892). ✓
 - 7) Ber. 34, 635 (1901). ✓
 - 8) Compt. rend. 119, 607 (1894); 122, 201 (1896). ✓
 - 9) Helv. Chim. Acta 8, I, 41 (1925).
 - 10) Z. f. analyt. Chem. 36, 18 (1897). ✓
 - 11) Ber. 31, 2979 (1898); 32, 2141 (1899); Z. f. analyt. Chem. 44, 13 (1905). ✓
 - 12) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 27, 183 (1903).
 - 13) Z. f. angew. Chem. 38, 591 (1925).
 - 14) Journ. Chem. Soc. 87, 910 (1905); Z. f. Elektrochem. 11, 751 (1905); 12, 412 (1906).
- Orloff, Formaldehyd 1909.
-

809.61

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers
aus böhmischer Braunkohle

Von

Wilhelm Steinkopf und Theodor Höpner

(Eingegangen am 13. April 1926)

Der untersuchte Teer war vom „Verein für chemische und metallurgische Produktion“ in Aussig zur Verfügung gestellt¹⁾ und nach dessen Angaben im Drehrostgenerator unterhalb 600° aus einer böhmischen Braunkohle von etwa 3000 Kal. Heizwert entstanden. Entstehungstemperatur und das Fehlen von Naphthalin gestatten, ihn als Urteer anzusprechen. Zur Charakterisierung des Teers mögen folgende Angaben dienen:

Dunkelbraune, halbfeste Masse vom spez. Gew. $d_4^{18} = 1,087$. Wassergehalt, bestimmt nach Marcusson, im Durchschnitt 13,85 %.

Normaldestillation nach Ubbelohde:

Siedebeginn bei 95°

1. 95—150°	1,2 ccm	5. 275—300°	13,2 ccm
2. 200—225	1,6 ccm	6. 300—325	12,4 ccm
3. 225—250	7,8 ccm	7. 325—345	14,4 ccm
4. 250—275	11,6 ccm	8. Rest	37,8 ccm

Eine größere Teermenge wurde im Vakuum in drei Fraktionen zerlegt:

1. 100—140° (15 mm);	19,5 %;	$d_4^{21} = 1,026$
2. 140—200 (17 mm);	23,6 „;	„ = 1,035
3. bis 280 (3 mm);	21,4 „;	„ = 1,047
4. Pech	35,1 „;	„ = 1,230

Der Aschegehalt des Pechs betrug im Mittel 3,88 %.

¹⁾ Dem Verein für chemische und metallurgische Produktion danken wir für diese Überlassung bestens.

In den Fraktionen wurden Neutralöle, Phenole, Carbon-säuren und Basen bestimmt. Dabei ergab sich folgendes:

	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3
Basen	1 ‰	1 ‰	1 ‰
Säuren	1 „	1 „	1 „
Phenole	62 „	57 „	34 „
Neutralöl	36 „	41 „	64 „

Die Bestimmung der ungesättigten Anteile in den Neutralölen wurde mit Schwefelsäure durchgeführt.¹⁾ Die aromatischen Anteile wurden nach Nastjukoff in der von Marcusson²⁾ beschriebenen Form und die Olefine nach dem Quecksilberacetatverfahren von Tausz³⁾ bestimmt. Dabei bereitete die Formolprobe insofern Schwierigkeiten, als meist schmierige Produkte erhalten wurden, die sehr schwer auszuwaschen und noch schwieriger zu extrahieren waren. Die Hülsen mit dem Extraktionsgut mußten erst getrocknet werden. Daher ist die Übereinstimmung der Resultate nicht sehr befriedigend. Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Fraktionen	Gesättigte Bestandteile	Ungesättigte Bestandteile	Aromatische Bestandteile	Olefine
1	36 ‰	64 ‰	52,3 ‰	11,05 ‰
2	40 „	60 „	52,6 „	10,4 „
3	39 „	61 „	57,9 „	9,2 „

Die gesättigten Anteile enthielten nach der Analyse noch etwa 1 ‰ Sauerstoff, von dem sie durch kalte Nitrierung, Reinigung mit Methylalkohol und Destillation über Natrium befreit wurden. Fraktion 3 wurde außerdem noch zweimal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Die dann erhaltenen Analysenresultate zeigen im Verein mit den Dichten, daß die

¹⁾ Mit Dimethylsulfat, Chem.-Ztg. 30, 266 (1908), wurde in der 2. Fraktion befriedigende Übereinstimmung erzielt; in der 1. und 3. Fraktion traten größere Unterschiede auf. Die Bestimmung mit schwefliger Säure nach Edeleanu hat Arnold, Z. f. angew. Chem. 36, 266 (1923); Ber. 57, 422 (1924), bei Generatorsteer vergeblich versucht, die mit Essigsäureanhydrid nach Tausz, Petr. 14, 961 (1919), ergab bei wiederholtem Ausschütteln keine scharfe Grenze in der Löslichkeit, die nach Ruhemann, Ber. 54, 2566 (1921); Z. f. angew. Chem. 36, 153 (1923), zeitigte ebenfalls unklare Resultate.

²⁾ Chem.-Ztg. 47, 251 (1923).

³⁾ Chem.-Ztg. 42, 350 (1918); Petr. 13, 649 (1918).

gesättigten Anteile der ersten Fraktion im wesentlichen aus einem Gemisch von einfachen und kondensierten Naphthenen bestehen, daß in der zweiten Fraktion die Verhältnisse ähnlich liegen, und daß in der dritten Fraktion erhebliche Mengen von Paraffinen enthalten sind.

Die Menge des gewinnbaren Paraffins betrug rund 2%. Der Schwefelgehalt beträgt im Rohöl 1%, in den Fraktionen 0,5%.

Die aromatischen Bestandteile der Urteere sind durch die Arbeiten von Weißgerber¹⁾ und Schütz²⁾ bereits weitgehend untersucht worden. Dagegen verdient ihr Phenolgehalt um so mehr Interesse, als die Phenole nach Franz Fischer³⁾ und seinen Mitarbeitern gerade aus der eigentlichen Restkohle und nicht aus dem Bitumen entstehen. Ihrer Untersuchung sind wir daher besonders nachgegangen. Trennung und Identifizierung derselben kann, wie frühere Arbeiten lehren, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nur in Form von Derivaten geschehen, und als solche haben sich bisher besonders die Arylglykolsäuren und die Phenylurethane als brauchbar erwiesen. Da es sich bei dem im Teer vorhandenen komplizierten Gemisch von Phenolen weitgehend um Isomere handelt, sind Analysen der Derivate allein nutzlos. Der einzig sichere Identitätsbeweis ist neben der Analyse der Mischschmelzpunkt mit ihrer Konstitution nach bekannten Derivaten, und da von den für uns in Betracht kommenden — wir haben uns auf die Untersuchung der Phenol-, Kresol- und Xylenolfractionen beschränkt — nur ein Teil dargestellt war, haben wir zunächst die noch fehlenden, und zwar die Phenylurethane des 1,2,4-, 1,2,3- und 1,3,2-Xylenols und des m- und p-Äthylphenols sowie die Arylglykolsäuren des 1,2,3- und 1,3,2-Xylenols, des o-, m- und p-Äthylphenols, ferner des Mesitols und Pseudocumenols synthetisiert. Für das Phenylurethan des 1,3,4-Xylenols, dessen Schmelzpunkt von Stoermer und Boes⁴⁾ zu 102° angegeben ist, haben wir zwar ein Rohprodukt dieses Schmelzpunktes erhalten; beim

¹⁾ Brennstoffchemie 4, 81 (1923); 5, 208 (1924); Ber. 57, 1008 (1924).

²⁾ Ber. 56, 869, 1091 (1923).

³⁾ Brennstoffchemie 3, 65, 321 (1922); vgl. Graefe, ebenda 3, 56 (1922).

⁴⁾ Ber. 33, 3020 (1900).

Umkristallisieren erhöhte sich derselbe aber auf 112°. Die Reinheit unseres Präparates wurde durch die Analyse bewiesen.

Die Darstellung der Phenylurethane geschah nach der Methode von Wehuizen¹⁾ unter Benutzung der von Fromm und Eckard²⁾ gegebenen Vorschrift. Die Ausbeuten waren sehr gut, die Rohprodukte meist schon rein. Nur bei den sehr schwach sauren Phenolen Mesitol und 1,3,2-Xylenol war die angegebene Reaktionsdauer von $\frac{1}{2}$ Stunde ungenügend. Die Ausbeuten wurden erst bei der doppelten Zeit reichlich. Besser als Petroleum (Wehuizen) und verdünnter Alkohol (Fromm und Eckard) bewährten sich Mischungen von Benzol und Benzin und besonders Tetrachlorkohlenstoff als Krystallisationsmittel.

Die Arylglykolsäuren wurden zunächst nach Gluud und Breuer³⁾ durch Kochen der Phenole mit in 25 Prozent. Natronlauge gelöster Chloressigsäure dargestellt. Aus deren Angabe ist schon zu ersehen, daß das Verfahren um so schlechtere Ausbeuten liefert, je schwächer sauer das betreffende Phenol ist. Dementsprechend konnten wir bei den Xylenolen auch bei doppelter Reaktionsdauer keine befriedigenden Ausbeuten erhalten. Zudem setzte sich beim 1,4,5-Xylenol, das wie alle schwach sauren Phenole aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtig ist, stets ein Teil im Rückflußkühler fest und mußte mit einem Glasstab heruntergestoßen werden, sollte es sich nicht der Reaktion entziehen. Systematische Versuche am Thymol, das nach F. Fischer und Gluud⁴⁾ 31% Ausbeute liefert, zeigten, daß Erhitzen unter Druck nur geringe Verbesserung, Arbeiten nach Saarbach⁵⁾ Erhöhung der Ausbeute auf fast 50% ergab. Schaltet man aber Wasser ganz aus und verreibt Thymol und Chloressigsäure mit etwa der doppelten äquivalenten Menge gepulverten Ätznatrons, so tritt sehr bald stürmische Reaktion ein. Die Ausbeute an Arylglykolsäure beträgt dann beim Thymol 75%, beim Pseudocumenol fast 100% der Theorie. Beim Mesitol konnte aus

¹⁾ Rec. trav. chim. 37, 276 (1918).

²⁾ Ber. 56, 948 (1923).

³⁾ Ges. Abh. z. K. d. Kohle 2, 250 (1917).

⁴⁾ Ges. Abh. z. K. d. Kohle 3, 81 (1918).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 21, 159 (1880).

weniger als 0,1 g Substanz noch eine hinreichende Menge Mesitoxinessigsäure erhalten werden. Bei stärker sauren Phenolen, bei denen sich die Methode von Glud und Breuer ausgezeichnet bewährt, ist die Reaktion, weil zu heftig, weniger zu empfehlen, so daß sich beide Methoden aufs beste ergänzen. Der Vorteil unserer Modifizierung liegt auch darin, daß die Reaktion, die dort mehrere Stunden benötigt, hier in Bruchteilen einer Minute vollendet ist.

Nachdem jetzt alle Phenylurethane und Arylglykolsäuren des Phenols, der Kresol- und Xylenolreihe vorliegen, seien ihre Schmelzpunkte hier nach der Literatur und nach unseren Versuchen zusammengestellt:

I. Phenylurethane

Ausgangsmaterial	Schmelzp.	Ausgangsmaterial	Schmelzp.
1. Phenol	124°	10. 1,4,5-Xylenol	162°
2. o-Kresol	144,5	11. o-Äthylphenol	141
3. m-Kresol	124,5	12. m-Äthylphenol	138,8
4. p-Kresol	114	13. p-Äthylphenol	120
5. 1,2,3-Xylenol	176	14. Mesitol	142
6. 1,2,4-Xylenol	120	15. Pseudocumenol	111
7. 1,3,2-Xylenol	133	16. Thymol	108
8. 1,3,4-Xylenol	112	17. Carvacrol	135
9. 1,3,5-Xylenol	151		

II. Arylglykolsäuren

1. Phenol	98—99°	10. 1,4,5-Xylenol	118°
2. o-Kresol	151—152	11. o-Äthylphenol	140—141
3. m-Kresol	102—103	12. m-Äthylphenol	75—75,5
4. p-Kresol	135—136	13. p-Äthylphenol	96—97
5. 1,2,3-Xylenol	187	14. Mesitol	131,5
6. 1,2,4-Xylenol	162,5	15. Pseudocumenol	132
7. 1,3,2-Xylenol	139,5	16. Thymol	148
8. 1,3,4-Xylenol	141,6	17. Carvacrol	149
9. 1,3,5-Xylenol	85—86		

Wie wesentlich die Kenntnis der reinen Phenolderivate ist, zeigt eine Arbeit von Fromm und Eckard¹⁾, in der diese

¹⁾ Ber. 56, 948 (1923).

die Phenole aus zwei technischen Urteeren scharf fraktioniert und dann durch die Gewinnung von Phenylurethanen, die sie durch Schmelzpunkt und Analyse charakterisierten, zu isolieren versucht haben. Eigenartig berührt dabei die übrigens ganz überflüssige Vorschrift, die Phenole vor der Reaktion mit Phenylisocyanat 2 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei der Temperatur des siedenden Eisessigs zu trocknen, weil bei genauer Befolgung derselben die niederen Homologen der Phenole restlos abdestillieren müßten. Die von ihnen erhaltenen Phenylurethane hatten folgende Zusammensetzung und Schmelzpunkte:

$C_{14}H_{13}O_2N$	Schmp. 123°
$C_{15}H_{16}O_2N$	„ 114°, 115°, 117°, 118°, 119°, 125°
$C_{16}H_{17}O_2N$	„ 127°

Das erste Phenylurethan ist von den Verfassern als das des m-Kresols angesprochen worden (Schmp. 124,5°), ohne daß diese Angabe durch den Mischschmelzpunkt bewiesen worden wäre. Die anderen konnten sie nicht identifizieren. Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß reine Phenylurethane der Formel $C_{15}H_{15}O_2N$, also der Xylenolreihe, in keinem Falle vorlagen; möglich wäre die Anwesenheit des 1,2,4-Xylenols, bewiesen ist aber auch diese nicht. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse können wir sagen, daß die von Fromm und Eckard isolierten Körper mindestens zum größten Teile Gemische gewesen sind. Wir haben, ausgehend von der 10- bis 20-fachen Substanzmenge, nach etwa 20 Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln reine Substanzen höchstens in Mengen von 0,5 g, zuweilen nur von wenigen mg, gewinnen können. Dabei erhielten wir häufig Gemische, die namentlich aus verdünntem Alkohol, den Fromm und Eckard benutzt haben, in wunderbaren Nadeln krystallisierten von scharfen, konstanten, gerade in den Temperaturintervallen der von Fromm und Eckard beschriebenen Körpern liegenden Schmelzpunkten, die sich erst beim Wechsel des Lösungsmittels änderten. Auch für die von Glud und Breuer¹⁾ aus den höheren Fraktionen von Steinkohlenurteer in Form ihrer Arylglykolsäuren isolierten, aber

¹⁾ Ges. Abh. z. K. d. Kohlen 2, 250 (1917).

nicht identifizierten Phenole muß daher die Einheitlichkeit füglich bezweifelt werden.

Durch unsere Untersuchungen erklären sich auch zwanglos die Angaben von Weindel¹⁾, wonach die Urteere zwei grundsätzlich verschiedene Phenolarten besitzen sollen, die er als e-Phenole und ne-Phenole bezeichnet. Erstere lassen sich der alkalischen Lösung durch Wasserdampf und Äther entziehen; bei Wiederholung des Verfahrens gibt jeder Anteil scheinbar wieder in bestimmter Menge Bestandteile der anderen Gruppe ab, eine Erscheinung, die Weindel durch eine rasche Umlagerung erklären will. Die e-Phenole haben höhere Siedepunkte und höheres Molekulargewicht; beim Ansäuern der Alkalisalze fallen sie zuerst aus. Mit Chloressigsäure lassen sie sich nach dem Verfahren von Glud und Breuer nur unvollkommen kondensieren. Da Weindel Versuche mit reinen Substanzen nicht angestellt hat, ist er der Erklärung der Erscheinung ziemlich fern geblieben.

Wir beobachteten schon vor Erscheinen der Weindelschen Arbeit, daß Mesitol und 1,3,2-Xylenol aus alkalischer Lösung flüchtig sind; für Thymol und Carvacrol hat schon Klages²⁾ die Extrahierbarkeit mit Äther aus alkalischer Lösung angegeben. Am Pseudocumenol, das sich ebenso verhält, sind wir der Erscheinung nachgegangen und haben gefunden, daß es aus einer Lösung in der äquivalenten Menge Natronlauge zuerst reichlich mit Wasserdampf übergeht; nachdem etwa die Hälfte überdestilliert war, hörte der Übergang praktisch auf. Der ganze Vorgang beruht also auf einem Hydrolysegleichgewicht; das Pseudocumenol geht nur so lange über, bis nach dem Massenwirkungsgesetz die zurückbleibende Natronlauge die Hydrolyse des Natriumsalzes praktisch aufgehoben hat. Eine scharfe Trennung mehrerer Phenole ist also auf diesem Wege nie zu erreichen, höchstens eine Anreicherung. Die Weindelschen e-Phenole sind offenbar in o-Stellung substituierte Homologe von sehr schwach saurem Charakter, wodurch alle oben angegebenen Erscheinungen bestens erklärt werden.

Glud und Breuer³⁾ haben die drei Kresole aus Stein-

¹⁾ Brennstoffchemie 6, 217 (1925).

²⁾ Ber. 32, 1517 (1899).

³⁾ A. a. O.

kohlenurteer in Form ihrer Arylglykolsäuren isolieren können, und Schütz¹⁾ hat das m-Xylenol als Natriumsalz, Tribromverbindung und Arylglykolsäure nachgewiesen, während Weindel²⁾ das β -Naphthol in Substanz auskrystallisieren konnte. Avenarius³⁾ untersuchte Urteerphenole mit Hilfe der Carbaminsäure- und Allophansäureester und identifizierte das 1,4,5-Xylenol, und Pictet⁴⁾ wies im Vakuumteer 1,3,4-Xylenol als Tribromverbindung nach. Vorwegnehmend sei bemerkt, daß außer dem 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,5-Xylenol alle diese Phenole von uns ebenfalls gefunden wurden, außerdem noch 1,2,3-Xylenol und p-Äthylphenol. Außerdem wurde die Anwesenheit von Phenolen mit längeren Seitenketten sehr wahrscheinlich gemacht.

Aus dem Teer wurden die Phenole durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Benzol und Destillieren aus einer zur Vermeidung von Überhitzung elektrisch geheizten eisernen Blase im Vakuum gewonnen, wobei trotzdem etwa die Hälfte als nicht destillierbar zurückblieb. Das in drei Fraktionen aufgefangene Destillat wurde wieder in Natronlauge gelöst, mit Benzol vom Neutralöl befreit und mit Kohlendioxyd gefällt. Trotzdem bei einer zweiten Destillation noch vorsichtiger jede Überhitzung vermieden wurde, blieb wieder mehr als $\frac{1}{3}$ als zersetzte, nicht destillierbare Masse zurück. Das zeigt — und das ist vielleicht bisher noch nicht genügend beobachtet worden — welchen großen Einfluß die Erhitzungsdauer auf die Zusammensetzung eines Teers ausübt. Die Fraktionen wurden dann noch mehrmals im Vakuum mit Kolonne zum Teil unter Atmosphärendruck rektifiziert.

Die 1. Fraktion siedete nach dem Trocknen fast restlos bei 179—181°. Der Erstarrungspunkt lag bei 31°; das entspricht nach Raschig⁵⁾ einem Phenolgehalt von etwa 84%. Die Ausbeute an Benzoesäureester, bezogen auf diejenige aus

¹⁾ Ber. 56, 1091, 1967 (1923).

²⁾ Brennstoffchemie 3, 245 (1922).

³⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 165 (1923).

⁴⁾ Ann. chim. phys. [9] 10, 249, 286 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, III, 220.

⁵⁾ Z. f. angew. Chem. 30, 76 (1917).

reinem Phenol = 100, ergab 80—90%, für die 2. Fraktion reichlich 40%. Bezogen auf die gesamten Urteerphenole sind das etwa 3%.

Die 6 ersten Fraktionen wurden nach Glud und Breuer in die Arylglykolsäuren übergeführt. Dabei schied sich die hier im Gegensatz zu dem von jenen bearbeiteten Urteer reichlich vorhandene Phenoxyessigsäure als schwer lösliches Natriumsalz aus. Die Isolierung der o- und p-Kresoxyessigsäure gelang leicht, die m-Säure wurde nicht ganz rein erhalten, doch konnte das m-Kresol leicht nach Raschig¹⁾ als Trinitroverbindung nachgewiesen werden. p-Kresol wurde außerdem nach Schütz²⁾ als Dinitroverbindung isoliert. Alle Substanzen wurden durch Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestellten Körpern identifiziert. Die ungefähren Mengenverhältnisse, die als Mindestgehalte aufzufassen sind, sind folgende:

Fraktion	Phenol	Orthokresol	Metakresol	Parakresol
180—185°	80 %	3,2 %	—	—
185—190	42 „	13,6 „	—	—
190—195	—	18,1 „	8,0 %	—
195—200	—	7,1 „	23,6 „	12,1 %
200—201	—	—	26,4 „	34,5 „
201—205	—	—	10,0 „	20,0 „
Gesamtgehalt in der Summe der Fraktionen	3 %	1 %	4,2 %	5,3 %

Aus Fraktion 205—210° wurden noch geringe Mengen p-Kresoxyessigsäure und sehr wenig p-Äthylphenoxyessigsäure erhalten.

In den Fraktionen 215—220° und 220—225° wurde 1,3,5-Xylenol als Natriumsalz und als Tribromverbindung in Mengen von je etwa 5% nachgewiesen. Die Abscheidung geschah hauptsächlich, um die Isolierung weiterer Substanzen zu erleichtern. Die von Fromm und Eckard so warm empfohlene Isolierung der Phenole in Form ihrer Phenylurethane hat bei

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 13, 759 (1900).

²⁾ Ber. 56, 1967 (1923).

uns nur mäßige Erfolge gezeitigt, weil dabei, wie gesagt, oft untrennbare Gemische entstanden. So erhielten wir aus der Fraktion 215—220° u. a. ein bei 73° konstant schmelzendes, in schönen Nadelbüscheln krystallisierendes Produkt, der Analyse nach ein Phenylurethan eines Xylenols oder Äthylphenols, das aber ein Gemisch gewesen sein muß, da sein Schmelzpunkt etwa 40° tiefer lag als der des am niedrigsten schmelzenden bekannten Phenylurethans gleicher Zusammensetzung. Dagegen ließ sich in allen Fraktionen das 1,3,5-Xylenol als Phenylurethan nachweisen. Nachdem dieses als Natriumsalz entfernt war, wurde nach zahlreichen Krystallisationen aus den Fraktionen 210—215° und 215—220° das Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols in einer eben zum Mischschmelzpunkt hinreichenden Menge erhalten. Daß dieser Körper vorlag, ließ sich noch auf anderem Wege beweisen.

Aus dem Rest der Fraktion 215—220° ließ sich über das Bariumsalz die reine p-Äthylphenoxyessigsäure gewinnen. Die Mengen daran dürften wohl 10% der Fraktion betragen haben. Und über das Silbersalz wurde aus der gleichen Fraktion die 1,2,3-Xylenoxyessigsäure isoliert.

Bei dem Versuch, die Xylenolfractionen nach Schütz mit Dimethylsulfat zu veräthern und dann zu oxydieren, ließen sich keine reinen Produkte, sondern nur niedere Fettsäuren erhalten, die durch die Kakodylreaktion nachgewiesen wurden. Das deutet auf das Vorliegen längerer Seitenketten und führte zu Versuchen, deren Anwesenheit mit Hilfe der von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ angegebenen Reaktion festzustellen, nach der Phenole durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in ihre Phosphorsäureester übergeführt werden, die bei weiterem Erhitzen die Seitenketten in Form ungesättigter Kohlenwasserstoffe abspalten. Die Ausbeuten waren dabei allerdings sehr gering. Aus den Fraktionen 125—140° (14 mm) konnte ein Gemisch von Bromiden erhalten werden, das von 132—142° siedete und nach der Brombestimmung aus $\frac{1}{5}$ Äthylbromid und $\frac{4}{5}$ Propylbromid bestand.

Die aus den Fraktionen 150—160° (14 mm) abgeschiedenen Krystalle wurden als β -Naphthol erkannt.

¹⁾ Z. 1869, 621.

Herrn Dr. M. Boëtius sind wir für die Ausführung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

Die Versuche

Vakuumdestillation des Teers

Angewandt: 513 g.

Fraktion	Sdp.	Druck	Menge in g	Menge in %	d_{4}^{18}	Charakter
1.	100—140°	15 mm	100	19,5	1,026	hellgelbes, sich bald dunkelfärbendes Öl
2.	140—200	17 mm	121	23,6	1,035	dunkler, scheidet Krystalle aus
3.	bis 280	3—15 mm	110	21,4	1,047	erst salbenartig, dann dünnflüssig
Pech			180	35,1	1,230	schwarz, hart, spröde
Verlust			2	0,4		

Bestimmung der basischen, sauren und neutralen Anteile

Je 10 ccm der Fraktionen wurden mit 10 Prozent Schwefelsäure, dann Sodalösung und schließlich Natronlauge durchgeschüttelt. Die Methode kann nur zur Orientierung, nicht zur quantitativen Bestimmung dienen, da bei der Extraktion der Basen und Carbonsäuren Schaumbildung das Ablesen erschwert, und da die Phenole sich in Wasser und die Neutralöle sich in der Phenolatlaugelösen. Die 3. Fraktion mußte verdünnt werden. Die Ergebnisse sind aus dem theoretischen Teil ersichtlich.

Schwefelbestimmungen

1. Rohteer:	0,1980 g	gaben	0,0144 g	BaSO ₄
2. 1. Fraktion:	0,2220 g	„	0,0071 g	„
3. 2. „	0,1893 g	„	0,0070 g	„
4. 3. „	0,2333 g	„	0,0079 g	„
5. Pech:	0,1865 g	„	0,0094 g	„

S Gef.: 1. 1,00; 2. 0,44; 3. 0,51; 4. 0,47; 5. 0,69

Untersuchung der gesättigten Anteile

Das gesamte aus den Fraktionen gewonnene Neutralöl wurde nach Fraktionen getrennt, mit Schwefelsäure und Dimethylsulfat gereinigt und im Vakuum destilliert. Dabei ging unter Verschiebung der Siedepunkte Fraktion 1 von 120—170°

(15 mm), Fraktion 2 von 150—200° (15 mm), Fraktion 3 von 170—230° (3 mm) über. Da die Fraktionen nach den Analysen noch einen geringen Gehalt an Sauerstoff aufwiesen, wurden sie wiederholt mit kalter Nitriersäure behandelt, mit Methylalkohol gereinigt und über Natrium im Vakuum destilliert. Letzteres bereitete wegen starken Stoßens große Schwierigkeiten und gelang erst, als das Destillieren unter Schütteln auf der von Steinkopf und Winternitz¹⁾ angegebenen Schüttelmaschine vorgenommen wurde. Die 3. Fraktion wurde außerdem noch zweimal aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete dann eine feste, farblose Masse.

Fraktion 1. 0,0461 g gaben 0,1458 g CO₂ und 0,0577 g H₂O.
 0,0519 g „ 0,1642 g CO₂ „ 0,0641 g H₂O.
 Gef.: 86,26; 86,26 C
 13,91; 13,73 H

Fraktion 2. 0,0611 g gaben 0,1927 g CO₂ und 0,0743 g H₂O.
 0,0592 g „ 0,1865 g CO₂ „ 0,0719 g H₂O.
 Gef.: 86,02; 85,92 C
 13,52; 13,50 H

Fraktion 3. 0,0541 g gaben 0,1688 g CO₂ und 0,0692 g H₂O.
 0,0503 g „ 0,1563 g CO₂ „ 0,0650 g H₂O.
 Gef.: 85,09; 84,75 C
 14,21; 14,35 H

Zum Vergleich seien die C- und H-Werte der entsprechenden Paraffine und Naphthene angegeben:

	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₇ H ₃₆	C ₂₇ H ₅₆	C ₈ H ₁₂	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₄ H ₂₄
C	84,85	85,00	85,25	85,71	86,95	87,50
H	15,15	15,00	14,74	14,29	13,04	12,50

d_4^{20} = Fraktion 1 0,825; Fraktion 2 0,871; Fraktion 3 0,895

Extraktion und Destillation der Phenole

40 kg Teer wurden mit 50 Liter Benzol verdünnt und mit einer Lösung von 4 kg Ätznatron in 40 Liter Wasser in Säureballons durchgeschüttelt. Nach mehreren Tagen wurde die untere Schicht durch einen Heber abgezogen und die obere mit einer Lösung von 2 kg Ätznatron in 40 Liter Wasser nachbehandelt. Eine emulsionsartige Zwischenschicht wurde noch

¹⁾ Chem.-Ztg. 37, 40 (1913).

zweimal mit Benzol und Wasser ausgezogen und dann verworfen. Die Phenolatlauge wurde filtriert, mit Benzol extrahiert und mit 18 kg konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Phenole wurden in 5 Liter Benzol aufgenommen, wobei sich etwa die Hälfte als Benzolunlösliches am Boden absetzte. Das Benzol wurde mit der Hauptmenge Wasser in einer eisernen, mit Dampfmantel versehenen Blase abgetrieben. Es resultierten so 6,18 kg benzollösliche und 6,35 kg benzolunlösliche Phenole.

Zur Destillation diente ein geschweißtes Eisengefäß aus 2 mm starkem Schwarzblech von 30 cm Höhe und Durchmesser und einem 15 cm hohen konischen Aufsatz nebst 1-Kugelrohr. Die Heizung erfolgte zur Vermeidung von Überhitzung elektrisch am Boden und an den Gefäßwandungen. Die Vakuumdestillation verlief so in Kohlendioxydatmosphäre trotz des im Anfang noch vorhandenen Wassers recht glatt. Es wurde in 3 Fraktionen getrennt:

1.	100—175° (25 mm)	1,8 kg	}	4,35 kg
2.	bis 206 (25—50 mm)	1,57 kg		
3.	bis 240 (40 mm)	0,98 kg		

Der Rest bildete eine feste, stark verkohlte Masse.

Alle Fraktionen wurden wieder in Natronlauge gelöst, mit Benzol durchgeschüttelt und mit Kohlendioxyd gefällt. Jede der 3 Fraktionen wurde in 6 Fraktionen zerlegt und aus diesen durch weitere Fraktionierung 27 Fraktionen von je 5° Siedeintervall gebildet. Diese wurden nochmals aus Natronlauge umgefällt. Schließlich wurde noch 7 mal mit Fraktionierkolonne durchfraktioniert, wobei die tieferen Fraktionen bei den 3 letzten Fraktionierungen unter Atmosphärendruck destilliert wurden und so zuletzt folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge in g	Menge in %
1.	180—185°	Atm.	54	2,7
2.	185—190	„	55	2,7
3.	190—195	„	44	2,2
4.	195—200	„	66	3,3
5.	200—201	„	177	8,8
6.	201—205	„	187	9,3
7.	205—210	„	60	3,0

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge in g	Menge in %
8.	210—215°	Atm.	77	3,8
9.	215—220	„	129	6,4
10.	220—225	„	152	7,6
11.	225—230	„	42	2,1
9 a.	105—110	14 mm	10	0,5
10 a.	110—115	„	30	1,5
11 a.	115—120	„	68	3,4
12.	120—125	„	48	2,4
13.	125—130	„	55	2,7
14.	130—135	„	88	4,4
15.	135—140	„	47	2,3
16.	140—145	„	69	3,4
17.	145—150	„	24	1,2
18.	150—155	„	109	5,4
19.	155—160	„	69	3,4
20.	160—165	„	28	2,4
21.	165—170	„	61	3,0
22.	170—180	„	74	3,7
23.	180—190	„	59	2,9
24.	190—200	„	45	2,2
25.	200—210	„	18	0,9
26.	210—220	„	22	1,1
27.	220—300	„	20	1,0

Die Fraktionen 9—11 und 9a—11a besaßen gleiche Siedepunkte und wurden vereinigt. Fraktion 1 war farblos, krystallin, Fraktion 2—8 farblose Flüssigkeiten, 9—11 gelb bis rosa, die höheren dunkelten stark nach. Fraktion 18 und 19 schieden nach einer Woche reichlich, Fraktion 20 nur wenig Krystalle aus.

Darstellung von Phenylurethanen

Die Phenylurethane wurden nach der von Fromm und Eckard¹⁾ gegebenen Vorschrift durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen des betreffenden Phenols mit einem geringen Überschuß an Phenylisocyanat in der 3—4 fachen Menge Petroleum (Sdp. 170—200°) dargestellt. Nur bei den sehr schwach sauren Phenolen, 1,3,2-Xylenol und Mesitol, war die Umsetzung erst nach einer Stunde beendet. Beim Erkalten krystallisierten die Phenyl-

¹⁾ A. a. O.

urethane fast stets in sehr schönen Krystallen aus und zeigten zuweilen sofort den verlangten Schmelzpunkt. Nur beim Carvacrol war die Ausbeute schlecht und das Rohprodukt unrein. Das Phenylurethan des Pseudocumenols krystallisierte aus Ligroin in achteckigen Plättchen, das des 1,2,4-Xylenols aus verdünntem Alkohol in rhombischen Tafelchen und das des 1,3,4-Xylenols aus Tetrachlorkohlenstoff in rechteckigen, derben Krystallen. Die übrigen wurden in Nadeln erhalten. Neu dargestellt wurden folgende Phenylurethane:

Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols. Ausbeute aus 0,7 g Xylenol 1,2 g. Schmp. 176°.

0,1358 g gaben 6,9 ccm N bei 20° und 7,48 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,83 %

Phenylurethan des 1,2,4-Xylenols. Ausbeute aus 2 g Xylenol 3,4 g. Schmp. 120°.

0,1501 g gaben 7,85 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,99 %

Phenylurethan des 1,3,2-Xylenols. Ausbeute aus 1 g Xylenol 1,3 g. Schmp. 133°.

0,1007 g gaben 5,3 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,98 %

Phenylurethan des 1,3,4-Xylenols. Ausbeute aus 2 g Xylenol 4 g. Schmp. 112°.¹⁾

0,2150 g gaben 11,0 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,91 %

Phenylurethan des m-Äthylphenols. Ausbeute aus 0,5 g m-Äthylphenol 0,7 g. Schmp. 138,8°.

0,1049 g gaben 5,35 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,86 %

Phenylurethan des p-Äthylphenols. Ausbeute aus 2 g p-Äthylphenol 3,1 g. Schmp. 120°.

0,3246 g gaben 16,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N 5,81	5,68 %

¹⁾ Stoermer u. Boes, a. a. O.

Phenylurethan von	Alkohol		Alkohol—H ₂ O 2:1		Benzol		Toluol		Ligroin		CCl ₄	
	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.
Phenol	1	2	1	15	1	4	1	5	2	>100	1	10
o-Kresol	1	2	2	20	1	4	1	5	2	>100	1	10
m- "	1	2	1	25	1	2	1	3	1	70	1	6
p- "	1	1	1	13	1	3	1	1	1	50	1	5
1,3,4-Xylenol	1	1	1	15	1	1	1	1	1	22	1	2
1,3,5- "	1	2	2	40	1	3	1	3	2	100	1	9
1,3,2- "	1	1	1	11	1	2	1	2	1	50	1	5
1,2,4- "	1	2	2	30	1	1	1	2	1	55	1	5
1,2,3- "	2	12	sehr schwer		2	19	1	28	9	>100	5	60
1,4,5- "	1	7	7	80	1	9	1	13	4	>100	3	35
o-Äthylphenol	1	2	2	27	1	3	1	5	2	80	1	10
m- "	1	4	4	65	1	5	1	7	2	100	1	15
p- "	1	1	1	20	1	2	1	2	1	40	1	4
Mesitol	1	1	2	17	1	1	1	2	1	31	1	4
Pseudocumenol	1	1	1	15	1	1	1	1	1	18	1	1
Thymol	1	1	1	14	1	1	1	1	1	8	1	1
Carvacrol	1	1	2	23	1	1	1	2	1	20	1	2

Zur Trennung der Phenole über die Phenylurethane ist die Kenntnis von deren Löslichkeit erwünscht. Diese wurde in verschiedenen Lösungsmitteln in der Weise bestimmt, daß je 0,1 g kubikzentimeterweise mit dem Lösungsmittel versetzt und bis zur Lösung geschüttelt wurde. Die Zahlen beanspruchen keine physikalische Genauigkeit, da sie aber für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete von Nutzen sein können, seien sie für die wichtigsten Lösungsmittel angegeben (vgl. vorstehende Tabelle S. 152).

Darstellung von Arylglykolsäuren

Das Verfahren von Gluud und Breuer¹⁾ zur Darstellung der Kresoxyessigsäuren gibt bei schwach sauren Phenolen schlechte Ausbeuten, z. B. beim Thymol nur 31%. In solchen Fällen hat sich folgendes am Thymol ausgearbeitete Verfahren bewährt:

3 g Thymol werden mit 2,3 g Chloressigsäure und 3 g fein gepulvertem Ätznatron gut verrieben. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Masse von selbst, wird flüssig und schäumt lebhaft auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Reaktion beendet, die Masse ist wieder vollkommen fest und wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 3,1 g = 75% der Theorie. Auch das 1,3,4-Xylenol, das nach dem alten Verfahren nur 51% Ausbeute gab, liefert nach dem neuen 79%.

Nach diesem Verfahren wurden die noch unbekanntenen Arylglykolsäuren der höheren Phenolhomologen dargestellt. Bei stärker sauren Phenolen, z. B. dem 1,2,3-Xylenol, versagte es; die Ausbeute betrug hier nur 26%. Die Arylglykolsäuren der Äthylphenole wurden nach dem Verfahren von Gluud und Breuer dargestellt. Als Krystallisationsmittel kamen in der Hauptsache Benzin, Benzol, Chloroform und Wasser in Frage. Alle Arylglykolsäuren krystallisierten in Nadeln, nur die des 1,3,2-Xylenols und m-Äthylphenols in Blättchen.

o-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 140—141°.

0,0635 g gaben 0,1558 g CO₂ und 0,0376 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,67	66,89 %
H	6,67	6,58 „

¹⁾ A. a. O.

m-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 75—75,5°.
4,843 mg gaben 11,840 mg CO₂ und 2,910 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,67	66,68 %
H	6,67	6,72 „

p-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 96—97°.
0,0802 g gaben 0,1958 g CO₂.¹⁾
0,0611 g „ 0,1497 g CO₂ und 0,0371 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,67	66,58 66,83 %
H	6,67	— 6,75 „

1,2,3-Xylenoxyessigsäure. Schmp. 187°.
3,776 mg gaben 9,250 mg CO₂ und 2,314 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,67	66,81 %
H	6,67	6,86 „

1,3,2-Xylenoxyessigsäure. Schmp. 139,5°.
0,0834 g gaben 0,2036 g CO₂ und 0,0498 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
C	66,67	66,58 %
H	6,67	6,63 „

Mesitoxyessigsäure. Schmp. 131,5°.
4,688 mg gaben 11,718 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	68,04	68,18 %
H	7,22	7,28 „

Pseudocumenoxyessigsäure. Schmp. 132°.
0,0838 g gaben 0,2090 g CO₂ und 0,0560 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	68,04	68,02 %
H	7,22	7,43 „

Nachweis einzelner Phenole im Teer

Fraktion I (S. 149) siedete nach nochmaligem Fraktionieren und Trocknen mit Natriumsulfat konstant bei 179—181°. Der

¹⁾ Der H-Wert dieser Analyse wurde durch ein Versehen unbrauchbar. Die zweite Analyse stammt von einem aus dem Teer isolierten und mit p-Äthylphenoxyessigsäure durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifizierten Produkt.

Erstarrungspunkt wurde in dem Apparat von Weiss¹⁾ zu 31° gefunden, entsprechend 84% Phenol. Die Identifizierung geschah durch den Benzoesäureester. Schmelzpunkt desselben 68° (angegeben 69°).

Je 10 g der Fraktionen 1—6 wurden nach Glud und Breuer in die Arylglykolsäuren übergeführt. Aus den alkalischen Lösungen schieden sich beim Erkalten die Natriumsalze aus, die aus 20 prozent. Kochsalzlösung umkrystallisiert und dann mit Salzsäure zersetzt wurden. Folgende Tabelle gibt die dabei erhaltenen Mengen an:

Fraktion	Natriumsalz		Menge in %	Säuremenge	Rohschmelzp.
	roh	rein			
1.	8,6 g	7,0 g	37,8	5,4 g	96,0°
2.	4,0 g	2,8 g	12,4	0,7 g	95,0
3.	—	—	—	—	—
4.	4,7 g	2,1 g	12,1	1,7 g	136,5
5.	7,9 g	6,0 g	34,5	3,8 g	136,0
6.	6,0 g	3,4 g	20,0	2,5 g	134,0

Die Säuren von Fraktion 1 und 2 gaben beim gemeinsamen Umkrystallisieren 4,5 g Säure vom Schmp. 97—99°, die durch den Mischschmelzpunkt als Phenoxyessigsäure identifiziert wurde. Aus Fraktion 4—6 wurden durch Krystallisieren aus Benzol 5,7 g p-Kresoxyessigsäure vom Schmp. und Mischschmp. 136° erhalten. Die Mutterlaugen der Natriumsalze gaben mit Salzsäure Arylglykolsäuren, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, Benzol und Chloroform folgende Ausbeuten an nicht ganz reiner o-Kresoxyessigsäure lieferten:

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Schmelzp.
1.	0,5	3,2	146—147°
2.	2,1	13,6	150—152
3.	2,8	18,1	149—150
4.	1,1	7,1	146—148

¹⁾ Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 569 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 873.

Durch gemeinsames Krystallisieren aus Chloroform wurden daraus 4,4 g reiner Säure vom angegebenen Schmp. 151—152° erhalten.

m-Kresoxyessigsäure wurde aus der Mutterlauge nach zahlreichen Reinigungsversuchen nur 1 g vom richtigen Schmp. 103° isoliert, die aber einen Mischschmp. von 101° gab, also nicht ganz rein war. Als Trinitroverbindung nach Raschig¹⁾ konnte aber das m-Kresol isoliert werden. 10 g sollen dabei stets 17,4 g Ausbeute geben ohne Rücksicht auf vorhandene andere Kresole. Danach wurde die Ausbeute berechnet:

Fraktion	Ausbeute roh	Ausbeute rein	Ausbeute in %	Schmelzpunkt
190—195°	5,0 g	1,4 g	8,0	106°
195—200	5,2 g	4,1 g	23,6	106
200—201	6,3 g	4,6 g	26,4	107
201—205	6,5 g	5,0 g	28,7	107
205—210	3,5 g	1,7 g	10,0	106

Über die Isolierung von p-Kresol als Dinitroverbindung gibt Schütz²⁾ keine genaue Vorschrift. Wir arbeiteten sie folgendermaßen aus:

5 g p-Kresol wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure kurz über der Flamme erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 60 ccm 85 prozent. Salpetersäure gegossen. Unter Selbsterwärmung trat Reaktion ein. Sobald sich die Lösung zu trüben begann, wurde gekühlt. Ausbeute 5,6 g. Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

So konnte aus je 5 g der Fraktionen 200—201° und 201 bis 205° im ganzen nur 1 g Dinitro-p-kresol vom Schmp. 84—85° erhalten werden.

Schwieriger lagen die Verhältnisse in den Xylenolfraktionen. Nur aus den Fraktionen 215—220° und 220—225° konnte durch Lösen von je 5 g in 15 ccm Eisessig und tropfenweises Zugeben von 7 ccm Brom unter Kühlung die Tribromverbindung des 1,3,5-Xylenols in Mengen von 1,3 g bzw. 1,4 g vom Rohschmp. 140° erhalten werden. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol resultierten im ganzen 1,5 g (= 5%) der reinen Substanz vom Schmp. 163°.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 13, 759 (1900).

²⁾ Ber. 56, 1967 (1923).

Über das schwer lösliche Natriumsalz konnte dasselbe Xylenol auch aus der Fraktion 210—215° in Substanz isoliert werden. Dabei mußte die Abscheidung portionsweise erst mit 20 Prozent, dann mit 35 Prozent Natronlauge geschehen, sonst ließ sich das in sehr feiner Verteilung ausgeschiedene Salz nicht filtrieren. Das daraus erhaltene Xylenol zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 64°. Das Verfahren ist geeignet, das 1,3,5-Xylenol aus den Fraktionen möglichst zu entfernen, um die weitere Aufarbeitung zu erleichtern. Auch als Phenylurethan ist das 1,3,5-Xylenol in den Fraktionen 220—225° und 225—230° nachgewiesen worden; indessen wurde es erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren rein erhalten und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert.

Aus den vom 1,3,5-Xylenol befreiten Fraktionen 210—215° und 215—220° ließ sich das Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols mit dem Schmp. 174° abscheiden. Der Mischschmelzpunkt mit bei 176° schmelzender reiner Substanz zeigte keine Erniedrigung.

Mit dem Rest der Fraktion 215—220° wurde noch ein Versuch zur Trennung über die Arylglykolsäuren durchgeführt. 55 g wurden nach Glud und Breuer mit Chloressigsäure kondensiert in der Hoffnung, daß infolge des Nichtreagierens der schwach sauren Phenole eine weitgehende Trennung eintreten würde. Das teilweise erstarrte Produkt wurde im Hochvakuum destilliert. Nach 27 g unveränderten Phenolen folgten 35 g bei 153—163° (3 mm) siedende Arylglykolsäuren vom Rohschmp. 70°. Umkrystallisieren auch aus verschiedenen Lösungsmitteln führte zu keinem einheitlichen Produkt. Dagegen krystallisierte aus einer Lösung der Bariumsalze, die etwa 21 g in 750 ccm Wasser enthielt, ein Bariumsalz in zarten Blättchen, das nach nochmaligem Umkrystallisieren und Ansäuern 1,2 g (10% der Fraktion) der aus Ligroin in langen, flachen Nadeln krystallisierenden p-Äthylphenoxyessigsäure gab, deren Identität durch Mischschmelzpunkt mit reiner, bei 97° schmelzender Säure und durch die schon auf S. 154 angegebene Analyse bewiesen wurde. In geringerer Ausbeute wurde die Säure auch über das Calciumsalz erhalten.

Über das Silbersalz konnte aus derselben Fraktion in geringer Menge eine Arylglykolsäure isoliert werden, die nach

wiederholter Reinigung bei 186° schmolz und sich mit der bei 187° schmelzenden 1,2,3-Xylenoxyessigsäure als identisch erwies.

Der nach Gluud und Breuer nicht in Reaktion getretene Teil der Fraktion wurde, wie oben angegeben, mit Chloressigsäure und Ätznatron verschmolzen. Dabei konnte wiederum nur p-Äthylphenol und 1,2,3-Xylenol nachgewiesen werden, so daß eine Trennung auf diese Weise nicht erreicht wurde.

Die Fraktionen 115—140° (14 mm) wurden lediglich auf das Vorhandensein von Phenolen mit längeren Seitenketten untersucht. Sie wurden nach dem von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ angegebenen Verfahren unter Benutzung der von Tiemann und Schotten²⁾ gemachten Erfahrungen über Phosphorpentoxyd destilliert und die Destillationsprodukte durch Brom geleitet. Aus den ersten beiden Fraktionen 115—125° wurden keine Bromide erhalten und bei den höheren war die Ausbeute gering. Die Bromide wurden gemeinsam destilliert, wobei 1 g von 132—142° siedender, typisch nach Propylenbromid riechender Substanz resultierte.

0,1184 g gaben 0,2237 g AgBr.

0,1193 g „ 0,2248 g AgBr.

Berechnet für C ₂ H ₄ Br ₂ :		C ₃ H ₆ Br ₂ :	Gefunden:	
Br	85,09	79,20	80,39	80,00 %

Siedepunkt und Analyse deuten auf ein Gemisch von $\frac{1}{5}$ Äthylenbromid und $\frac{4}{5}$ Propylenbromid. Ein solches verlangt 80,30% Brom.

Die aus den Fraktionen 150—155° und 155—160° (14 mm) ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisiert, aus Natronlauge umgefällt, destilliert und nochmals aus Benzin und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert. Sie zeigten dann den Schmp. 122—123° von reinem β -Naphthol.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 11, 769 (1878).

Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen

Von

**Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und
Karl Schultz**3. Mitteilung¹⁾

(Eingegangen am 13. April 1926)

Während im allgemeinen quartäre Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium-, Stibinium- und Sulfoniumsalze mit Jodoform im Verhältnis 1:1 zu Molekülverbindungen zusammentreten, wurden beim Dimethylbenzylphenyl-, Methyltribenzyl- und Dimethyldiphenylammoniumjodid und beim Tribenzylaminjodhydrat sowie beim Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid Verbindungen im molekularen Verhältnis 2 quartäres Jodid : 3 Jodoform erhalten. Es schien also so, als ob die Häufung mehrerer Benzyl- oder Phenylgruppen oder die gleichzeitige Anwesenheit von Benzyl und Phenyl die Bildung dieser Körper begünstige. Eine Benzylgruppe in Verbindung mit aliphatischen Resten war unwirksam, wie es das Beispiel des Triäthylbenzylammonium-, Äthylpropylbenzylarsonium- und Triäthylbenzylphosphoniumjodids zeigte. Wir haben diese Verhältnisse etwas weiter verfolgt, bestrebt, besonders die Lücken der vorigen Arbeit auszufüllen, also Ammoniumsalze mit 2 und 4 und Arsoniumsalze mit 2, 3 und 4 Benzylgruppen in ihrem Verhalten gegen Jodoform zu studieren. Das gelang nicht ganz, da alle Versuche zur Darstellung von Tetrabenzylammoniumjodid sowie von Dibenzylalkylarsoniumsalzen bisher scheiterten. Arsenverbindungen mit 2 Benzylgruppen sind ja überhaupt besonders unbeständig. Ferner haben wir Tribenzylsulfoniumjodid

¹⁾ 2. Mitteilung: Steinkopf u. Bessaritsch, dies. Journ. [2] 109, 230 (1925).

geprüft und schließlich am Beispiel des Diphenyljodoniumjodids gezeigt, daß auch dies Jodoform zu addieren vermag. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der geringen Löslichkeit des Jodids, die beim o- und p-Ditolyljodoniumjodid zum Arbeiten in so großer Verdünnung zwingt, daß die Addition langsamer als die Jodoformzersetzung verläuft, so daß lediglich die Jodoniumtrijodide als Reaktionsprodukte zu fassen sind. Folgende Jodoformanlagerungsprodukte wurden gewonnen:

1. Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform, 2:3;
2. Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform, 1:1;
3. Propyltribenzylammoniumjodid-Jodoform, 2:3;
4. Trimethylbenzylarsoniumjodid-Jodoform, 1:1;
5. Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform, 2:3;
6. Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform, 1:1;
7. Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform, 1:1;
8. Diphenyljodoniumjodid-Jodoform, 1:1.

Daraus ist ersichtlich, daß sich zwar 1 analog der Dimethylverbindung verhält, daß aber die Häufung von Benzylgruppen an sich durchaus nicht zu Verbindungen 2:3 zu führen braucht (Beispiele 2, 6 und 7). Wir wollten auch prüfen, ob wenigstens Homologe vom gleichen Typus immer die gleiche Art von Verbindungen liefern, und brachten daher auch Äthyl- und Propyltribenzylammoniumjodid mit Jodoform zur Reaktion, um es mit der Methylverbindung zu vergleichen. Indessen waren die dabei entstehenden Verbindungen recht zersetzlich, so daß nur von der Propylverbindung ein Analysenwert erhalten werden konnte, der mit einiger Sicherheit auf das gleiche Verhältnis 2:3 wie bei der Methylverbindung hinwies. Gerade diese Verhältnisse sollen an weiteren Homologen noch geprüft werden.

Die Versuche.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid

Äquimolekulare Mengen Diäthylanilin und Benzyljodid scheiden nach 2 Tagen einen etwas schmierigen Krystallkuchen ab, der mit Äther behandelt und dann durch Krystallisieren aus Aceton gereinigt wird. Schmp. 111°.

0,2617 g gaben 8,6 ccm N bei 13° und 747 mm.
0,6805 g „ 0,4383 g AgJ.

Verbb. quartärer Salze mit Jodoform 161

Berechnet für $C_{17}H_{22}NJ$:		Gefunden:
N	3,82	3,86 %
J	34,60	34,81 „

Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform
 $2J[(C_2H_5)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N] \dots 3J_3CH$

Zu einer heißen Lösung von 1 g Jodid in 15 ccm Aceton wurde eine ebensolche von 1,7 g Jodoform in 5 ccm Aceton gegeben. Erst nach 12 Stunden war ein beträchtlicher Teil auskristallisiert. Bei weiterem Stehen erfolgte Zersetzung unter Dunkelfärbung. Citronengelbe Tafeln vom Schmp. 122° , der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 123° stieg. Ausbeute 90%. Bei längerem Stehen an der Luft färben sie sich braun.

0,3466 g gaben 4,8 ccm N bei 14° und 749 mm.
 0,1234 g „ 0,1670 g AgJ.

Berechnet für $C_{37}H_{47}N_2J_{11}$:		Gefunden:
N	1,46	1,62 %
J	72,95	73,15 „

Dimethyldibenzylammoniumjodid–Jodoform
 $J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2N] \dots J_3CH$

Das Gemisch von 1 g Dimethyldibenzylammoniumjodid in 5 ccm Alkohol und 1,1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol wurde 2 Minuten gekocht. Allmählich schied sich ein braunes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen desselben fester Körper vom Schmp. 127° , der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 128° stieg. Gelbe Nadeln.

0,4521 g gaben 8,1 ccm N bei 16° und 746 mm.
 0,2085 g „ 0,2623 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{21}NJ_4$:		Gefunden:
N	1,87	2,08 %
J	68,01	67,97 „

Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Aceton.

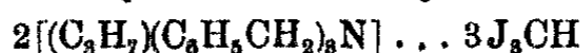
Ein Versuch, bei dem die Mengen der Ausgangsprodukte im Verhältnis 2 : 3 angewandt wurden, gab denselben Körper.

Propyltribenzylammoniumjodid

Äquimolekulare Mengen von Propyljodid und Tribenzylamin wurden 16 Stunden im Rohr auf 165° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton behandelt, wobei Schmierer in Lösung gingen und in geringer Ausbeute honiggelbe Krystalle zurückblieben, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 194—195°.

0,2471 g gaben 0,1253 g AgJ.	
Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ NJ:	Gefunden:
J 27,79	27,39 %

Propyltribenzylammoniumjodid-Jodoform



Das Jodid und Jodoform wurden im Verhältnis 2:3 in kaltgesättigten alkoholischen Lösungen zusammengegeben. Im Laufe von 5 Stunden fielen gelbe Krystalle aus, die bei 98—99° sinterten und bei 101—102° schmolzen. Bei dem Versuch, sie umzukrystallisieren, zersetzten sie sich.

0,0680 g gaben 0,0827 g AgJ.	
Berechnet für C ₅₁ H ₅₉ N ₂ J ₁₁ :	Gefunden:
J 66,67	65,75 %

Trimethylbenzylarsoniumjodid

Äquimolekulare Mengen Dimethylbenzylarsin und Jodmethyl, unter Eiskühlung zusammengegeben, erstarren nach einiger Zeit zu einer krystallinen Masse. Unverändertes Ausgangsprodukt wird mit Äther herausgelöst und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 191°, vorher Sintern. Ausbeute = 68 % der Theorie.

0,2211 g gaben 0,1534 g AgJ.	
Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ AsJ:	Gefunden:
J 37,57	37,49 %

Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Trimethylbenzylarsoniumjodid-Jodoform



1,7 g Arsoniumjodid in 8 ccm und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol bei 40—50° zusammengegeben. Abscheidung eines

orangefarbenen Öles, das bald erstarrte. Auswaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. 99°.

0,1747 g gaben 0,2256 g AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{17}AsJ_4$:	Gefunden:
J 69,40	69,81 %

Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Äther.

Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid



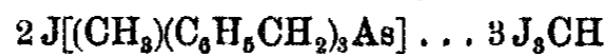
$\frac{1}{100}$ Grammol Kakodyljodid und $\frac{3}{100}$ Grammol Benzyljodid färbten sich über Gelb allmählich rotbraun und erstarrten nach 2 Stunden vollständig. Nach dem Auswaschen mit wenig Äther hinterblieb das bei 78—82° schmelzende, rotbraune Trijodid, das sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren ließ.

0,0689 g gaben 0,0743 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{20}AsJ_3$:	Gefunden:
J 57,04	57,51 %

Der Körper wurde dargestellt, um daraus durch Abbau zum entsprechenden Monojodid zu kommen, das sich aus Dimethylbenzylarsin und Benzyljodid nicht darstellen ließ. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali trat aber Zersetzung unter Abspaltung von Benzyljodid ein.

Methyltribenzylarsoniumjodid—Jodoform



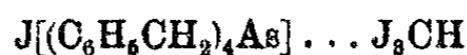
1 g Methyltribenzylarsoniumjodid in 5 ccm und 1,2 g Jodoform in 12 ccm Alkohol (Verhältnis der Komponenten 2 : 3) wurden bei 40—50° zusammengegeben. Nach dem Erkalten Ausscheidung von orangegelben, schlecht ausgebildeten, rhombischen Krystallen. Nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 91°. Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der Komponenten im Verhältnis 1 : 1.

0,0864 g gaben 0,1032 g AgJ.

Berechnet für $C_{47}H_{51}As_2J_{11}$:	Gefunden:
J 64,65	64,57 %

In Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich.

Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform



Angewandt: 1 g Tetrabenzylarsoniumjodid in 7 ccm und 0,7 g Jodoform in 7 ccm Alkohol bei 40—50°. Nach 24 Stunden begann Krystallisation hellweinroter Nadeln; nach weiteren 24 Stunden hatten sich auch die Komponenten zum Teil ausgeschieden. Nach dem Waschen mit Äther wurde mit Aceton behandelt und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach dem Verdunsten der Mutterlauge blieben prismenförmige, etwas dunkler gefärbte Krystalle vom Schmp. 137°.

0,2436 g gaben 0,2371 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsJ}_4$:	Gefunden:
J 52,92	52,59 %

Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther.

Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform

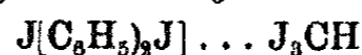


Angewandt: 2 g Tribenzylsulfoniumjodid in 10 ccm und 1,9 g Jodoform in 12 ccm Aceton. Nach einigen Minuten wesentliche Vertiefung der Farbe in Rotbraun. Nach 12 Stunden Ausscheidung von Jodoform, dem sich bis zum nächsten Tage kleine, honiggelbe Würfel beimischen. Sie wurden mechanisch abgetrennt und, was leicht zur Zersetzung führt, aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ihr Schmelzpunkt von 92° auf 95° stieg.

0,0968 g gaben 0,1098 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SJ}_4$:	Gefunden:
J 61,41	61,31 %

Diphenyljodoniumjodid-Jodoform



0,5 g Diphenyljodoniumjodid in 150 ccm und 0,75 g Jodoform in 7 ccm Methylalkohol wurden bei 50—60° zusammengegeben. Nach 2 Stunden schieden sich orangegelbe, rhom-

bische Krystalle aus. Der Schmp. 156° änderte sich beim Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol nicht.

0,2263 g gaben 0,3293 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{11}J_5$:

J 79,18

Gefunden:

79,74 %

Der Körper ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, außer in Chloroform, in dem er sich unter Violettfärbung (wohl Zersetzung) wenig löst. Auch in der Hitze lösen Alkohol, Aceton und Benzol sehr schwer, ein wenig besser Methylalkohol und Eisessig.

Aus o- und p-Ditolyljodoniumjodid konnten erst nach Tagen Krystalle vom Schmp. 146° bzw. 140° in sehr geringer Menge als blauschwarze Nadelchen erhalten werden. Der Farbe nach lagen hier offenbar o- und p-Ditolyljodoniumtrijodid, $J[(CH_3 \cdot C_6H_4)_2J] \dots J_2$, vor.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.
in Miltitz bei Leipzig

Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas

Von

Heinrich Walbaum

(Eingegangen am 26. April 1926)

Durch die von L. Ruzicka¹⁾ und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen über das von E. Sack²⁾ aus Zibet isolierte Zibeton ist die chemische Konstitution dieses Ketons aufgeklärt und die Synthese einiger dem Zibeton und wahrscheinlich auch dem Muscon nahe verwandter, neuer Ketone verwirklicht worden. Diese Arbeiten haben zu der ganz neuen Einsicht geführt, daß in der Natur Verbindungen vorkommen, in denen die Anzahl der zu einem einzigen einfachen Ring verbundenen Kohlenstoffatome weit größer ist, als man bisher nach der Baeyerschen Spannungstheorie voraussehen konnte.

Durch diese Entdeckung wird auch die Frage nach der Konstitution des Muscons in unmittelbare Nähe gerückt; ich möchte daher einige Versuche über das Verhalten dieses Ketons, die ich vor vielen Jahren nach der Auffindung des Muscons im Moschus³⁾ vorgenommen hatte, mitteilen.

Die Ergebnisse wurden in der Absicht, sie bei Verarbeitung neuen Ausgangsmaterials nachzuprüfen und zu vervollständigen, bisher noch nicht veröffentlicht und sind im folgenden, wie sie damals vorlagen, beschrieben.⁴⁾

¹⁾ Helv. Chim. acta 9, 230, 249 (1926).

²⁾ Chem.-Ztg. 39, 538 (1915).

³⁾ H. Walbaum, Das natürliche Moschusaroma. Dies. Journ. [2] 73, 488 (1906).

⁴⁾ Sie werden demnächst auch im Bericht von Schimmel & Co. erscheinen.

Oxydation des Muscons

Das Muscon ist im Gegensatz zum Zibeton ein Ring ohne Äthylenbindung, daher gegen Kaliumpermanganat sehr beständig.

1,25 g Muscon wurden beim Schütteln mit 3 prozent. heißer Kaliumpermanganatlösung nur sehr langsam angegriffen und zum größten Teil durch Dampfdestillation unverändert zurückgewonnen. Man kann diese Beständigkeit des Muscons gegen Kaliumpermanganat auch zur Reinigung des Muscons benutzen. Die Oxydationsprodukte bestanden aus Kohlensäure und sauer riechenden, öligen Säuren, die zum Teil erstarrten. Da mit Kaliumpermanganat, wenn auch langsam, so doch schließlich eine weitgehende Zerstörung des Moleküls einzutreten schien, wurde versucht, das Muscon mit Chromsäure zu oxydieren.

5,5 g einer Musconfraktion vom Sdp. 142—145° bei 2 mm wurden mit 30 g einer Lösung von 260 g Natriumbichromat und 300 g Schwefelsäure im Liter Wasser gekocht.

Das aus der Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Oxydationsprodukt hinterließ, in Soda gelöst, noch ziemlich viel unverändertes Muscon. Dieses wurde aufs neue mit Chromsäure oxydiert und die entstandene Säure ebenfalls in Soda aufgelöst. Die aus der Sodalösung mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure erstarrte, mit Äther ausgezogen, nach dem Entfernen des Lösungsmittels zu einer um 50° unscharf schmelzenden Masse. Die Ausbeute an Säure betrug im ganzen 3,3 g. Die Säure, welche in Alkohol sehr leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich war, ließ sich durch Umkrystallisieren nicht vollkommen reinigen. Das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz der Säure schied sich nur unvollkommen aus der wäßrigen Lösung aus. Es wurde daher die Bariumsalzlösung mit Salzsäure übersättigt, worauf die aus dem Muscon erhaltene Säure als weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel. Die mit Äther aufgenommene Säure destillierte unter 3 mm ziemlich konstant bei 237° und erstarrte zu einer weißen Masse, die zwischen 52 und 58° schmolz; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther. $\alpha_D \pm 0^\circ$ der 50 prozent. Lösung in Benzol.

Durch Umkrystallisieren mit Petroläther konnte die Säure

nur in unscheinbaren weißen Krystallen erhalten werden, die keinen glatten Schmelzpunkt zeigten. Schmp. 53—58°.

0,1342 g gaben 0,3270 g CO₂ und 0,1306 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₃₀ O ₄ :		Gefunden:
C	67,09	66,48 %
H	10,56	10,89 „

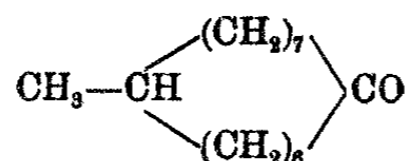
Das Silbersalz der Säure war ein weißer voluminöser Niederschlag, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0,2814 g gaben 0,1184 g Ag.

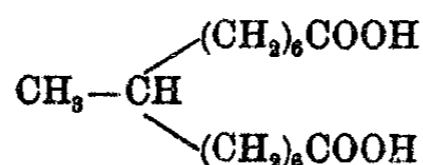
Berechnet für C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Ag ₂ :		Gefunden:
Ag	43,15	42,07 %

Da die Säure und ihr Silbersalz nicht in genügend reinem Zustande aus dem vorhandenen Material zu gewinnen waren, konnte keine mit der theoretischen Berechnung völlig befriedigende Übereinstimmung erzielt werden.

Der Übergang des optisch aktiven Muscons ($\alpha_D - 10^\circ 6'$) in eine optisch inaktive zweibasische Säure von der Zusammensetzung C₁₆H₃₀O₄, im Lichte der Untersuchungen Ruzickas über das Zibeton gesehen, läßt es möglich erscheinen, daß in dem Muscon ein Methylpentadecanon



vorliegt, welches bei der Oxydation in die optisch inaktive Säure



übergehen könnte. Ein abschließendes Urteil wird erst eine weitere Bearbeitung geben können.

Muscol, Muscolphenylurethan

Das Muscon läßt sich leicht zu dem zugehörigen Alkohol, Muscol, reduzieren.

10 g Muscon wurden mit 100 g trockenem Amylalkohol zum Sieden erhitzt und 10 g Na nach und nach in die Lösung eingetragen. Nach beendeter Reaktion mit Wasser genügend

ausgewaschen, destillierte das aus dem Muscon entstandene Muscol bei 2 mm:

- I. 153—156°
 II. 156—177°

Beide Fraktionen erstarrten zu einer weißen Masse, die einen schwachen, etwas schweißigen Geruch hatte. Bei Oxydation einer Probe mit Chromsäure trat sofort wieder der charakteristische Muscongeruch auf, ebenso beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung. Mit konzentrierter Ameisensäure gekocht, bildet das Muscol ein Formiat, dessen Siedepunkt bei 173 bis 175° (8 mm) gefunden wurde. Das Formiat lieferte das Muscol bei der Verseifung als eine weiße, paraffinartige Masse vom Schmp. 38° zurück, die ebenfalls beim Oxydieren mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat deutlichen Muscongeruch gab.

0,1281 g gaben 0,3750 g CO₂ und 0,1516 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O Muscol:		Gefunden:
C	80,00	79,84 %
H	13,33	13,15 „

Mit Phenylisocyanat reagierte das Muscol leicht unter Bildung eines Phenylurethans, das aus Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren bis auf 97—98° erhöhen.

0,2480 g gaben 8,2 ccm N bei 19° und 750 mm.

Ber. für C ₂₃ H ₃₅ O ₃ Muscolphenylurethan:		Gefunden:
N	3,81	3,75 %

Musconisoxim

Zur weiteren Charakterisierung des Muscons sei noch erwähnt, daß das bei 46° schmelzende Musconoxim¹⁾ beim Erwärmen mit der vierfachen Menge ziemlich konzentrierter Schwefelsäure in ein Isoxim umgelagert wird, das weit höher als das Oxim, nämlich zwischen 90 und 95° schmilzt.

Einige Versuche über das Verhalten des Muscons gegen Brom führten nicht zu besonders charakteristischen Produkten. Es wurde Abspaltung von HBr beobachtet.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 73, 491 (1906).
 Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 113.

Valeriansäure

Wie schon in meiner angeführten Arbeit erwähnt wird, enthält das rohe Moschusöl außer pyrrolartigen Verbindungen noch freie Säuren und verseifbare Bestandteile. Aus der Verseifungslauge des Moschusöls konnten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure niedere Fettsäuren abgeschieden werden. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren gaben, in das Ammoniumsalz übergeführt und mit Silbernitrat gefällt, Silbersalze, aus denen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser feine Krystalle eines Silbersalzes gewinnen ließen, dessen Silberbestimmung auf die Anwesenheit von Valeriansäure im Moschusöl schließen läßt.

0,2312 g gaben 0,1194 g Ag.

Berechnet für $C_8H_9O_2Ag$:
Ag 51,67

Gefunden:
51,65 %

In der Mutterlauge des analysierten Silbersalzes setzten sich noch Aggregate feiner Krystalle ab.

0,0738 g gaben 0,0385 g Ag.

Gefunden: 52,17 % Ag.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXII
Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen

Von

Georg Weissenberger, Richard Henke und
Fanny Kawenoki

(Eingegangen am 28. April 1926.)

Das Gebiet der Mononitrokörper ist gegenüber dem der Di- und Trinitrokörper noch wenig untersucht. Additionsverbindungen mit Nitrobenzol als eine Komponente führen Haller und Guyot¹⁾ sowie Kremann und Grasser²⁾ an, ferner ist bekannt, daß sich Nitrobenzol in Anilin mit roter Farbe auflöst, was auf Verbindungsbildung in der Lösung schließen läßt. Wir haben es daher unternommen, Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen einer systematischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Messungen des Dampfdrucks wurden in bekannter Weise³⁾ nach der Strömungsmethode ausgeführt, die Mischungswärmen im Nernstschen, von uns etwas abgeänderten Calorimeter bestimmt.⁴⁾ Die Arbeitstemperatur betrug 20°. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 1
Nitrobenzol-Benzol

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	18,7	18,7	23,2	+4,5	-103,9
0,40	29,9	29,9	33,9	+4,0	-221,0
0,50	37,3	37,4	40,6	+3,3	-303,1
0,60	44,8	44,8	46,8	+2,0	-260,0
0,75	55,9	56,0	56,1	+0,2	-138,9
1,00	74,66	—	—	—	—

¹⁾ Bull. soc. chim. 17, 879 (1897).

²⁾ Monatsh. f. Chem. 37, 761 (1916).

³⁾ Sitzungsber. Wien [2] 134, 57 (1925).

⁴⁾ Sitzungsber. Wien [2] 134, 281 (1925).

Tabelle 2
Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	74,8	83,0	129,3	+54,5	-142,9
0,40	119,2	129,3	181,3	+62,1	-210,0
0,50	149,0	158,7	206,8	+57,8	-227,9
0,60	178,8	187,1	229,1	+50,3	-217,9
0,75	224,3	228,4	258,8	+34,5	-184,4
1,00	298,0	—	—	—	—

Tabelle 3
Nitrobenzol-Chloroform

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	40,1	40,2	33,0	-7,1	+69,3
0,40	64,1	64,2	52,1	-12,0	+82,2
0,50	80,2	80,3	66,9	-13,3	+85,3
0,60	96,2	96,3	83,0	-13,2	+84,0
0,75	120,4	120,4	110,3	-10,1	+74,4
1,00	160,47	—	—	—	—

Tabelle 4
Nitrobenzol-Methylalkohol

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	24,0	24,3	70,9	+46,9	-134,9
0,40	38,4	38,8	76,9	+38,5	-177,0
0,50	48,0	48,4	77,1	+29,1	-190,8
0,60	57,6	57,9	80,0	+22,4	-181,0
0,75	72,0	72,2	84,6	+12,6	-146,0
1,00	96,0	—	—	—	—

Tabelle 5
Nitrobenzol-Äthyläther

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	110,6	117,6	142,2	+31,6	+5,2
0,40	176,9	184,3	204,4	+27,5	+2,5
0,50	221,2	227,7	244,1	+22,9	-2,3
0,60	265,4	270,5	281,9	+16,5	-8,0
0,75	331,8	334,3	340,3	+8,5	-12,8
1,00	442,4	—	—	—	—

Tabelle 6
Nitrobenzol-Aceton

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	44,9	45,1	34,3	-10,6	+49,0
0,40	71,9	72,2	62,1	-9,8	+32,0
0,50	89,8	90,1	80,6	-9,2	+18,6
0,60	107,8	108,1	99,6	-8,2	+9,6
0,75	134,7	134,9	128,4	-6,3	+4,6
1,00	179,63	—	—	—	—

Tabelle 7

Nitrobenzol-Essigsäureäthylester

$1 - x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	18,2	18,9	20,6	+2,4	+15,7
0,40	29,1	29,8	31,1	+2,0	+35,4
0,50	36,4	37,0	37,7	+1,3	+52,8
0,60	43,7	44,2	44,1	+0,4	+58,7
0,75	54,6	54,8	53,0	-1,6	+60,3
0,90	65,5	65,6	65,3	-0,2	—
1,00	72,8	—	—	—	—

Tabelle 8

o-Nitrophenol-Benzol

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,7	—	—
0,40	29,9	—	—
0,50	37,3	42,6	+ 5,3
0,60	44,8	48,4	+ 3,6
0,75	55,9	57,6	+ 1,7
1,00	74,66	—	—

Tabelle 9

o-Nitrophenol-Schwefelkohlenstoff

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	74,8	—	—
0,40	119,2	—	—
0,50	149,0	—	—
0,60	178,8	—	—
0,70	208,6	240,5	+31,9
0,75	224,3	252,3	+28,0
1,00	298,0	—	—

Tabelle 10

o-Nitrophenol-Chloroform

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	40,1	—	—
0,40	64,1	—	—
0,50	80,2	73,9	- 6,3
0,60	96,2	90,3	- 5,9
0,75	120,4	116,1	- 4,3
1,00	160,47	—	—

Tabelle 11

o-Nitrophenol-Äthyläther

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,55	243,3	262,7	+19,4
0,60	265,4	280,5	+15,1
0,75	331,8	336,5	+ 4,7
1,00	442,4	—	—

Tabelle 12

o-Nitrophenol-Aceton

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,50	89,8	69,8	-20,0
0,60	107,8	88,3	-19,5
0,75	134,7	119,8	-14,9
1,00	179,63	—	—

Tabelle 13

o-Nitrophenol-Essigsäureäthylester

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	36,1	- 0,3
0,60	48,7	42,7	- 1,0
0,75	54,6	53,1	- 1,5
1,00	72,8	—	—

Tabelle 14

m-Nitrophenol-Methylalkohol

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	24,0	—	—
0,40	38,4	—	—
0,50	48,0	—	—
0,60	57,6	—	—
0,67	64,3	54,6	- 9,7
0,75	72,0	62,7	- 9,3
1,00	96,0	—	—

Tabelle 15

m-Nitrophenol-Äthyläther

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,50	221,2	—	—
0,60	265,4	186,2	-79,2
0,75	331,8	312,6	-18,2
1,00	442,4	—	—

Tabelle 16

m-Nitrophenol-Aceton

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,55	98,8	38,6	-60,2
0,60	107,8	54,3	-53,5
0,75	134,7	101,7	-33,0
1,00	179,63	—	—

Tabelle 17

m-Nitrophenol-Essigsäureäthylester

$x - 1$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	—	—
0,60	43,7	29,0	-14,7
0,75	54,6	46,5	- 8,1
1,00	72,8	—	—

Tabelle 18

m-Nitrophenol-Methylalkohol

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	24,0	—	—
0,40	38,4	—	—
0,50	48,0	—	—
0,60	57,6	—	—
0,67	64,3	55,6	- 8,7
0,75	72,0	66,8	- 5,2
1,00	96,0	—	—

Tabelle 19

p-Nitrophenol-Äthyläther

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,50	221,2	—	—
0,60	265,4	215,5	-49,9
0,75	331,8	315,6	-16,2
1,00	442,4	—	—

Tabelle 20

p-Nitrophenol-Aceton

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,50	89,8	—	—
0,55	98,8	44,4	-54,4
0,60	107,8	57,8	-50,0
0,75	134,7	101,6	-33,1
1,00	179,68	—	—

Tabelle 21

p-Nitrophenol-Essigsäureäthylester

$1 - x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	—	—
0,60	43,7	31,2	-12,5
0,75	54,6	48,5	- 6,1
1,00	72,8	—	—

Die gleichfalls in diese Gruppe gehörigen Systeme o-Nitrophenol-Methylalkohol, m-Nitrophenol-Benzol, m-Nitrophenol-Schwefelkohlenstoff, m-Nitrophenol-Chloroform, p-Nitrophenol-Benzol, p-Nitrophenol-Schwefelkohlenstoff und p-Nitrophenol-Chloroform sind der Messung nicht zugänglich, da eine Komponente in der anderen bei Zimmertemperatur viel zu wenig löslich ist, um Mischungen von der erforderlichen Konzentration herzustellen. Auch bei vielen anderen Systemen dieser Gruppe macht sich die beschränkte Löslichkeit hindernd bemerkbar. Die Tabellen 8 bis 21 zeigen, daß in solchen Fällen nur ein Teil des gesamten Konzentrationsgebietes untersucht werden kann, doch genügt es für unsere Zwecke fast immer, das Verhalten zweier Stoffe in einem Teilgebiet genau zu kennen.

Für die Systeme 1 bis 8 haben wir die van Laarschen Dampfdruckkurven gerechnet. Ein Vergleich mit den linearen Werten zeigt auch hier wieder so geringe Abweichungen, daß die Bezugnahme auf diese letzteren ohne weiteres zulässig erscheint. Für die gleichen Systeme wurde die Mischungswärme bestimmt und man findet abermals, daß Mischungswärme und Dampfdruckdifferenzen antiparallel verlaufen. Der Parallelismus ist streng, so daß größeren absoluten Werten der Dampfdruckdifferenzen auch größere absolute Werte der Mischungswärmen entsprechen. Der Wärmeverbrauch ist daher zweifellos einer in der Lösung geleisteten Abstoßungsarbeit, der Wärmezunahme einem Arbeitsgewinn durch Molekülattraktion zuzuschreiben.

Die Übersichtlichkeit der Ergebnisse wird durch eine kurze Zusammenstellung gefördert werden, die wir hier folgen lassen wollen. In dieselbe ist zu Vergleichszwecken auch das Phenol aufgenommen worden. Ein Pluszeichen bedeutet eine positive Dampfdruckkurve, der eine negative Mischungswärme (Wärmeaufnahme) entspricht, ein Minuszeichen eine negative Dampfdruckkurve mit positiver Mischungswärme (Wärmeabgabe aus dem System). Das Vorzeichen der Mischungswärmen ist im Sinne der von uns früher gemachten Darlegungen¹⁾ gewählt. Eine Null soll anzeigen, daß das betreffende System wegen Unlöslichkeit einer Komponente in der anderen nicht gemessen werden konnte.

¹⁾ Sitzungsber. Wien [2] 134, 281 (1925).

Tabelle 22

	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Methylalkohol	Äthyläther	Aceton	Essigsäureäthylester
Phenol	+	+	+	-	-	-	-
Nitrobenzol	+	+	-	+	+	-	-
o-Nitrophenol	+	+	-	ø	+	-	-
m-Nitrophenol	ø	ø	ø	-	-	-	-
p-Nitrophenol	ø	ø	ø	-	-	-	-

Ein Blick auf Tabelle 22 zeigt sofort, daß der Nitrogruppe eine eigene spezifische Wirksamkeit zukommt und es erhebt sich nun die Frage, ob diese auf einer Verstärkung oder Abschwächung bestehender Restfelder am Benzolkern oder am Phenolhydroxyl oder aber auf der Geltendmachung eines eigenen Restfeldes beruht. Die Antwort erhält man aus einer genaueren Prüfung der Tabellen 1 bis 22.

Zunächst erkennt man aus der Zusammenstellung in Tab. 22, daß in den Reihen für Chloroform, Methylalkohol und Äthyläther ein Wechsel im Sinne der Kurven eintritt, welche das Meßergebnis darstellen, wenn man vom Phenol über das Nitrobenzol zu den Nitrophenolen übergeht. Die Reihe des Chloroforms allein würde keinen eindeutigen Schluß gestatten, denn man könnte annehmen, daß dem Benzolkern eine Beziehung zum Chloroform zukommt, die sich in dem Zeichenwechsel ausdrückt. Wenig wahrscheinlich ist eine derartige Annahme jedoch für die Reihe des Methylalkohols, da das Benzol zu diesem Stoff keinerlei Verwandtschaft äußert und noch weniger trifft es für den Äthyläther zu.

Gegenüber Äthyläther ist dagegen Phenol reaktionsfähig, indem der Phenolwasserstoff den Sauerstoff des Äthers bindet. Nitrobenzol gibt eine positive Kurve, da weder der Benzolkern, noch die Nitrogruppe gegen das Molekül des Äthers ein Restfeld geltend machen. Die Kurve ist ziemlich stark positiv, es tritt also kräftige Abstoßung ein. Auch beim o-Nitrophenol ist noch eine Abstoßung zu konstatieren, sie ist aber schon schwächer als beim Nitrobenzol. Die phenolische Hydroxyl-

gruppe befindet sich bereits in Konkurrenz mit der Nitrogruppe, welche offensichtlich ein stärkeres Restfeld besitzt und den Einfluß der Hydroxylgruppe mehr als wettmachen kann. Rückt hingegen die Nitrogruppe in die m- oder p-Stellung, wird also die Entfernung zwischen den beiden Gruppen größer, so kommt die Hydroxylgruppe wieder zur Wirkung. Sie vermag den Äthersauerstoff an sich zu ziehen und sowohl das m- als auch das p-Nitrophenol geben mit Äther negative Dampfdruckkurven, die auf eine Verbindungsbildung hinweisen.

Dieses Verhalten der Nitrogruppe führt zu dem Schluß, daß die Nitrogruppe selbst als Bindungsstelle auftreten kann. Gestützt wird diese Anschauung auch durch den Umstand, daß die Intensität der Bindung am Phenolhydroxyl in Gegenwart der Nitrogruppe sich ganz den Gesetzen fügt, die wir für ein derartiges Verhalten abgeleitet haben. Wenn eine neu eintretende Gruppe das Restfeld einer vorher vorhanden gewesenen bloß verstärkt, ohne selbst Bindungsstelle zu sein, so steigt die Intensität der Bindung an dieser Gruppe; wenn jedoch die neue Gruppe selbst Bindungsstelle ist, so sinkt die Intensität. Vergleicht man nun die Intensität der Bindung in der Reihe des Essigsäureäthylesters beim Phenol und beim o-Nitrophenol, so findet man einen Abfall von 43,3 auf 0,70. In dieser Reihe findet kein Vorzeichenwechsel statt. Der Abfall ist so stark, daß über den Charakter der Nitrogruppe kein Zweifel bestehen kann. Das gleiche Verhalten finden wir in der Reihe des Chloroforms bei Nitrobenzol und o-Nitrophenol. Die Intensität der Bindung fällt von 9,0 beim Nitrophenol auf 1,3 beim o-Nitrophenol. Sowohl durch den Zutritt der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe als auch umgekehrt werden die Intensitäten der Bindung stark verringert; demnach kommt der Nitrogruppe ein selbständiges Restfeld zu.

Dieses Restfeld hat aber ganz andere Eigenschaften als das Restfeld der Phenolhydroxylgruppe. Die Nitrogruppe reagiert nicht mehr allgemein mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen, sondern nurmehr mit dem Sauerstoff der Ketone und des Carboxylrestes. Hingegen tritt es im Gegensatz zum Phenolhydroxyl ähnlich wie die Phenoläther in Beziehung zum Chloroform.

In den Körpern, welche beide Gruppen vereint enthalten, treten die verschiedenen Eigenschaften miteinander in Kon-

kurrenz. Im o-Nitrophenol überwiegt der Einfluß der Nitrogruppe. Dementsprechend bleibt die Ätherkurve positiv, während die Kurve mit Chloroform negativ ist. Im m- und im p-Nitrophenol können beide Gruppen, die nun räumlich getrennt sind, ihre Fähigkeiten auswirken und die Verbindungen tragen den Doppelcharakter der Eigenschaften beider Gruppen. Die Dampfdruckerniedrigungen steigen von der o- über die p- zur m-Verbindung und sind bei dieser Substanz am stärksten. Diese steht im Zusammenhang mit den Symmetrieeigenschaften des Benzolkerns, dessen Gleichgewicht durch die m-Substitution am wenigsten gestört wird. In der m-Stellung ist die gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen am geringsten, das phenolische Hydroxyl kann sich am stärksten auswirken, jedoch nicht so stark im unsubstituierten Phenol, da die Gegenwart der Nitrogruppe im Kern intensitätsschwächend wirkt.

Das Valenzzentrum der Nitrogruppe liegt wahrscheinlich in den beiden Sauerstoffatomen, wie ein Vergleich mit der Amidogruppe nahelegt, doch könnte auch am Stickstoff ein Kraftfeld bestehen. Genaueren Aufschluß darüber müssen weitere Untersuchungen erbringen.

Die statistische Untersuchung ergibt, daß in den Verbindungen von Nitrobenzol und o-Nitrophenol mit Essigsäureäthylester die letztgenannte Komponente stark überwiegt; ein Molekül der Nitrokörper kann durchschnittlich 3 Moleküle des Esters festhalten. Beim Aceton ist es anders. Dieser Stoff hat selbst ein starkes Restfeld und vermag seinerseits bis zu 3 Moleküle Nitrobenzol anzulagern. Die Verbindungen mit Chloroform entsprechen dem Typus 1:1.

Besondere Erwähnung verdient die Dampfdruckkurve, die beim System Nitrobenzol-Essigsäureäthylester erhalten wird. Sie ist anfänglich positiv und wird später negativ. Im ersten Teil überwiegen demnach Dissoziationseinflüsse. Ein Beweis dafür, daß sich jedoch auch in diesem Gebiet schon Verbindungen bilden, liefert die Kurve der Mischungswärme, da diese von Anfang an positiv verläuft. Interessant ist auch die Kurve der Mischungswärme für das System Nitrobenzol-Äther, weil sie zeigt, daß zwischen diesen beiden Körpern doch geringe Andeutungen einer Molekülattraktion bestehen.

Wien, Zweites chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIII

Betrachtungen über den Dampfdruck

Von

Georg Weissenberger und Fritz Schuster

(Eingegangen am 28. April 1926)

Die Frage nach einer allgemeinen Behandlung der Dampfdruckkurven unter Zugrundelegung chemischer Vorstellungen ist trotz der vielfachen Bemühungen in dieser Richtung noch immer nicht gelöst.

Zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen im Schmelzfluß hat man die Konzentrationen dadurch ausgedrückt, daß man die Molzahlen durch $1 - y$ dividiert hat. Kremann und Dolezalek haben diese Methode auch auf die Verbindungsbildung in binären Flüssigkeitsgemischen angewendet. Da die Ergebnisse, welche man auf diese Weise erhielt, jedoch nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, könnte man annehmen, daß man einen kleineren Fehler machen würde, wenn man an Stelle des zu kleinen Volumens $1 - y$ das zu große 1 setzte. Man kam so zu den Formeln;

$$p_1 = P_1 (1 - x - y) \quad (1)$$

$$p_2 = P_2 (x - y) \quad (1a)$$

Für eine Reaktion, an welcher von jeder der beiden Komponenten 1 Molekül teilnimmt, ergibt sich die Massenwirkungskonstante zu:

$$K = \frac{y}{(1 - x - y)(x - y)} \quad (2)$$

Unter Heranziehung von (1) und (1a) folgt:

$$y = \frac{P_1(1 - x) - p_1}{P_1} = \frac{A_1}{P_1} = \frac{P_2 \cdot x - p_2}{P_2} = \frac{A_2}{P_2} \quad (3)$$

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Zahlenwerte für das klassische System Chloroform-Aceton.

Tabelle 1

Aceton

$1 - x$	p_1'	p_1	A_1	$\frac{A_1}{P_1}$	K
1,000	345	—	—	—	—
0,9405	323	324,5	1,5	0,0044	0,574
0,8165	276	281,7	5,7	0,0165	0,520
0,7370	241	254,3	13,3	0,0384	0,550
0,6387	200	220,4	20,4	0,0590	0,589
0,5760	174	198,7	24,7	0,0717	0,626
0,4917	138	169,6	31,6	0,0917	0,660
0,4188	109	144,5	35,5	0,1029	0,683
0,3378	79	116,5	37,5	0,1088	0,717
0,1978	38	68,2	30,2	0,0877	0,743
0,0823	13	28,4	15,4	0,0446	0,797

Tabelle 2

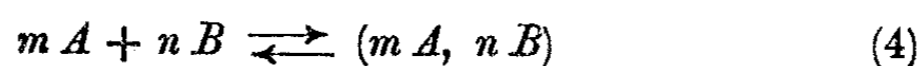
Chloroform

x	p_2'	p_2	A_2	$\frac{A_2}{P_2}$	K
0,000	—	—	—	—	—
0,0595	9	17,4	8,4	0,0288	0,574
0,1835	32	53,8	21,8	0,0743	0,520
0,2630	50	77,1	27,1	0,0924	0,550
0,3613	73	105,9	32,9	0,1019	0,589
0,4240	89	124,2	35,2	0,1202	0,626
0,5083	115	148,9	33,9	0,1158	0,660
0,5812	140	170,3	30,3	0,1034	0,683
0,6622	170	194,0	24,0	0,0820	0,717
0,8022	224	235,0	11,0	0,0377	0,743
0,9177	266	268,9	2,9	0,0099	0,797
1,000	293	—	—	—	—

Man sieht sofort, daß die Gleichung (3) nicht erfüllt ist. Auch (2) trifft nicht zu, denn die Konstante weist einen Gang auf. Außerdem müßte die maximale Abweichung bei der Stelle auftreten, welche die Zusammensetzung der Verbindung anzeigt und auch das ist nicht der Fall.

Nun ist allerdings gerade dieses Beispiel, das alle Autoren zitieren, nicht glücklich gewählt, da Aceton beträchtlich assoziiert ist. Es liegt aber einerseits kein anderes vor, das mit ähnlicher Sorgfalt gemessen wurde und andererseits lassen sich aus der Assoziation allein die Unstimmigkeiten nicht deuten.

Die vorgenannte Theorie führt noch zu anderen Folgerungen, die ebenfalls unwahrscheinlich sind. Für eine mehrmolekulare Reaktion von der Form



müßte sich ergeben:

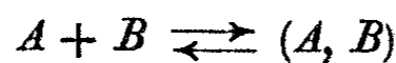
$$\begin{aligned} p_1 &= P_1(1 - x - my) \\ p_2 &= P_2(x - ny) \\ my &= \frac{A_1}{P_1} = D_1 \quad ny = \frac{A_2}{P_2} = D_2 \\ D_1 : D_2 &= m : n \end{aligned} \quad (5)$$

Die reduzierten Differenzen müßten sich wie die Molzahlen der Komponenten verhalten, eine Forderung, die kaum praktisch erfüllt werden kann. Außerdem müßten nach (5) die maximalen Abweichungen bei einer und derselben Konzentration liegen, während die Duhem-Margulesche Gleichung verlangt, daß sie sich symmetrisch anordnen.

Die eingangs erwähnten Anschauungen führen also nicht zu befriedigenden Ergebnissen und es müssen andere Wege gesucht werden. Wenn man 1 Mol eines binären Flüssigkeitsgemisches unmittelbar nach der Mischung, aber vor Eintritt der Reaktion in Betracht zieht, so erhält man für die Molkonzentration der Komponenten:

$$x_A + x_B = 1 \quad (6)$$

Nun lassen wir die Reaktion nach der Gleichung



vor sich gehen und die nachher sich einstellenden Molkonzentrationen seien a , b und y . Dann ist

$$a + b + y = 1 \quad (7)$$

Es gelte nun:

$$\begin{aligned} p_A &= P_A \cdot a \\ p_B &= P_B \cdot b \end{aligned}$$

Dann erhält man (7) und (6):

$$\begin{aligned} y &= 1 - \frac{p_A}{P_A} - \frac{p_B}{P_B} = x_A - \frac{p_A}{P_A} + x_B - \frac{p_B}{P_B} \\ y &= \frac{A_A}{P_A} + \frac{A_B}{P_B} \end{aligned} \quad (8)$$

Die Molkonzentration der Verbindung wäre also der Summe der reduzierten Differenzen gleichzusetzen. Die Werte für y müssen beim Molverhältnis der Zusammensetzung der Ver-

bindung am größten sein, aber unabhängig davon, wo das Maximum der Abweichungen für die einzelnen Komponenten liegt. In nachfolgender Tabelle sind die Werte von y nach (8) für das System Chloroform-Aceton berechnet:

Tabelle 3

$1 - x$	y	$1 - x$	y
1,000	—	0,4917	0,2075
0,9405	0,0332	0,4188	0,2063
0,8165	0,0908	0,3378	0,1908
0,7370	0,1308	0,1978	0,1254
0,6387	0,1609	0,0823	0,0545
0,5760	0,1919		

Man erkennt, daß die Forderung tatsächlich erfüllt wird. Der Umstand, daß die Kurve nicht völlig symmetrisch ist, erklärt sich leicht aus der Assoziation des Acetons.

Wenn eine der beiden Komponenten einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, darf man das zweite Glied von (8) dennoch nicht vernachlässigen, denn es hat stets einen endlichen Wert, der zwischen 0 und $1 - \frac{d_1}{P_1}$ liegt. Infolgedessen läßt sich die Formel nicht auf die von uns untersuchten binären Systeme anwenden.

Die weitere Verfolgung der angedeuteten Gedanken führt zu dem Schluß, daß für die allgemeine Berechnung von y der Totaldruck maßgebend ist, und daß seine Zerlegung in die beiden Partialtensionen von anderen Gesetzen beherrscht wird, als Dolezalek angenommen hat. Man kann sich auch graphisch davon eine Vorstellung machen, indem man die reduzierten Dampfdruckdifferenzen einzeichnet, den Dampfdruck der reinen Stoffe also gleich 1 setzt.

Bei den von uns untersuchten Systemen identifizieren sich Partial- und Totaldampfdruck und infolgedessen erhält man Gesetzmäßigkeiten, die aus dem Partialdampfdruck berechnet werden können. Die Gleichungen unserer Systeme stellen daher Grenzfälle der allgemeinen Gleichungen dar.

Die entwickelte Anschauung läßt sich noch in anderer Weise stützen. Wenn sich in einem binären Flüssigkeitsgemisch eine Molekülverbindung bildet, so entspricht dies einer Molekülassociation, d. h. der Bildung höherer Molekülverbände aus einfacheren. Mit der Association ist aber eine Steigerung

des Binnendruckes verbunden. Wir wollen nun annehmen, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Binnendruck sich in bezug auf die Molbrüche additiv verhält.

Bekanntlich kann man aus kritischem Druck, kritischer Temperatur und dem Dampfdruck eines Stoffes den Binnendruck berechnen.¹⁾ Wenn man diese Methode auf Gemische überträgt, so stellt sich der kritische Druck als ein Totaldruck dar und man ist daher genötigt, auch den Dampfdruck als Totaldruck einzusetzen, ohne Rücksicht darauf wie er sich in Partialtensionen zerlegt.

Die Assoziation der beiden Komponenten wird dann am stärksten sein, wenn die Zusammensetzung des Gemisches der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. Die stärkste Assoziation wird aber auch den am meisten den theoretischen Wert übertreffenden Binnendruck ergeben. Damit muß aber weiter die stärkste Erniedrigung des Totaldampfdruckes verbunden sein. Wenn eine Komponente einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, fallen Partial- und Totaldampfdruck praktisch zusammen, man kann also aus der Lage der stärksten Erniedrigung des Totaldampfdruckes auf die Zusammensetzung der Verbindung schließen.

Wien, Zweites chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Z. f. anorg. u. allg. Chem. 146, 299 (1925).

Mitteilungen aus dem Chemischen Universitäts-
laboratorium zu Leipzig

Über Konjunktions- und Komplexformeln

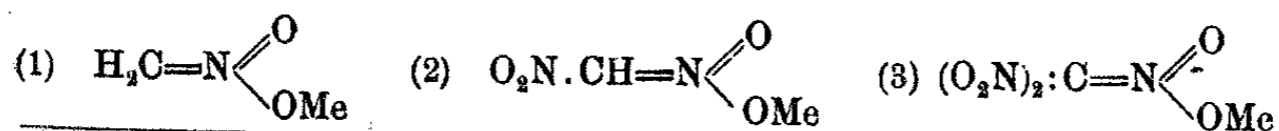
Von

A. Hantzsch

(Eingegangen am 4. Juni 1926)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Madelung wird unter dem Titel „Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze aus Di- und Triphenylmethanen“¹⁾ dieses vielfach bearbeitete Gebiet einer umfassenden Kritik zugunsten der Auffassung aller dieser Salze als komplexer Carboniumsalze unterzogen. Dabei werden die von mir auch für andere farbige Salze begründeten „Konjunktionsformeln“ für weniger zweckmäßig erachtet, als die aus ihnen durch Umformung abgeleiteten Komplexformeln vom Typus der Carboniumsalze. Daß aber gegen diese Auffassung gewisse Bedenken zu erheben sind, sei in möglichster Kürze dargelegt.

Die Unzulänglichkeit aller bisherigen Theorien und Formulierungen der Farbstoffsalze zeigt sich bereits bei den einfachsten aliphatischen farbigen Salzen, die den einfachsten Chromophor, die Nitrogruppe enthalten. Mit diesen sei deshalb begonnen: Während die farblosen Salze des Mononitromethans durch die Strukturformel (1) befriedigend dargestellt werden können, vermag die Strukturformel (2) der farbigen (gelben) Dinitromethansalze den großen optischen Effekt der zweiten Nitrogruppe nicht auszudrücken, und ebensowenig die Strukturformel (3) den gegen die Erwartung kaum merklichen optischen Effekt der dritten Nitrogruppe bei den fast gleich stark absorbierenden Nitroformsalzen

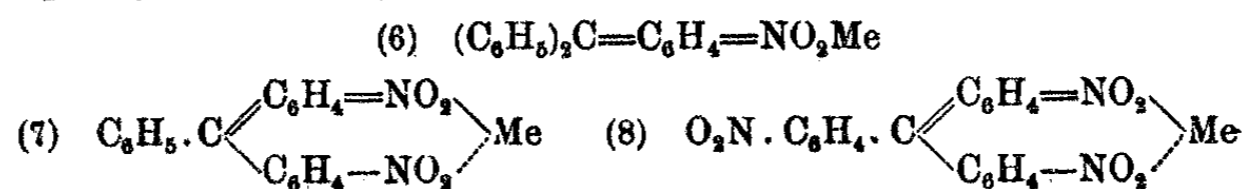


¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 100—146 (1925).

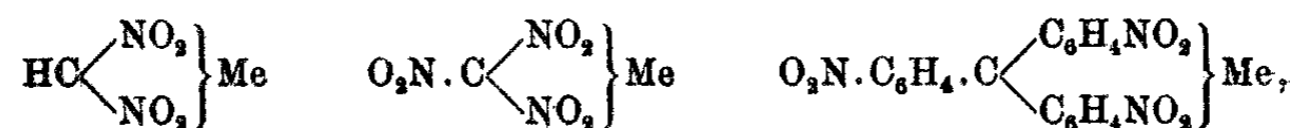
Diese grundlegende, weil auch bei farbigen komplizierten Salzen hervortretende Tatsache, wonach durch Anwesenheit zweier und nur zweier chromophorer Gruppen der optische Haupteffekt erzeugt wird, kann einfach nur durch Erweiterung der obigen Strukturformeln (2) und (3) zu den Konjunktionsformeln (4) und (5) wiedergegeben werden:



Nur durch sie wird ausgedrückt, daß der Chromophor dieser gelben Salze durch gleichzeitige Bindung des Metalls an zwei und nur zwei Nitrogruppen erzeugt wird. Dasselbe gilt auch für die komplizierten Farbsalze aus Mono-, Di- und Trinitrotriphenylmethanen¹⁾, entsprechend den folgenden Formeln:



Ich habe aber ebenda²⁾ auch „zur Vermeidung von Mißverständnissen“ hinzugefügt, erstens daß die in diesen Konjunktionsformeln der Dinitrosalze zum Ausdruck kommende verschiedene Bindungsart der beiden Nitrogruppen bzw. der chinoiden und nicht chinoiden Hälfte der konjugierten Komplexe nicht nachweisbar, also wohl auch nicht vorhanden ist, und daß deshalb alle diese Formeln 4—8 durch Auslassung der doppelten bzw. chinoiden Bindungen zu symmetrischen Formeln vereinfacht werden können, also z. B. zu den folgenden Formeln:

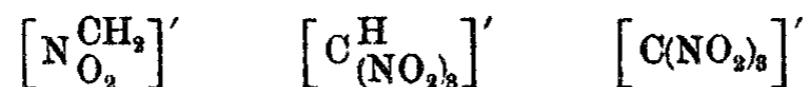


die als Komplexformeln denen der unzweifelhaften Komplexsalze zu vergleichen sind. Danach habe ich niemals, wie Madelung ebenda (a. a. O. S. 123) sagt, „einen Beweis gegen die Komplexauffassung der Salze aus Nitromethanen geführt“. Und wenn von ihm ebenda hinzugefügt wird, daß sich „der optische Unterschied zwischen den farblosen Salzen des Nitro-

¹⁾ A. Hantzsch u. Fr. Hein, Ber. 52, 514 ff. (1919).

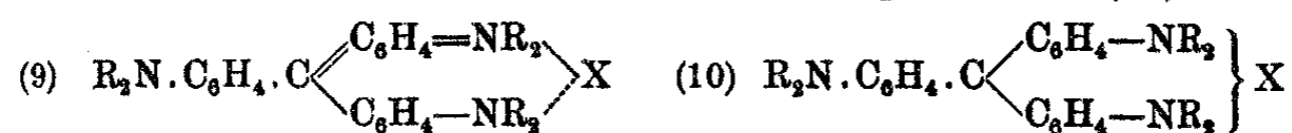
²⁾ Ber. 52, 514 ff. (1919).

methans und den gelben des Di- und Trinitromethans leicht dadurch erklären läßt, daß verschiedenartige Komplexe vorliegen; nämlich die folgenden:



so wäre es dennoch nicht erklärlich, warum erst bei Eintritt der zweiten Nitrogruppe das Kohlenstoffatom zum Zentralatom der Carboniumsalze werden soll und warum das chromophore Anion trotz Einführung einer dritten chromophoren Nitrogruppe hier nicht, wie z. B. bei den anorganischen komplexen Kobaltsalzen, optisch kaum merklich verändert wird.

Übrigens habe ich ebenda auch für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe das analoge Phänomen (daß zur Erzeugung des Farbstoffcharakters zwei und nur zwei Aminogruppen genügen) nicht nur durch die Konjunktionsformel (9), sondern auch durch die vereinfachte Komplexformel (10) dar-

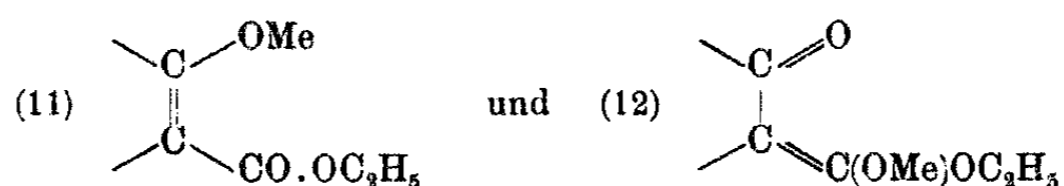


gestellt, wobei allerdings die Formel (9) die „merichinoide“ Konjunktion als Ursache der Farbstoffnatur dieser Salze nicht auszudrücken vermag.¹⁾ Es ist danach wohl nur auf ein — mir freilich nicht erklärliches — Mißverständnis zurückzuführen, daß nach Madelung (a. a. O. S. 116) „Hantzsch aus optischen Gründen den beiden Aminogruppen seiner Fuchsinformel verschiedene Funktion zuschreibt“, und daß auch Brand²⁾ sich ähnlich geäußert hat. So habe ich auch keineswegs (a. a. O. S. 123) „die Komplexauffassung der Fuchsinfarbstoffe abgelehnt“, da ich selbst in oben zitierter Arbeit die Formeln $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]\text{Me}$ und $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)_3]\text{X}$, beide mit einem in den einfachsten Carboniumsalzen enthaltenen Zentralkohlenstoffatom, angeführt habe, durch die allerdings manche Tatsachen nicht ausgedrückt werden können.

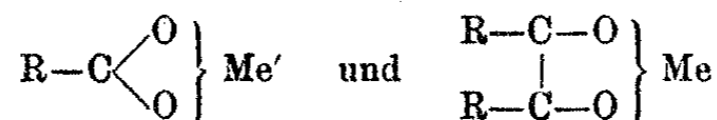
¹⁾ Daß analog wie in den Triaminotriphenylmethanfarbstoffsalzen auch bei den einfachsten analogen Salzen, den Guanidinsalzen, in den Kationen zu gleicher Zeit nur zwei Aminogruppen an der basischen Funktion beteiligt, d. i. an das Anion gebunden sind, hat auch H. Lecher (Ann. Chem. 445, 68) festgestellt.

²⁾ Dies. Journ. [2] 109, 1—40 (1925).

Es sind aber auch Tatsachen aufgefunden worden, die nur durch Konjunktionsformeln ausgedrückt werden können. Dies gilt für die von mir nachgewiesenen „chromoisomeren“ Salze, z. B. für die gelben und roten Alkalisalze aus Dioxyterephthalsäureester.¹⁾ Am einfachsten kann diese Isomerie ausgedrückt werden durch Strukturformeln mit den Gruppen:



Da aber in allen Alkalisalzen der Sauerstoffsäuren die Metalle ionogen in zweiter Sphäre nicht an ein bestimmtes Sauerstoffatom, sondern an alle Sauerstoffatome der Anionen gebunden sind, so sind auch die Strukturformeln dieser Salze entsprechend zu erweitern. Hierfür genügen zwar bei den Salzen der Carbonsäuren und auch den Salzen aus symmetrischen Diketonen oder Keto-Enolen die einfachen Komplexformeln:



Allein diese symmetrischen Komplexformeln vermögen nicht die obige Strukturisomerie auszudrücken, da beide zu derselben Komplexformel, also zur Identität der Chromoisomeren führen würden. Nur durch Erweiterung der beiden obigen Strukturformeln (11) und (12) zu den Konjunktionsformeln



bleibt die optische und chemische Verschiedenheit der beiden Salze erhalten.

Diese Konjunktionsformeln sind aber nichts anderes, als asymmetrische Komplexformeln, wie sie A. Werner bereits zur Formulierung der Aluminium- und Ferrisalze von Keto-Enolen mit Hilfe von Haupt- und Nebenvalenzen eingeführt hat. Hiernach ist die auch von Madelung geteilte Ansicht Kossels, daß in heteropolaren Stoffen der Unterschied zwischen Haupt-

¹⁾ Ber. 48, 785 (1915).

und Nebenvalenzen verschwinde, doch zu modifizieren: Sind die Sauerstoffatome der anionischen Komplexe chemisch verschieden gebunden, wie bei den obigen asymmetrischen Keto-Enolsalzen, so bleibt die Verschiedenheit von Haupt- und Nebenvalenzen erhalten, die zu einer nur durch die obigen Konjunktionsformeln ausdrückbaren Isomerie führen kann. Nur wenn alle Sauerstoffatome der anionischen Komplexe chemisch gleichartig gebunden sind, wie bei den Salzen der Keto-Enole von symmetrischer Struktur und den Salzen der Carbonsäuren, verschwindet die obige Chromoisomerie. Alsdann werden Haupt- und Nebenvalenzen und demgemäß auch die zwei verschiedenen Konjunktionsformeln identisch und verschmelzen zu den üblichen Komplexformeln.

Daß diese Entwicklungen den Tatsachen entsprechen, ist auch durch noch unveröffentlichte optisch-chemische Untersuchungen bestätigt worden.

Damit ist der Zusammenhang zwischen den einfachen Komplexformeln und den Konjunktionsformeln hergestellt, aber auch die Grenze zwischen beiden gezogen. Letztere sind also für die eben erwähnten Salzreihen unentbehrlich.

Die Ansicht Madelungs, man müßte gemäß meinen mit punktierten Strichen formulierten Konjunktionsformeln dem Calciumcarbonat die eigentümliche Formel



zuerteilen, erledigt sich hiernach schon dadurch, daß dieses Salz „symmetrisch“ konstituiert ist. Zudem ist noch zu bemerken:

Nach meiner Auffassung sind die Carbonate je nach der Natur des Metalls entweder echte Salze von der Komplexformel $[\text{CO}_3]\text{Me}_2$ oder esterartige Pseudosalze von der Strukturformel $\text{OC}(\text{OMe})_2$ oder gemäß der Formel $[\text{MeO}.\text{CO}_2]\text{Me}$ (analog den sauren Carbonaten $[\text{HO}.\text{CO}_2]\text{Me}$) konstituiert, also zur einen Hälfte echte, zur anderen Hälfte Pseudosalze.

Schließlich kann ich mich auch der Ansicht Madelungs (a. a. O., S. 12) betreffs der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe nicht anschließen, „nur die Salze des Fuchsonimins

(ganz oder teilweise) als solche eines Imoniumkomplexes (also als Ammoniumsalze) aufzufassen, diejenigen aber, die sich vom Mono- oder Diaminofuchsinimin ableiten, als Carboniumverbindungen“ anzusehen. Nach meiner Ansicht ist es chemisch nicht verständlich, daß ein Ammoniumsalz, das durch Eintritt weiterer Ammoniakreste eigentlich als solches eher stabiler werden sollte, umgekehrt in ein Carboniumsalz übergehen sollte, dessen einfachste unzweifelhafte Repräsentanten viel instabiler sind, als die einfachsten Ammoniumsalze. Diese Auffassung wird aber an anderer Stelle von mir auch dadurch bestätigt werden, daß gerade umgekehrt die Carboniumsalze unter allen Bedingungen, unter denen dies überhaupt möglich ist, in Ammoniumsalze und sogar in Oxoniumsalze übergehen, daß also gemäß der Forderung der Elektronentheorie von allen Elementen das Kohlenstoffatom die geringste Tendenz zur Abgabe (und auch zur Aufnahme) von Bindeelektronen besitzt.

Daß im übrigen den Bemühungen Madelungs und auch Lechers, die in allen oben diskutierten Formeln noch vorhandenen Unvollkommenheiten durch deren Umgestaltung zu Elektronenformeln zu beheben, ein positiver Erfolg zu wünschen wäre, braucht wohl von meiner Seite kaum betont zu werden.

Bei diesem Anlaß sei auch zu der Ansicht von K. Brand¹⁾, daß nach seinen Versuchen „die optischen Eigenschaften der salzartigen farbigen Triphenylmethanabkömmlinge vom Triphenylcarboniumchlorid bis zum Krystallviolett zur Annahme eines in den Grundzügen gleichen Chromophors, also zu einer grundsätzlich gleichen Konstitution führen“ (a. a. O. S. 28) — folgendes bemerkt:

Diese Auffassung scheint um so mehr zuzutreffen, je zahlreicher und komplizierter die in farbigen Stoffen und Farbstoffen enthaltenen Chromophore und Auxochrome sind, durch deren Zusammenwirken die Gesamtabsorption erzeugt wird. Allein gegenüber diesen anscheinenden kontinuierlichen Übergängen treten andererseits auf diesem Gebiete optische Diskontinuitäten chemisch-kontinuierlicher Veränderungen um so schärfer hervor, je einfacher die Chromophore konstituiert

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 1—40 (1925).

sind, besonders wenn die sogenannten Auxochrome völlig fehlen. Ich brauche hierbei nur auf die bereits eingangs erwähnten Nitromethansalze zu verweisen — wonach bei Einführung der zweiten „chromophoren“ Nitrogruppe der optische Haupteffekt, durch die dritte Nitrogruppe überhaupt kein wesentlicher Effekt mehr erzeugt wird. Außerdem mag aber hier nur noch angedeutet werden, daß die von H. Kaufmann untersuchten methoxylierten Triphenylmethanfarbstoffe und die von K. Brand a. a. O. untersuchten analogen schwefelhaltigen Farbstoffe deshalb überhaupt nicht ohne weiteres mit den amidierten Farbstoffen optisch verglichen werden dürfen, weil schon die einfachsten hierher gehörigen methoxylierten Stoffe sich optisch prinzipiell von den entsprechenden amidierten Verbindungen bei der Salzbildung unterscheiden. Die hierauf bezüglichen, zum Teil schon vor Jahren ausgeführten Arbeiten sind nur wegen Zeitmangels noch nicht veröffentlicht worden.

Über Solvatochromie

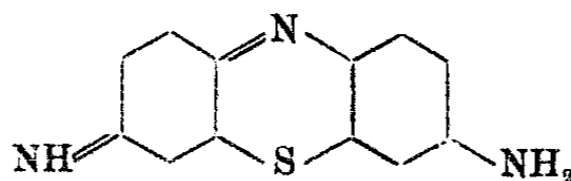
Von

Ernst Fischer

(Eingegangen am 4. Juni 1926)

Der in zahlreichen Fällen beobachtete und anfänglich rein physikalisch nach der Kundtschen Regel gedeutete Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption der gelösten Stoffe wurde später in steigendem Maße durch eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels erklärt. So führte z. B. K. Schaefer¹⁾ die stärkere Absorption der Lösungen von SO₂ in Alkohol und Äther gegenüber derjenigen der SO₂-Lösungen in Chloroform und Pentan auf die Bildung von Alkoholaten und Ätheraten zurück.

Besonders auffällig ist dieser Einfluß des Lösungsmittels bei farbigen Substanzen. Für die Base des Lauthschen Violetts, das Thioninimin



zeigte A. Bernthsen²⁾, daß ihre Lösungsfarbe mit dem Lösungsmittel wechselt. Weiterhin fand A. Hantzsch³⁾ beim Tetramethyldiaminofuchson Lösungsfarben von Gelb bis bläulich Rot.

Als schließlich derselbe Autor⁴⁾ nachwies, daß Lösungen von Dibenzalacetone und verwandten Ketonen in Chloroform bei steigender Zugabe von SnCl₄ ihre Absorption bis zu einem

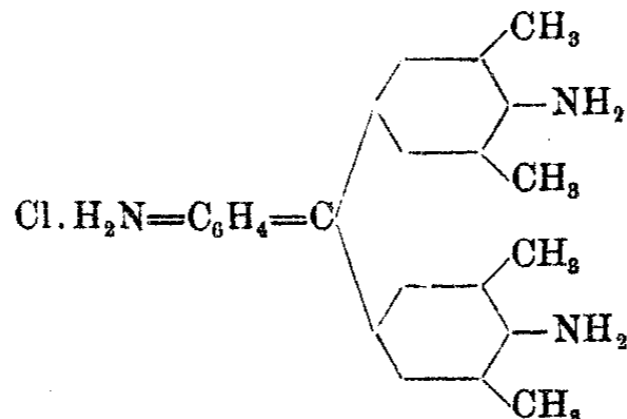
¹⁾ Z. f. anorg. u. allg. Chem. **104**, 227 (1918).

²⁾ Ann. Chem. **230**, 73 (1885).

³⁾ Ber. **52**, 525 (1919).

⁴⁾ Ber. **55**, 974 (1922).

Maximum verstärken, und auch in dem Imin eines von B. Homolka dargestellten „Tetramethylfuchsins“



eine Base erkannte, deren Lösungsfarbe durch Wahl des Lösungsmittels vertieft werden konnte¹⁾, wurde für diese Farbvertiefungen die Bildung von Solvaten als Erklärung herangezogen, und in Analogie zur Halochromie der Name „Solvatochromie“ vorgeschlagen. Später haben dann W. König und Joh. Müller²⁾ auch bei Azofarbstoffen der Indolinreihe einen Einfluß des Lösungsmittels auf die Lösungsfarbe gefunden und dies ebenfalls als eine „Solvatochromie“ registriert.

Die stärksten Solvatochromieeffekte schien die oben erwähnte Iminbase des Homolkaschen Fuchsins zu geben; denn die aus ihren gelben ätherischen Lösungsmitteln isolierte braunrote, analysenreine Base löste sich in verschiedenen indifferenten Medien mit Farbtönen, die sich der roten Lösungsfarbe des Fuchsins stark näherten. Aber diese auffallenden Effekte sind, wie bereits Ende 1922 erkannt wurde, keine Solvatochromie-, sondern Halochromieerscheinungen. Trotz peinlichsten Ausschlusses von Säuren war es nämlich doch nicht gelungen, das überaus säureempfindliche Imin und zum Teil auch die Lösungsmittel vor Spuren von Säuren und Kohlendioxyd zu schützen, so daß Salzbildung und Salzlösungsfarbe aufgetreten war. Es muß also zugegeben werden, daß es ein Irrtum war, diese solvatochromen Effekte bei den damals³⁾ verwandten Lösungsmitteln als dem Effekt der Halochromie nahekommend zu bezeichnen.

¹⁾ Diss. E. Fischer, Leipzig 1922; Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).

²⁾ Ber. 57, 144 (1924).

³⁾ Z. f. angew. Chem. 35, 578 (1922).

Es ist aber nicht angängig, zu behaupten, daß von einem solvatochromen Effekt überhaupt „keine Rede sein kann“, wie es A. Madelung¹⁾ getan hat. Denn einmal ist bei einem schon 1922 angeführten Lösungsmittel, dem Nitrobenzol, auch bei vollständiger Eliminierung des Säurefehlers (durch Gegenwart von festem Ätzkali) eine deutliche Farbvertiefung der gelben, ätherischen Iminlösung zu konstatieren, und sodann konnten auch einige neue Lösungsmittel gefunden werden, die, ebenfalls bei Anwesenheit von Ätzkali, die Farbe der Iminlösung bis zum Rot der Fuchsinlösung umschlagen lassen. Es ist danach anzunehmen, daß diese tieffarbigen Lösungen ihre Farbe nicht einem Gehalt an echter Farbbase verdanken, wie Madelung in den früher von uns aufgezählten Fällen annimmt, sondern der Bildung von Solvaten.

Zunächst seien diese entscheidenden Experimente angeführt, bei denen zur Vermeidung des Säurefehlers nicht die in festem Zustande isolierte Iminbase verwandt wurde, sondern ihre nachträglich über festem Ätzkali getrocknete Lösung in Äther, wie sie beim Ausschütteln von Homolkaschem Fuchsin mit Ätzkali, Wasser und Äther entsteht.

Versuch 1

Zu drei gleichen Volumteilen ätherischer Iminlösung wird je ein Stück festes Ätzkali gefügt. Zur ersten Probe gibt man etwas Nitrobenzol, zur zweiten die gleiche Menge Dinitrobenzol und zur letzten wiederum den gleichen Gewichtsteil Nitrobenzol. In jedem Falle tritt eine, auch beim Schütteln beständige, Farbvertiefung nach Rot ein, die beim Dinitrobenzol stärker als beim Nitrobenzol und beim Trinitrobenzol am stärksten ist.

Versuch 2

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Homolkaschem Fuchsin mit Acetylentetrachlorid, so geht etwas Farbsalz mit roter Lösungsfarbe in das organische Medium, die wäßrige Schicht bleibt jedoch die stärker farbige. Fügt man etwas feste Pottasche oder festes Ätzkali zu und schüttelt durch, dann wird die wäßrige Schicht fast völlig entfärbt, während

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 125 (1925).

die Farbintensität der Acetylentetrachloridschicht stärker wird, und zwar rot, ohne bläulichen Ton. Zieht man die letztere Lösung ab, filtriert, und schüttelt sie mit festem Ätzkali oder mit Pottasche, so bleibt die Nuance dieselbe. Filtriert man sie endlich in Wasser, und schüttelt, so nimmt letzteres nur ganz allmählich rote Farbe an, während auf Zusatz von einem Tropfen Eisessig die wäßrige Schicht sich rasch rötet.

Der mögliche Einwand, daß die Rotfärbung des Acetylentetrachlorids durch echte Farbbase hervorgerufen werde, die sich infolge Anwesenheit von Wasser hätte bilden und sich in Acetylentetrachlorid völlig und mit roter Farbe hätte lösen können, wird widerlegt durch

Versuch 3

Eine gelbe, ätherische über festem Ätzkali getrocknete Lösung der Base wird bei Gegenwart von festem Ätzkali oder Kaliumcarbonat zu Acetylentetrachlorid gegeben. Es tritt sofort Rotfärbung auf, die beim Schütteln bestehen bleibt. Auf Zusatz von Wasser geht kein Farbstoff in dieses über. Erst Eisessig bewirkt, wie in Versuch 2, die Aufnahme des Farbsalzes in die wäßrige Schicht.

Versuch 4.

Durchschüttelt man eine wäßrige Farbsalzlösung mit Pentachloräthan und etwas Äther, so bleibt das organische Medium völlig farblos. Fügt man ein Stück Ätzkali zu und schüttelt vorsichtig, dann findet eine völlige Entfärbung der wäßrigen Schicht statt, während die untere Pentachloräthanschicht sich deutlich blaurot färbt. Nach einiger Zeit scheiden sich aus letzterer rote Flocken aus, wahrscheinlich feste Iminbase, die in Pentachloräthan nur wenig löslich ist. Immerhin ist die Löslichkeit aber noch groß genug, um die rote Lösungsfarbe der von der wäßrigen Schicht getrennten und mit Kaliumhydroxyd geschüttelten Pentachloräthanlösung nach dem Abfiltrieren des Niederschlags zu zeigen.

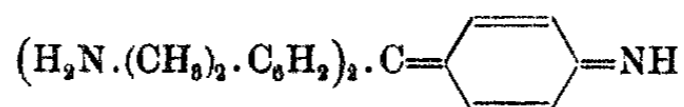
Versuch 5

Gibt man gelbe ätherische Iminlösung zu Pentachloräthan und festem Ätzkali, so erhält man eine blaurote Lösung, aus der sich erst nach längerer Zeit Flocken ausscheiden.

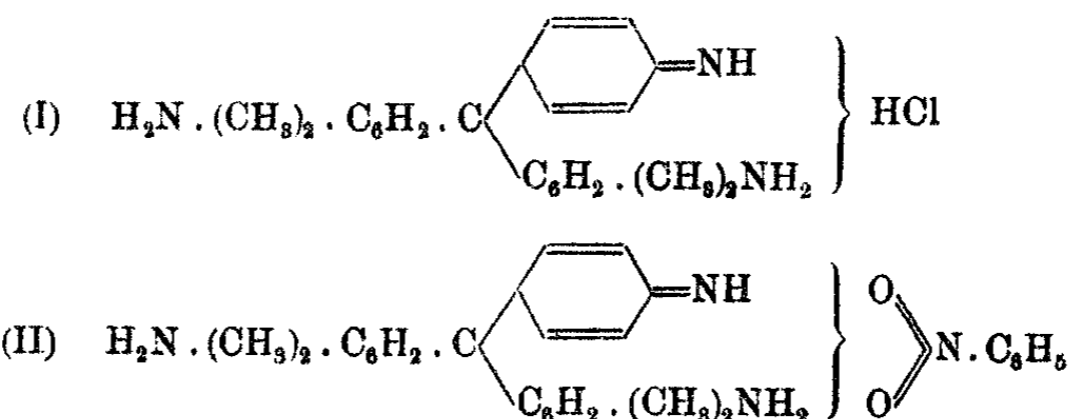
Wäre, wie Madelung annimmt, in den roten Lösungen echte Farbbase vorhanden, dann müßte diese durch Ausschütteln mit Wasser sofort in letzteres mit roter Farbe übergehen, was nicht zu beobachten ist. Da die Farbbase des Homolkaschen Fuchsins eine sehr geringe Carbinolisierungstendenz besitzt, wahrscheinlich wegen der absperrenden Wirkung der Methylgruppen, kann die Tatsache, daß sich die wäßrige Schicht bei den obigen Versuchen nicht rötet, auch nicht durch eine rasche Bildung des farblosen Carbinols erklärt werden.

Die Schlüsse, die sich aus diesen Beobachtungen ziehen lassen, sind die folgenden:

Wie das gelbe, chinoide Imin



durch Addition von Säure zu einem Farbstoff wird, dessen optische Eigenschaften durch eine Konjunktionsformel (I) bestens dargestellt werden, so kann auch die Addition von Lösungsmittel das Imin in ein tiefer farbiges Solvat (II) verwandeln, in dem das Lösungsmittel dann auch formal die gleiche Rolle spielt, wie die Säure beim Salz:



Die in den Lösungen angenommenen Solvate treten somit in Analogie zu den Vorverbindungen, die Reddelien¹⁾ in mehreren Fällen nachgewiesen hat.

Im Gegensatz zu Madelung ist also daran festzuhalten, daß die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe nicht mit der Bildung eines Elektrolyten, den Madelung als Carboniumsalz formuliert, steht und fällt. Farbstoffcharakter und Ionenzustand sind durchaus unabhängig voneinander. Den einen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 91, 219 (1915).

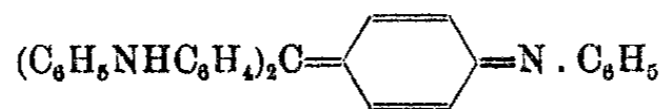
einen Beweis hierfür hat Lifchitz¹⁾ erbracht, indem er zeigte, daß Triphenylmethanderivate, z. B. $(R_2N.C_6H_4)_3C.CN$ in Acetonitril gut leitende Lösungen bilden, also die Ionen $[(R_2N.C_6H_4)_3C]^+$ und CN^- enthalten und doch völlig farblos sind. Den zweiten Beweis liefern die Solvate, die, umgekehrt wie das eben erwähnte Cyanid, keine Elektrolyten enthalten, da sie an Wasser keinen Farbkörper geben, und wahrscheinlich auch keine Leitfähigkeit besitzen, aber dennoch Farbstoffcharakter, wenigstens in optischer Hinsicht, aufweisen.

Das optische Verhalten der untersuchten solvatochromen Iminbasen steht in einem einfachen Verhältnis zu ihren chemischen Eigenschaften: Je stärker die Tendenz einer Iminbase zur Halochromie ist, desto größer ist auch ihre Neigung zur Solvatochromie. Das möge an einigen Beispielen gezeigt werden:

Das Phenylfuchsonimin



das in ätherischer Lösung nur mit den stärksten Säuren Salze bildet, nicht aber mit Kohlensäure, weist keine Solvatochromie auf. Das gleiche gilt vom Imin des „Anilinblaus“



auf dessen ätherische Lösung Kohlendioxyd ebenfalls ohne Einfluß ist. Beim Thioninimin, dessen Lösung in Amyläther (die Löslichkeit in Äthyläther ist äußerst gering) gegen Säuren schon empfindlicher ist, läßt sich bereits Solvatochromie konstatieren, denn die orangegelbe Lösung schlägt, auch bei Anwesenheit von festem Ätzkali, bei Zusatz von Chloroform nach Orange und von Acetylentetrachlorid nach Orangerot um. An letzter Stelle steht das am stärksten basische Fuchsin-Imin, aus dessen ätherischer Lösung durch Kohlendioxyd Carbonat gefällt wird, und das dementsprechend auch die stärksten Solvatochromieeffekte zeigt.

Ein Spezialfall einer solchen abgestuften Tendenz zur Salzbildung ist die Neigung dieser Imine zur Bildung von

¹⁾ Ber. 58, 2484 (1925).

echten Farbbasen. Beim Phenylfuchsonimin ist in Übereinstimmung mit obiger Regel keine Ammonbase in wäßrig-alkoholischer Lösung zu erhalten; ebensowenig beim Anilinblau-Imin, während das Thionin-Imin in amyldätherischer Lösung auf Zusatz von reinstem Alkohol durch violette Farbe anzeigt, daß es wenigstens teilweise in echte Farbbase verwandelt worden ist. Die Fuchsin-Iminlösung in Äther endlich geht, wie durch Absorptionsmessungen gezeigt werden konnte, durch reinsten Alkohol quantitativ in die stabile Fuchsin-Ammonbase über.

Alle solvatochromen Lösungen hellen sich beim Erwärmen auf, nehmen aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Dieser, beliebig oft wiederholbare, Temperatureinfluß zeigte sich beim Thionin-Imin am deutlichsten. Seine amyldätherische Lösung wird auf Zusatz von:

Amylalkohol rotviolett $\xrightleftharpoons[\text{kalt}]{\text{warm}}$ rot

Nitrobenzol oder Benzylcyanid rot $\xrightleftharpoons[\text{kalt}]{\text{warm}}$ gelb

Auch diese Erscheinung wird am besten durch die Annahme von Solvaten erklärt, die bei höherer Temperatur zum Teil wieder in ihre Komponenten zerfallen und damit auch ihre Solvatochromiefarbe verlieren.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme

3. Mitteilung:

Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit
Mischkrystallen

Von

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen

(Eingegangen am 6. Mai 1926)

Während für die in den beiden vorangehenden Mitteilungen¹⁾ behandelten Systeme die völlige Unlöslichkeit ihrer Komponenten im festen Zustande charakteristisch ist, betrachten wir nunmehr Systeme solcher Stoffe, die auch im festen Zustande ineinander löslich sind, so daß es zur Ausbildung von Mischkrystallen kommt. Je nachdem ob sich die Komponenten im krystallisierten Zustande unbegrenzt oder nur beschränkt zu mischen vermögen, ergeben sich nach Roozeboom²⁾ fünf Typen von Zustandsdiagrammen, denen wir den Typ Ia von Ruer³⁾ beifügen. Für alle Fälle gilt als Voraussetzung die unbeschränkte Löslichkeit der geschmolzenen Komponenten ineinander.

Da, wie durch Abbildung 1 veranschaulicht wird, unterhalb der *solidus*-Kurve das Gebiet des vollkommen Erstarrten, oberhalb der *liquidus*-Kurve das Gebiet der homogenen Schmelze beider Komponenten liegt, und nur in dem durch diese beiden

¹⁾ I. Mitteilung: dies. Journ. [2] 111, 242—272 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2069. II. Mitteilung: dies. Journ. [2] 112, 187—195 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2873.

²⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. f. physik. Chem. 30, 385 (1899).

³⁾ Rud. Ruer, Z. f. physik. Chem. 59, 4 (1907); „Metallographie“ 2. Aufl. (1922), 175.

Kurven umgrenzten Gebiete¹⁾ Krystalle neben flüssiger Schmelze vorhanden sind, so muß theoretisch die „Auftaukurve“ mit der *s*-Kurve und die „Schmelzkurve“ mit der *l*-Kurve zusammenfallen. Nach unseren Untersuchungen werden die praktischen Resultate dieser Forderung gerecht, so daß sich das „Auftau-Schmelzdiagramm“ auch bei der Untersuchung dieser Systeme bewährt.

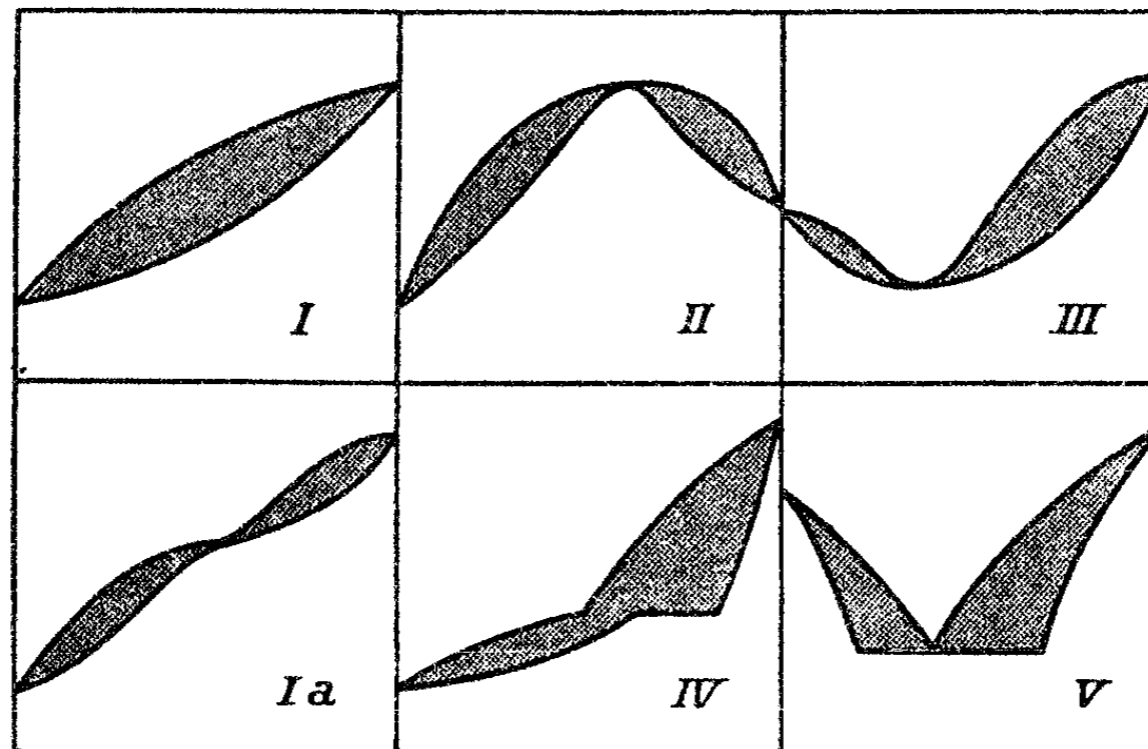


Abb. 1

An dieser Stelle scheinen einige Bemerkungen zur Kritik der Methode angebracht. „Auftau-Schmelzdiagramme“ der Typen I bis IV werden ohne Schwierigkeit zu deuten sein; bei Typus V wird, wenn sich infolge nur geringer Mischbarkeit beider Komponenten im krystallisierten Zustande die Mischungslücke nahezu durch das ganze Diagramm erstreckt (Abb. 2a), das „Auftau-Schmelzdiagramm“ identisch mit dem für den Fall des Auftretens eines einfachen Eutektikums bei gegenseitiger Unlöslichkeit der Komponenten im festen Zustande.²⁾ Dies ist darauf zurückzuführen, daß die „Auftaukurve“, wie wir in unserer ersten Mitteilung dargelegt haben, bereits vor der Konzentration der reinen Komponenten zu deren „Auftau-

¹⁾ In den Abbildungen punktiert gezeichnet.

²⁾ Abb. 1 unserer I. Mitteilung, dies. Journ. [2] 111, 243 (1925).

punkt“ ansteigt. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei Vorliegen einer homogen schmelzenden oder einer inhomogen schmelzenden Verbindung, die mit ihren beiden Komponenten im krystallisierten Zustande beschränkt mischbar ist (Abb. 2 b und 2 c). Eine Übereinstimmung mit den entsprechenden Diagrammen, welche für vollkommene Unlöslichkeit im festen Zustande charakteristisch sind¹⁾, wird sich auch hier nur in extremen Fällen geringer Mischbarkeit im krystallisierten Zustande ergeben, so daß die Diagnose auf Vorliegen einer Verbindung kaum Schwierigkeiten bereiten dürfte. Um aber von vornherein eventuellen Mißverständnissen vorzubeugen, schlagen wir vor, die „Auftaukurve“ nur bei Mischkrystallsystemen in ihrem ganzen Verlauf voll auszuziehen, sie dagegen in allen anderen Fällen in den Teilen, wo sie sich von dem horizontalen Verlauf entfernt, unterbrochen (gestrichelt) zu zeichnen.²⁾

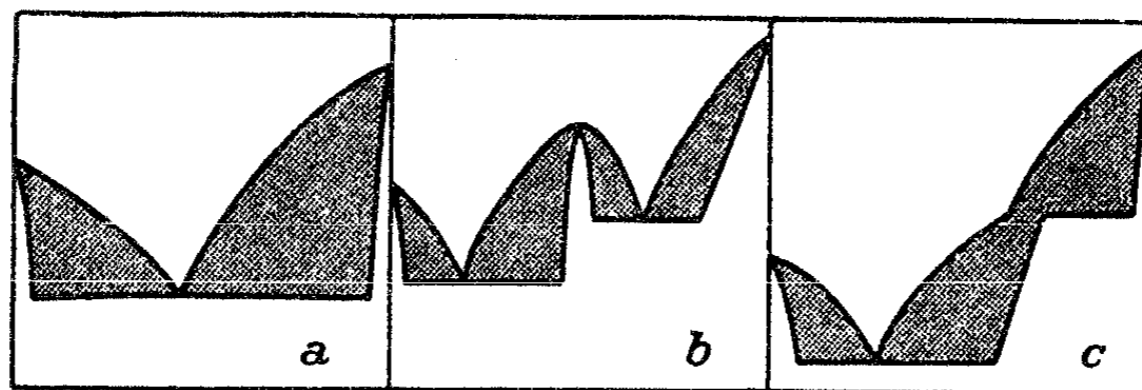


Abb. 2

Beispiele

Jeder der sechs Typen wird durch ein Beispiel belegt. Bezüglich der Untersuchungsmethode ist unseren früheren Angaben nichts hinzuzufügen. „Auftau-“ und „Schmelzpunkt“ wurden im Capillarröhrchen bestimmt.

¹⁾ Abb. 2 und 3 unserer I. Mitteilung, dies. Journ. [2] 111, 244 und 245 (1925).

²⁾ Wie wir dies bereits in unserer II. Mitteilung, dies. Journ. [2] 112, 190, 192, 194, durchgeführt haben. Vgl. auch Rheinboldt und Kircheisen, „Über Veronal-Pyramidon und das «Veramon»“, Arch. Pharm. 1925, 517.

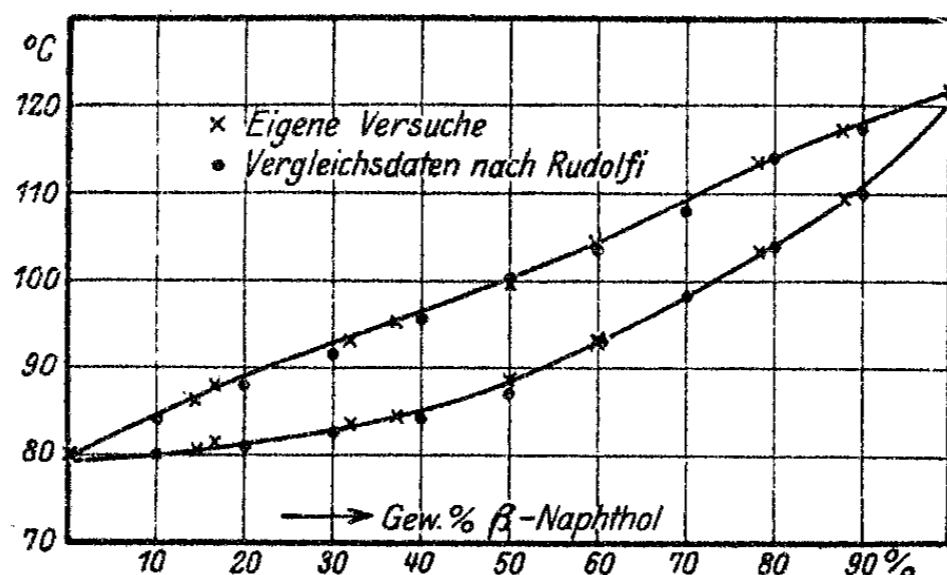
1. Naphthalin : β -Naphthol
(Typus I nach Roozeboom)

Abb. 3

Dieses System wurde von Rudolphi¹⁾ eingehend untersucht, während von Vignon²⁾, Küster³⁾, sowie Crompton und Whiteley⁴⁾ nur der Verlauf der *l*-Kurve bestimmt wurde. Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ stimmt mit den Angaben von Rudolphi ausgezeichnet überein; die von Crompton und Whiteley angegebenen mittleren Schmelzpunkte liegen auf der „Schmelzpunktskurve“, die Abweichungen bei den von Vignon ermittelten Schmelzpunkten sind unbedeutend, während die von Küster gefundenen „Erstarrungstemperaturen“ zumeist unterhalb der „Schmelzpunktskurve“ liegen, namentlich bei Naphthol-reicheren Gemischen, entsprechend der tieferen Erstarrungstemperatur des von ihm verwandten β -Naphthols (119,7° anstatt 122°).⁵⁾

¹⁾ E. Rudolphi, Z. f. physik. Chem. 66, 726 (1909). Beginn und Ende der Krystallisation.

²⁾ Léo Vignon, Bull. soc. chim. [3] 6, 659 (1891).

³⁾ F. W. Küster, Z. f. physik. Chem. 17, 360 (1895). Die Abbildung a. a. O. 361 zeigt eine gerade Verbindungslinie zwischen den Erstarrungspunkten beider Komponenten.

⁴⁾ H. Crompton u. M. A. Whiteley, Journ. Chem. Soc. 67, 333 (1895).

⁵⁾ „Die zur Beobachtung gelangten Erstarrungstemperaturen sind von einem willkürlichen Nullpunkte an gezählt.“ Setzt man die Erstarrungstemperatur von Naphthalin mit 80,0° ein, so berechnet sich die des β -Naphthols zu 119,7°.

Das Naphthalin wurde aus Alkohol, β -Naphthol aus Benzol umkrystallisiert. Die Schmelzen wurden im Probierröhrchen hergestellt und waren farblos, mitunter schwach bläulich gefärbt.

Nr.	Naphthalin g	β -Naphthol g	Gew.-Proz. β -Naphthol	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	79,5	80,0
2.	0,4341	0,0741	14,6	80,5	86,0
3.	0,0991	0,0198	16,7	81,5	88,0
4.	0,3387	0,1583	31,9	83,5	93,0
5.	0,3110	0,1850	37,3	84,5	95,0
6.	0,2483	0,2497	50,1	88,5	99,5
7.	0,2159	0,3179	59,6	93,0	104,0
8.	0,1148	0,4119	78,2	103,5	113,5
9.	0,0615	0,4519	88,0	109,5	117,0
10.	—	—	100,0	120,5	122,0

2. d-Carvoxim : l-Carvoxim
(Typus II nach Roozeboom)

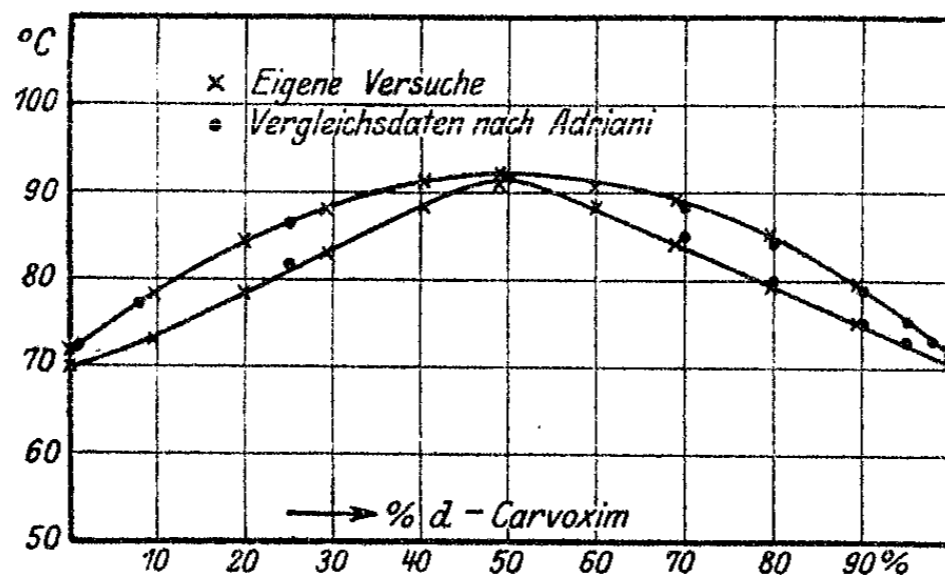


Abb. 4

Das System d-Carvoxim : l-Carvoxim wurde von Adriani¹⁾ untersucht und zeigt das Bild einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe, die bei 50 Proz. und 91,4° ein Maximum aufweist. Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ stimmt mit dem Befund Adrianis ausgezeichnet überein; das Maximum liegt bei 92,3°.

¹⁾ J. H. Adriani, Z. f. physik. Chem. 33, 469 (1900). Bestimmung von „Schmelzpunkt“ und „Erstarrungspunkt“.

K. Beck¹⁾, der nur einige Punkte der *l*-Kurve bestimmte, fand das Maximum bei 93,4°, während die beiden anderen von ihm untersuchten Mischungsverhältnisse Schmelzpunkte wenig unterhalb unserer „Schmelzpunktskurve“ ergaben. Der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung liegt nach Wallach²⁾ bei 93°.

d-Carvoxim, aus Carvon, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. l-Carvoxim, dargestellt durch Erwärmen des Nitroschlorids des d-Limonens mit alkoholischem Kali³⁾, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzpunktsrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrechen verschmolzen; die Schmelzen sind farblos.

Nr.	l-Carvoxim g	d-Carvoxim g	Prozent d-Carvoxim	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	70,0	72,0
2.	0,0904	0,0096	9,6	73,0	78,0
3.	0,0797	0,0198	19,9	78,5	84,5
4.	0,0698	0,0290	29,5	83,0	88,0
5.	0,0587	0,0398	40,4	88,0	91,0
6.	0,0511	0,0492	49,0	91,0	92,0
7.	0,0401	0,0599	59,9	88,0	90,5
8.	0,0401	0,0605	60,1	87,5	90,5
9.	0,0314	0,0700	69,0	84,0	89,0
10.	0,0203	0,0795	79,7	79,0	85,0
11.	0,0107	0,0890	89,3	75,0	79,5
12.	—	—	100,0	70,5	72,0

3. Naphthalin: β -Naphthylamin (Typus III nach Roozeboom)

Nach Rudolphi⁴⁾ bilden Naphthalin und β -Naphthylamin eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, die dem Typus III nach Roozeboom folgt. Das Minimum der Schmelztemperatur wurde bei etwa 32% β -Naphthylamin und 72° gefunden. Nach dem „Auftau-Schmelzdiagramm“ liegt das

¹⁾ K. Beck, Z. f. physik. Chem. 48, 670 (1904).

²⁾ O. Wallach, Ann. Chem. 246, 227 (1888); 252, 107 (1889).

³⁾ O. Wallach, Ann. Chem. 245, 255 (1888); 252, 109 (1889).

⁴⁾ E. Rudolphi, Z. f. physik. Chem. 66, 728 (1909).

Minimum bei 32,5% β -Naphthylamin und 71,5°. Von Vignon¹⁾ werden für einige Mischungsverhältnisse Schmelzpunkte angegeben, die vollkommen aus dem Rahmen der übrigen Untersuchungen herausfallen.

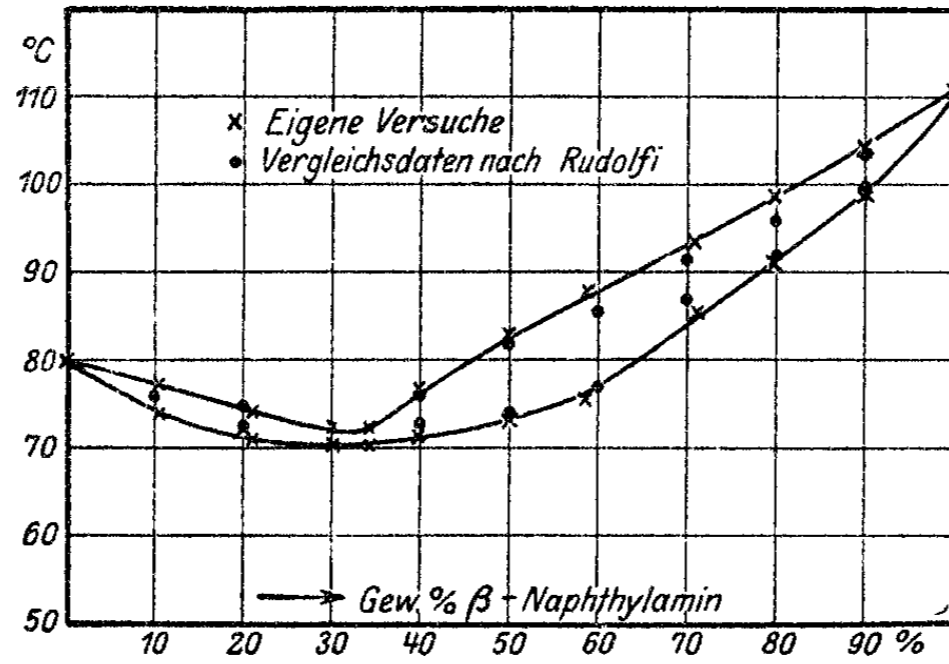


Abb. 5

Das Naphthalin wurde durch Krystallisation aus Alkohol, β -Naphthylamin durch Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol schmelzpunktsrein erhalten. Die Komponenten wurden im Röhrchen zusammengesmolzen; die Schmelzen waren farblos oder schwach rosa gefärbt.

Nr.	Naphthalin g	β -Naphthyl- amin g	Gew.-Proz. β -Naphthyl- amin	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	79,5	80,0
2.	0,1762	0,0206	10,5	74,0	77,5
3.	0,1579	0,0422	21,1	71,0	74,0
4.	0,1398	0,0593	29,9	70,5	72,5
5.	0,1324	0,0687	34,2	70,5	72,5
6.	0,1217	0,0799	39,6	71,5	77,0
7.	0,0992	0,0992	50,0	73,5	83,0
8.	0,0833	0,1187	58,8	75,5	88,0
9.	0,0593	0,1446	70,9	85,5	93,5
10.	0,0413	0,1620	79,7	91,0	99,0
11.	0,0200	0,1782	89,9	99,0	104,5
12.	—	—	100,0	110,0	111,0

¹⁾ Léo Vignon, Bull. soc. chim. [3] 6, 658 (1891).

4. p-Bromjodbenzol : p-Dijodbenzol
(angeblich Typus Ia nach Ruer)

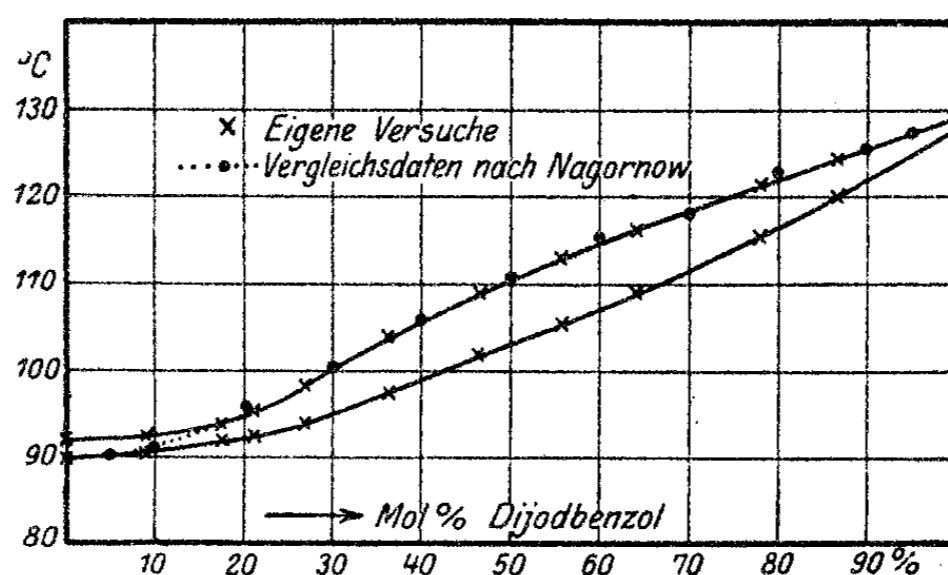


Abb. 6

Von diesem System wurde durch Nagornow¹⁾ die *l*-Kurve bestimmt. Die „Anfangstemperaturen der Krystallisation“ steigen kontinuierlich in der Richtung von Bromjodbenzol zu Dijodbenzol. Die Kurve besitzt eine Krümmung bei etwa 30 Mol-% Dijodbenzol; deshalb wird dieses System als Beispiel für den Typus Ia nach Ruer angesehen.²⁾ Es ist der einzige bisher bei organischen Komponenten bekannt gewordene Fall dieser Art.

Die „Schmelzkurve“ fällt von 100 bis etwa 18 Mol-% Dijodbenzol mit der *l*-Kurve von Nagornow zusammen, nimmt dann jedoch einen weniger steilen Verlauf, da der Schmelzpunkt des reinen Bromjodbenzols 2° höher liegt als der Endpunkt der *l*-Kurve Nagornows. Zwischen 0 und etwa 18 Mol-% Dijodbenzol nähern sich „Auftau“- und „Schmelzkurve“ einander stark und verlaufen parallel. Wenn man bedenkt, daß das verwendete Bromjodbenzol ein Schmelzintervall von 2° aufweist, so muß man annehmen, daß in diesem Bereich die beiden Kurven annähernd zusammenfallen. Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ gleicht also etwa dem rechten Teil des Kurvenbildes Ia in Abb. 1.

¹⁾ N. N. Nagornow, Z. f. physik. Chem. 75, 583 (1911).

²⁾ R. Kremann, „Die Restfeldtheorie der Valenz“, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Ahrens), 27, 124 (1923). Landolt-Börnstein, „Physikalisch-chemische Tabellen“ 5. Aufl. (1923), I, 699.

p-Bromjodbenzol wurde aus p-Bromanilin dargestellt¹⁾; das durch Wasserdampfdestillation vorgereinigte Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:2) gereinigt. p-Dijodbenzol wurde nach den Angaben von Neumann²⁾ aus Jodbenzol dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die im Probierröhrchen erhaltenen Schmelzen der Komponenten waren vollkommen farblos.

Nr.	Bromjod- benzol g	Dijod- benzol g	Gew.-Proz. Dijod- benzol	Mol.-Proz. Dijod- benzol	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	0,0	90,0	92,0
2.	0,0904	0,0104	10,3	9,0	90,5	92,5
3.	0,0807	0,0199	19,8	17,5	92,0	94,0
4.	0,0770	0,0240	23,8	21,1	92,5	95,5
5.	0,0701	0,0299	29,9	26,8	94,0	98,5
6.	0,0605	0,0400	39,8	36,2	97,5	104,0
7.	0,0500	0,0502	50,1	46,8	102,0	109,0
8.	0,0408	0,0597	59,4	55,7	105,5	113,0
9.	0,0336	0,0697	67,5	64,1	109,0	116,5
10.	0,0196	0,0814	80,6	78,1	115,5	121,5
11.	0,0119	0,0902	88,8	86,6	120,0	124,5
12.	—	—	100,0	100,0	127,5	129,0

5. p-Chlorjodbenzol : p-Dijodbenzol (Typus IV nach Roozeboom)

Das System von p-Chlorjodbenzol und p-Dijodbenzol, die sich im festen Zustande nur beschränkt zu lösen vermögen, wurde von Nagornow³⁾ eingehend untersucht. Die *l*-Kurve besteht aus zwei Ästen, die sich in einem Übergangspunkte bei 59° und etwa 14 Mol-% Dijodbenzol schneiden; die Mischungslücke im krystallisierten Zustande reicht von etwa 20 bis 85 Mol-% Dijodbenzol; bei ihrer Ermittlung traten starke Unterkühlungen auf.

Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ zeigt das für Typus IV charakteristische Bild. Die „Schmelzkurve“ stimmt mit der *l*-Kurve Nagornows befriedigend überein, wenn man berücksichtigt, daß beide Komponenten einen höheren Schmelzpunkt

¹⁾ W. Körner, J. 1875, 320.

²⁾ G. S. Neumann, Ann. Chem. 241, 39 (1887).

³⁾ N. N. Nagornow, Z. f. physik. Chem. 75, 581 (1911).

besitzen, als dort für die Anfangstemperatur der Erstarrung gefunden wurde. Der Übergangspunkt liegt bei 13 Mol-% Dijodbenzol und 59,5°; für die Mischungslücke ergibt sich eine geringere Ausdehnung, sie erstreckt sich von 18 bis etwa 71 Mol-% Dijodbenzol.

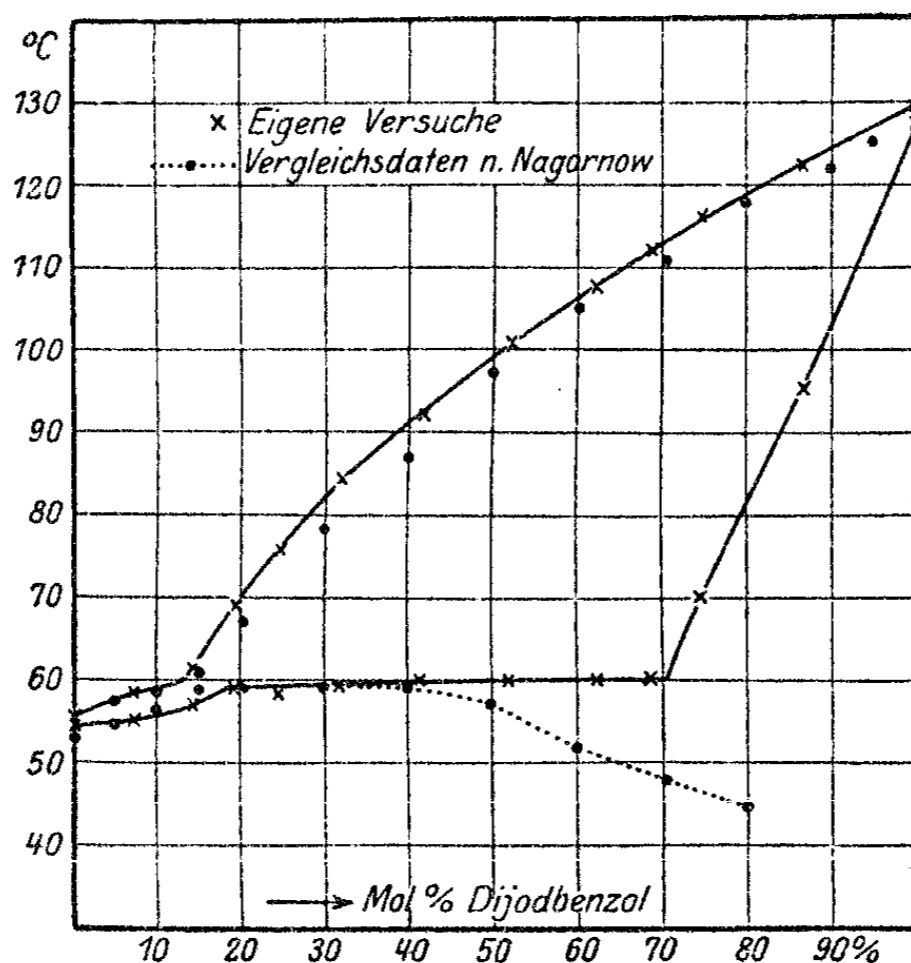


Abb. 7

p-Chlorjodbenzol (Kahlbaum) wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, über die Darstellung und Reinigung des Dijodbenzols vergleiche bei 4. Die Komponenten wurden im Röhrechen verschmolzen; die Schmelzen waren farblos.

Nr.	p-Chlorjodbenzol g	p-Dijodbenzol g	Gew.-Proz. Dijodbenzol	Mol.-Proz. Dijodbenzol	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	0,0	54,5	55,5
2.	0,0920	0,0100	9,8	7,3	55,0	58,5
3.	0,0808	0,0187	18,8	14,3	57,0	61,5
4.	0,0750	0,0251	25,1	19,5	59,0	69,0
5.	0,0687	0,0310	31,1	24,6	58,5	75,5
6.	0,0609	0,0400	39,6	31,9	59,5	84,5
7.	0,0506	0,0495	49,5	41,5	60,0	92,0

Nr.	p-Chlor- jodbenzol g	p-Dijod- benzol g	Gew.-Proz. Dijod- benzol	Mol.-Proz. Dijod- benzol	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
8.	0,0399	0,0595	59,9	51,9	60,0	101,0
9.	0,0300	0,0683	69,5	62,2	60,0	107,5
10.	0,0248	0,0752	75,2	68,7	60,0	112,0
11.	0,0198	0,0802	80,2	74,5	70,0	116,0
12.	0,0097	0,0886	90,1	86,8	95,0	122,0
13.	—	—	100,0	100,0	127,5	129,0

6. α -Benzylidennaphthylamin : β -Benzyliden-
naphthylamin
(Typus V nach Roozeboom)

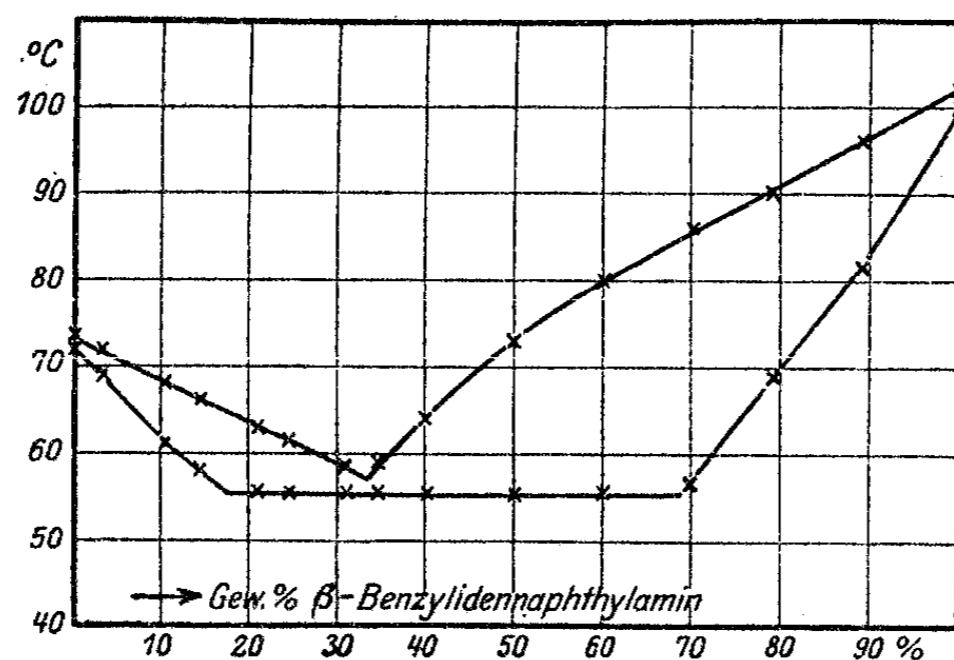


Abb. 8

Das System der beiden Benzylidennaphthylamine wurde von Pascal und Normand¹⁾ untersucht. Die *l*-Kurve besteht aus zwei Ästen, die sich in einem Eutektikum bei 47,5° und 39% β -Benzylidennaphthylamin schneiden. Die Mischungslücke im kristallisierten Zustande soll zwischen 33 und 59% β -Benzal-naphthylamin liegen. Dieser Angabe ist jedoch wenig Genauigkeit beizumessen, da die Punkte der *s*-Kurve sehr un-

¹⁾ P. Pascal u. L. Normand, Bull. soc. chim. [4] 13, 884 (1913).

regelmäßig liegen, und das Diagramm außerordentlich idealisiert entworfen wurde¹⁾ (Abb. 9).

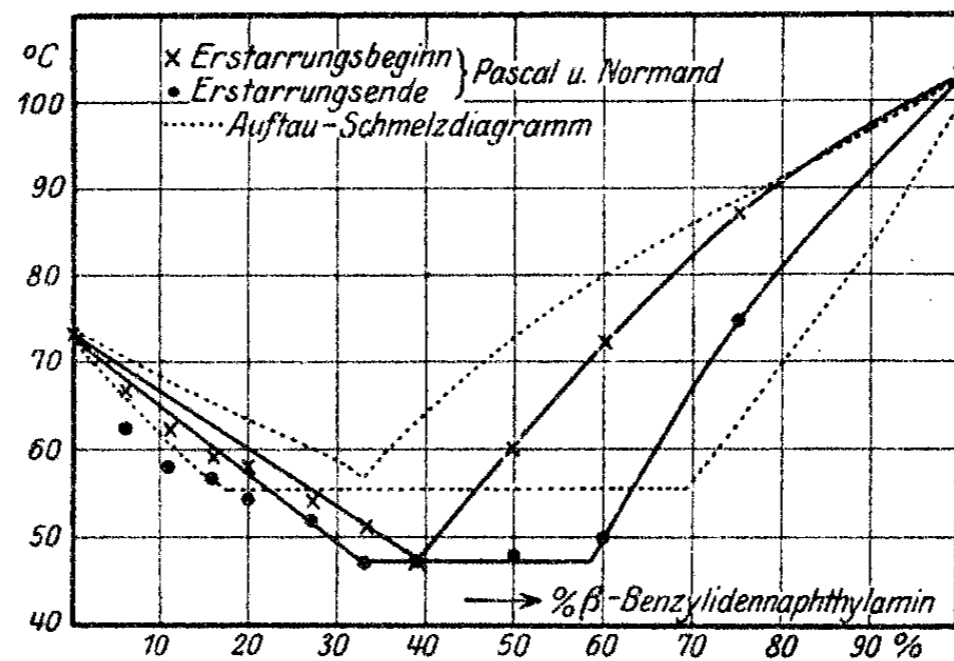


Abb. 9

Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ zeigt das charakteristische Bild des Typus V, weicht aber von dem Zustandsdiagramm nach Pascal und Normand erheblich ab. Die eutektische Horizontale liegt 8° höher. Da die Schmelzen sehr stark zur Unterkühlung neigen, ist diese Abweichung erklärlich. Das Eutektikum liegt bei 33% , die Mischungslücke erstreckt sich von 18 bis 69% β -Benzylidennaphthylamin, besitzt also etwa die doppelte Ausdehnung als nach Pascal und Normand. Abb. 9 gestattet einen Vergleich der Resultate beider Methoden.

α -Benzylidennaphthylamin wurde dargestellt durch Verschmelzen von α -Naphthylamin mit Hydrobenzamid auf dem Wasserbade und aus Alkohol umkrystallisiert.²⁾ β -Benzylidennaphthylamin, dargestellt aus Benzaldehyd und β -Naphthylamin, wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.³⁾ Die Komponenten wurden im Röhrechen verschmolzen; die Schmelzen waren gelb gefärbt. Die Schmelzen erstarren zum Teil

¹⁾ Das von Pascal und Normand, a. a. O. 885, Abb. IX, gezeichnete Kurvenbild ist vollkommen falsch, indem die Schmelzpunkte beider Komponenten vertauscht wurden. Dadurch ist das Eutektikum nach 61% β -Benzylidennaphthylamin verschoben und die Konzentration der zugehörigen gesättigten Mischkristalle verkehrt worden.

²⁾ Lachowicz, Monatsh. 9, 698 (1888).

³⁾ L. Claisen, Ann. Chem. 237, 273 (1887).

außerordentlich schwer; häufig war es erforderlich, die zerriebene Schmelzmasse mehrere Tage im Exsiccator zu belassen, bis der „Auftaupunkt“ konstant geworden war. Der „Schmelzpunkt“ wurde dadurch weniger beeinflusst.

Nr.	α -Benzyliden- naphthylamin g	β -Benzyliden- naphthylamin g	Gew.-Proz. β -Benzyliden- naphthylamin	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	72,0	73,5
2.	0,0968	0,0034	3,4	69,0	72,0
3.	0,0884	0,0104	10,5	61,0	68,0
4.	0,0859	0,0147	14,6	58,0	66,0
5.	0,0789	0,0208	20,9	55,5	63,0
6.	0,0767	0,0249	24,5	55,5	61,5
7.	0,0891	0,0311	31,0	55,5	58,5
8.	0,0662	0,0349	34,5	55,5	59,0
9.	0,0598	0,0398	40,0	55,5	64,0
10.	0,0494	0,0496	50,1	55,5	73,0
11.	0,0405	0,0609	60,1	55,5	80,0
12.	0,0304	0,0710	70,0	56,5	86,0
13.	0,0218	0,0802	79,0	69,0	90,0
14.	0,0110	0,0895	89,1	81,5	96,0
15.	—	—	100,0	100,0	102,0

Mitteilung aus dem medizin-chemischen Institut
der Universität Innsbruck

Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure,
Cyankalium und Benzaldehyd

Von

M. Henze

(Eingegangen am 20. Mai 1926)

Es ist bekannt, daß bei der Kondensation von Cyanessigsäure bzw. ihrer Ester oder Alkalisalze mit Aldehyden ungesättigte Säuren entstehen. Von den diesbezüglichen letzten Veröffentlichungen seien nur die Arbeiten von Clarke und Francis¹⁾ und von Lapworth²⁾ erwähnt.

In der Absicht, größere Mengen α -Cyanzimtsäure herzustellen, was nach der einfachen Methode von Clarke und Francis leicht gelingt, machten wir, als wir statt der vorgeschriebenen Bromessigsäure, Chloressigsäure benutzen wollten, die Beobachtung, daß hier die Reaktion bei Einhaltung gewisser Bedingungen einen ganz anderen Verlauf nimmt. Da sich die Arbeit weiter ausdehnt, als wir erwarteten, teilen wir kurz unsere bisherigen Resultate mit

Nach mehrfacher Modifikation der Arbeitsweise und der Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien blieben wir bei folgender Arbeitsweise stehen, die uns bislang die günstigsten Ausbeuten lieferte: 45 g Chloressigsäure werden in 90 g Wasser gelöst und mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Hierzu gibt man 31,5 g Cyankalium in kleinen Stücken und schüttelt zunächst kurz auf der Maschine. Noch ehe sich alles gelöst hat, werden 27,5 g Benzaldehyd in mehreren Portionen zugegeben und weiter geschüttelt. Die anfängliche Emulsion

¹⁾ Ber. 44, 274 (1891).

²⁾ Soc. 121, 1699.

wird klarer, nach und nach tritt Erwärmung ein, die sich unter Umständen so steigern kann, daß Kühlung notwendig wird, und die Masse verdickt sich unter Gelbfärbung.

Nach beendeter Reaktion trennt sich der Flascheninhalt in ein dickes, gelbes Öl und eine wäßrige Schicht. Ersteres trennt man im Scheidetrichter ab, löst es unter Zusatz von Wasser und filtriert, wenn nötig, von geringen harzigen Bestandteilen. Säuert man jetzt mit Salzsäure an, so fällt unter Entwicklung von Kohlensäure und wenig Blausäure ein gelblich weißer Niederschlag aus, der bei richtig geleiteter Reaktion gut abnutschbar ist. Auch aus der wäßrigen Schicht fällt noch ein geringer Teil der gleichen Substanz beim Ansäuern aus. Das so erhaltene Produkt ist keine einheitliche Verbindung. α -Cyanzimtsäure hat sich jedenfalls nicht gebildet. Dagegen besteht das genannte Produkt neben einigen in kleinerer Menge entstandenen Nebenprodukten (vgl. Teil III) in der Hauptsache aus zwei Substanzen, deren Trennung und Fassung uns anfangs große Schwierigkeiten machte. Wir schildern im folgenden den einfachsten Weg zu ihrer Isolierung, indem wir die zwei neuen Substanzen vorläufig als *A* und *B* bezeichnen und ihre Beschreibung im Teil I bzw. II geben.

I. Teil

Löst man das im Vakuum getrocknete Reaktionsprodukt in Methylalkohol, so krystallisiert bei längerem Stehen, besonders beim Impfen, Körper *A* zum Teil in schönen, glasglänzenden Prismen aus, die sich nicht scharf bei 146° zersetzen. Ein größerer Teil von *A* bleibt aber in der Mutterlauge zurück, den man über das Ammonsalz (vgl. Teil II) gewinnt. Zur weiteren Reinigung benutzt man Methylalkohol oder Essigester. Auch Eisessig und Aceton sind gute Krystallisationsmittel. Äther oder Benzol lösen nur sehr wenig. Diese Substanz *A* krystallisiert mit vielen der genannten Lösungsmittel zusammen, ohne daß letztere im Vakuum völlig weggehen. Beim Trocknen auf 100—110° treten bereits Veränderungen ein, und beides zusammen, führte bei der Analyse anfangs zu Irrtümern.

Es bedingt auch, daß der Körper dann schon bei etwa 145° zu sintern beginnt. 167° ist der Zersetzungspunkt. Zur

Analyse krystallisierten wir daher aus Wasser um, worin die Substanz sehr schwer löslich ist, jedoch krystallwasserfrei ausfällt. Wegen teilweiser Zersetzung kann dies nur in kleinen Mengen geschehen, und die auskrystallisierenden Nadelchen sind meist etwas gelblich gefärbt. Diese liefern aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert wieder die schönen, glasglänzenden großen Krystalle.

Die Analyse ergab:

0,1730 g gaben 0,4569 g CO₂ und 0,0811 g H₂O.
 0,1835 g „ 0,4864 g CO₂ „ 0,0832 g H₂O.
 6,94 mg „ V = 0,7889, p = 704, t = 20°.
 5,769 mg „ V = 0,6664, p = 706, t = 20°.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ O ₂ N ₃ :		Gefunden:	
C	72,5	72,03	72,29 %
H	5,14	5,24	5,07 „
N	12,69	12,27	12,46 „

Die Analyse der z. B. aus Essigester umkrystallisierten Verbindung zeigt, daß etwa 1 Mol. Essigester damit zusammen krystallisiert.

0,1716 g gaben 0,4484 g CO₂; H₂O verloren.
 3,477 mg „ V = 0,3165, p = 705, t = 20,5°.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ O ₂ N ₃ + C ₄ H ₈ O ₂ :		Gefunden:	
C	68,9	71,27	%
N	10,0	9,82	„

Die Analyse stimmt am besten zu der Formel C₂₀H₁₇O₂N₃, d. h. zu einem Produkt, entstanden aus 2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure, minus 1 Mol. CO₂.¹⁾ Es kommen natürlich alle möglichen Konstitutionsformeln in Betracht, wir sehen aber vorläufig von einer Diskussion ab.

Die Substanz hat Säureeigenschaften und löst sich sowohl in Alkalien wie in Soda. Das Ergebnis der Titration steht im Einklang mit der Theorie.

0,1937 g verbrauchten 5,44 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C₂₀H₁₇O₂N₃: 5,8 ccm n/10-NaOH.

¹⁾ Diese Substanz ist, wie wir vor kurzem aus einem von Prof. Lapworth erbetenen Separatabdruck (Soc. 121, 1707) ersahen, einmal vom genannten Autor aus einem zufällig bei der Reaktion auftretenden teerigen Öl isoliert und nicht weiter untersucht worden. L. gibt eine Analyse an, die mit unserer Formel C₂₀H₁₇O₂N₃ übereinstimmt. Die Substanz zeigte auch den gleichen Schmp. 167°.

Mit verschiedenen Schwermetallsalzen entstehen zum Teil sehr schwer lösliche, gut krystallisierende Salze (leicht erhältlich durch Fällung einer Lösung des Ammonsalzes von *A* mit der betreffenden Metallsalzlösung). Schön krystallinisch und aus Wasser umkrystallisierbar sind z. B. das Co-, Ni-, Cu- und Ag-Salz. HgCl_2 , Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Cyankalium fällen nicht. HgSO_4 und FeCl_3 geben starke Fällung, beide Salze werden durch Oxydation rotbraun.

Ein mit konzentrierter HCl befeuchteter Fichtenspan wird durch eine Lösung der Substanz *A* intensiv rot gefärbt (Pyrrolreaktion?). In wäßriger oder alkoholischer, mit Salzsäure angesäuerter Lösung geht *A*, besonders bei schwachem Erwärmen, mit allen möglichen Oxydationsmitteln in einen roten Farbstoff über, der von Amylalkohol aufgenommen wird. Natriumnitrit erzeugt in der angesäuerten Lösung eine gelbrote Fällung (Nitrosoverbindung?). Permanganat wird sofort entfärbt.

Sehr charakteristisch ist das

Ammonsalz,

das nach Auflösen der Säure in warmem NH_3 beim Erkalten in feinen Nadelchen auskrystallisiert. Dieses schwer lösliche Ammonsalz hat uns zur Isolierung der noch in den methanolischen Mutterlaugen verbliebenen Reste der Substanz *A* gedient (vgl. oben). Wir erhielten aus der Mutterlauge noch 12 g NH_3 -Salz. Es zersetzt sich bei 138° nach vorherigem Sintern.

Das exsiccator-trockene Salz lieferte bei der Analyse (Destillation mit MgO).

Gefunden: 5,04 % NH_3 . Berechnet: 4,9 % NH_3 .

Anilinsalz

Eine alkoholische Lösung der Säure *A*, in der Wärme mit Anilin versetzt, scheidet beim Erkalten ein Anilinsalz in feinen, in Alkohol schwer löslichen Nadelchen ab. Schmp. 173° .

Die Analyse gab auf die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ stimmende Zahlen.

0,1711 g gaben 0,4635 g CO_2 und 0,0855 g H_2O .

2,926 mg „ $V = 0,3567$, $p = 713$, $t = 22^\circ$.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$: Gefunden:

C	73,79	73,88 %
H	5,44	5,59 „
N	13,24	13,24 „

Beim Ansäuern der Anilinverbindung mit HCl wird die Säure regeneriert, erwärmt man sie mit Ammoniak, so kristallisiert beim Erkalten das typische Ammonsalz von *A* aus. Vgl. im Gegensatz dazu die die gleiche Analyse liefernde Anilinverbindung der Substanz *B* im II. Teil.

Löst man *A* in überschüssigem NH_3 und setzt 3 Mol. Hydroxylamin HCl zu, so kristallisiert beim Erkalten in weißen Nadelchen eine Verbindung vom Schmp. 152° aus, die noch nicht näher untersucht ist.

Verseifung von *A*

Die Anwesenheit von CN-Gruppen mußte sich durch Verseifung feststellen lassen. Wir sind aber gerade hier bisher zu wenig befriedigenden Resultaten gekommen. Kocht man *A* mit mäßig konzentrierter HCl oder besser mit etwa 25 Prozent. H_2SO_4 , so verwandelt es sich in ein gelbrotes Öl, das in der Kälte erstarrt. Es gelang das Reaktionsprodukt aus Eisessig undeutlich kristallin zu erhalten (immer tritt rote Farbstoffbildung ein) und zwar zeigt es einen unscharfen Zersetzungspunkt bei etwa 185° . Eine Reinigung über Salze gelang nicht. Ag- und Cu-Salze werden in der Wärme reduziert. Schließlich erhielten wir aus ganz reinem Äther und Chloroform glasglänzende Prismen. Der Schmelzpunkt hatte sich aber nicht geändert. Die damit gemachten Verbrennungen mußten verworfen werden, da es sich zeigte, daß die Substanz mit den Lösungsmitteln wieder außerordentlich feste Verbindungen eingeht. Im Exsiccator beobachtet man erst nach vielen Wochen ein Verwittern und wir mußten tagelang im Vakuum bei 50° trocknen, um Gewichtskonstanz zu erhalten. Die Verbrennung der so getrockneten Substanz ergab:

0,2213 g gaben 0,5877 g CO_2 und 0,0905 g H_2O .
 0,2134 g „ 0,5690 g CO_2 „ 0,0899 g H_2O .
 5,880 mg „ $V = 0,512$, $p = 721$, $t = 16^\circ$.
 6,670 mg „ $V = 0,548$, $p = 722$, $t = 14^\circ$.

Gefunden: C = 72,43 H = 4,57 N = 9,7 %
 C = 72,7 H = 4,71 N = 9,28 „

Am besten würden diese analytischen Ergebnisse zu der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$ passen; d. h. es ist bei der Verseifung ein Ersatz

einer Imidogruppe durch ein O-Atom erfolgt. Diese Formel würde verlangen für:

$$C = 72,50 \quad H = 4,53 \quad N = 8,5\%$$

Der N-Gehalt differiert allerdings stark; wozu zu bemerken wäre, daß wir bei zwei früheren Analysen, zu denen die Substanz noch nicht bei 50° im Vakuum getrocknet wurde, für N die Zahlen 8,36 und 8,37 fanden. Bei der Titration der wie oben getrockneten Substanz verbrauchten:

Bei Annahme einer Dibasizität würde sich berechnen

0,2476 g Substanz	12,10 ccm n/10-NaOH	14,6 ccm
0,2411 g „	12,95 ccm n/10-NaOH	14,5 ccm

Pyrogene Zersetzung von A

Beim Erhitzen von A auf etwa 160–170° erhält man eine tiefrote Schmelze und gleichzeitig findet ein Aufschäumen statt. Spurweise geht NH₃ weg. Wird diese Schmelze in Methylalkohol gelöst, so krystallisiert daraus ein Gemenge zweier farbloser Substanzen. Am besten erreicht man ihre Trennung durch wiederholtes Auskochen des Gemenges mit Äther. Hierbei geht fast nur ein beim Erkalten in feinstverfilzten Nadelchen krystallisierender Körper P₂ in Lösung, während der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert, in Form derber Krystalle, die Verbindung P₁ liefert.

Beide Substanzen geben die Fichtenspanreaktion und die Nitritreaktion, wie die Ausgangsverbindung. Beide sind unlöslich in Säuren und Alkalien. Sie sind vielleicht isomer, wenigstens haben sie gleiche Zusammensetzung. Die Analyse lieferte Zahlen, die auf die Formel von A – 1 Mol. CO₂ stimmen. P₁ hat den Schmp. 238°.

0,1567 g gaben 0,4570 g CO₂ und 0,0792 g H₂O.
3,834 mg „ V = 0,4410, p = 704, t = 21°.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ N ₃ :		Gefunden:
C	79,4	79,54 %
H	5,9	5,65 „
N	14,5	14,23 „

Die Verbindung P₂ hat den Schmp. 176°. Bei ihrer Analyse erhielten wir:

0,1208 g gaben 0,3544 g CO₂ und 0,0644 g H₂O.
 0,1215 g „ 0,3484 g CO₂ „ 0,0643 g H₂O.
 4,770 mg „ $V = 0,6292$, $p = 702$, $t = 21^\circ$.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₇ N ₃ :		Gefunden:	
C	79,4	80,0	78,2 %
H	5,9	5,96	5,92 „
N	14,6	14,15	— „

Oxydation von *A*

Löst man *A* in überschüssiger Soda und tropft unter Rühren langsam Permanganat bis zur bleibenden Entfärbung zu, so werden pro Mol. etwa 8 Atome O verbraucht. Saugt man vom Manganschamm ab und dampft das Filtrat ein, so scheiden sich Flocken aus, die sich tiefrot in Äther lösen. Man filtriert nach hinreichender Konzentration, macht mit Schwefelsäure sauer und äthert aus. Der Äther hinterläßt eine tiefrote Schmiere. Wir haben lange Zeit auf die Gewinnung analysenreiner Substanzen verwendet, konnten aber nur Benzoesäure isolieren, wenigstens konnten wir durch Auskochen der roten Schmiere mit Petroläther schließlich geringe Mengen einer bei 118—119° schmelzenden Säure isolieren, die sublimierte und sich auch sonst wie Benzoesäure verhielt. Bei anderen Oxydationsversuchen haben wir die Aufteilung über Kupferverbindungen versucht, sind aber auch hier noch nicht zu definitiven Resultaten gelangt, da die Bildung roter Farbstoffe die Reinigung erschwert.

Die große Labilität von *A* hat uns veranlaßt, zur Aufklärung ihrer Konstitution zunächst die Beobachtung zu verfolgen, daß sich *A* in Eisessig mit Zinkstaub reduzieren läßt, wobei weniger empfindliche Reduktionsprodukte entstehen.

Reduktion von *A*

5 g *A* werden in etwa 30 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze etwa 3,5 g Zinkstaub langsam eingetragen. Gegen Ende des Zinkzusatzes beginnt bereits in der Hitze das Reduktionsprodukt auszukristallisieren und beim Erkalten erhält man einen Krystallbrei, der scharf abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen wird. Aus Eisessig und dann aus Essigester, worin die neue Substanz R₁ schwerlöslich ist, wird umkrystallisiert. In Äther ist die Substanz praktisch unlöslich,

Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd 219

leichter löslich in Methylalkohol. Die in Alkali und Säuren unlösliche Verbindung schmilzt bei 168—169°. Sie zeigt eine äußerst intensive Fichtenspanreaktion.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2327 g gaben 0,6578 g CO₂ und 0,1234 g H₂O.

0,2230 g „ 0,6329 g CO₂ „ 0,1150 g H₂O.

3,785 mg „ V = 0,6056, p = 711, t = 20°.

Gefunden: C = 77,09 H = 5,93 N = 17,44 %

C = 77,04 H = 5,77

Mol.-Gew. nach Gefr.-M. in Phenol:

Subst. 0,0978 g

Δ = 0,45

Ang. Phenol 6,6444

Mol.-Gew. 243

Aus den Eisessigmutterlaugen, sowie aus den Essigstermutterlaugen von R₁ läßt sich eine zweite Substanz isolieren, die am besten durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol völlig von R₁ getrennt wird. Diese Substanz R₂ tritt an Menge bedeutend zurück gegen R₁. Sie bildet seidengänzende Nadelchen und schmilzt bei 227°, Fichtenspanreaktion ist vorhanden. Die Analyse von R₂ ergab:

0,1748 g gaben 0,5138 g CO₂ und 0,0862 g H₂O.

0,1864 g „ 0,5470 g CO₂ „ 0,0901 g H₂O.

0,2034 g „ 0,5974 g CO₂ „ 0,1011 g H₂O.

4,402 mg „ V = 0,6270, p = 710, t = 20°.

5,295 mg „ V = 0,7742, p = 707, t = 21°.

Gefunden: C = 80,39 H = 5,53 N = 15,75 %

C = 80,17 H = 5,66 N = 15,78 „

C = 80,10 H = 5,56

Beide Substanzen sind also sauerstofffrei. Wichtig ist, daß auch bei Reduktion von B (vgl. II. Teil) dieselben beiden Substanzen entstehen, nur bildet dort R₂ den Hauptanteil des Reduktionsproduktes. Weiteres siehe unten.

Verseifung der beiden Reduktionsprodukte: R₁ und R₂

Wir haben die beiden Verbindungen zunächst der Verseifung mit Alkali unterworfen. Die Resultate der Verseifung mit Säuren sind noch nicht abgeschlossen.

a) Verseifung von R₁

Es wurde mit etwa 20 Prozent. KOH unter etwas Alkoholzusatz etwa 20 Stunden gekocht, wobei reichlich NH₃ ent-

weicht. Die vorher von Alkohol befreite Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern eine weißgelbe Substanz ab. Dieselbe wird im Vakuum völlig getrocknet und mit reinem Chloroform behandelt. Hierbei bleibt ein geringer Anteil ungelöst, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt und den Schmelzpunkt $200-202^{\circ}$ zeigt. Wir halten ihn für ein noch nicht ganz verseiftes Produkt. Aus der abgetrennten Chloroformlösung scheiden sich nach langem Stehen langsam Krusten ab, die zunächst nochmals aus Chloroform, dann aber aus reinem Äther umkrystallisiert werden, wobei man sie in Form von langen verfilzten Nadelchen erhält. Nachdem diese Säure derart gereinigt ist, läßt sie sich auch aus Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 158° . Sie ist N-frei.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1607 g	gaben	0,4490 g	CO ₂	und	0,0917 g	H ₂ O.
0,1867 g	„	0,5194 g	CO ₂	„	0,1010 g	H ₂ O.
Gefunden:		C = 76,20	H = 6,38 %			
		C = 75,88	H = 6,05 „			

Von Permanganat wird die Säure, wenn auch langsam, oxydiert. Sie reduziert Silber und Fehlingsche Lösung, FeCl₃ gibt keine Färbung in Alkohol. Das Silbersalz ist unlöslich in H₂O, leicht löslich in Alkohol, das Kupfersalz fällt als unlöslicher blauer Niederschlag aus. Die Säure reagiert mit Hydroxylamin und zwar ist das Oxim unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und zersetzt sich bei 180° unter Rotfärbung. Auch die Lægalsche Ketonreaktion ist positiv. Wir vermuten daher, es mit einer Ketonensäure zu tun zu haben und zwar scheint ihr die Formel C₁₇H₁₈O₃ zukommen, die verlangen würde:

Bei der Titration verbrauchten:		Soll	
0,1243 g	Substanz	4,32 ccm	n/10-NaOH . . . 4,6
0,1707 g	„	5,68 ccm	n/10-NaOH . . . 6,3
Berechnet:		Gefunden:	
C	76,12	76,20	75,88 %
H	6,0	6,38	6,05 „

Mol.-Gew. nach Rast:

0,215 mg	Subst.	Campher = 3,160,	$\Delta = 8,$	gef. Mol.-Gew. = 328	} Ber.
0,073 mg	„	„ = 1,746,	$\Delta = 4,$	„ = 397	
					268

Die Chloroform-Mutterlaugen der vorstehenden Säure haben wir nach allen möglichen Methoden aufzuteilen versucht. Aus den Schmieren werden zunächst immer noch kleine Mengen der 158-Säure gewonnen, schließlich gelang es noch eine kleine Menge einer Säure von Schmp. 152 zu isolieren, die, wenn rein, aus verdünntem Methylalkohol in Prismen erhalten wird. Weiter deutet eine tiefviolette FeCl_3 -Reaktion auf das Vorhandensein einer weiteren Verbindung, die wir bisher nicht rein erhielten.

b) Verseifung von R_2

R_2 wurde in derselben Weise, wie R_1 verseift. Die Aufarbeitung zeigte, daß sich in der Hauptsache ebenfalls die Säure vom Schmp. 158° bildet. Nebenbei tritt wieder eine Substanz auf, die sich durch eine tiefviolette FeCl_3 -Reaktion kennzeichnet. Nebenbei isolierten wir in kleiner Menge eine kugelige Aggregate bildende Säure vom Schmp. 173° (unter Zersetzung).

II. Teil

Verarbeitung der Mutterlaugen von A

Wie bereits erwähnt, enthalten die methylalkoholischen Mutterlaugen von A noch beträchtliche Mengen A , die vermittelst des schwerlöslichen NH_3 -Salzes gewonnen werden. Ob man dieses Ammonsalz zuerst abscheidet, oder erst den Körper B , ist gleichgültig. Die Isolierung des zweiten Hauptproduktes B ist uns schließlich auf folgende einfache Methode geglückt: Die alkoholischen Mutterlaugen werden mit Alkohol verdünnt, mit Anilin versetzt und kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald beginnt sich ein dicker Krystallbrei der Anilinverbindung B auszuscheiden. Die Menge nimmt beim Abkühlen nur wenig zu, da die Anilinverbindung sehr schwer in Alkohol löslich ist. Man saugt ab, wäscht nach, verdunstet den Alkohol zum großen Teil im Vakuum und fällt mit HCl angesäuertem Wasser aus, wobei das überschüssige Anilin entfernt wird. Der ausgefällte und gewaschene Niederschlag wird nun in verdünntem NH_3 unter mäßigem Erwärmen gelöst, worauf bei Stehen in der Kälte bald das noch vorhandene A als NH_3 -Salz auskrystallisiert, woraus man A freimacht.

Die Mutterlauge dieses Salzes werden mit HCl angesäuert. Es fällt ein weißgelber flockiger Niederschlag, der im Teil III weiter verarbeitet wurde.

Verbindung *B*

Es handelt sich nicht um ein einfaches Anilinsalz, da die Substanz aus Eisessig unverändert wieder auskrystallisiert. Sie löst sich leicht in Alkalien und fällt auch hier beim Ansäuern unverändert aus. In Alkohol und Essigester sehr schwer löslich, krystallisiert diese Substanz *B* daraus in weißen Nadelchen und schmilzt bei 169° unter Aufschäumen. In Wasser ist sie kaum löslich in der Hitze und erleidet dabei teilweise Zersetzung und Gelbfärbung. Sie gibt eine rote Fichtenspanreaktion. Trotzdem die Verbindung durch ihre Reaktionen sich scharf von dem Anilinsalz des Körpers *A* unterscheidet, liefert sie doch bei der Verbrennung die gleichen Analysenzahlen.

0,2200 g	gaben	0,5957 g	CO ₂	und	0,0972 g	H ₂ O.
0,1841 g	„	0,4963 g	CO ₂	„	0,0916 g	H ₂ O.
5,118 mg	„	$V = 0,6193$,	$p = 709$,	$t = 22^\circ$.		
5,907 mg	„	$V = 0,7154$,	$p = 709$,	$t = 23^\circ$.		
2,788 mg	„	$V = 0,3626$,	$p = 707$,	$t = 22^\circ$.		
3,623 mg	„	$V = 0,4704$,	$p = 709$,	$t = 23^\circ$.		

Gef.:	C = 73,85	H = 4,94	N = 13,03 %	
	C = 73,67	H = 5,56	N = 13,07 „	
			N = 14,00 „	} mit KClO ₃ Zusatz verbrannt
			N = 13,97 „	

Trägt man *B* langsam in konzentrierte HCl ein, so verwandelt es sich in eine Schmiere. Auf Wasserzusatz fällt ein feinflockiger gelber Körper aus. Abgespaltenes Anilin läßt sich im Filtrat nachweisen. Wir sind auf diese Weise bisher nicht mit Sicherheit zu definierten Produkten gelangt, da auch hier wieder Rotfärbung und Zersetzung eintreten. Bessere Resultate gab die Spaltung der Anilinverbindung mit verdünnter (5—10 %) Schwefelsäure, unter etwas Alkoholzusatz. Beim Kochen damit verwandelt sich die Substanz zunächst in ein rotgelbes Öl, das aber nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Wir saugten ab (im Filtrat ist abgespaltenes Anilin nachweisbar) und nahmen in Äther auf. Diese gefärbte Ätherlösung wurde mit Wasser und Bicarbonat durchgeschüttelt und

der stark rotgelbgefärbte Äther abgehoben. Die von Äther befreite Sodalösung scheidet beim Ansäuern eine weißgelbe, feste Substanz ab, die im Vakuum getrocknet wurde. Von allen Krystallisationsmitteln eignet sich am besten reines Chloroform und Äther, aus dem sich nach langem Stehen weiße, glasglänzende Prismen ausscheiden. In alkoholischer Lösung gibt die Substanz mit Eisenchlorid Rotfärbung. Diese Säure ist zweifellos mit der Säure, welche bei analoger Verseifung von *A* entsteht, identisch, was auch die Elementaranalyse ergab. In beiden Verbindungen *A* und *B* muß also derselbe Kern vermutet werden. Dafür spricht auch die Reduktion von *B*, die wir zunächst untersucht haben.

Reduktion der Anilinverbindung *B*

Die Reduktion wird genau wie die Reduktion von *A* durchgeführt. In der angegebenen Menge Eisessig löst sich die Verbindung infolge ihrer Schwerlöslichkeit selbst in der Hitze nicht völlig, was jedoch sofort erfolgt, wenn man beginnt Zinkstaub zuzusetzen. Auch hier scheidet sich gegen Ende der Reduktion bereits das Reduktionsprodukt aus. Man reinigt zunächst durch Umkrystallisieren aus Essigester und Methylalkohol und erhält fast ausschließlich die Substanz R_2 , Schmelzpunkt 227° , während sich jedoch aus den Mutterlaugen allerdings nur sehr geringe Mengen des Körpers R_1 , Schmp. 176° , isolieren lassen. Aus den essigsäuren Filtraten, aus denen zuerst R_1 abgetrennt wurde, läßt sich nach Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff Anilin isolieren.

III. Teil

Es sei noch kurz die Aufarbeitung der neben den beiden Hauptsubstanzen *A* und *B* entstehenden Nebenprodukte erwähnt. Die Mutterlaugen, aus denen *B* als Anilinverbindung abgetrennt und dann die Reste von *A* als Ammonsalz gewonnen wurden, d. h., also die wäßrig ammoniakalische Flüssigkeit gibt beim Ansäuern ein harziges Produkt, das sich aus Eisessig krystallinisch erhalten läßt. Durch fortgesetzte Reinigung aus Essigester gelingt es, dasselbe zu trennen und zwar in eine

224 M. Henze: Chloressigsäure, Cyankalium usw.

schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 193° (derbe Krystalle), die keine Fichtenspanreaktion gibt. Die Analyse ergab:

0,1581 g gaben 0,4837 g CO_2 und 0,0854 g H_2O .

4,400 mg „ $V = 0,4782$, $p = 711$, $t = 23^{\circ}$.

3,866 mg „ $V = 0,4224$, $p = 711$, $t = 22^{\circ}$.

Gefunden: C = 83,44 H = 6,05 N = 11,72 u. 11,83 %

Aus den Mutterlaugen gewinnt man als zweites Nebenprodukt eine aus Essigester oder Methylalkohol in perlmutterglänzenden Blättchen ausfallende Verbindung vom Schmp. 198° mit positiver Fichtenspanreaktion. Bei der Analyse lieferten:

0,1667 g gaben 0,4871 g CO_2 und 0,0827 g H_2O .

Gefunden: C = 79,69 H = 5,55 %

Meinem Assistenten Dr. Airoidi bin ich für die Ausführung der Analysen und seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig

Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf
Chlorkohlensäureester

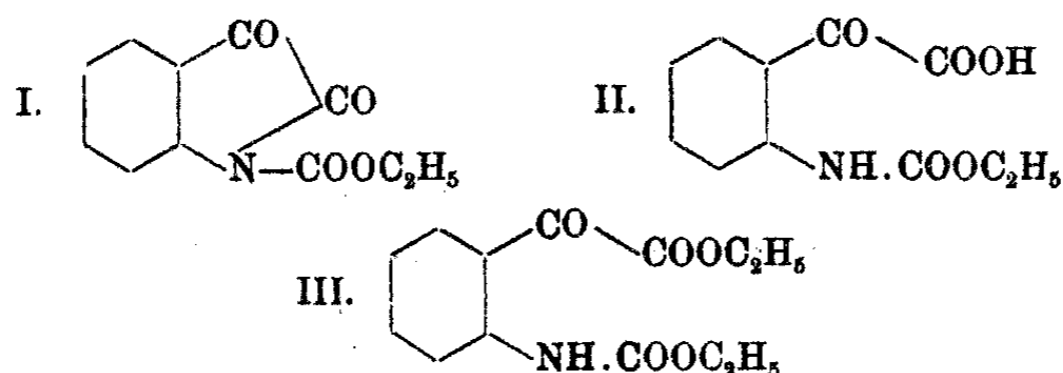
Von

Gustav Heller und Hellmuth Lauth

(Eingegangen am 18. Mai 1926)

Die Umsetzung von Isatinnatrium und Chlorkohlensäureester ist früher von G. Heller¹⁾ mit Fritz Baumgarten untersucht worden; aus den vor kurzem²⁾ mitgeteilten Gründen war es nötig, diese Arbeit einer Nachprüfung zu unterziehen. Auch A. Hantzsch³⁾ hat die gleiche Reaktion erneut bearbeitet; seine Resultate sind aber zum Teil unrichtig, so daß der Reaktionsverlauf vollständig dargestellt werden muß.

Baumgarten hatte mehrfach zuviel Wasserstoff und Stickstoff bei seinen Analysen gefunden, was zu der Ansicht verleitet hatte, daß der aus Isatinnatrium und Chlorkohlensäureester erhaltene N-Isatinkohlensäureäthylester I beim Kochen



mit Alkohol oder Wasser vier Wasserstoffatome aufnähme, während Hantzsch fand, daß in beiden Fällen nur zwei H hinzuträten, wobei Formylisatinsäure und ihr Ester gebildet

¹⁾ Ber. 51, 424 (1918).

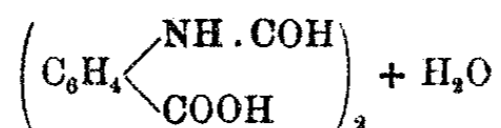
²⁾ Dies. Journ. [2] 112, 331 Anm. (1926).

³⁾ Ber. 57, 199 (1924).

würden. Es wird eine komplizierte Erklärung gegeben, wobei Ringöffnung und Bildung von Isocyanderivaten als Zwischenprodukt angenommen werden. Die Nachweisbarkeit von Aldehyd bei der Umsetzung wird von Hantzsch bestätigt.

Wir fanden nun, daß bei den gut gereinigten Substanzen, welche zum Teil höhere Schmelzpunkte zeigten, als früher angegeben wurde, kein Wasserstoff, sondern Wasser aufgenommen worden war und zwar durch Erhitzen des Esters mit Wasser oder Stehenlassen mit 50 prozent. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, wobei N-Carbäthoxyisatinsäure II gebildet wurde; bei der Einwirkung von Alkohol erfolgte ebenfalls Ringöffnung und Entstehung von N-Carbäthoxyisatinsäureester III. Die Säure geht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in das Phenylhydrazinsalz des Carbäthoxyisatinsäurehydrazons über und durch Erhitzen auf 185° wird N-Carbäthoxyisatin zurückgebildet, während Hantzsch die Substanz als das noch unbekannte Formylisatin ansieht. Die Bildung von Aldehyden ist demnach nur durch nicht näher ermittelte, in geringem Maße stattfindende Nebenreaktionen zu erklären.

Bei der Oxydation mit saurer Bichromatlösung geht die N-Carbäthoxyisatinsäure in Carbäthoxyanthranilsäure IV über, die mit der bereits bekannten Substanz¹⁾ identisch befunden wurde. Beim Erhitzen des Anthranilsäurederivats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Acetantranilsäure gebildet. Eine Entstehung von Chinolinderivaten findet also nicht statt und ebenso wurde bei der Reduktion der Carbäthoxyanthranilsäure keine Chinaldinsäure, sondern nur Anthranilsäure beobachtet. Die Bildung der Acetantranilsäure ist auch von Hantzsch beobachtet worden und sie wäre ja auch mit der Deutung der Ausgangssubstanz als Formylanthranilsäure gut zu vereinbaren gewesen, wenn nicht letztere Substanz in der Literatur²⁾ schon beschrieben wäre. Da es sich aber hier um eine ältere Angabe von Meyer und Bellmann handelt und letztere ihrer Formylanthranilsäure die Formel



¹⁾ Ber. 22, 1674 (1889).

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 23 (1886).

erteilen, was wohl nicht anders aufzufassen ist, als daß die Substanz mit $\frac{1}{2}$ Mol H_2O krystallisiert, kommt Hantzsch zu der Ansicht, daß die beschriebene Verbindung ein dimolekulares Produkt sei, führt aber keine Beweise dafür an. Um die Formel der von ihm als Formylanthranilsäure angesehenen Carbäthoxyanthranilsäure zu beweisen, werden die drei Stickstoffbestimmungen dieser ihrer Bruttozusammensetzung nach von Baumgarten richtig erkannten und analysierten Substanz für unrichtig erklärt und durch einen auf den N-Gehalt der vermeintlichen Formylanthranilsäure stimmenden Analysenwert ersetzt. In Wirklichkeit differieren die Formeln der beiden Substanzen im Stickstoffgehalt um 1,79%. Der Nachweis der durch Kochen mit Alkali nach Hantzsch' Beobachtungen „glatt“ abgespaltenen Ameisensäure wird nach dem Ansäuern und Abdestillieren durch die Silberreaktion als erbracht angesehen; die für den vermeintlichen Formylisatinsäureester von Hantzsch angeführten Analysenzahlen, die zwar für diese Formel stimmen, aber von den für den wirklich vorliegenden Carbäthoxyisatinsäureester verlangten beträchtlich abweichen, vermögen wir uns nicht zu erklären. Der Isatinoxalsäureester dürfte in analoger Weise beim Erhitzen mit Alkohol in den Oxäthylisatinsäureester übergehen, wofür die mitgeteilte Analyse stimmt.

Da die Wasserstoffaddition in diesen Fällen nicht stattfindet, wohl aber in anderen, wo von einer Disproportionierung nicht die Rede sein kann, so behalten die an die erste Abhandlung angeknüpften theoretischen Erwägungen zum Teil ihre Richtigkeit, worauf später einzugehen sein wird, sie sind nur bezüglich des Einflusses der Carbäthoxygruppe zu streichen.

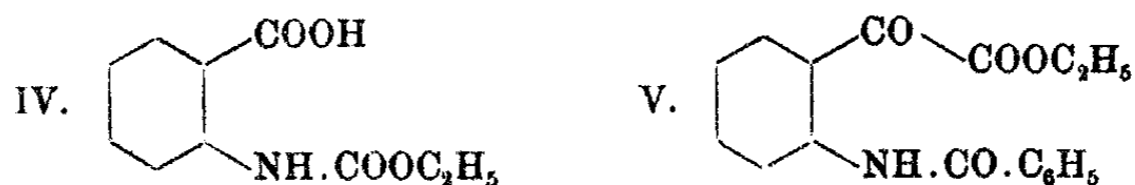
Die später¹⁾ beschriebenen Derivate des 5-Chlor- und 5-Bromisatins sind dem obigen entsprechend als Halogen-N-carbäthoxyisatinsäureester anzusehen.

Eine der oben beschriebenen Aufspaltung des N-Carbäthoxyisatins durch Alkohol zu N-Carbäthoxyisatinsäureester analoge Reaktion wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinnatrium beobachtet. Wie früher²⁾ mitgeteilt, entsteht bei der Wechselwirkung der beiden Stoffe in Benzol N-Benzoylisatin. Als nun die Reaktion in Äther bei Gegenwart von etwas

¹⁾ Ber. 54, 1107, 1111, 1112 (1921).

²⁾ Ber. 40, 1295 (1907).

Alkohol wiederholt wurde, zeigte sich, daß ein Alkoholadditionsprodukt sich bildete, welches sich durch seine leichte Überführbarkeit in N-Benzoylisatinsäure als der Ester dieser Substanz (V) erwies und daraus auch durch Veresterung mit Alkohol



und Schwefelsäure erhalten werden konnte. Auch durch mehrstündiges Kochen von N-Benzoylisatin mit Alkohol wird die Substanz gebildet. Daß die Aufspaltung hier schon bei Zimmertemperatur erfolgt, ist jedenfalls auf die Wirkung der Reaktionsschwingung¹⁾ zurückzuführen. Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Ester leicht in das Amid über.

Beschreibung der Versuche

N-Isatinkohlensäureäthylester (I)

Darstellung und Eigenschaften entsprechen der früher gegebenen Beschreibung.

N-Carbäthoxyisatinsäure (II)

(Von Heller früher als α -Oxy- α -carboxy- β -oxydihydroindol, von Hantzsch als Formylisatinsäure bezeichnet.)

Sie wurde, wie früher mitgeteilt, durch Erhitzen des Esters mit Wasser oder Stehenlassen mit 50 prozent. Schwefelsäure, ferner aber auch durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung und sofortiges Ansäuern erhalten, während sich nach längerem Stehen Isatin ausscheidet. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Wasser krystallisierten Substanz wurde bei 149—150° (frühere Angabe 144°) gefunden. Die wäßrige Lösung gibt mit Bleiacetat ein gut krystallisierendes Salz.

0,1790 g gaben 0,3656 g CO₂ und 0,0740 g H₂O.

0,1652 g „ 8,81 ccm N bei 19,5° und 740 mm.

0,1136 g „ 6,0 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für C₁₁H₁₁O₅N:

	Berechnet	Gefunden:	
C	55,7	55,72	— %
H	4,64	4,63	— „
N	5,91	6,06	6,05 „

¹⁾ Ann. Chem. 332, 286 (1904).

Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen für sich im Ölbade auf 185° , Lösen des Reaktionsproduktes in Aceton unter Zusatz von Tierkohle und Zugabe von Ligroin erhält man wieder N-Isatinkohlensäureester. Wird die Temperatur über 185° gesteigert, so erhält man neben Verkohlungsprodukten eine rote Verbindung.

N-Carbäthoxyisatinsäureäthylester (III)

(Früher als α -Oxy- α -carbäthoxy- β -oxydihydroindol, von Hantzsch als Formylisatinsäureester bezeichnet.)

0,3 g N-Carbäthoxyisatinsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit Zugabe von 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde rückfließend erhitzt. Der durch Wasser abgeschiedene Ester wurde mit verdünnter Soda gut verrieben. Aus Gasolin schieden sich Rosetten schwach gelber, breiter Nadeln vom Schmp. 66° ab, die mit der früher beschriebenen Substanz identisch waren.

0,2008 g gaben 9,62 ccm N bei 25° und 766 mm.

0,1258 g „ 6,01 ccm N bei $19,5^\circ$ und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N$:		Gefunden:	
N	5,29	5,53	5,56 %

Phenylhydrazinsalz des N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazons

Die früher als Phenylhydrazid bezeichnete Verbindung wurde jetzt nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem 6° höheren Schmp. 161° erhalten. Sie löst sich etwas langsam in verdünnter Natronlauge und reduziert dann Fehlingsche Lösung in der Kälte.

0,2184 g gaben 0,4939 g CO_2 und 0,1125 g H_2O .

0,0892 g „ 0,2070 g CO_2 „ 0,0468 g H_2O .

4,005 mg „ 0,559 ccm N bei 16° und 750 mm.

3,705 mg „ 0,515 ccm N bei 17° „ 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_4N_5$:		Gefunden:	
C	63,45	63,1	63,31 %
H	5,75	5,9	5,81 „
N	16,1	16,27	16,15 „

N-Carbäthoxyanthranilsäure (IV)

(Früher als 2-Oxy-2-carboxy-4-oxytetrahydrochinolin, von Hantzsch als Formylanthranilsäure bezeichnet.)

Die nach der Beschreibung dargestellte Substanz zeigt die früher angegebenen Eigenschaften und Analysenwerte, erwies sich ferner als identisch mit der zum Vergleich aus Anthranilsäure dargestellten Substanz. Erstere Verbindung wurde nochmals analysiert.

0,1877 g gaben 0,3945 g CO₂ und 0,0850 g H₂O.
0,1668 g „ 9,75 ccm N bei 19,5° und 752,5 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N:		Gefunden:
C	57,46	57,84 %
H	5,26	5,07 „
N	6,70	6,75 „

N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester

Die Darstellung und Isolierung erfolgte, wie in der früheren Abhandlung angegeben.

0,1804 g gaben 9,43 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N:		Gefunden:
N	5,91	6,03 %

N-Carbomethoxyisatinsäure

Die Verbindung entsteht durch Erhitzen des N-Isatinkohlensäuremethylesters mit Wasser; man erhält aus demselben Lösungsmittel fast farblose, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 147° oder aus verdünnteren Lösungen gelbliche vierseitige Tafeln. Ist leichter löslich als die Carbäthoxyisatinsäure.

0,2050 g gaben 11,67 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₅ N:		Gefunden:
N	6,28	6,41 %

Die Substanz wird auch aus dem N-Isatinkohlensäuremethylester durch Lösen in verdünntem Alkali und sofortiges Ansäuern erhalten und geht durch Verestern, entsprechend der vorhin beschriebenen Darstellung, in N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester über.

Aus dem durch halbstündiges Erhitzen der Säure im Ölbad auf 185—190° erhaltenen Produkt konnte aus Aceton und Ligroin N-Isatinkohlensäuremethylester gewonnen werden, der auch gleich der entsprechenden Äthylverbindung durch 3 Minuten langes Kochen der N-Carbomethoxyisatinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten wird.

N-Carbomethoxyanthranilsäure

Die Säure wird durch Oxydation ganz analog der Äthoxyverbindung erhalten; aus verdünntem Alkohol scheiden sich graustichig weiße Nadeln vom Schmp. 179—180° ab. Mit der bekannten Verbindung¹⁾ erwies sie sich als identisch (Mischschmelzpunkt).

N-Benzoylisatinsäureester (V) (Rudolph Fuchs).

6,6 g Isatinnatrium wurde mit 20 g absolutem Äther, 5,3 g Benzoylchlorid und 1,5 g absolutem Alkohol mehrere Tage in einer Stöpselflasche vor Licht geschützt stehen gelassen, bis die Farbe sich nicht weiter aufhellte. Nach Eindampfen des Äthers wurden die Rückstände mit Ligroin in der Wärme ausgezogen; es schieden sich feine lange, schwach gelbe Nadeln ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 80—81° schmolzen.

0,213 g gaben 0,5344 g CO₂ und 0,0998 g H₂O.

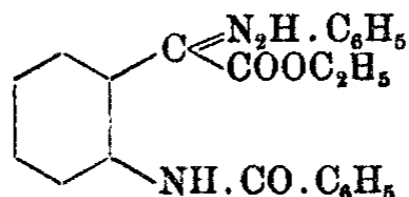
0,2646 g „ 11,15 ccm N bei 23° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N:		Gefunden:
C	68,87	68,44 %
H	5,09	5,24 „
N	4,7	4,78 „

Nebenbei entstehen Isatin und N-Benzoylisatin. Die Verbindung ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, sonst in der Wärme leicht löslich.

Der gleiche Ester entstand, als 2 g Benzoylisatinsäure mit 12 g absoluten Alkohols und 1,5 g konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt wurden. Nach dem Erkalten wurde Wasser bis zur Trübung zugegeben; die in Menge von 1,5 g ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Natriumacetatlösung durchgerührt und aus Alkohol krystallisiert. Durch Schmelzpunkt und Eigenschaften erwies sich die Substanz als identisch mit der vorhergehenden. Auch N-Benzoylisatin geht bei 5 stündigem Kochen mit Alkohol fast vollständig in den Ester über.

N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (Lauth)



Als 0,5 g Ester in der dreifachen Menge absoluten Alkohols mit Phenylhydrazin versetzt wurden, ging die Substanz in

¹⁾ Ber. 22, 1674 (1889); 32, 2170 (1899).

Lösung und bei mehrstündigem Stehen schieden sich 0,5 g Nadeln ab. Die Verbindung ist in heißem Alkohol, Benzol und Essigester leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich. Zur Reinigung wurde in heißem Benzol gelöst und mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt, wodurch das Hydrazon in farblosen Krystallen vom Schmp. 95° erhalten wurde.

0,1474 g gaben 13,66 ccm N bei 24° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	10,82	10,65 %

Durch Erhitzen der Substanz mit verdünntem Alkali entsteht Isatin- β -phenylhydrazon.

N-Benzoylisatinsäureesteroxim

Der Ester wurde in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50—60° erwärmt. Das Filtrat von Chlornatrium scheidet auf Zusatz von Wasser farblose Nadeln ab, welche leicht löslich sind. Man krystallisiert aus 20 Prozent. Alkohol, Schmp. 103—104°.

0,0502 g gaben 3,9 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:		Gefunden:
N	8,97	8,79 %

N-Benzoylisatinsäureamid (Fuchs)

Man läßt den fein zerriebenen Ester mit der siebenfachen Menge konzentrierten Ammoniaks 3 Tage stehen und verrührt zuweilen. Die abfiltrierte Substanz wird mehrmals aus Toluol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 215—216° unter Blasenentwicklung. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol. Durch längeres Stehenlassen oder Erwärmen mit Salzsäure wird N-Benzoylisatinsäure gebildet.

0,2073 g gaben 0,5084 g CO_2 und 0,0872 g H_2O .

0,0796 g „ 7,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
C	67,14	66,91 %
H	4,51	4,71 „
N	10,45	10,47 „

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der
Universität zu Breslau

Über die Herstellung von Hydantoinen

Von

Heinrich Biltz und Karl Slotta

(Eingegangen am 7. Mai 1926)

Beim Abbau von Harnsäuren waren öfters Hydantoine aufgetreten, zu deren Erkennung Vergleichspräparate erwünscht waren; auch hatten sich Probleme ergeben, zu deren Bearbeitung größere Mengen von verschieden substituierten Hydantoinen erwünscht waren. Das veranlaßte uns zu einer systematischen Prüfung der für Hydantoinbereitung empfohlenen Vorschriften.

Von den zahlreichen Vorschriften, die in der Literatur zu finden sind, haben wir viele versucht; dies Nacharbeiten erwies sich nötig, weil — zumal in älteren Veröffentlichungen — häufig die Ausbeuten nicht angegeben sind. Möglich ist, daß wir Gutes übersehen haben. Unsere Erfahrungen führten zu einigen wenigen typischen Methoden, die nur in Einzelfällen etwas zu ändern sind. Im folgenden sei eine Übersicht über das uns wichtig Erscheinende gegeben, ohne daß auf Vollständigkeit Anspruch erhoben wird.

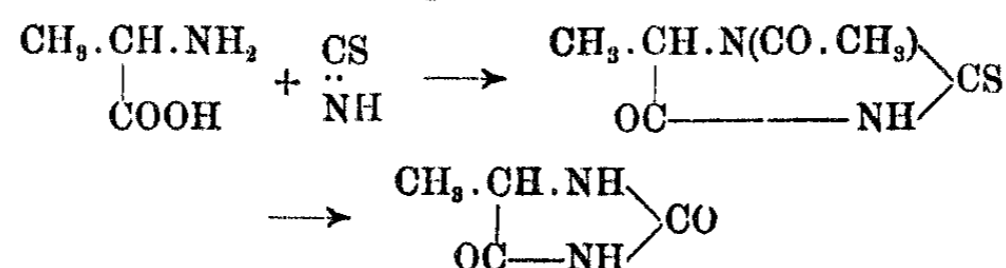
Hydantoin und seine Homologen mit Alkyl in Stellung 5 können aus α -Aminosäuren hergestellt werden; entweder setzt man sie mit Harnstoff und kochender Bariumhydroxydlösung um¹⁾, oder viel bequemer mit Kaliumcyanat²⁾, das als technisches Präparat jetzt billig und von vortrefflicher Reinheit zu haben ist. Die dabei zunächst entstehenden

¹⁾ E. Baumann, F. Hoppe-Seyler, Ber. 7, 37 (1874); F. Lippich, Ber. 39, 2953 (1906); 41, 2953 (1908).

²⁾ z. B. Fr. Urech, Ann. Chem. 165, 99 (1873).

Hydantoinensäuren werden mit starker Salzsäure zum Ringe zusammengeslossen.

Statt mit Harnstoff oder Kaliumcyanat können die Aminosäuren auch mit Kaliumrhodanid in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu 2-Thio-hydantoinen umgesetzt werden; diese lassen sich mit Quecksilberoxyd oder besser mit Chloressigsäure entschwefeln.¹⁾



Für präparative Zwecke dürfte die Umsetzung mit Kaliumcyanat den Vorzug besitzen.

Zur Bereitung von Hydantoin selbst haben Harries und Weiss²⁾ eine Vorschrift gegeben, nach der Glykokollester-Hydrochlorid, das aus Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Natriumcyanid über Methyl-aminocetonitril, $\text{H}_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, leicht herzustellen ist, mit Kaliumcyanat umgesetzt wird.

Den eben genannten Wegen schließt sich unsere Arbeitsweise an, nach der Hydantoin selbst, seine Substitutionsderivate mit 1 oder 2 Substituenten in Stellung 5 und Hydantoine mit Alkyl am Stickstoff in 1 herzustellen sind. Namentlich diese letztgenannten 1-Alkyl-hydantoine waren bisher schwer zugänglich, so daß man zu ihrer Gewinnung gelegentlich auf den Abbau entsprechend substituierter Harnsäurederivate zurückging.³⁾ Viel bequemer ist es, Amino-acetonitril in Form seines Hydrochlorids oder Sulfats mit Kaliumcyanat zum Hydantoinensäurenitril umzusetzen, und dieses mit starker Salzsäure zu verseifen und zum Hydantoinringe zusammenzuschließen. Im Amino-acetonitril können beliebige Substituenten am Kohlenstoff oder einer am Stickstoff stehen. Diese Amino-acetonitrile lassen sich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, namentlich unter Kühlung⁴⁾, bequem

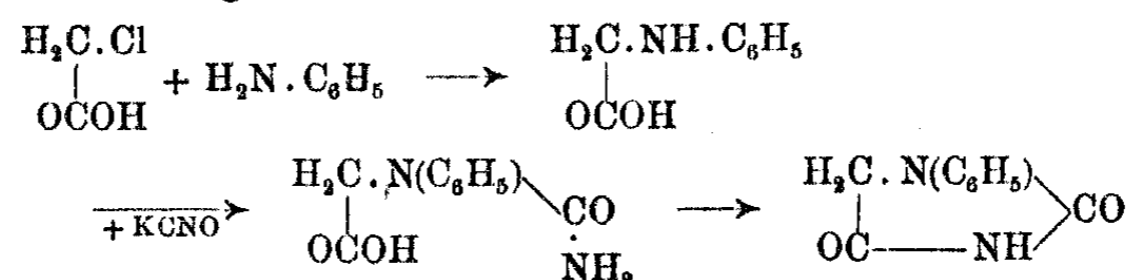
¹⁾ Sh. Komatsu, Chem. Zentralbl. 1911, II, 537; T. B. Johnson u. Mitarbeiter, Chem. Zentralbl. 1912, I, 1104, 1909; II, 1531.

²⁾ C. Harries, M. Weiss, Ber. 33, 3418 (1900).

³⁾ H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1666 (1912); H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 295 (1921).

⁴⁾ Vgl. z. B. N. Zelinsky, G. Stadnikoff, Ber. 41, 2061 (1908).

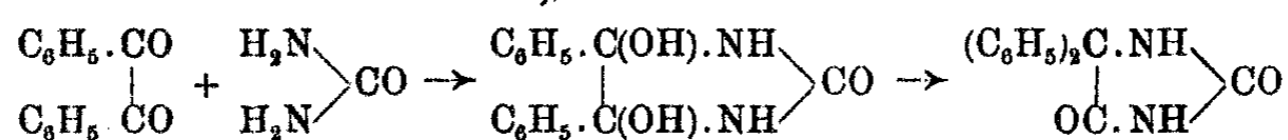
in bequemster Weise α -Arylamino-essigsäuren entstehen, die nach Umsetzung mit Kaliumcyanat und Ringschließung oder durch Verschmelzen mit Harnstoff¹⁾ leicht in die gesuchten Hydantoinen übergehen.



Alphyle können in Stellung 3 dieser Hydantoinen leicht in der eben angegebenen Weise eingeführt werden.

3-Phenyl-hydantoin schließlich werden erhalten durch Einwirkung von Phenyl-isocyanat auf alkalisch-wässrige Lösungen von α -Aminosäuren und Verkochen der endständig phenylierten Hydantoinensäuren mit starker Salzsäure²⁾; statt der freien Aminosäuren können ihre leichter zugänglichen Hydrochloride unter Verdopplung der Natronlaugemenge genommen werden. Nach unseren Erfahrungen ist es vorzuziehen, die freien Nitrile der Aminosäuren mit Phenyl-isocyanat umzusetzen, weil hierbei in nicht wässriger Lösung gearbeitet wird, wodurch unliebsame Nebenreaktionen des Phenyl-isocyanats vermieden werden.

Nur hingewiesen sei an dieser Stelle auf Methoden, die sich in Sonderfällen brauchbar erwiesen haben. So die Einwirkung von Harnstoffen auf α -Dicarbonyl-Verbindungen, z. B. von Harnstoff auf Benzil³⁾,



wobei eine der Pinakolinumlagerung ähnliche Austauschumlagerung eintritt. In gleicher Weise wirkt Harnstoff auf Glyoxal⁴⁾ oder Dioxo-bernsteinsäure⁵⁾, wobei unter Austausch

¹⁾ P. Schwebel, Ber. 10, 2048 (1877).

²⁾ C. Paal, Ber. 27, 974 (1894); A. Mouneyrat, Ber. 33, 2398 (1900).

³⁾ H. Biltz, Ber. 41, 167, 1380 (1908); A. Angeli, Rend. R. Acad. Linc. [5] 17, I, 311 (1908).

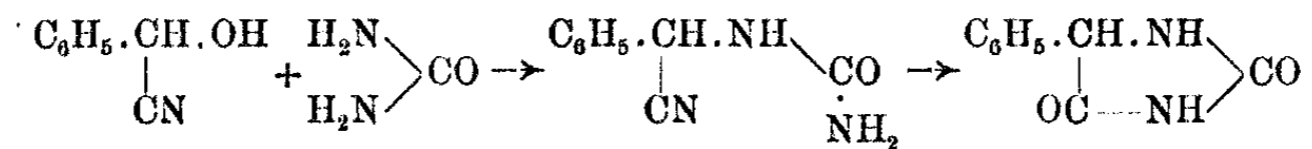
⁴⁾ L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 111 (1904).

⁵⁾ R. Anschütz, Ann. Chem. 254, 258 (1889).

von OH und H das einfache Hydantoin — in letzterem Falle unter Abspaltung von Kohlendioxyd — entsteht.

Zur Gewinnung von 5,5-Dialkyl-hydantoinen eignet sich die Umsetzung von Dialkyl-cyan-essigsäureamiden mit Hypobromit, wobei ein Säureamidabbau, Verseifung des CN und Ringschluß erfolgt.¹⁾ So wird Nirvanol, 5-Phenyl-5-äthyl-hydantoin, hergestellt.

Cyanhydrine setzen sich mit Harnstoff nur dann glatt um, wenn sie ein größeres Alkyl tragen, wie Phenyl, Isobutyl. Das zunächst entstehende Hydantoin-säure-nitril wird in üblicher Weise verseift und zum Ringe zusammengeslossen.²⁾



Zwei Methylene genügen dazu nur noch knapp. Eigene Versuche zeigten, daß Acetoncyanhydrin nur wenig 5,5-Dimethyl-hydantoin, und daß Glykolsäurenitril kein Hydantoin mehr liefert.

Hydantoin

Hydantoin wurde von Baeyer³⁾ in durchsichtiger Synthese aus Bromacetyl-harnstoff erhalten; allerdings in schlechter Ausbeute. Wir stellten einige Versuche mit dem leicht zugänglichen Chloracetyl-harnstoff an, konnten aber aus ihm ebensowenig wie Baeyer Hydantoin erhalten.

Chloracetyl-harnstoff wurde nach Tomasi⁴⁾ mit 84% der ber. Ausbeute dargestellt. Zers.-Pkt. 195°. Weder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100–120°, noch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumcarbonat, noch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Dimethylanilin, Pyridin, Zinkstaub in Gegenwart von Säuren oder Laugen, noch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, auch nicht unter Zugabe von Natriumacetat führten zum Ziele. Ebensowenig Erhitzen in Ammoniakatmosphäre auf 140–150°, oder Erhitzen für sich.

Eine weitere Versuchsreihe bezweckte, die Errerasche Synthese für Herstellung des Hydantoin selbst zu verwenden. Durch Einwirkung

¹⁾ G. Errera, Gazz. chim. 26, I, 197 (1896); A. Eichhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195; Chem. Fabrik von Heyden, A.-G., Chem. Zentralbl. 1919, II, 262; T. J. Thompson, H. L. Bedell, G. M. Buffett, Am. 47, 874 (1925).

²⁾ A. Pinner, L. Lifschütz, Ber. 20, 2351 (1887).

³⁾ A. v. Baeyer, Ann. Chem. 130, 158 (1864).

⁴⁾ D. Tomasi, J. 1874, 747.

von Hypobromitlösung auf Cyanessigsäureamid¹⁾ wurden nur Schmierer erhalten; zweifellos, weil die zwei Wasserstoffe neben CN stören.

Schließlich wurde versucht, Glykolsäure-nitril²⁾ mit Harnstoff zu kuppeln und mit Salzsäure zum Hydantoin zusammenzuschließen. Wir verschmolzen bei 100° und bei 140°, konnten aber zu keinen kristallisationsfähigen Stoffen kommen.

Als vortreffliches Verfahren zur Hydantoin synthese erwies sich der Weg über Amino-essigester.³⁾ Zur Bereitung seines Hydrochlorids bewährte sich die Vorschrift von Klages⁴⁾ und Curtius, Welde⁵⁾ bestens. Aus 1000 g Formaldehydlösung, 360 g Ammoniumchlorid und 440 g Natriumcyanid wurden bei guter Kühlung im Einklange mit den Angaben von Klages 250—300 g Methylenamino-acetonitril erhalten, und hieraus etwa 430 g Glykokollester-hydrochlorid.

Zur Hydantoinbereitung wurde eine Lösung von 40 g Glykokollester-hydrochlorid in 80 ccm Wasser bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 30 g Kaliumcyanat in 90 ccm Wasser versetzt. Beim Umrühren und Kühlen schieden sich 31,5 g Hydantoin säureester ab, aus dessen Lösung in 100 ccm 25 prozent. Salzsäure durch Eindampfen 24 g rohes Hydantoin erhalten wurde. Umkrystallisieren lieferte 20 g Reinprodukt, ber. 28,9. Die Ausbeute stieg auf 24 g reines Hydantoin, wenn die Mutterlauge vom Hydantoin säureester eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht, und die hierbei erhaltenen 5 g Rohprodukt umkrystallisiert wurden.

Darstellung von Hydantoin über Amino-acetonitril-sulfat

Die Bereitung von Hydantoin nach Harries und Weiss besitzt den Mangel, daß die Herstellung von Glykokollester-hydrochlorid aus Methylenamino-acetonitril viel Alkohol verbraucht und deswegen auch

¹⁾ Dargestellt nach H. Müller, Ann. Chem. 131, 351 (1864) und Hesse, vgl. Beilstein, 4. Aufl., II, 589.

²⁾ L. Henry, Bull. [3] 4, 402 (1890). Die neuere Veröffentlichung von H. A. Lubs, S. F. Acree, Chem. Zentralbl. 1921, III, 863 bietet nichts Neues.

³⁾ C. Harries, M. Weiss, Ber. 33, 3418 (1900); Ann. Chem. 327, 355 (1903); 361, 71 (1908).

⁴⁾ A. Klages, Ber. 36, 1508 (1903).

⁵⁾ Th. Curtius, E. Welde, Ber. 43, 868 (1910).

umständlich ist. Vorteilhafter ist es, das Methylamino-acetonitril in Aminoacetonitril-hydrosulfat überzuführen, dies mit Kaliumcyanat umzusetzen, wobei zur völligen Absättigung der Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat beigemischt wird, den Acetonitrilharnstoff¹⁾ zu verseifen und zum Hydantoin zusammenzuschließen. Auf diese Weise erhält man 200 g Hydantoin für kaum 17.— *M* Materialverbrauch, während im Handel 400.— *M* verlangt werden.

Bei Verarbeitung von 1 kg Formol wurden 280—300 g Methylamino-acetonitril erhalten. Bei Umsetzung mit Schwefelsäure und Alkohol²⁾ entstanden daraus 425 g Aminoacetonitril-hydrosulfat, während Klages bei Verarbeitung kleinerer Mengen und durch Zusatz von Äther eine wesentlich höhere Ausbeute erreichte. Diese 425 g wurden nach und nach in eine gekühlte Lösung von 130 g entwässertem Natriumcarbonat in 750 ccm Wasser gegeben, und diese Lösung in etwa $\frac{3}{4}$ Stunde zu einer filtrierten Lösung von 250 g technischem Kaliumcyanat in 750 ccm Wasser unter Vermeidung starker Belichtung getropft. Die Mischung blieb 1 Stunde im Dunkeln stehen und wurde dann in einem großen Fraktionierkolben aus einem Wasserbade von höchstens 70° bei Unterdruck auf etwa 600 ccm eingeengt. Unter Umschütteln wurden langsam 600 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, und die Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde bei Unterdruck zur Trockne eingedampft, der Rückstand zwecks Entwässerung zweimal mit je 20 ccm entwässertem Alkohol abgeraucht, und die 700 g Salzmasse im Extraktionsapparate mit Alkohol ausgezogen. Aus den Auszügen krystallisierten rund 245 g rohes Hydantoin, das durch unorganische Salze stark verunreinigt war. Es wurde in mehreren Portionen aus Eisessig umkrystallisiert, wobei 175 g Hydantoin vom Schmp. 207—210° erhalten wurden. Wie bemerkt, kann die Ausbeute durch Aufarbeiten der Mutterlauge verbessert werden.

Am ersten Tage kommt man bis zum Fällen des Aminoacetonitril-sulfats, am zweiten bis zur Hydantoinbildung; am dritten wird eingedampft und mit dem Ausziehen mit Alkohol begonnen; das dauert je nach der Wirksamkeit des Apparats

¹⁾ I. R. Bailey, Chem. Zentralbl. 1903, I, 90. Acetonitril-harnstoff läßt sich durch Eindampfen der oben beschriebenen Lösung leicht in beliebiger Menge gewinnen.

²⁾ A. Klages, Ber. 36, 1511 (1903).

einige Tage, bis alles herausgelöst ist; und dann wird umkrystallisiert.

Über die Löslichkeiten von Hydantoin wurde festgestellt: sehr leicht löslich in heißem Wasser; reichlich in kaltem Wasser, Methyl-, Äthylalkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 5); wenig in Chloroform, Benzol, Essigester; kaum in Äther, Petroläther. Zum Umkrystallisieren sei Eisessig empfohlen; Hydantoin löst sich in etwa 10 Teilen siedendem Eisessig und krystallisiert beim Abkühlen zu rund $\frac{9}{10}$ aus.

3-Methyl-hydantoin

3-Methyl-hydantoin wurde in neuerer Zeit wohl meist durch Reduktion von 3-Methyl-allantoin mit Jodwasserstoff bereitet. Da, wie gezeigt, Hydantoin vorteilhaft synthetisch hergestellt werden kann, wurde seine Methylierung geprüft. Statt Jodmethyl¹⁾ benutzten wir Dimethylsulfat.

5 g reines Hydantoin wurde mit 50 ccm 10-prozent. Natronlauge und 9,5 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die Ölschicht verschwunden war. Am nächsten Tage wurde mit Salzsäure stark angesäuert und in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Destillierkolben auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Zur Trocknung wurde der Rückstand in gleicher Weise zweimal mit je 10 ccm Alkohol abgeraucht. Der trockene Rückstand wurde im Kolben selbst mit 100 ccm entwässertem Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierten 3,3 g fast reines 3-Methyl-hydantoin. Umkrystallisiert wurde aus Aceton. Schöne, kleine Prismen, mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 182° (k. Th.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther.

5,5-Dimethyl-hydantoin

5,5-Dimethyl-hydantoin ist noch nicht besonders eingehend untersucht worden. Entdeckt wurde es bei Eintropfen von Salzsäure in ein Gemisch von Aceton und cyanathaltigem Kaliumcyanid.²⁾ Angaben über die Ausbeute fehlen. Wie wir fanden, und wie bei dem eigenartigen und komplizierten Umsetzungsverlaufe verständlich ist, ist sie sehr gering; ebenso wie bei der entsprechenden Darstellung von 5-Methyl-

¹⁾ A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie, Rec. 8, 289 (1889).

²⁾ Fr. Urech, Ann. Chem. 164, 264 (1872).

hydantoin aus Acetaldehyd, was Andreasch feststellte.¹⁾ So erhielten wir 0,8 g Dimethyl-hydantoin aus 12 g Aceton, 9 g Kaliumcyanat und 15 g Natriumcyanid.

Ein befriedigender Weg zur Gewinnung von 5,5-Dimethyl-hydantoin wurde erst gefunden, als die Umsetzung stufenweise durchgeführt wurde. Zunächst wurde aus Aceton, Ammoniumsulfat und Natriumcyanid α -Amino-isobuttersäure-nitril hergestellt. Sein salzsaures Salz wurde mit Kaliumcyanat umgesetzt zu [α -Cyanisopropyl]-harnstoff; und dieser wurde mit Salzsäure verseift und zum Dimethyl-hydantoin zusammengeschlossen. Zunächst seien die einzelnen Zwischenprodukte näher beschrieben, und dann eine bequeme Vorschrift zur Darstellung von 5,5-Dimethyl-hydantoin gegeben.

Nicht zu empfehlen ist der Weg, 5,5-Dimethyl-hydantoin durch Umsetzen von Acetoncyanhydrin mit Harnstoff zu erhalten. Wir verschmolzen 8 g Acetoncyanhydrin mit 6 g Harnstoff im Kölbchen während $\frac{1}{2}$ Stunde bei 80°. Die Schmelze wurde mit 30 ccm halbkonzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wurde sehr wenig 5,5-Dimethyl-hydantoin erhalten, so daß seine Erkennung eben möglich war. Schmp. 175° (k. Th.). Erhöhung der Schmelztemperatur auf 100° verhinderte die Bildung völlig.

α -Amino-isobuttersäure-nitril

Das eben genannte Nitril kann man aus Acetoncyanhydrin und Ammoniak gewinnen.²⁾ Um ein Arbeiten mit freiem Cyanwasserstoff und zugleich ein Arbeiten in zwei Stufen zu vermeiden, setzt man Aceton mit Ammoniumsulfat und Natriumcyanid um und erhält das Aminonitril unmittelbar.³⁾ Nur müssen dabei bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Wir empfehlen folgende Arbeitsweise.

In einer Flasche mit Patentverschluß wird eine warm bereitete und dann gut abgekühlte Lösung von 54 g Natriumcyanid in 250 ccm Wasser mit 73 g Ammoniumsulfat und 58 g Aceton versetzt, und das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wir empfehlen nicht, was auch möglich ist, die Umsetzung in 2 Stunden bei 70—80° vor sich gehen zu lassen, weil man dabei ein viel weniger reines und zu spontaner Zersetzung

¹⁾ R. Andreasch, Monatsh. 23, 803 (1912).

²⁾ F. Tiemann, L. Friedländer, Ber. 14, 1971 (1881).

³⁾ Vgl. R. Jay, Th. Curtius, Ber. 27, 59 (1894); Wl. Gulewitsch, Th. Wasmus, Ber. 39, 1184 (1906).

neigendes Produkt erhält.¹⁾ Das abgeschiedene Natriumsulfat wird abgesogen und mit je 10 ccm Alkohol und Äther gewaschen. Durch nochmaliges Filtrieren wird der Rest Natriumsulfat, der durch die Waschflüssigkeit und durch Kühlung mit Eis zur Abscheidung gebracht wird, entfernt. Nun wird die tief braunrote, ölige Flüssigkeit mehrfach reichlich mit Äther ausgezogen, wobei 5—10 maliges Ausziehen nötig ist. Die Ätherauszüge lassen nach Entwässern mit Natriumsulfat beim Eindampfen 65 g α -Amino-isobuttersäure-nitril als rotbraunes Rohprodukt, d. h. 77% der ber. Menge. Durch Destillieren bei Unterdruck werden 55 g reines hellgelbliches Produkt als dicke Flüssigkeit erhalten. Sdp. 55—60° bei 20 mm.

Salzsaures Salz. Zu 50 g Amino-isobuttersäure-nitril, das sich in einem durch Eis gekühlten und mit einem durchlochten Uhrglase bedeckten 500 ccm-Becherglase befindet, tropft 100 g alkoholische Chlorwasserstofflösung von etwa 30% HCl-Gehalt. Der dicke, weiße Krystallbrei wird bis zum nächsten Tage im Eisschranke aufbewahrt, abgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen. So erhält man 45—50 g reines Hydrochlorid. Durch Eindampfen des Filtrats bei niedriger Temperatur und Unterdruck oder Ausfällen mit Äther können noch 12—15 g minder reines Nachprodukt erhalten werden. Krystallblättchen meist von rechteckigem Umrisse. Zers.-Beginn 175° (k. Th.), also wesentlich höher, als Gulewitsch und Wasmus (144—146°) angeben.

0,1034 g gaben 20,8 ccm N (17°, 756 mm, 50% KOH).

0,0848 g „ 17,3 ccm N (21°, 756 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_4H_9N_2Cl$:

N

23,2

Gefunden:

23,5

23,5 %

Es empfiehlt sich nicht, das Hydrochlorid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Amino-isobuttersäure-nitril herzustellen; denn dabei kann eine Temperaturerhöhung nicht ausreichend zurückgedrängt werden, die zu teilweiser Verseifung des Nitrils führt; zweistündiges Kochen verseift völlig, wie aus der abgeschiedenen Menge Ammoniumchlorid gefolgert wurde. Wir erhielten aus 30 g Aminonitril mittels Einleitens von Chlorwasserstoff nur 20 g Hydrochlorid.

¹⁾ Über die verschiedene Beständigkeit der Aminonitrile vgl. Wl. Gulewitsch, Th. Wasmus, Ber. 39, 1182 (1906).

Amino-isobuttersäure-hydrochlorid wurde nach Tiemann und Friedländer¹⁾ hergestellt. 140 g Amino-isobuttersäure-nitril blieb mit 330 g konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen. Dann wurde mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der auf dem Wasserbade erhaltene Abdampfungsrückstand lieferte durch Ausziehen mit 300 g entwässertem Alkohol 160 g Ausbeute, d. h. zwei Drittel der ber. Menge. Aus Wasser rechteckige Täfelchen, an denen häufig zwei gegenüberliegende Ecken abgeschrägt waren. Zers.-Pkt. 236—237° (k. Th.). N ber. 10,0%; gcf. 9,7 und 10,0%. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

[α -Cyan-isopropyl]-harnstoff

Versuche, den Stoff aus Acetonecyanhydrin und Harnstoff zu erhalten, schlugen fehl; dagegen wurde er bequem aus Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid und Kaliumcyanat gewonnen.

Eine kalt bereitete Lösung von 20 g Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid in 40 ccm Wasser wurde mit einer filtrierten Lösung von 15 g technischem Kaliumcyanat in 45 ccm Wasser bei niederer Temperatur gemischt, und das Gemisch auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Abrauchen mit 10 ccm Alkohol entwässert und dann mit 50 ccm Alkohol ausgekocht. Das Filtrat gab nach Ätherzusatz oder nach dem Einengen 16,5 g Ausbeute, ber. 21 g. Vierseitige Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 157° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1593 g gaben 0,2741 g CO₂ und 0,1052 g H₂O.

0,1683 g „ 49,1 ccm N (19,5°, 747 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₆ H ₉ ON ₃ :		Gefunden:
C	47,2	46,9 %
H	7,1	7,4 „
N	33,1	32,7 „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Wasser; leicht in Methylalkohol; weniger in Chloroform, Petroläther; wenig in Äther. Zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol.

5,5-Dimethyl-hydantoin

A. Aus Amino-isobuttersäure-hydrochlorid. Lösungen von 25 g Amino-isobuttersäure-hydrochlorid in 50 ccm Wasser und von 15 g Kaliumcyanat in 50 ccm Wasser wurden

¹⁾ F. Tiemann, L. Friedländer, Ber. 14, 1971 (1881).

bei Zimmertemperatur vereint und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen vom Kaliumchlorid abgesogen. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade blieb 18 g Rohprodukt, das beim Krystallisieren aus Alkohol 15 g reines 5,5-Dimethyl-hydantoin lieferte.

Zur Darstellung ist die folgende Vorschrift bequemer, da sie die Verseifung des Nitrils mit dem Ringschluß zum Hydantoin vereint. Ein besonderer Versuch zeigte, daß Cyanisopropyl-harnstoff mit starker Salzsäure bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen quantitativ in Dimethylhydantoin übergeht.

B. Aus Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid. Gekühlte Lösungen von 40 g Amino-isobuttersäurenitril-hydrochlorid in 80 ccm Wasser und von 30 g Kaliumcyanat in 120 ccm Wasser wurden langsam gemischt, wobei nur wenig Gasblasen auftraten. Die Lösung wurde in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Destillierkolben bei Unterdruck auf dem Wasserbade fast völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit 150 ccm 25 Prozent Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen gehalten. Nach völligem Abkühlen wurden 25 g Kaliumchlorid, das von Ammoniumchlorid fast frei war, abgesogen, und das Filtrat wieder bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Durch zweimaliges Abrauchen mit je 10 ccm Alkohol wurde entwässert und dann mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate von den zurückbleibenden 15 g Ammoniumchlorid krystallisierten nach Einengen 31 g 5,5-Dimethyl-hydantoin; ber. 42,6 g. Schmelzpunkt 175° (k. Th.).

Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Alkohol; weniger in Benzol, Chloroform, Methylalkohol; noch weniger in Äther; kaum in Petroläther. Aus Alkohol krystallisieren große, glasglänzende Prismen mit domatischer oder gerader Endigung. Beim Eindunsten einer Lösung in Chloroform bleibt ein schneeiges Polster, schön gleichmäßiger Nadelchen. Aus Äther kommen schöne, durcheinandergewachsene, zugespitzte Nadelchen. Sublimation ist möglich, wenn Sand zugemischt wird; doch sind Verluste durch Zersetzung nicht zu vermeiden, die sich beim Arbeiten im Vakuum wohl stark vermindern ließen.

3,5,5-Trimethyl-hydantoin

Das eben genannte Trimethyl-hydantoin war zuerst durch Entschwefeln des entsprechenden Thiohydantoin's bereitet worden.¹⁾ Wir gewannen es leicht durch Methylieren von 5,5-Dimethyl-hydantoin.

A. Mit Diazomethan. Die Umsetzung verlief sehr lebhaft. Aus 2 g wurden 2,3 g Rohprodukt erhalten, das aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Beiderseits zugespitzte, sechsseitige Prismen. Schmp. 148° (k. Th.). Leicht löslich in Wasser und in üblichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

B. Mit Dimethylsulfat. 6 g Dimethyl-hydantoin wurden mit 50 ccm 10 procent. Natronlauge und 10 g frisch destilliertem Dimethylsulfat bis zum Verbrauche des letzteren geschüttelt. Am nächsten Tage wurde mit Salzsäure angesäuert und bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde nach zweimaligem Abrauchen mit Alkohol mittels 50 ccm Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierte Trimethyl-hydantoin. Ausbeute unter Aufarbeiten der Mutterlauge 4 g. Dies Präparat war mit dem obigen gleich.

1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin

5,5-Dimethyl-hydantoin nimmt beim Acetylieren ein Acetyl auf, das an die minder azide Stelle eintritt. Bewiesen wurde das durch Methylieren, wobei das Methyl an die einzig freie Stelle, nämlich nach 3, treten muß, und Verseifen zu dem eben beschriebenen 3,5,5-Trimethyl-hydantoin. Bemerkte sei, daß wir nur ein Acetyl einführen konnten, während Hydantoin selbst zur Aufnahme eines zweiten Acetyls fähig ist, von denen das in 3 allerdings locker sitzt.²⁾

Eine Lösung von 5 g 5,5-Dimethyl-hydantoin in 32 g Essigsäureanhydrid wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das aus der stark eingeeengten Lösung beim Kühlen krystallisierende Rohprodukt wurde aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 4 g. Feine, durchsichtige, sechsseitige Prismen mit gerader oder domatischer Endigung. Schmp. 192° (k. Th.).

0,1254 g gaben 0,2267 g CO₂ und 0,0658 g H₂O.

0,1230 g „ 18,0 ccm N (23°, 750 mm, 50% KOH).

¹⁾ I. R. Bailey, C. P. Randolph, Ber. 41, 2504 (1908).

²⁾ L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 129 (1904).

Berechnet für $C_7H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	49,4	49,3 %
H	5,9	5,9 „
N	16,5	16,6 „

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; wenig in Chloroform; kaum in Petroläther.

Zur Prüfung, ob bei der Acetylierung zunächst eine Diacetylverbindung entsteht, die erst beim Aufarbeiten und Umkrystallisieren das Acetyl verliert, wurde ein Rohprodukt, wie es aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, analysiert. Eine Stickstoffbestimmung ergab 16,9% N, während eine Diacetylverbindung 13,2% verlangt.

Verseifung erlitt die Acetylverbindung nicht durch Alkohol bei $\frac{1}{2}$ stündiger Kochdauer. Mit Natriumhydroxyd wurde glatt 5,5-Dimethyl-hydantoin zurückerhalten.

1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin

Die eben beschriebene Acetylverbindung hielt das Acetyl ebenso wie kochendem Alkohol gegenüber auch bei Einwirkung von Diazomethan fest, was im Einklange mit der Herzigschen Regel¹⁾ steht.

1 g 1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin wurde mit Diazomethan methyliert. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,8 g. Feine, verwachsene, spitze Nadelchen. Schmp. 99—100° (k. Th.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; wenig in Äther; kaum in Petroläther. Es sublimierte zu sehr langen, feinen Nadelchen.

0,1364 g	gaben	0,2608 g CO_2	und	0,0837 g H_2O .
0,1097 g	„	14,5 ccm N	(18°, 757 mm,	50% KOH).
Berechnet für $C_8H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:		
C	52,2			52,1 %
H	6,5			6,9 „
N	15,2			15,4 „

Verseifung mit Natriumhydroxyd lieferte aus 0,5 g 0,3 g 3,5,5-Trimethyl-hydantoin, Schmp. 148° (k. Th.).

Eine Benzoylverbindung des 5,5-Dimethyl-hydantoin herzustellen, glückte trotz wiederholter Bemühungen nicht. Unter

¹⁾ I. Herzig, I. Tichatschek, Ber. 39, 268, 1557 (1906).

verschiedenen Bedingungen wurde mit Benzoesäureanhydrid verschmolzen, aber nur das unveränderte Dimethyl-hydantoin zurückerhalten.

1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin

Der eben genannte Stoff entstand beim Nitrieren von 3,5,5-Trimethyl-hydantoin. Da er sich ferner aus Nitro-5,5-dimethyl-hydantoin beim Methylieren bildet, muß in diesem letzteren die Nitrogruppe ebenfalls in 1 stehen.

A. Aus Trimethyl-hydantoin. Eine Lösung von 1 g 3,5,5-Trimethyl-hydantoin in 5 g hochprozentiger, aber von Stickoxyden möglichst befreiter Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade etwa auf die Hälfte eingedampft. Beim Kühlen und Zugabe von Eisstückchen krystallisierte 1,1 g Nitroverbindung aus; ber. 1,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Äther oder Alkohol. Flache Prismen mit schräger oder domatischer Endigung. Schmp. 115—116° (k. Th.) ohne Zers.

0,1179 g gaben 0,1661 g CO₂ und 0,0516 g H₂O.
0,0920 g „ 18,5 ccm N (18°, 757 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₈ H ₉ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
C	38,5	38,4 %
H	4,8	4,9 „
N	22,5	22,9 „

Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht in Äther und heißem Wasser; kaum in kaltem Wasser, Petroläther.

B. Aus Nitro-dimethyl-hydantoin. 1-Nitro-5,5-dimethyl-hydantoin wurde aus Dimethyl-hydantoin und hochprozentiger Salpetersäure in der eben beschriebenen Weise hergestellt. Feine Prismen. Schmp. 142° (k. Th.) ohne Zers., im Einklange mit den Angaben von Franchimont und Klobbie.¹⁾ Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester, Äther; leicht in Alkohol; sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser.

Mit Diazomethan erfolgte heftige Umsetzung. Umkrystallisiert wurde aus Äther. Das Produkt war mit dem aus A erhaltenen gleich.

¹⁾ A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie, Rec. 7, 240 (1888).

Auf eine Beziehung der Schmelzpunkte der Nitroverbindungen zu denen der Hydantoine sei hingewiesen. In der Dimethylreihe schmilzt die Nitroverbindung um 34° niedriger als das Dimethyl-hydantoin. In der Trimethylreihe beträgt der Unterschied 32° , also etwa ebensoviel.

1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin

Das N,N'-Dichlorid des 5,5-Dimethyl-hydantoin wurde als Analogon des entsprechenden Dichlorids vom Hydantoin selbst¹⁾ hergestellt.

In eine auf $8-10^{\circ}$ abgekühlte wäßrige Lösung von 3 g 5,5-Dimethyl-hydantoin wurde Chlor geleitet, bis sich die flockige Ausscheidung nicht mehr vermehrte. Das dauerte $1\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden. Dann wurde scharf abgesogen, mit etwas Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das an und für sich reine Rohprodukt kann durch Lösen in wenig Chloroform bei Zimmertemperatur und Eindunsten im Vakuumexsiccator umkrystallisiert werden. Vierseitige zugespitzte Prismen. Schmp. 132° (k. Th.) ohne Zers.; erst bei 250° dunkelte die Probe.

0,1344 g gaben 0,1520 g CO_2 und 0,0370 g H_2O .
 0,0908 g „ 11,5 ccm N (18° , 760 mm, 23% KOH).
 0,2074 g „ 0,3054 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$:		Gefunden:
C	30,5	30,8 %
H	3,1	3,1 „
N	14,2	14,6 „
Cl	36,0	36,4 „

In organischen Lösungsmitteln löst sich der Stoff schon bei Zimmertemperatur leicht; in Wasser, auch warmem, sehr wenig; noch weniger in Petroläther. Die kochende wäßrige Lösung riecht — als Zeichen einer Hydrolyse — nach unterchloriger Säure. Kochender Alkohol²⁾ reduziert schnell zu Dimethyl-hydantoin. Ebenso wird das positive Chlor durch Kaliumjodid leicht herausgenommen, zumal wenn starke Kaliumjodidlösung genommen wird. Das wurde quantitativ verfolgt.

¹⁾ C. Harries, M. Weiss, Ann. Chem. 327, 380 (1903); L. Siemonsen, Ann. Chem. 333, 404 (1904).

²⁾ H. Biltz, O. Behrens, Ber. 43, 1985 (1910).

0,1281 g verbrauchten 25,9 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung.

0,1094 g „ 22,4 ccm.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$:

Cl 36,0

Gefunden:

35,8 36,2 %

5-Methyl-5-äthyl-hydantoin

Die im vorigen Kapitel niedergelegten Erfahrungen konnten ohne weiteres auf Methyl-äthyl-keton übertragen werden, wodurch 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin leicht zugänglich wird.

α -Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril

Genau nach der obigen Vorschrift wurden 72 g Methyl-äthyl-keton, 54 g Natriumcyanid und 73 g Ammoniumsulfat bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nach Entfernung der Hauptmenge Sulfat wurde ausgeäthert, und der Abdampfungsrückstand des Ätherauszuges bei Unterdruck destilliert. Sdp_{14} 68° ; Sdp_{20} 72° . Farbloses Öl. Ausbeute 50 g. Dichte ungefähr 0,9.

0,1082 g gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0961 g H_2O .

0,1636 g „ 40,4 ccm N (18° , 751 mm, 50% KOH).

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$:

C 61,2

H 10,2

N 28,6

Gefunden:

61,3 %

10,4 „

28,6 „

Salzsaures Salz. 50 g Nitril wurden durch Zutropfen von 100 ccm alkoholischer Chlorwasserstofflösung in der beschriebenen Weise in das Hydrochlorid übergeführt. Trotz guter Kühlung ließ sich die Bildung von etwas Ammoniumchlorid (5 g) nicht vermeiden. Aus dem Filtrate schieden sich in einigen Tagen 45 g fast reines Hydrochlorid aus. Farblose, schimmernde Blättchen von unscharfem Umrisse. Zers.-Pkt. 110 bis 115° unscharf. Leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

0,0868 g gaben 15,95 ccm N (18° , 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{HCl}$:

N 20,8

Gefunden:

20,9 %

Methyl-äthyl-ureido-acetonitril

Abgekühlte Lösungen von 40 g des eben beschriebenen salzsauren Salzes in 80 ccm Wasser und von 30 g Kaliumcyanat in 120 ccm Wasser wurden gemischt. Am nächsten Tage

wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit entwässertem Alkohol ausgezogen. 27 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus Methyl- oder Äthylalkohol: vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Aus alkoholischer Lösung fiel mit Äther eine feinkrystalline Abscheidung. Schmp. 142—143° (k. Th.). In den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Äther, Petroläther.

0,1083 g gaben 0,2039 g CO₂ und 0,0782 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₁₁ ON ₃ :		Gefunden:
C	51,1	51,3 %
H	7,8	8,1 „

5-Methyl-5-äthyl-hydantoin

Der Ringschluß zum Hydantoin erfolgte bei Abrauchen mit der dreifachen Menge 25-prozent. Salzsäure auf dem Wasserbade fast quantitativ. Ohne Isolierung des Harnstoffs wurde es aus dem Hydrochlorid mit 45—50% Ausbeute erhalten. Aus Methylalkohol schöne, große, anscheinend vierseitige Prismen mit schräger Endfläche. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther. Schmp. 149° (k. Th.). Der Schmelzpunkt blieb, als eine reine Probe unter Zumischung von Sand vorsichtig sublimiert und dann noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0,1248 g gaben 0,2334 g CO₂ und 0,0790 g H₂O.

0,1246 g „ 22,1 ccm N (18°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	50,7	51,1 %
H	7,0	7,1 „
N	19,7	20,0 „

Dasselbe Methyl-äthyl-hydantoin wurde von Ciamician und Silber¹⁾ aus Methyl-äthyl-keton und verdünnter Blausäure durch zweijähriges Belichten hergestellt. Schmp. 146°. Ein Schmp. 141° wird von Einhorn²⁾ erwähnt.

5,5-Diäthyl-hydantoin

Die Verarbeitung von Diäthylketon verlief auf dem angegebenen Wege ebenfalls glatt.

¹⁾ G. Ciamician, P. Silber, Ber. 47, 1813 (1914).

²⁾ A. Einhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195.

α -Amino-diäthyl-essigsäure-nitril

Aus 86 g Diäthylketon, 54 g Natriumcyanid und 73 g Ammoniumsulfat wurden 50 g Nitril erhalten. Sdp.₁₂ 78°; Sdp.₁₅ 81°.

0,1254 g gaben 0,2955 g CO₂ und 0,1192 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ :		Gefunden:
C	64,8	64,3 %
H	10,7	10,6 „

Salzsaures Salz. 25 g Nitril wurden mit 50 ccm alkoholischer Chlorwasserstofflösung umgesetzt; da sich aus dieser Lösung nur etwa 1 g ausschied, wurde auf dem Wasserbade eingengt, worauf die Krystallisation erfolgte. Ausbeute 20 g. Blättchen von wechselndem Umriss. Sintern von 140°, Zers.-Punkt 155° (k. Th.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Kohlenwasserstoffen.

0,1094 g gaben 18,6 ccm N (18°, 750 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ , HCl:		Gefunden:
N	18,9	19,3 %

Diäthyl-ureido-acetonitril

Gekühlte Lösungen von 20 g Kaliumcyanat in 80 ccm Wasser und von 20 g Hydrochlorid in 40 ccm Wasser wurden gemischt. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgezogen. Aus der eingengten alkoholischen Lösung schied sich auf Zusatz von Äther 9 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Feine Nadelchen. Schmp. 255° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1034 g gaben 25,0 ccm N (18°, 741 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₇ H ₁₃ ON ₂ :		Gefunden:
N	27,1	27,1 %

Der Stoff löste sich in Alkohol, Eisessig, Essigester leicht; kaum in Äther, Petroläther.

5,5-Diäthyl-hydantoin¹⁾

Der Ringschluß des Harnstoffs zum Hydantoin erfolgte fast quantitativ; aus 10 g Hydrochlorid des Nitrils wurden ohne

¹⁾ 5,5-Diäthyl-hydantoin wurde in einem Patente A. Eichhorn, Chem. Zentralbl. 1916, I, 195, erwähnt.

Isolierung des Harnstoffs 3—4 g Hydantoin erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Derbe, vierseitige, domatisch endigende Prismen. Schmp. 166° (k. Th.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther.

0,1002 g gaben 15,9 ccm N (18°, 741 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,8 %
17,9	

5,5-Diäthyl-hydantoin war von Errera¹⁾ aus Diäthyl-cyanacetamid und Hypobromit weniger bequem hergestellt worden; sein Präparat zeigte gleichen Schmelzpunkt.

Einige Versuche mit halbaromatischen Ketonen, wie Acetophenon, Äthylphenyl-keton und mit Benzophenon zeigten, daß das Verfahren auch bei ihnen zum Ziele führt; doch wurde von der Ausarbeitung von Arbeitsvorschriften, die zu befriedigender Ausbeute führen, abgesehen.

1-Methyl-hydantoin

α -Methylamino-acetonitril

Der Stoff wurde im wesentlichen nach den Angaben von Heimrod²⁾ hergestellt. Die Ausbeute ist vortrefflich, wenn auf einige Einzelheiten, die im folgenden mitgeteilt seien, geachtet wird; sonst ist sie leicht sehr unbefriedigend.

34 g Methylammoniumchlorid wurden in 68 g Formaldehydlösung bei Zimmertemperatur gelöst. Die Lösung wurde auf annähernd 0° abgekühlt und nach und nach mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 25 g Natriumcyanid (nicht mehr) in 50 ccm Wasser versetzt. Etwa abgeschiedenes Natriumcyanid wurde nicht wieder in Lösung gebracht. Schon nach wenigen Minuten begann das Umsetzungsprodukt sich ölig abzuscheiden, wobei weiter gut zu kühlen ist. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde die Ölschicht abgetrennt und mit Äther verdünnt. Die wäßrige Schicht blieb zur Vollendung der Umsetzung bis zum folgenden Tage stehen, wurde dann mit 10 g Natriumchlorid

¹⁾ G. Errera, Gazz. chim. 26, I, 206 (1896).

²⁾ G. W. Heimrod, Ber. 47, 347 (1914).

versetzt und mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade von Äther befreit. Ausbeute 33,5 g statt 35 g. Eine weitere Reinigung des hellbräunlichen Öles erübrigt sich; sein Hydrochlorid ist rein weiß. Zur Darstellung von Sarkosin genügt es, das Rohnitril mit konzentrierter Salzsäure einige Stunden stehen zu lassen und im übrigen nach Heimrod zu verfahren.

Salzsaures Salz. Zu einer Lösung von 30 g Methylamino-acetonitril in 75 g Alkohol tropften in rascher Folge 50 ccm 30-proz. alkoholische Chlorwasserstofflösung. Währenddessen wurde mit Eis gekühlt. Verdünnung mit Alkohol und gute Kühlung sind wichtig, weil die Umsetzung leicht zu lebhaft wird, und unreine Präparate entstehen, die sich nur schwer unter Verlust reinigen lassen. Etwa 5 Minuten nach Beendigung des Eintropfens wurde die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade angewärmt, dann wieder gekühlt und durch Anreiben der Wandung zur Krystallisation gebracht. Farblose, fast zentimeterlange, vierseitige, flache Prismen mit schräger Endigung. Ausbeute 35—40 g; ber. 45 g. Schmp. 104° (k. Th.).

0,1072 g gaben 25,1 ccm N (17°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_3H_7N_3Cl$:	Gefunden:
N	26,5 %
26,3	

Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht; löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig; sonst in organischen Lösungsmitteln wenig oder kaum. Es kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

N-[α -Cyanmethyl]-N-methyl-harnstoff

Gut gekühlte Lösungen von 10 g Methylamino-acetonitrilhydrochlorid in 20 ccm Wasser und von 12 g Kaliumcyanat in 36 ccm Wasser wurden nach und nach gemischt. Unter diesen Bedingungen erfolgte kaum Gasabgabe. Die Lösung wurde nun mittels Wasserbades auf etwa 30 ccm eingeengt, worauf über Nacht 9—10 g auskrystallisierten; ber. 10,6 g. Breite, meist etwas gelbstichige Prismen mit schräger Endfläche. Leicht löslich in Wasser; wenig in organischen Lösungsmitteln. Es kann aus Wasser bei Vermeidung höherer Temperatur umkrystallisiert werden. Bräunung bei etwa 180°; Zers.-Pkt. 212°.

0,0920 g gaben 29,9 ccm N (16°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_4H_7ON_3$:		Gefunden:
N	37,2	36,9 %

1-Methyl-hydantoin

Ein Gemisch von 3 g α -Cyanmethyl- α -methyl-harnstoff und 15 ccm konzentrierter Salzsäure wurde eine Stunde im Kochen gehalten, die Lösung dann zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit 10 ccm entwässertem Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrate krystallisierten nach dem Einengen 2,7 g 1-Methyl-hydantoin als zentimeterlange, derbe, vierseitige Prismen mit spitzer Endigung. Schmp. 156—157° (k. Th.), d. h. ebenso wie Horbaczewsky¹⁾ angab. Die Analyse ergab C 41,9%, H 5,4%, N 24,8%; ber. 42,1%, H 5,3%, N 24,6%.

Nach diesem Verfahren wurden wiederholt größere Mengen hergestellt, wozu alles in allem 1 Tag ausreicht, wenn bei Herstellung des α -Methylamino-acetonitrils nicht bis zum nächsten Tage gewartet wurde, und die deshalb um etwa 10% geringere Ausbeute in Kauf genommen wurde. Die Umsetzung des salzsauren Salzes wurde im Destillierkolben vorgenommen, in dem die Lösung bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit 250 ccm 25-prozent. Salzsäure unter Kühlung versetzt, worauf das sich bald abscheidende Kaliumchlorid abgesogen wurde. Das Filtrat wurde eine Stunde im Sieden gehalten und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der durch zweimaliges Abrauchen mit je 10 ccm Alkohol getrocknete Rückstand wurde mit 200 ccm Alkohol ausgekocht, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. So wurden aus 75 g Methylammoniumchlorid 61 g Nitril, daraus 70 g Hydrochlorid und schließlich 57 g reines 1-Methyl-hydantoin gewonnen. Auf diese Weise ist 1-Methyl-hydantoin leicht zugänglich geworden.

1,3-Dimethyl-hydantoin

Das bisher nur beim Abbau von Harnsäureabkömmlingen erhaltene 1,3-Dimethyl-hydantoin²⁾ entsteht glatt aus 1-Methyl-

¹⁾ J. Horbaczewsky, Monatsh. 8, 586 (1887).

²⁾ H. Biltz, M. Heyn, Ber. 45, 1670 (1912).

hydantoin mit Diazomethan. Das hellgelbliche Öl destillierte unter 34 mm Druck bei etwa 174°, unter 20 mm Druck bei etwa 150°. Im Einklange mit früheren Angaben siedete es unter Atmosphärendruck bei 262° (Verfahren Siwoloboff).

1,5,5-Trimethyl-hydantoin

α -Methylamino-isobuttersäure-nitril

Eine Lösung von 10 g Natriumcyanid in 50 ccm Wasser wurde bei etwa 0° mit 14 g Methylammoniumchlorid und 12 g Aceton gemischt. Nach einem Tage wurde die homogen gewordene Lösung mit 5 g Natriumchlorid versetzt und mehrfach ausgeäthert. Ausbeute 19 g. Das Rohprodukt (Analyse I) war nicht rein; es enthielt Methylimino-dibuttersäure-nitril beigemischt. Es siedete bei 14 mm Druck zwischen 50 und 70°. Durch wiederholte Vakuumdestillation wurde ein Öl erhalten, das unter 20 mm Druck bei 59° siedete und annähernd rein war (Analyse II).

- I. 0,2065 g gaben 0,4560 g CO₂ und 0,2067 g H₂O.
 0,0496 g „ 11,4 ccm N (21°, 759 mm, 50% KOH).
 II. 0,0570 g „ 0,1289 g CO₂ und 0,0452 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₅ H ₁₀ N ₂ :	I.	II.
C	61,2	60,3	61,7 %
H	10,2	11,2	8,9 „
N	28,6	26,6	— „

Auf völlige Reinigung des Nitrils haben wir keine besondere Mühe verwendet, weil das Rohprodukt für die Weiterverarbeitung ausreichte, zumal, wenn bei seiner Bereitung anfangs sorgfältig gekühlt war.

Salzsaures Salz. Zu einer durch Eiswasser gekühlten Lösung von 15 g Methylamino-isobuttersäure-nitril in 35 g Alkohol wurden 50 g kalte, alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das Salz wurde abgesogen, und aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Einengen der Rest gewonnen. Ausbeute 16—17 g; ber. 20 g. Es konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden. Zers.-Pkt. 196°.

0,0965 g gaben 17,4 ccm N (20°, 754 mm, 50% KOH).

	Berechnet für C ₅ H ₁₁ N ₂ Cl:	Gefunden:
N	20,8	20,8 %

Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht; leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig; sonst weniger. Aus Alkohol krystallisierte es als dendritische Nadelgebilde.

N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methyl-harnstoff

Eine gekühlte Lösung von 13 g Hydrochlorid in 25 ccm Wasser wurde in einigen Anteilen mit einer gekühlten Lösung von 10 g Kaliumcyanat in 30 ccm Wasser versetzt. Aus dieser Lösung krystallisierten nach Einengen auf die Hälfte 10 g N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methyl-harnstoff als feine, zugespitzte Nadelchen. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Der Zersetzungspunkt lag bemerkenswert hoch, nämlich bei 305°. Die Verbrennung erforderte Sorgfalt, da leicht etwas Methan entweicht.

0,1242 g gaben 0,2307 g CO₂ und 0,0931 g H₂O.
0,1128 g „ 30,7 ccm N (19°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₈ H ₁₁ ON ₃ :		Gefunden:
C	51,1	50,7 %
H	7,8	8,4 „
N	29,8	30,9 „

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig; leicht in Äthylalkohol, Phenol; weniger in Essigester, Aceton, Chloroform; kaum in Äther, Petroläther. Er kann aus wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Äther gefällt werden.

1,5,5-Trimethyl-hydantoin

Ein Gemisch von 10 g N-Cyanisopropyl-N-methyl-harnstoff und 50 g 25-prozent. Salzsäure wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Der bei Unterdruck erhaltene Abdampfungsrückstand wurde durch Abrauchen mit Alkohol getrocknet und mit entwässertem Alkohol ausgekocht. Der Abdampfungsrückstand dieses Auszuges wurde zweckmäßig bei Unterdruck destilliert, wobei schöne, farblose Nadelchen mit rechteckig angesetzter Endfläche erhalten wurden. Wurde nicht destilliert, so krystallisierte das Präparat nur schwer. Ausbeute 5,4 g.

0,1174 g gaben 0,2180 g CO₂ und 0,0691 g H₂O.
0,0894 g „ 15,5 ccm N (21°, 747 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
C	50,7	50,6 %
H	7,0	6,6 „
N	19,7	19,8 „

Der Stoff löste sich reichlich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester; wenig in Chloroform, Äther; kaum in Petroläther. Aus Alkohol krystallisierten derbe, sechsseitige Prismen.

Wenn es sich nicht um Gewinnung der Zwischenprodukte handelt, wird das salzsaure Salz des Methylamino-isobuttersäure-nitrils mit Kaliumcyanat in der beschriebenen Weise umgesetzt, die Lösung bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand sofort weiter mit Salzsäure verseift und zum Ring-schlusse gebracht.

1,3,5,5-Tetramethyl-hydantoin

Das ebenfalls noch nicht bekannte Permethyl-hydantoin wurde aus der Trimethylverbindung leicht mit Diazomethan gewonnen. Aus 2 g entstand ebensoviel. Aus Äther krystallisierten derbe, sechsseitige Prismen. Schmp. 85° (k. Th.). Die Analyse erforderte Sorgfalt, da leicht Methan abgegeben wird.

0,1290 g gaben 0,2530 g CO_2 und 0,0919 g H_2O .
0,0943 g „ 14,8 ccm N (17° , 754 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	53,8	53,5 %
H	7,7	8,0 „
N	18,0	18,4 „

Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; wenig in Petroläther.

1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin

In Stellung 3 phenylierte Hydantoinen werden am einfachsten aus den freien α -Amino-fettsäurenitrilen mit Phenylisocyanat und Verseifung der dabei entstandenen Cyanacetyl-phenyl-harnstoffe erhalten. Als Beispiel sei folgende Umsetzung beschrieben.

N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff. Eine Lösung von 9 g α -Methylamino-isobuttersäurenitril in 50 ccm entwässertem Benzol wurde mit 8 g Phenylisocyanat stark geschüttelt, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war (1 Stunde). Unter Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 13 g

erhalten. Aus Alkohol krystallisierten vierseitige Prismen mit Doma. Schmp. 118—120° (k. Th.).

0,1596 g gaben 25,8 ccm N (16°, 762 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{16}ON_3$:		Gefunden:
N	19,3	18,8 %

Sehr leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Äther und Petroläther.

1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin. Die Umsetzung zum Hydantoin erfordert längere Kochdauer als sonst. Ein Gemisch von 5 g des eben beschriebenen Harnstoffs wurde mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten. Aus der Lösung krystallisierten nach Einengen 3,5 g rein aus. Schön ausgebildete, dünne, anscheinend monokline Prismen von sechseitigem Umriss. Schmp. 98—100°.

0,1363 g gaben 15,3 ccm N (17°, 756 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	12,8	13,1 %

Sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, Essigester löslich; leicht in Äther, Wasser, kaum in Petroläther.

1-Äthyl-hydantoin

Die Herstellung von Äthyl-hydantoin hat uns mehrfach beschäftigt, bis wir den richtigen Weg fanden. Zunächst gingen wir von Glykolsäurenitril aus und setzten es mit Äthylamin um. Eine Lösung von 4 g Glykolsäurenitril in 4 g entwässertem Alkohol wurde zu einer Lösung von 4 g Äthylamin in 10 g entwässertem Alkohol getropft. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, und durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol 1 g Äthylamino-acetonitril erhalten. Die Ausbeute wäre vielleicht durch längeres Stehenlassen des Gemisches vor dem Erhitzen zu verbessern gewesen; von solchen Versuchen wurde abgesehen, weil eine unmittelbare Synthese gefunden wurde.

Zur Bereitung von Äthylamino-acetonitril wurde anfangs die Vorschrift von Knoevenagel und Mercklin¹⁾ benutzt, nach der Natriumbisulfidlösung mit Formaldehyd und Äthylamin unter Zusatz von Natriumcyanid umgesetzt werden. Manchmal wurde so die angegebene Ausbeute von 13 g Äthylamino-acetonitril erhalten, häufig aber geringere, manchmal sehr geringe Ausbeuten. Inzwischen waren die oben mitgeteilten Erfahrungen bei Bereitung von Amino-isobuttersäurenitril gemacht, nämlich daß ein Zusatz von Natriumhydrosulfit sich erübrigt,

¹⁾ E. Knoevenagel, E. Mercklin, Ber. 37, 4092 (1904).

wenn Äthylammoniumchlorid genommen wird, und daß gute Kühlung bei der Mischung wichtig ist. Das führte zu folgender Arbeitsweise.

α -Äthylamino-acetonitril

Eine Lösung von 33 g Äthylammoniumchlorid in 54 g Formalin wurde unter sorgfältiger Kühlung durch Eis nach und nach mit einer gekühlten Lösung von 20 g Natriumcyanid in 40 ccm Wasser versetzt. Das sich abscheidende Öl konnte bald abgetrennt werden. Die wäßrige Lösung wurde am nächsten Tage mit Natriumchlorid versetzt und wiederholt ausgeäthert. Im ganzen wurden so 30 g rohes Nitril gewonnen, d. h. 90% der ber. Menge, und zwar heller und reiner als nach der Bisulfitvorschrift. Die Ausbeute war um etwa $\frac{1}{5}$ geringer, wenn sofort ausgeäthert wurde; ersichtlich geht die Umsetzung langsam erst über Nacht zu Ende. Das Rohprodukt destillierte bei 30 mm zwischen 75 und 90°. Nach mehrmaliger Destillation unter gleichem Drucke siedete es bei 85°, wie Knoevenagel und Mercklin angegeben hatten.

Durch Kochen seiner Lösung in starker Salzsäure und Eindampfen wurde es in Äthylglykokoll übergeführt, dessen salzsaures Salz auskristallisierte. Schmp. 180° (k. Th.). Aus 6 g wurden 9 g erhalten.

Salzsaures Salz. Zu einer durch Eiswasser gut gekühlten Lösung von 30 g Äthylamino-acetonitril — das Rohprodukt genügt — in 75 g Alkohol wurden 50 ccm etwa 30-prozent. alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das Salz kristallisierte in schönen, einheitlichen Kryställchen rein aus. Feine, anscheinend vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Ausbeute 21 g. Sintern von 125°; Bräunung und beginnende Zersetzung bei 150—160°.

0,1105 g gaben 22,3 ccm N (18°, 755 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_4H_9N_2Cl$:	Gefunden:
N	23,2
	23,5 %

Das Salz löste sich sehr leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; sonst wenig.

N-Cyanmethyl-N-äthyl-harnstoff

Unter Kühlung wurde eine Lösung von 10 g des eben beschriebenen Hydrochlorids in 20 ccm Wasser nach und nach

mit einer Lösung von 12 g Kaliumcyanat in 36 ccm Wasser versetzt. Aus der vorsichtig auf die Hälfte eingedampften Lösung krystallisierten 5—6 g, und aus der Mutterlauge weiterhin der Rest, der zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Reinausbeute 9—10 g, d. h. rund 90% der ber. Wird die wäßrige Lösung zu stark oder zu lange erhitzt, so färbt sich das Rohprodukt stark gelb; gewöhnlich ist es hellgelblich. Es kann durch Umkrystallisieren mit Wasser von 60° gereinigt werden. Derbe, vierseitige Prismen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereint sind. Wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, wie das schon bei der Methylverbindung beobachtet war. Zers.-Pkt. 208° (k. Th.), nachdem von etwa 175° ab Bräunung eingesetzt hatte.

0,1255 g gaben 38,3 ccm N (17°, 743 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_6H_9ON_3$:		Gefunden:
N	33,1	33,3 %

1-Äthyl-hydantoin

Die Herstellung von 1-Äthyl-hydantoin bereitete Schwierigkeiten, die auf seiner großen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln beruhen, und die in völlig befriedigender Weise noch nicht überwunden sind. Immerhin ist der Weg gewiesen, und eine leidliche Ausbeute an Reinprodukt erhalten worden.

Entweder wurde Cyanmethyl-äthyl-harnstoff mit der fünffachen Menge halbkonzentrierter Salzsäure unter Rückfluß gekocht, und der Abdampfungsrückstand mit entwässertem Alkohol oder Essigester ausgezogen. Oder es wurde Äthylglykokollhydrochlorid in der beschriebenen Weise mit Kaliumcyanat umgesetzt, der Abdampfungsrückstand mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht und dann mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen. Die Ausbeute an krystallisiertem Äthyl-hydantoin war stets gering und überstieg selten 20% der ber. Menge.

Besser war es, den alkoholischen Auszug einfach völlig einzudampfen, und das Roh-Äthyl-hydantoin durch Destillation bei Unterdruck zu reinigen. Destilliert wurde aus einer kleinen Retorte, die im Ölbad erhitzt wurde, und deren Hals zu einer Kugel zum Auffangen des Destillates aufgeblasen war. Das als lockere Nadelmasse erstarrte Destillat konnte nunmehr leicht aus Essigester umkrystallisiert werden. Schmp. 103 bis

104° (k. Th.); d. h. ebenso wie bei einem aus 7-Äthyl-harnsäureglykol-äthylhalbäther erhaltenen Präparate.¹⁾ So wurden aus 10 g Cyanmethyl-äthyl-harnstoff bis zu 4 g reines Äthyl-hydantoin erhalten.

1-Äthyl-3-methyl-hydantoin

Äthyl-hydantoin ließ sich mit Diazomethan leicht methylieren. Das Rohprodukt wurde in einem gebogenen Probierglase bei Unterdruck destilliert. Das ölige Destillat erstarrte langsam im Exsiccator. Glasglänzende, sechsseitige Prismen mit Doma. Schmp. 93° (k. Th.). Sdp. 278° (nach Siwoloboff). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0,1207 g gaben 20,9 ccm N (18°, 747 mm, 50% KOH).		
Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	19,7	19,9 %

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin

α-Äthylamino-isobuttersäure-nitril

Eine Lösung von 25 g Natriumcyanid in 125 ccm Wasser wurde in einer Flasche mit Patentverschluß bei Zimmertemperatur mit 42 g Äthylammoniumchlorid und 30 g Aceton versetzt. Nach 2 Tagen wurde mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Ausbeute 53 g; ber. 56 g. Das Rohprodukt siedete unter 20 mm Druck bei 70—80°. Farbloses Öl. Dies Nitril erwies sich gegen kochende, alkoholische Salzsäure verhältnismäßig beständig.

Salzsaures Salz. In eine eisgekühlte Lösung von 15 g Äthylamino-isobuttersäure-nitril in 45 ccm Alkohol wurden 50 g gesättigte, alkoholische Chlorwasserstofflösung getropft. Das abgeschiedene Hydrochlorid wurde abgesogen, und die Mutterlauge aufgearbeitet. Ausbeute 18 g. Zugespitzte Nadeln. Zers.-Punkt 110°.

0,1704 g gaben 0,3042 g CO ₂ und 0,1322 g H ₂ O.		
0,1528 g „ 26,0 ccm N (21°, 749 mm, 23% KOH).		
Berechnet für C ₆ H ₁₃ N ₂ Cl:		Gefunden:
C	48,5	48,7 %
H	8,8	8,7 „
N	18,9	19,0 „

¹⁾ H. Biltz, K. Marwitzky, M. Heyn, Ann. Chem. 423, 153 (1921).

Der Stoff löste sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol; weniger in Eisessig, Aceton; und sonst kaum.

N-[α -Cyan-isopropyl]-N-äthyl-harnstoff

Eine Lösung von 18 g Hydrochlorid in 30 ccm Wasser wurde unter Kühlung in Anteilen mit einer Lösung von 15 g Kaliumcyanat in 45 ccm Wasser versetzt. Nach Einengen auf dem Wasserbade krystallisierten 12 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol, eventuell unter Zugabe von Äther. Große vierseitige Prismen mit schräg angesetzten Endflächen. Zers.-Pkt. 295—297° (k. Th.). Zur Prüfung, ob der hohe Zersetzungspunkt durch Polymerisation verursacht worden sei, wurde das Molgewicht bestimmt; es ergab sich der Wert für die einfache Molgröße.

0,1089 g gaben 25,4 ccm N (16°, 763 mm, 23% KOH).

In 19,03 g Phenol gaben 0,2054 g Subst. 0,55° Erniedrigung.

Berechnet für $C_7H_{13}ON_2$:		Gefunden:
N	27,1	27,2 %
Mol.-Gew.	155	141

Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol; leicht in Alkohol, Phenol; etwas weniger in Aceton, Chloroform, Essigester; kaum in Äther, Petroläther, Campher.

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin

Eine Lösung von 15 g des eben beschriebenen Harnstoffs in 200 ccm halbkonzentrierter Salzsäure wurde 2 Stunden gekocht und dann bei Unterdruck eingedampft. Der Rückstand wurde mit entwässertem Alkohol ausgekocht, und aus dem Auszuge 12 g Äthyl-dimethyl-hydantoin erhalten. Feine, zugespitzte Nadelchen. Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol, ev. unter Zugabe von etwas Petroläther. Schmp. 138—139°.

0,1158 g gaben 0,2275 g CO_2 und 0,0824 g H_2O .

0,0989 g „ 15,5 ccm N (20°, 741 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
C	53,8	53,6 %
H	7,7	8,0 „
N	18,0	17,8 „

Der Stoff löste sich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther sehr leicht. Er läßt sich destillieren und krystallisiert dann besonders gut aus Lösungsmitteln.

1-Aryl-hydantoine

1-Aryl-hydantoine sind viel leichter zugänglich als 1-Alphyl-hydantoine. Beckurts und Frerichs¹⁾ zeigten, daß sie durch Verschmelzen von Chloracetylharnstoff und 2 Mol. Arylamin und Ausziehen mit Alkohol unschwer erhalten werden, was wir für 1-Phenyl-hydantoin bestätigen konnten. Für Bereitung größerer Mengen ist es wohl noch bequemer, nach Hausdörfer²⁾ aus Chloressigsäure und primärem Arylamin die Arylaminoessigsäure zu bereiten, diese mit Kaliumcyanat umzusetzen, und mit Salzsäure den Ring zu schließen. So stellten wir 1-Phenyl-hydantoin, 1-Anisyl-hydantoin und 1-Phenetyl-hydantoin her, und leiteten einige Derivate ab. Zumal interessierte uns das 1-Phenyl-hydantoin, für dessen Kaliumsalz Frerichs und Breustedt die Formel eines Anlagerungsproduktes von 1-Phenyl-hydantoin und Kaliumhydroxyd, $C_9H_9O_2N_2 + KOH$, ableiteten, während Beckurts und Frerichs für das Kaliumsalz des p-Phenetyl-hydantoin die Formel eines phenetyl-hydantoin-sauren Kaliums angenommen hatten. Eine sorgfältige Prüfung vom Kaliumsalze des 1-Phenyl-hydantoin führte uns zu der um ein H_2O ärmeren Formel $C_9H_7O_2N_2K$. Kalium hat somit den in Stellung 3 stehenden Wasserstoff, wahrscheinlich unter Enolisierung³⁾, ersetzt.

1-Phenyl-hydantoin

Zur Bereitung von Phenylamino-essigsäure⁴⁾ wurden nach Hausdörfer 25 g Anilin, 25 g Chloressigsäure und 40 g wasserhaltiges Natriumacetat im Becherglase auf dem Wasserbade erhitzt. Nach erfolgtem Schmelzen wurden einige Kubikzentimeter Wasser, und nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen 200 bis 300 ccm Wasser zugegeben. Zweckmäßig wird durch verdünnte Lauge und etwas Salzsäure bis zum Kongorotumschlag neutralisiert.⁵⁾ Die beim Kühlen kommende Krystallmasse wurde mit Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, worauf nach starkem Ansäuern mit Salzsäure die

¹⁾ H. Beckurts, G. Frerichs, Arch. Pharm. 237, 337 (1899).

²⁾ A. Hausdörfer, Ber. 22, 1799 (1898).

³⁾ H. Biltz, Ber. 41, 1381 (1908); Ann. Chem. 404, 186 (1914).

⁴⁾ Phenylamino-essigsäure eignet sich auch zur Gewinnung von 1,3-Diphenyl-hydantoin. Wir erhitzen im Kölbchen 2,3 g mit 2 g Phenylharnstoff mittels Ölbad auf etwa 140°, wobei unter Schäumen Ammoniak entwich. Als die Umsetzung beendet war, wurde aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Farblose, schillernde, längliche, vierseitige Blättchen. Schmp. 137° (k. Th.), ebenso wie H. L. Wheeler, Cl. Hoffman, Chem. Zentralbl. 1911, I, 1859, angeben. Leicht löslich in Benzol, Chloroform; weniger in Alkohol, Äther; kaum in Petroläther.

⁵⁾ I. Halberkann, Ber. 54, 1154 (1921).

als Nebenprodukt entstandene Phenylamino-diessigsäure ausgeäthert wurde. Nun wurde wieder kongo-neutral gemacht, worauf sich 12—13 g Phenylamino-essigsäure ausschieden. Nach Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 121°.

Zur Überführung in 1-Phenyl-hydantoin wurden Lösungen von 12 g Phenylamino-essigsäure in 150 ccm Wasser und von 8 g Kaliumcyanat in 24 ccm Wasser gemischt. Nach Einengen auf etwa 50 ccm Lösung und Zugabe von 30 ccm konzentrierter Salzsäure krystallisierte das Phenyl-hydantoin beim Abkühlen aus. Der Ringschluß erfolgt besonders leicht. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Ausbeute 9 g. Schräg endigende Prismen. Schmp. 191° (k. Th.), in Übereinstimmung mit Schwebel.¹⁾ In Laugen und Ammoniaklösung löslich und daraus mit Säuren fällbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. 1-Phenyl-hydantoin konnte weder mit Benzoylchlorid in Stellung 3, noch mit Nitrosobenzol in 5 umgesetzt werden.

1-Phenyl-hydantoin-kalium. 2,5 g 1-Phenyl-hydantoin lösten sich in einer Lösung von 1,1 g Kali in 50 ccm warmem Alkohol auf Zugabe einiger Tropfen Wasser. Beim Abkühlen kamen kurze, schräg endigende Prismen, die zu Rosetten verwachsen waren. Umkrystallisiert wurde aus 90-prozent. Alkohol, der ein wenig Kali enthielt. Zers.-Pkt. 370—378°. Durch kochendes Wasser wird Hydrolyse eingeleitet; das Kali ist somit locker gebunden. Verschiedene Präparate wurden entweder bei 60° während 5 Stunden oder bei 80° im Vakuum oder bei 120° getrocknet. Analysiert wurden fünf Präparate. Die Analysen ergaben übereinstimmend die Formel $C_9H_7O_2N_2K$.

0,0996 g	gaben	0,0395 g	K_2SO_4 .
0,1601 g	„	0,0655 g	K_2SO_4 .
0,1610 g	„	0,0644 g	K_2SO_4 .
0,0957 g	„	11,1 ccm N	(17°, 737 mm, 23% KOH).
0,1203 g	„	13,5 ccm N	(15°, 756 mm, 23% KOH).
0,1088 g	„	12,6 ccm N	(15°, 751 mm, 23% KOH).
0,0919 g	„	10,8 ccm N	(16°, 742 mm, 23% KOH).

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2K$:

K	18,2	—	—	%	N	13,1	—	—	%
	17,8	18,4	17,9	„		13,0	13,0	13,3	13,5

¹⁾ P. Schwebel, Ber. 10, 2048 (1877).

Für $C_9H_9O_3N_2K$ würden sich 16,8% K und 12,1% N berechnen.

Der Irrtum der früheren Bestimmungen erklärt sich wohl daraus, daß bei der Herstellung des Salzes der Wassergehalt des gewöhnlichen Kalis nicht berücksichtigt war, und deshalb zu wenig Kali verwendet wurde.

Entsprechend unserem Befunde fand Pinner¹⁾ für das Kaliumsalz des 5-Phenyl-hydantoin die Formel $C_9H_7O_2N_2K$ und Bailey²⁾ für das des Hydantoin die Formel $C_3H_3O_2N_2K$.

1-Phenyl-3-methyl-hydantoin

1-Phenyl-hydantoin nahm unter dem Einflusse von Diazomethan leicht ein Methyl in Stellung 3 auf. Umkrystallisiert wurde aus Essigester. Schöne, derbe, silberglänzende, sechseckige Prismen, mit schräger Endfläche. Schmp. 185° (k. Th.).

0,1867 g gaben 24,2 ccm N (23°, 752 mm, 50% KOH).

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N 14,7	14,7%

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Toluol; weniger in Essigester; wenig in Wasser; kaum in Äther, Petroläther.

1-Phenyl-3-acetyl-hydantoin

3 g 1-Phenyl-hydantoin und 30 g Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde im Sieden gehalten. Aus der eingeengten Lösung krystallisierten 3 g flache Prismen mit rechteckig angesetzter Endfläche. Schmp. 145—146° (k. Th.).

0,1132 g gaben 12,9 ccm N (18°, 757 mm, 33% KOH).

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
N 12,8	13,1%

Die Acetylverbindung löste sich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht; wenig in Äther, Petroläther. Bemerkenswert ist, daß sie ihr Acetyl recht fest hält, während die azide Stellung 3 sonst Acetyl nur locker bindet, wie z. B. beim Hydantoin selbst. So veränderte halb-

¹⁾ A. Pinner, Ber. 21, 2324 (1888).

²⁾ I. R. Bailey, Chem. Zentralbl. 1903, I, 90.

stündiges Kochen einer alkoholischen Lösung nicht. Laugen verseifen natürlich leicht.

1-Anisyl-hydantoin

Lösungen von 12 g Anisylamino-essigsäure¹⁾ in 150 ccm Wasser und von 9 g Kaliumcyanat in 30 ccm Wasser wurden bei Zimmertemperatur gemischt und dann auf dem Wasserbade auf ein Drittel eingedampft. Nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu der heißen Lösung krystallisierte beim Abkühlen das Anisyl-hydantoin. Ausbeute 9 g. Vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Zur Reinigung wurde es in stark verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Schmelzpunkt 201° (k. Th.); Frerichs und Breustedt²⁾, die den Stoff auf anderem Wege herstellten, gaben 196—197° an. Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig.

1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin. Dargestellt durch zwei-stündiges Kochen mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid. Feine Stäbchen. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmelzpunkt 172° (k. Th.). Reichlich löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; wenig in Äther.

0,1073 g gaben 10,7 ccm N (18°, 753 mm, 33% KOH).

Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
N	11,3	11,5 %

1-Anisyl-3-methyl-hydantoin. Aus 1 g mit Diazomethan fast quantitativ. Schmp. 194° (k. Th.). Reichlich löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; wenig in Äther und Wasser.

0,1118 g gaben 12,9 ccm N (16°, 753 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₃ N ₂ :		Gefunden:
N	12,7	13,3 %

1-Phenetyl-hydantoin

Es wurde aus der nach Halberkanns Vorschrift bereiteten Phenethylamino-essigsäure in gleicher Weise hergestellt. Aus 10 g wurden 6 g erhalten. Schmp. 232° (k. Th.). Fre-

¹⁾ I. Halberkann, Ber. 54, 1154 (1921).

²⁾ G. Frerichs, G. Breustedt, dies. Journ. [2] 66, 260 (1902).

richs und Beckurts¹⁾ gaben für ihr Präparat entsprechend 234° an. Vierseitige, schräg endigende Prismen. Gereinigt wurde durch Lösen in Lauge und Fällen mit Säure. Die Löslichkeitsverhältnisse waren ähnlich wie bei dem vorigen.

Das daraus mit Diazomethan erhaltene 1-Phenethyl-3-methyl-hydantoin schmolz bei 182°, also um ein wenig niedriger, als früher angegeben war.²⁾

3-Phenyl-hydantoin

Phenyl-hydantoinensäure wurde von Paal³⁾ aus Glykokoll und Phenyl-isocyanat erhalten und von Mouneyrat⁴⁾ mit Salzsäure zu 3-Phenyl-hydantoin zusammengeschlossen. Statt freien Glykokolls wird besser das bequemer zu erhaltende Glykokollester-hydrochlorid oder noch besser Amino-acetonitril-hydrosulfat verwendet.

Eine Lösung von 10,5 g Glykokollester-hydrochlorid und 3,4 g Natriumhydroxyd in 140 ccm Wasser wurde bei Kühlung durch die Wasserleitung kräftig mit 10 g Phenylisocyanat geschüttelt. Nach beendeter Umsetzung (etwa 5 Minuten) wurde der ausgeschiedene Diphenylharnstoff abgesogen, und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich freie Phenyl-hydantoinensäure vom Schmp. etwa 195° ab, die durch Verseifung leicht aus ihrem Ester entsteht (vgl. Paal). Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure wurden 5 g 3-Phenylhydantoin erhalten. Unser Präparat schmolz bei 168° (k. Th.), also um einige Grade höher, als Mouneyrat angab.

¹⁾ G. Frerichs, H. Beckurts, Arch. Pharm. 237, 339 (1899).

²⁾ G. Frerichs, G. Breustedt, dies. Journ. [2] 66, 235 (1902).

³⁾ C. Paal, Ber. 27, 974 (1894).

⁴⁾ A. Mouneyrat, Ber. 33, 2393 (1900).

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

Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und
Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und
Versuche der Überführung der letzteren in die
entsprechenden Hydrazinsulfosäuren

Von

J. Tröger und R. Schaefer

(Eingegangen am 21. Mai 1926)

Das zuerst von Schmitt und Glutz¹⁾ und von Strecker und P. Römer²⁾ beobachtete Verhalten von Diazoniumsalzen gegen schwefligsaures Kalium hat später E. Fischer zur Auf-
findung der Hydrazine geführt. W. Königs³⁾, welcher die Ein-
wirkung von SO₂ auf Benzoldiazoniumsalz studierte, erhielt
neben roten, von ihm nicht näher untersuchten Flocken eine in
weißen Blättchen krystallisierende Substanz, die von E. Fischer
als Hydrazinderivat von der Zusammensetzung C₆H₅NH.NH
SO₂C₆H₅ erkannt und auch synthetisch aufgebaut wurde. Die
rote, von W. Königs nicht untersuchte Verbindung ist nach
den Versuchen von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling⁴⁾
als eine Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure C₆H₅N₂C₆H₄NH.NHSO₃H
aufzufassen. Wie J. Tröger und W. Müller⁵⁾ festgestellt, ent-
steht diese rote Verbindung in guter Ausbeute nur bei Ein-
haltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, während nach
J. Tröger und W. Hille⁶⁾ die Einwirkung von SO₂ auf diazo-
tirtes m-Toluidin ausschließlich eine blutrote Hydrazinsulfo-

¹⁾ Ann. Chem. 120, 138 (1861).

²⁾ Ber. 4, 784 (1871).

³⁾ Ber. 10, 1531 (1877).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 72, 527 (1905).

⁵⁾ Dasselbst [2] 78, 371 (1908).

⁶⁾ Dasselbst [2] 68, 297 (1903).

säure liefert. Die Konstitution der letztgenannten Verbindung wurde anfangs falsch gedeutet, von J. Tröger, W. Hille und P. Vasterling (a. a. O.) geändert und schließlich durch die Synthese von J. Tröger und G. Puttkammer¹⁾ bewiesen. Abgesehen von Anilin und m-Toluidin haben Diazoniumsalze anderer aromatischer Basen mit SO₂ solche Hydrazinsulfosäuren nicht geliefert, wohl aber ist es möglich gewesen, auf dem von J. Tröger und G. Puttkammer (a. a. O.) zuerst eingeschlagenen Wege zahlreiche Vertreter von Hydrazinsulfosäuren in den verschiedensten Farbtönen synthetisch aufzubauen. J. Tröger und A. Westerkamp²⁾ haben derartige Arylazo-hydrazinsulfosäuren mit gleichen und verschiedenen aromatischen Radikalen bereitet und von J. Tröger und J. Pietrowski³⁾ ist die erste Hydrazinsulfosäure dargestellt, bei der in einem aromatischen Reste ein Halogen als Substituent enthalten ist. Bei Darstellung der von genannten Autoren beschriebenen p-Chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazinsulfosäure bot die Diazotierung des als Ausgangsmaterial dienenden p-Chlorbenzolazo- α -naphthylamins die Hauptschwierigkeit und konnte nur mit Gewaltmitteln, d. h. Anwendung von Druck und Wärme erreicht werden. Das unter solchen Umständen erhaltene Diazoniumsalz konnte in festem krystallinischen Zustande erhalten werden, ließ sich aus mäßig warmem Wasser umkrystallisieren und war in analysenreinem Zustande, ohne explosiv zu sein, eine begrenzte Zeit haltbar, büßte aber nach mehr als zweitägigem Liegen im Exsiccator einen Teil seines Stickstoffs ein, ohne daß sich äußerlich diese Zersetzung bemerkbar machte. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, weitere Vertreter solcher fester Diazoniumsalze aus gemischten halogen- bzw. nitrosubstituierten Amidoazokörpern zu bereiten und festzustellen, inwieweit die Art und der Ort des Substituenten von Einfluß auf die mehr oder weniger große Beständigkeit des Diazoniumsalzes sind. Zugleich sollte aber auch festgestellt werden, ob es auch hier gelingt, von den Diazosalzen zu Hydrazinderivaten zu gelangen. Schon die Darstellung der

¹⁾ Ber. 40, 206 (1907).

²⁾ Arch. Pharm. 247, 657 (1909).

³⁾ Arch. Pharm. 255, 157 (1917).

Diazosulfonate bietet Schwierigkeiten, noch mehr aber deren Reduktion, bei der sich das bisher zu diesem Zwecke angewandte Schwefelammon als wenig günstig erwies. In einigen Fällen gelang es, durch einen Zufall das Diazoniumsalz durch SO_2 direkt in die entsprechende Hydrazinsulfosäure zu verwandeln, während in anderen Fällen bei dieser Behandlung Gemische entstanden. Bei genügender Vorsicht gelingt die Reduktion des Diazosulfonats mit Zinnchlorür, das man in der Kälte und nicht zu lange einwirken läßt, damit durch dieses Reagens nicht die gebildete Hydrazinsulfosäure gespalten wird, wie J. Tröger und A. Westerkamp (a. a. O.) schon früher gezeigt haben.

Experimenteller Teil

Darstellung der halogen- und nitrosubstituierten Benzol- bzw. p-Toluolazo- α -naphthylamine. Die aus dem substituierten primären Amin bereitete Diazoniumsalzlösung läßt man in eine erwärmte alkoholische α -Naphthylaminlösung, in der festes Natriumacetat suspendiert ist, langsam einfließen, die Temperatur der Naphthylaminlösung zumeist auf $45\text{--}50^\circ$ haltend. Nur bei den mittels diazotiertem o- und m-Bromanilin erzeugten Aminoazoverbindungen muß man die Temperatur etwas niedriger (35°) halten. Beim Einfließen der Diazoniumlösung scheiden sich die Amidoazokörper sofort in fester Form ab, meist von rotbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Die Reinigung erfolgt durch Krystallisieren aus Alkohol.

o-Chlorbenzolazo- α -naphthylamin¹⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl} =$
(o) $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ (α), rotbraune Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 129° .

m-Chlorbenzolazo- α -naphthylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$,
dunkelrotbraune Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 116° .

- | | | | | | |
|------|----------|-------|------------------------|----------------|---------------------------------|
| I. | 0,0770 g | gaben | 0,1924 g CO_2 | und | 0,0332 g H_2O . |
| II. | 0,0941 g | „ | 0,2351 g CO_2 | „ | 0,0413 g H_2O . |
| III. | 0,0972 g | „ | 12,25 ccm N | bei 15° | und 764 mm. |
| IV. | 0,0891 g | „ | 0,0452 g | AgCl. | |

¹⁾ Diese Verbindung und Derivate werden von anderer Seite untersucht.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	68,19	68,17	68,16	—	— %
H	4,30	4,93	4,90	—	— "
N	14,92	—	—	15,01	— "
Cl	12,59	—	—	—	12,55 "

Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}N_3Cl \cdot HCl$, entstand beim Zufügen von rauchender Salzsäure zur Lösung der Base in Eisessig als blauvioletter Körper, der nach dem Krystallisieren aus Aceton kurze rotviolette Nadeln bildet.

- I. 0,0983 g gaben 0,0884 g AgCl.
 II. 0,0975 g „ 11 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Gesamt-Cl	22,25	22,25	— %
N	13,21	—	13,18 "

p-Chlorbenzolazo- α -naphthylamin ist bereits von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) beschrieben.

o-Brombenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br = (o)BrC_6H_4N_2 \cdot C_{10}H_6NH_2(\alpha)$, das Rohprodukt war teils amorph, teils krystallinisch, die Mutterlauge der nach 24 stündigem Stehen gesammelten Fällung gab nach Zusatz von etwas Natronlauge und warmem Wasser (35—40°) nach 12 stündigem Stehen flache rotbraune Prismen vom Schmp. 117°. Die gleichen Eigenschaften zeigte das Rohprodukt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Mit verdünnten Mineralsäuren bildet die Base dunkelviolette Salze.

m-Brombenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br$, amorph kaffeebraun, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, rötlichgelbe, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln vom Schmp. 103°. Die basischen Eigenschaften sind hier stärker ausgeprägt als bei der entsprechenden p-Verbindung. Das Chlorhydrat bildet dunkelviolette Nadeln.

p-Brombenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Br$. Diese Verbindung war bereits bekannt. Bamberger und Köpke¹⁾ haben dieselbe sowohl aus Nitrosobromacetanilid und α -Naphthylamin als auch aus diazotiertem p-Bromanilin und

¹⁾ Ber. 53, 2308 (1920).

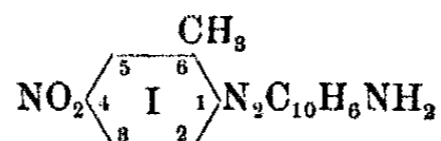
α -Naphthylamin erhalten. Sie schmilzt bei 199° und bildet ein krystallinisches Chlorhydrat.

o-Nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2 = (o)NO_2C_6H_4N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2(\alpha)$, amorph bildet es einen schwarzbraunen Niederschlag, aus Aceton krystallisiert, malachitgrüne, bei 170 — 171° schmelzende Blättchen, die unter dem Mikroskope dunkelrotbraun erscheinen.

m-Nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, amorph bräunlichrot, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, lange feine hellrote, bei 179 — 180° schmelzende Nadeln.

p-Nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, amorph schwarzbraun, aus Alkohol krystallisiert, kleine blauviolette, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmp. 248° .

6-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$ (Formel I), entsteht beim Kuppeln von diazotiertem



1,2,5-Nitrotoluidin (Schmp. 134°) mit α -Naphthylamin als dunkelbrauner Niederschlag und wird aus Alkohol in dunkelroten, schiffchenähnlichen Blättchen vom Schmp. 198° erhalten.

I. 0,0895 g gaben 0,2187 g CO_2 und 0,0384 g H_2O .

II. 0,0900 g „ 13,8 ccm N bei $16,5^{\circ}$ und 768 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	66,64	66,66	— %
H	4,61	4,80	— „
N	18,30	—	18,27 „

Chlorhydrat, $C_{17}H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$, in heißer alkoholischer Lösung gibt die Base mit konzentrierter Salzsäure einen schwarzvioletten Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln von gleicher Farbe krystallisiert.

0,0874 g gaben 0,1908 g CO_2 , 0,0348 g H_2O und 0,0364 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,55	59,56 %
H	4,41	4,46 „
Cl	10,35	10,30 „

2-Methyl-3-nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, resultierte als hellroter amorpher Niederschlag

beim Kuppeln von diazotiertem 1,2,6-Nitrotoluidin (Schmp. 89 bis 90°) mit α -Naphthylamin. Aus verdünntem Alkohol erhält man kleine hellrote Nadeln vom Schmp. 202°.

2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, in amorphem Zustande aus diazotiertem 1,2,4-Nitrotoluidin (Schmp. 78°) und Naphthylamin als blauschwarzes Produkt erhalten, bildet es nach dem Krystallisieren aus mit Wasser verdünntem Aceton kleine rotbraune, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmp. 186°.

2-Methyl-6-nitrobenzolazo- α -naphthylamin, $C_{17}H_{14}N_4O_2$, analog den früheren Aminoazoverbindungen aus 1,2,3-Nitrotoluidin (Schmp. 95°) bereitet, wird es sofort krystallinisch gewonnen. Die Base bildet tiefrotbraune, prismatische Nadeln mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer und schmilzt bei 162°. Das Chlorhydrat kann man durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung der Base erhalten.

Allgemeines über die Diazotierung der vorgeannten Aminoazokörper. Zwecks Diazotierung genügten schon die amorphen Basen. Sie wurden mit überschüssiger, konzentrierter bzw. verdünnter Salzsäure verrieben, der Brei mit wenig Wasser in ein weithalsiges Gefäß gespült, die berechnete Nitritmenge in Pulverform auf einmal zugegeben und das gut geschlossene Gefäß erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann nach dem Eintauchen in ein Wasserbad bei etwas höherer Temperatur (45°) kräftig geschüttelt, bis die Diazotierung erfolgt ist. Letztere ist am Farbenumschlag nach Dunkelrotbraun zu erkennen. Filtriert man jetzt die noch warme Lösung schnell ab, so scheidet sich das gebildete Diazoniumsalz meist sehr bald aus dem Filtrat in Krystallen ab. Durch Aufspritzen von lauwarmem Wasser läßt sich dem auf dem Filter verbliebenen Rückstande noch weiteres Diazoniumsalz entziehen. Bei der Diazotierung des o- und m-Brombenzolazo- α -naphthylamins, die stärkere Basen als die übrigen Aminoazokörper darstellen, genügt verdünnte Salzsäure und Erwärmen auf 35°.

Bei der Darstellung des 3-Nitrobenzolazo- α -naphthalin-diazoniumsalzes wurde in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit gearbeitet und nach vollendeter Diazotierung das Diazoniumsalz mit Äther gefällt. Dieses Verfahren war nicht allgemein

anwendbar, sondern führte bei den Bromverbindungen zu schmierigen Produkten.

o-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2 = (o)ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Dieses in der schon beschriebenen Weise bereitete und unter Eiskühlung gesammelte Salz wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind braungelbe, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln.

Daß es auf diese Weise gelingt, zu einem analysenreinen Salze zu kommen, lehrt die Analyse des nach 24 stündigem Aufbewahren im Exsiccator benutzten Salzes. Die weiteren, in gewissen Pausen analysierten Proben lassen eine mit der Zeit zunehmende Zersetzung, d. h. eine Stickstoffabnahme erkennen. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs diente die übliche Verbrennungsmethode, während zur Ermittlung des Diazostickstoffs die Substanz in einer CO_2 -Atmosphäre mit verdünnter Säure¹⁾ in der Wärme zersetzt und der entweichende Stickstoff gesammelt wurde.

Analysen nach 24 Stunden:

- | | | |
|------|--|-----------|
| I. | 0,0960 g gaben 13,8 ccm N bei 19° und 762 mm, | Differenz |
| | entspr. 16,85% Gesamt-N (ber. 17,03%) . . . | -0,18 % |
| II. | 0,1020 g gaben 14,75 ccm N bei 20° und 762 mm, | |
| | entspr. 16,89% Gesamt-N | -0,14 „ |
| III. | 0,1000 g gaben mit Säure 7,25 ccm Diazo-N bei | |
| | 18,5° und 765 mm, entspr. 8,33% (ber. 8,52%) . | -0,19 „ |

Analyse nach 2 Tagen:

- | | | |
|-----|---|---------|
| IV. | 0,0972 g gaben 13,8 ccm N bei 18° und 765 mm, | |
| | entspr. 16,76% Gesamt N (ber. 17,03%) . . . | -0,27 „ |

Analyse nach 4 Tagen:

- | | | |
|----|---|---------|
| V. | 0,0996 g gaben 13,8 ccm N bei 16° und 767 mm, | |
| | entspr. 16,52% Gesamt-N | -0,51 „ |

Analyse nach 2 Wochen:

- | | | |
|-----|---|---------|
| VI. | 0,0998 g gaben 13,6 ccm N bei 19° und 766 mm, | |
| | entspr. 16,06% Gesamt N | -0,97 „ |

Analyse nach 4 Wochen:

- | | | |
|------|--|---------|
| VII. | 0,1070 g gaben 14,75 ccm N bei 19° und 759 mm, | |
| | entspr. 16,0% Gesamt-N | -1,03 „ |

¹⁾ Anfangs wurde mit Wasser und molekularem Kupfer erhitzt.

Derivate von Benzol- u. Toluolazonaphthylamin 275

Analyse nach 23 Wochen:

VIII. 0,0945 g gaben 7,5 ccm N bei 19° und 760 mm, Differenz entspr. 9,28% Gesamt-N -7,75%

m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2$, bei 30—45° diazotiert, bildet es feine lange, zuweilen auch kurze, unter dem Mikroskope goldgelb erscheinende Nadeln von braungelber Farbe.

I. 0,0845 g gaben 12,2 ccm N bei 16° und 745 mm, entspr. 16,72% Gesamt-N.

II. 0,0854 g gaben 6,3 ccm N bei 18° und 745 mm, entspr. 8,67% Diazo-N.

III. 0,1011 g gaben 0,0879 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Gesamt-N	17,03	16,72	—	— %
Diazo-N	8,52	—	8,48	— „
Gesamt-Cl	21,55	—	—	21,52 „

Mit diesem Diazoniumsalze sind einige Kuppelungen ausgeführt.

m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazoresorcin, $C_{22}H_{16}N_4ClO_2 = (o) ClC_6H_4 \cdot N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2 (m)$, entsteht, wenn man in eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Resorcinlösung eine frisch bereitete lauwarme Lösung des genannten Diazoniumsalzes einfließen läßt. Das nach längerem Stehen abgeschiedene amorphe, kaffeebraune Produkt erwies sich als die gewünschte Tetrazoverbindung.

0,1194 g gaben 14,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,92	13,9 %

m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol, $C_{26}H_{17}N_4ClO = (o) ClC_6H_4 \cdot N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH (\beta)$. Das bei Darstellung dieser Verbindung in Eisessiglösung gewonnene Diazoniumsalz gab mit alkalischer β -Naphthollösung eine violettbraune Fällung der Tetrazoverbindung.

0,0972 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 742 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,79	12,46 %

Über die beim Aufbewahren des analysenreinen festen Diazoniumsalzes eintretende Abnahme des Diazostickstoffs geben die nachstehenden Analysen Aufschluß.

I.	0,0786 g gaben, frisch bereitet, 11,75 ccm N bei 24° und 754 mm 17,05% Gesamt-N (ber. 17,03%)	Differenz +0,02%
II.	0,0724 g gaben nach 2 Tagen 10,75 ccm N bei 24° und 748 mm 16,79% Gesamt-N	-0,24 „
III.	0,0839 g gaben nach 4 Tagen 11,5 ccm N bei 22° und 752 mm 15,7% Gesamt-N	-1,33 „
IV.	0,0872 g gaben nach 8 Tagen 11,75 ccm N bei 22° und 766 mm 15,71% Gesamt-N	-1,32 „
V.	0,0828 g gaben nach 2 Wochen 11,25 ccm N bei 21° und 744 mm 15,45% Gesamt-N	-1,58 „
VI.	0,0616 g gaben nach 4 Wochen 3,15 ccm Diazo-N bei 21° und 761,5 mm, entspr. 5,95% Diazo-N .	-2,56 „
VII.	0,0836 g gaben nach 5 Wochen 3,5 ccm bei 22° und 755,5 mm, entspr. 4,82% Diazo-N	-3,69 „

p-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4Cl_2$, dieses Salz ist schon von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) beschrieben und auch dessen Zersetzlichkeit beim Liegen ermittelt. Unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln bereitet, erweist es sich als analysenrein, nach 12 Tagen (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure) zeigte es einen Stickstoffverlust von 2,27%. Eine andere Versuchsreihe gab nach 7 Tagen eine Abnahme von 1,36%, nach 12 Tagen von 2,96% N.

o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4BrCl = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$, wird aus o-Bromanilin bereitet. Man diazotiert dieses und setzt es dann mit α -Naphthylamin in der genannten Weise um und diazotiert den so erhaltenen Aminoazokörper bei 35°. Das Diazoniumsalz kristallisiert man aus Wasser von 40°, kühlt die Lösung mit Eis und erhält so gelbbraune, teilweise verzweigte Nadeln, die zur Analyse im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Die Zersetzlichkeit dieses Salzes beim längeren Aufbewahren zeigen nachstehende Analysen.

I.	0,0726 g gaben nach 1 Tage 9,25 ccm N bei 20° und 764 mm, entspr. 14,92% Gesamt-N (ber. 15,0%)	Differenz -0,08%
II.	0,0674 g gaben nach 2 Tagen 4,3 ccm Diazo-N bei 24° und 766 mm, entspr. 7,39% (ber. 7,5%) . .	-0,11 „
III.	0,0506 g gaben nach 4 Tagen 3,15 ccm Diazo-N bei 19° und 749 mm, entspr. 7,17%	-0,33 „
IV.	0,0496 g gaben nach 8 Tagen 3,0 ccm Diazo-N bei 21° und 757,5 mm, entspr. 6,99%	-0,51 „

Derivate von Benzol- u. Toluolazonaphthylamin 277

- V. 0,0588 g gaben nach 2 Wochen 3,4 ccm Diazo-N Differenz
bei 18° und 764 mm, entspr. 6,82% - 0,68 %
VI. 0,0880 g gaben nach 3 Wochen 5,1 ccm Diazo-N
bei 22° und 757 mm, entspr. 6,68% - 0,82 „

m-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_4ClBr$. Die Darstellungsweise ist die gleiche wie bei der o-Verbindung. Das Salz krystallisiert in feinen langen rotbraunen Nadeln mit schwachem Metallglanz aus Wasser von 40°. Ein Reinigen durch Ausfällen aus alkoholischer Lösung ist nicht möglich, da ein so behandeltes Salz bereits nach wenigen Stunden sich infolge Zersetzung schwärzt. Diese geringere Haltbarkeit eines so bereiteten Salzes zeigen die Analysen, die anschließend an diejenigen eines aus Wasser krystallisierten Produktes angeführt sind.

- I. 0,0788 g eines aus Wasser krystallisierten Salzes Differenz
gaben nach 7 Stunden 10,25 ccm N bei 23° und
758 mm, entspr. 14,96% Gesamt-N (ber. 15,0%) - 0,04 %
II. 0,0868 g gaben nach 8 Stunden 5,8 ccm Diazo-N
bei 24° und 758 mm, entspr. 7,66% (ber. 7,5%) + 0,16 „

Ein mit Alkohol und Äther gereinigtes Salz gab folgende Werte:

- I. 0,0702 g gaben nach 1 Stunde 9,25 ccm N bei 24° Differenz
und 752 mm, entspr. 14,98% - 0,02 %
II. 0,0752 g gaben nach 2 Stunden 5,1 ccm Diazo-N
bei 24° und 752 mm, entspr. 7,71% + 0,21 „
III. 0,0720 g gaben nach 48 Stunden 8,25 ccm N bei
22,5° und 759 mm, entspr. 13,25% Gesamt-N. . - 1,75 „
IV. 0,0750 g gaben nach 50 Stunden 3,85 ccm Gesamt-N
bei 25° und 754,5 mm, entspr. 5,66% - 1,84 „

Daß aber auch das aus Wasser krystallisierte Salz beim längeren Aufbewahren eine stetige N-Abnahme erkennen läßt, lehren die folgenden Analysen. Es diente zu diesen das Material, das die vorher angeführten einwandfreien Analysenwerte geliefert hatte.

- III. 0,0974 g gaben nach 1 Tage 12,5 ccm N bei 20° Differenz
und 758 mm, entspr. 14,91% Gesamt-N - 0,09 %
IV. 0,1006 g gaben nach 4 Tagen 13,0 ccm N bei 21°
und 752,5 mm, entspr. 14,85% Gesamt-N - 0,15 „
V. 0,1044 g gaben nach 2 Wochen 13,0 ccm N bei 19°
und 755 mm, entspr. 14,46% Gesamt-N - 0,54 „

- VI. 0,0500 g gaben nach 4 Wochen 3,05 ccm Diazo-N Differenz
bei 21° und 770 mm, entspr. 7,17% -0,33 %
VII. 0,0980 g gaben nach 6 Wochen 5,5 ccm Diazo-N
bei 18° und 761 mm, entspr. 6,65% -0,85 „

p-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid,
 $C_{16}H_{10}N_4BrCl$. Die Darstellung erfolgt analog derjenigen von
m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid. Nach völliger
Umsetzung bei 40—45° ist das Diazoniumsalz fast quantitativ
in flimmerähnlichen Blättchen entstanden. Man krystallisiert
es dann aus Wasser von 45° um und erhält so kirschrotbraune
Blättchen mit metallischem Glanz. Das gut abgepreßte und
im Vakuumexsiccator getrocknete Salz diente zur Analyse.

- I. 0,1006 g gaben 0,1894 g CO_2 und 0,0260 g H_2O .
II. 0,0895 g „ 0,0790 g AgBr + AgCl, die beim Überleiten
von Chlor einen Gewichtsverlust von 0,0106 g gaben.
III. 0,0990 g gaben 18 ccm N bei 21° und 748 mm.
IV. 0,0926 g „ 12 ccm N bei 20° „ 754 mm.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	51,41	51,36	—	—	— %
H	2,70	2,89	—	—	„
N	15,00	—	—	15,01	14,98 „
Cl	9,49	—	9,47	—	„
Br	21,40	—	21,33	—	„

Über die Zersetzlichkeit dieses Diazoniumsalzes beim Auf-
bewahren geben die nachstehenden Analysen Aufschluß.

- I. 0,0998 g gaben 12,60 ccm N bei 17° und 759 mm, Differenz
entspr. 14,84% Gesamt-N -0,16 %
II. 0,0886 g gaben nach 2 Tagen 11,25 ccm N bei 18°
und 754 mm, entspr. 14,78% Gesamt-N -0,22 „
III. 0,1108 g gaben nach 4 Tagen 13,4 ccm N bei 17°
und 759 mm, entspr. 14,22% Gesamt-N -0,78 „
IV. 0,0995 g gaben nach 2 Wochen 11,5 ccm N bei 19°
und 766 mm, entspr. 13,62% Gesamt-N -1,38 „
V. 0,0979 g gaben nach 4 Wochen 10,5 ccm N bei 17°
und 767 mm, entspr. 12,75% Gesamt-N -2,25 „
VI. 0,0572 g gaben nach 8 Wochen 5,75 ccm N bei 19°
und 755 mm, entspr. 11,67% Gesamt-N -3,33 „
VII. 0,0912 g gaben nach 16 Wochen 7,1 ccm N bei 24°
und 753,5 mm, entspr. 8,89% Gesamt-N -6,11 „
VIII. 0,0600 g gaben nach 21 Wochen 3,9 ccm N bei 20°
und 754,5 mm, entspr. 7,52% Gesamt-N -7,48 „

Wenn wir uns die Tage des Aufbewahrens und den N-Verlust in Prozenten bei den drei Chlor- und den drei Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchloriden als Abszissen bzw. Ordinaten als Diagramm einträgt, so zeigt sich, daß bei den Chlorverbindungen die o-Verbindung, bei den Bromverbindungen die m-Verbindung die beständigste ist, bei den Chlorderivaten ist die m-Verbindung, bei den Bromderivaten die p-Verbindung am unbeständigsten. Wiewohl das p-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid ein gut krystallisierender Körper ist, gelang es bisher nicht, die nachstehenden Kuppelungsprodukte mit Resorcin und β -Naphthol in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

p-Brombenzolazo- α -naphthylazoresorcin,
 $C_{22}H_{15}N_4BrO_2 = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_6H_3(OH)_2 (m)$, entsteht beim Zusammengeben einer konzentrierten, wäßrigen Diazoniumsalzlösung mit einer wäßrigen, Natriumacetat enthaltenden Resorcinlösung. Die Fällung bildet ein dunkelcarminrotes amorphes Produkt.

0,0706 g gaben 7,3 ccm N bei 17° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,5	12,03 %

p-Brombenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol,
 $C_{26}H_{17}N_4BrO = (o)BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH$, wird aus Diazoniumsalz und alkalischer β -Naphthollösung als dunkelvioletter amorpher Niederschlag erhalten.

I. 0,1150 g gaben 0,2732 g CO_2 .

II. 0,0996 g „ 9,8 ccm N bei 15° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,86	64,81 — %
N	11,64	— 11,56 „

o-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid,
 $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl = (o)NO_2C_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$, zwecks Darstellung dieses Salzes diazotiert man o-Nitrobenzolazo- α -naphthylamin bei 50° und krystallisiert dann aus Wasser von 50°, indem man zur Ausscheidung des Salzes mit Eis kühlt. Feine, lange, hellbraune Nadeln, aus Wasser sowohl als auch aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Äther erhalten. Das nach letzterer Methode gereinigte Salz ist, wie nachstehende Analysen lehren, weniger beständig als ein aus Wasser erhaltenes Salz und

zeigt schon nach 4 Tagen eine deutliche Veränderung in seiner Farbe.

Analyse eines aus Wasser krystallisierten Salzes.

I. 0,0782 g gaben nach 24 Stunden 14,0 ccm N bei 21° und 750 mm, entspr. 20,51% (ber. 20,62%) .	Differenz	-0,11 %
II. 0,0596 g gaben nach 2 Tagen 10,5 ccm N bei 18° und 743 mm, entspr. 20,21% Gesamt-N		-0,41 „
III. 0,0865 g gaben nach 8 Tagen 6,0 ccm Diazo-N bei 21° und 766 mm, entspr. 8,12% N (ber. 8,25%) .		-0,13 „
IV. 0,0570 g gaben nach 2 Wochen 3,7 ccm N bei 22° und 759,5 mm, entspr. 7,5% Diazo-N		-0,75 „
V. 0,878 g gaben nach 3 Wochen 5,5 ccm N bei 18° und 754,5 mm, entspr. 7,30% Diazo-N		-0,95 „

Analysen eines aus alkoholischer Lösung mittels Äther abgeschiedenen Salzes.

I. 0,1000 g gaben nach 3 Stunden 17,2 ccm N bei 16° und 771 mm, entspr. 20,62% Gesamt-N (ber. 20,62%)	Differenz	-0,00 %
II. 0,0980 g gaben nach 2 Tagen 16,2 ccm N bei 17° und 768 mm, entspr. 19,66% Gesamt-N		-0,94 „
III. 0,1000 g gaben nach 4 Tagen 16,0 ccm N bei 18° und 768,5 mm, entspr. 18,98%		-1,64 „

m-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl$, analog der o-Verbindung bereitet. Man diazotiert bei 40°, da das Chlorid gegen Wärme empfindlicher ist. Auch in Wasser ist es löslicher, doch kann man es aus Wasser von 40° bei guter Eiskühlung in feinen, langen, rötlichbraunen Nadeln erhalten, die man im Vakuumexsiccator trocknet.

I. 0,0910 g gaben nach 6 Stunden 16,25 ccm N bei 21° und 754 mm, entspr. 20,57% Gesamt-N (ber. 20,62%)	Differenz	-0,05 %
II. 0,0482 g gaben nach 1 Tage 3,3 ccm N bei 20° und 761,5 mm, entspr. 7,99% Diazo-N (ber. 8,25%) .		-0,26 „
III. 0,0482 g gaben nach 2 Tagen 3,2 ccm N bei 21° und 762 mm, entspr. 7,91% Diazo-N		-0,34 „
IV. 0,0494 g gaben nach 4 Tagen 2,95 ccm N bei 18° und 756 mm, entspr. 6,97% Diazo-N		-1,28 „
V. 0,0892 g gaben nach 8 Tagen 5,0 ccm N bei 20° und 761 mm, entspr. 6,54% Diazo-N		-1,71 „
VI. 0,1038 g gaben nach 2 Wochen 5,35 ccm N bei 18° und 754,5 mm, entspr. 4,88% Diazo-N . . .		-3,37 „

p-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{16}H_{10}N_5O_2Cl$, analog der o-Verbindung bereitet, bildet dieses

Chlorid, aus Wasser von 50° krystallisiert, feine, lange, rötlichbraune Nadeln.

Nachstehende Analysen geben ein Bild über das Verhalten des Diazoniumsalzes beim Aufbewahren.

I. 0,0817 g gaben nach 8 Stunden 14,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entspr. 20,60% Gesamt-N (ber. 20,62%)	Differenz -0,02 %
II. 0,0986 g gaben nach 2 Tagen 17,0 ccm N bei 20° und 766,5 mm, entspr. 20,31% Gesamt-N . . .	-0,31 „
III. 0,0938 g gaben nach 4 Tagen 15,75 ccm bei 17° und 766,5 mm, entspr. 19,94% Gesamt-N . . .	-0,68 „
IV. 0,0911 g gaben nach 8 Tagen 15,25 ccm N bei 21° und 755 mm, entspr. 19,31% Gesamt-N . . .	-1,31 „
V. 0,0994 g gaben nach 2 Wochen 15 ccm N bei 17° und 767 mm, entspr. 17,93% Gesamt-N . . .	-2,69 „
VI. 0,1166 g gaben nach 4 Wochen 17 ccm N bei 18° und 761 mm, entspr. 17,13% Gesamt-N . . .	-3,49 „

Trägt man von den drei besprochenen Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchloriden die Aufbewahrungszeit und den Stickstoffverlust, den sie beim Aufbewahren zeigen, als Ordinaten und Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erkennt man an den so erhaltenen Kurven ihre Verschiedenheit. Am beständigsten ist die o-Nitroverbindung, während p- und m-Verbindung nur geringe Unterschiede erkennen lassen.

Die weiteren Versuchsreihen erstrecken sich auf Nitrotoluolazo- α -naphthalindiazoniumsalze.

2-Methyl-3-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Zu seiner Darstellung geht man von dem schon genannten 2-Methyl-3-nitrobenzolazo- α -naphthylamin aus, zu dessen Diazotierung eine Temperatur von 55—60° erforderlich. Das Diazoniumsalz läßt sich aus Wasser von 60°, wenn auch schwierig, in feinen verfilzten, lehmfarbenen Nadelchen erhalten, die beim Verweilen im Vakuumexsiccator sehr bald eine dunklere Färbung annehmen und bereits nach 5—6 Stunden grauschwarz werden. Absolut rein ließ es sich nicht erhalten, wie die erste der angeführten Analysen zeigt.

I. 0,802 g gaben nach 8 Stunden 13,75 ccm N bei 22° und 747 mm, entspr. 19,50% Gesamt-N (ber. 19,81%)	Differenz -0,31 %
---	----------------------

II.	0,1118 g gaben nach 1 Tage 6,5 ccm N bei 20° und 753 mm, entspr. 6,71% Diazo-N (ber. 7,92%).	Differenz -1,21 %
III.	0,0756 g gaben nach 2 Tagen 4,1 ccm N bei 21° und 752 mm, entspr. 6,23% Diazo-N	-1,69 „
IV.	0,0494 g gaben nach 4 Tagen 2,5 ccm N bei 21° und 753,5 mm, entspr. 5,82% Diazo-N	-2,10 „
V.	0,0596 g gaben nach 8 Tagen 2,8 ccm N bei 22° und 762,5 mm, entspr. 5,45% Diazo-N	-2,47 „
VI.	0,0938 g gaben nach 2 Wochen 4,15 ccm N bei 22° und 767 mm, entspr. 5,17% Diazo-N	-2,75 „
VII.	0,1042 g gaben nach 3 Wochen 4,35 ccm N bei 24° und 758 mm, entspr. 4,79% Diazo-N	-3,13 „

2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$, man diazotiert das 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylamin am besten bei 50° und erhält dabei lange gelbbraune, verfilzte Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Nach dem Sammeln, Abpressen und etwa 7 stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator gab das Diazoniumsalz befriedigende Werte.

I.	0,0812 g gaben 13,5 ccm N bei 16° und 765 mm, entspr. 19,77% Gesamt-N (ber. 19,81%).
II.	0,0876 g gaben 6 ccm Diazo-N bei 19° und 750 mm, entspr. 7,90% Diazo-N (ber. 7,92%).

Eine andere, aus Wasser krystallisierte Probe dieses Salzes diente dazu, den Zersetzungsgrad derselben beim Aufbewahren zu ermitteln.

I.	0,1012 g gaben nach 1 Tage 17,5 ccm N bei 23° und 753 mm, entspr. 19,76% Gesamt-N (ber. 19,81%)	Differenz -0,05 %
II.	0,0980 g gaben nach 2 Tagen 16,75 ccm N bei 20° und 750 mm, entspr. 19,65% Gesamt-N	-0,16 „
III.	0,0572 g gaben nach 4 Tagen 8,55 ccm N bei 17° und 757 mm, entspr. 7,28% Diazo-N (ber. 7,92%)	-0,64 „
IV.	0,0480 g gaben nach 8 Tagen 2,8 ccm N bei 12,5° und 761 mm, entspr. 6,98% Diazo-N	-0,94 „
V.	0,0532 g gaben nach 2 Wochen 3 ccm N bei 17° und 767,5 mm, entspr. 6,70% Diazo-N	-1,22 „
VI.	0,0668 g gaben nach 3 Wochen 3,25 ccm N bei 13° und 758 mm, entspr. 5,79% Diazo-N	-2,13 „

Wir haben das reine Diazoniumsalz mit Resorcin und β -Naphthol gekuppelt, sind aber auch hier nur zu amorphen, aber analysenreinen Tetrazokörpern gelangt.

Derivate von Benzol- u. Toluolazonaphthylamin 283

2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylazoresorcin, $C_{23}H_{17}N_5O_4 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$, wird in der schon früher beschriebenen Weise aus dem Diazoniumsalz und Resorcin als dunkelvioletter, amorpher Niederschlag erhalten. Krystallisieren ließ sich das Produkt nicht, es wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz für die Analyse getrocknet.

- I. 0,0830 g gaben 0,1968 g CO₂ und 0,0300 g H₂O.
 II. 0,0560 g „ 0,1324 g CO₂ „ 0,0200 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	64,62	64,69	64,50 %
H	4,01	4,14	4,00 „

2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol, $C_{27}H_{19}N_5O_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2C_{10}H_6OH$, analog den früheren β -Naphtholprodukten gewonnen, bildet die Verbindung einen dunkelvioletten, amorphen Niederschlag.

- I. 0,0948 g gaben 12,25 ccm N bei 17° und 761 mm.
 II. 0,1140 g „ 14,75 ccm N bei 19° „ 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	15,18	15,23	15,08 %

2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$. Zur Diazotierung des 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthylamins hat sich 50° als Temperatur am günstigsten erwiesen. Man erhält das Salz in gelbbraunen, feinen verfilzten Nadeln. Nachstehende Analysen zeigen das Verhalten des Salzes beim Aufbewahren.

- I. 0,0514 g gaben nach 1 Tage 3,35 ccm Diazo-N bei 15° und 764,5 mm, entspr. 7,77% (ber. 7,92%) . -0,15 %
 II. 0,0490 g gaben nach 2 Tagen 3,2 ccm N bei 18° und 763,5 mm, entspr. 7,69% Diazo-N -0,23 „
 III. 0,0574 g gaben nach 4 Tagen 3,5 ccm N bei 14° und 770 mm, entspr. 7,35% Diazo-N -0,57 „
 IV. 0,1008 g gaben nach 8 Tagen 6,15 ccm N bei 21° und 767 mm, entspr. 7,15% Diazo-N -0,78 „
 V. 0,0876 g gaben nach 2 Wochen 5,25 ccm N bei 22° und 757,5 mm, entspr. 6,91% Diazo-N . . -1,01 „
 VI. 0,0854 g gaben nach 3 Wochen 4,9 ccm N bei 20° und 758 mm, entspr. 6,67% Diazo-N -1,25 „

2-Methyl-6-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{17}H_{12}N_5O_2Cl$, analog den früheren Verbindungen

durch Diazotieren von 2-Methyl-6-nitrobenzolazo- α -naphthylamin bei 45—50° bereitet, bildet es, aus wäßriger Lösung durch Eiskühlung abgeschieden, feine lange, teilweise verzweigte gelbbraune Nadeln. Das nach gutem Abpressen im Vakuum-exsiccator getrocknete Salz war analysenrein, verliert aber, wie die Analysen zeigen, beim Aufbewahren einen Teil seines Stickstoffs.

I.	0,0722 g gaben nach 6 Stunden 5,15 ccm N bei 24°	Differenz
	und 753 mm, entspr. 8,12% Diazo-N (ber. 7,92%)	+ 0,20 %
II.	0,0436 g gaben nach 1 Tage 2,90 ccm N bei 18°	
	und 763,5 mm, entspr. 7,84% Diazo-N	- 0,08 „
III.	0,0420 g gaben nach 2 Tagen 2,6 ccm N bei 12°	
	und 759 mm, entspr. 7,41% Diazo-N	- 0,51 „
IV.	0,0472 g gaben nach 4 Tagen 2,85 ccm N bei 20°	
	und 770 mm, entspr. 7,13% Diazo-N	- 0,78 „
V.	0,0976 g gaben nach 8 Tagen 5,8 ccm N bei 19°	
	und 752 mm, entspr. 6,88% Diazo-N	- 1,03 „

Von den vier angeführten Methylnitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchloriden ist das beständigste dasjenige, welches NO₂ in 5 enthält, während dasjenige mit NO₂ in 3 sich als unbeständigstes erwiesen hat.

Im folgenden sei über einige Versuchsreihen berichtet, die eine Überführung der halogen- bzw. nitrosubstituierten Benzolazo- α -naphthalindiazoniumsalze in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren bezweckte. Als erster Repräsentant solcher Verbindungen ist von J. Tröger und J. Pietrowski (a. a. O.) die p-Chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure beschrieben, die aus festem p-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid über das entsprechende Diazosulfonat durch Reduktion mit Schwefelammon erhalten wurde. Als nun diese Methode auf weitere analoge Verbindungen übertragen werden sollte, stießen wir bei der Reduktion des Diazosulfonats mit Schwefelammon auf Schwierigkeiten und haben deshalb uns des Zinnchlorürs als Reduktionsmittel bedient. Durch einen Zufall sind wir auch einmal beim Einleiten von SO₂-Gas in die wäßrige Diazoniumsalzlösung direkt zur reinen Hydrazinsulfosäure gelangt, doch muß die Entstehung solcher Verbindungen auf diesem Wege von ganz besonderen Bedingungen abhängig sein, da bei Wiederholung dieser Versuchsreihe meist Gemische und kein einheitliches Produkt resultierte.

m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Läßt man eine konzentrierte wäßrige Lösung des reinen Diazoniumchlorids in eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von Natriumbisulfit einfließen, so fällt erst das metastabile blutrote Salz aus, das beim Stehen in das dunkelrotbraune stabile Salz übergeht. Daß dieses stabile Salz entstanden war, konnte durch das Ausbleiben des Diazo-N-Nachweises festgestellt werden. Aus Wasser von 45° wurde das stabile Salz in kleinen goldgelben verfilzten Nadelchen erhalten.

0,1560 g gaben 0,0276 g Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,80	5,73 %

m-Chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{ClSO}_3 = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{NHSO}_3\text{H}$. Die Überführung des vorhergenannten Salzes in die entsprechende Hydrazinsulfosäure gelingt besser, wenn man an Stelle des sonst benutzten Schwefelammons als Reduktionsmittel Zinnchlorür verwendet. Zu diesem Zwecke trägt man die wäßrige Lösung des Diazosulfonats in 25 Prozent Salzsäure ein, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthält. Hierbei scheidet sich die tiefrot gefärbte Hydrazinsulfosäure ab und das Ende der Reduktion ist dann erreicht, wenn die Säure sich gut abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit völlig geklärt ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man, wäscht gut aus, streicht den Niederschlag auf einen Tonteller, trocknet anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 105° . Die amorphe Hydrazinsulfosäure diene zur Analyse.

0,1296 g gaben 16,4 mm N bei 18° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,80	14,84 %

Daß es sich in diesem Produkte um eine Hydrazinsulfosäure handelt, beweist ihre Kondensationsfähigkeit mit Salicylaldehyd.

o-Oxybenzyliden-m-chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OCl} = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH})$. Wird die vorgenannte Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd in wenig Alkohol suspendiert und nach Zusatz einer geringen

Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt, so besteht der Rohrinhalt aus dem Chlorhydrat des Hydrazons. Dieses sammelt man nach dem Erkalten, durch scharfes Absaugen es von dem flüssigen Teile des Rohrinhaltes trennend, und setzt das Chlorhydrat mit 10 Prozent Ammoniak zum freien Hydrazon um. Man erhält dieses als gelbroten amorphen Körper, der, da sich ein passendes Krystallisationsmittel bisher nicht finden ließ, gut ausgewaschen und bei 105° getrocknet wurde. Als Schmelzpunkt wurde für das Hydrazon $155\text{--}157^{\circ}$ ermittelt.

Einer eigenartigen Erscheinung mag hier noch betreffs der m-Chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure Erwähnung getan sein. Es ist einmal durch einen bisher noch nicht aufgeklärten Zufall gelungen, durch Einleiten von SO_2 -Gas in die wäßrige Lösung des reinen m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorids direkt zu dieser Hydrazinsulfosäure zu kommen. In diesem Falle ergab sich ein blauschwarzes Produkt¹⁾, das nach dem Auswaschen und Trocknen nachstehende Analysenwerte lieferte.

- I. 0,0942 g gaben nach Dennstedt 0,1756 g CO_2 , 0,0580 g BaSO_4 und 0,0356 g AgCl ; die Wasserbestimmung verunglückte.
 II. 0,0836 g gaben 10,6 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,98	50,85	— %
H	3,48	—	— "
N	14,88	—	14,82 "
S	8,51	8,46	— "
Cl	9,41	9,35	— "

Bei Wiederholung dieses Versuches wurden meist dunklere Produkte gewonnen, in denen Diazo-N noch nachzuweisen war. Daß eine Sulfurierung durch dies SO_2 -Gas erfolgt, wird durch den S-Gehalt bewiesen, daß eine Reduktion außerdem eingetreten, wurde durch die Farbe und die negative Diazo-N-Probe erkannt. Eine analoge p-Bromverbindung wird später noch beschrieben, bei dieser geben auch die H-Bestimmungen darüber Aufschluß, daß es sich um eine Hydrazinsulfosäure handelt. Die Entstehung einer solchen Sulfosäure hat

¹⁾ Die Färbungen der Hydrazinsulfosäuren hängen von der mehr oder minder kompakten Beschaffenheit der Fällung ab.

nichts Auffallendes, da beim Benzoldiazoniumsalz durch Einleiten von SO_2 unter besonderen Versuchsbedingungen man $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{NHSO}_3\text{H}$ direkt in einer Reaktion erhält, während diazotiertes m-Toluidin noch viel leichter die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{NHSO}_3\text{H}$ liefert, allerdings andere in dieser Hinsicht geprüfte Diazoniumsalze sich völlig negativ verhalten, wiewohl analoge Hydrazinsulfosäuren sich auf dem Wege der Synthese aufbauen lassen.

Wir haben auch die diazosulfosauren Salze der drei entsprechenden Brombenzolazo- α -naphthaline bereitet und das Salz der p-Verbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür in die entsprechende Hydrazinsulfosäure übergeführt, von der schon gesagt, daß durch einen Zufall ihre Darstellung durch Einleiten von SO_2 in die Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorids geglückt war.

o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{BrSO}_3\text{Na} = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$, man läßt das in Wasser von 40° gelöste o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid in eine mit Soda alkalisch gebaltene Natriumbisulfidlösung einfließen. Aus der anfangs blutrot gefärbten Lösung scheidet sich bereits nach kurzem ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag ab, der aus Wasser von 70° in kleinen goldgelben, verfilzten Nadelchen krystallisiert.

I. 0,1586 g gaben 0,0252 g Na_2SO_4 .
 II. 0,1224 g „ 0,0196 g Na_2SO_4 .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,21	5,17	5,19 %

m-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{BrSO}_3\text{Na}$. Das analog der o-Verbindung erhaltene blutrote Produkt krystallisiert aus Wasser von 50 bis 60° in kleinen goldgelben, verästelten Nadelchen.

0,1644 g gaben 0,0256 g Na_2SO_4 .

Berechnet:		Gefunden:	
Na	5,21	5,04 %	

p-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{BrSO}_3\text{Na}$, wird zunächst als blutroter, beim Verweilen in der Flüssigkeit braunrot werdender amorpher

Niederschlag erhalten und bildet kleine goldgelbe, verästelte Nadelchen (aus Wasser von 60°).

- I. 0,1414 g gaben 0,0224 g Na₂SO₄.
 II. 0,1888 g „ 0,0300 g Na₂SO₄.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,21	5,13	5,15 %

p-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure, C₁₆H₁₃N₄BrSO₃ = BrC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.NHSO₃H. Zur Gewinnung dieser Säure läßt man die Lösung des p-brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosauren Natriums (in viel Wasser von 50°) in viel 25 prozent. Salzsäure, welche die zur Reduktion erforderliche Menge von Zinnchlorür gelöst enthält, fließen. Die anfangs dunkelviolette Fällung nimmt nach einiger Zeit eine tiefblauviolette Färbung an, setzt sich ab, wird filtriert, mit Salzsäure nachgewaschen, auf einem Tonteller und schließlich im Exsiccator getrocknet. In zerriebenem Zustande zeigt sie eine blauschwarze Farbe mit cantharidengrünem Schimmer.

0,0990 g gaben 11,2 ccm N bei 20° und 763,5 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,31	13,24 %

Der Charakter der genannten Hydrazinsulfosäure wird durch nachstehendes Kondensationsprodukt bewiesen.

o-Oxybenzyliden-p-brombenzolazo- α -naphthalinhydrazon, C₂₃H₁₇N₄OBr = BrC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.N=CHC₆H₄OH, dieses Hydrazon entsteht, wenn man die Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd, wenig Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet, man sammelt das feste Chlorhydrat des Hydrazons nach dem Erkalten, wäscht mit wenig Alkohol nach, digeriert schließlich mit 10 prozent. Ammoniak und krystallisiert das so gewonnene dunkelrote Hydrazon aus verdünntem Alkohol. Man erhält es so in kleinen weinroten, zu Büscheln vereinigten Blättchen vom Schmp. 198°.

- I. 0,0508 g gaben 5,6 ccm N bei 18° und 762 mm.
 II. 0,0988 g „ 11,2 ccm N bei 22° „ 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	12,6	12,96	13,15 %

Wie schon früher erwähnt, war es auch möglich gewesen, durch Einleiten von SO_2 -Gas in eine Lösung von p-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid zu der vorgenannten, auf anderem Wege bereiteten Hydrazinsulfosäure zu gelangen. Die Diazoniumsalzlösung wurde zu diesem Zwecke bei etwa 50° mit SO_2 gesättigt. Nach eintägigem Stehen hatte sich dann ein äußerst fein verteilter Niederschlag in einer sonst völlig klaren Lösung abgesetzt, der durch Dekantation ausgewaschen und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

- I. 0,0770 g gaben 0,1286 g CO_2 und 0,0218 g H_2O .
 II. 0,1150 g „ 0,1920 g CO_2 , 0,0322 g H_2O , 0,0632 g BaSO_4 und 0,0508 g AgBr.
 III. 0,0902 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	45,60	45,56	45,55	— %
H	3,11	3,17	3,13	— „
N	13,31	—	—	13,26 „
S	7,62	—	7,55	— „
Br	18,98	—	18,80	— „

Wiewohl diese Hydrazinsulfosäure nicht krystallinisch war, hat ihre Analyse doch befriedigende Werte ergeben. Ihre Bildungsweise ist eigenartig, doch nicht unwahrscheinlich, wiewohl sie ein Zufallsprodukt und nur unter ganz besonderen Konzentrationsbedingungen der mit SO_2 behandelten Diazoniumsalzlösung zu entstehen scheint. Daß bei ihrer Entstehung solche Bedingungen maßgebend sein müssen, ist aus der von dem einen von uns schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtung zu entnehmen, daß Benzoldiazoniumsalzlösung beim Einleiten von SO_2 je nach der Konzentration und dem Säuregehalt drei ganz verschiedene Reaktionsprodukte geben kann, von denen Azobenzolhydrazinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.NHSO}_3\text{H}$, nur bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen als Hauptprodukt entsteht. Daß Alkalisulfit mit Diazoniumsalz hydrazinsulfosaure Salze liefern kann, ist aus zahlreichen Beispielen in der Literatur ersichtlich. Leider ist uns die Darstellung dieser Säure nur einmal geglückt, bei allen anderen Versuchen erhielten wir Gemische von Diazosulfosäure und Hydrazinsulfosäure.

p-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{16}H_{10}N_5SO_3Na = NO_2C_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$, wurde analog den vorgenannten diazosulfosauren Salzen bereitet. Die nach zweitägigem Stehen gesammelte stabile Form des Salzes gab nach dem Krystallisieren aus Wasser von 60° kleine verfilzte, goldgelbe Nadelchen.

- I. 0,0756 g gaben 0,0130 g Na_2SO_4 .
 II. 0,1168 g „ 0,0202 g Na_2SO_4 .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,65	5,57	5,60 %

Daß aber auch Hydrazinsulfosauren mit NO_2 -Substituenten im Benzolkern zu erhalten sind, lehren nachstehende Versuche.

Wir sind zu einer 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosaure, $C_{17}H_{15}N_5SO_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$, gelangt, als wir eine auf $45-50^\circ$ erwärmte konzentrierte, wäßrige, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid zu wiederholten Malen mit SO_2 -Gas sättigten. Die anfangs lehmfarbige kolloidale Lösung schied schließlich einen blauviolett bis schwarz erscheinenden Niederschlag ab, der zunächst durch häufiges Dekantieren ausgewaschen, dann an der Luft und schließlich bei 105° getrocknet wurde.

- I. 0,0808 g gaben 0,1504 g CO_2 , 0,0270 g H_2O und 0,0464 g $BaSO_4$.
 II. 0,0966 g „ 14,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	50,85	50,78	— %
H	3,77	3,74	— „
S	7,99	7,89	— „
N	17,46	—	17,39 „

Eine weitere isomere Säure wurde über das Diazosulfonat bereitet.

2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Natrium, $C_{17}H_{12}N_5SO_3Na = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6N_2SO_3Na$. In der üblichen Weise bereitet, bildet das Salz einen blutroten amorphen Niederschlag, der nach 48 Stdn. eine rotbraune Farbe angenommen hatte und nach dem Krystallisieren aus wenig Wasser von 50° rötlichgelbe, feine verfilzte Nadelchen bildet.

Derivate von Benzol- u. Toluolazonaphthylamin 291

0,1286 g gaben 0,0196 g Na_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,45	4,94 %

Aus diesem in Wasser von 50° gelöstem Salze schied Salzsäure die freie 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{SO}_5$, in schwarzbraunem amorphen Zustande ab, die nach dem Trocknen im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse diente.

0,1908 g gaben 0,3568 g CO_2 , 0,0558 g H_2O und 0,1015 g BaSO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,11	51,02 %
H	3,28	3,27 „
S	8,02	7,31 „

Durch Einfließenlassen einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Diazosulfosäure in 25 proz. Salzsäure, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthielt, erhält man nach etwa einstündigem Stehen des Gemisches in der Kälte die 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{SO}_5 = (\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH.NHSO}_3\text{H}$. Der rötlichviolette Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Salzsäure erst an der Luft, dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält die Sulfosäure auf diese Weise als ein tiefblauschwarzes amorphes Produkt mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer.

I. 0,1537 g gaben 0,2862 g CO_2 , 0,0520 g H_2O und 0,0888 g BaSO_4 .

II. 0,0946 g „ 14 ccm N bei 17° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,85	50,83	— %
H	3,77	3,79	— „
S	7,99	7,94	— „
N	17,46	—	17,40 „

Wiewohl die Analyse ein sehr befriedigendes Resultat ergab, so haben wir doch, da der Unterschied in den Analysenwerten zwischen einer Diazo- und einer Hydrazinsulfosäure nur ein geringer ist, mit der vorgenannten Hydrazinsulfosäure eine Kondensation mit Salicylaldehyd ausgeführt. Wenn tatsächlich es sich in dem analysierten Produkte um eine Hydrazinverbindung handelt, so mußte diese unter Abspaltung der

Sulfosäuregruppe bei der Kondensation ein Hydrazon ergeben, was denn auch der Fall war. Erwärmt man die mit Alkohol durchfeuchtete Hydrazinsulfosäure mit der berechneten Menge Salicylaldehyd und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man das blauviolett gefärbte Hydrazonchlorhydrat. Nach dem Erkalten saugt man dieses ab, macht durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak das Hydrazon frei, das ein fuchsinrotes amorphes Produkt bildete und für das ein geeignetes Krystallisationsmittel bisher nicht sich ausfindig machen ließ. Für dieses *o*-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazon, $C_{24}H_{18}N_5O_3 = (CH_3)(NO_2)C_6H_3N_2C_{10}H_6NH \cdot N:CHC_6H_4OH$ wurde als Schmp. 165° ermittelt.

Nachstehende Analysen bestätigen, daß es sich um das gewünschte Hydrazon handelt, daß mithin tatsächlich das Ausgangsmaterial eine Hydrazinsulfosäure gewesen ist.

- I. 0,0486 g gaben 0,1204 g CO_2 (Wasserbest. verunglückt).
 II. 0,0886 g „ 0,2196 g CO_2 und 0,0372 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	67,73	67,59	67,60 %
H	4,50	—	4,70 „

Durch die letztgenannten Versuchsreihen ist tatsächlich der Beweis erbracht, daß sich halogen- und nitrosubstituierte Derivate von Benzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure bereiten lassen, daß aber ihre Darstellung große Schwierigkeiten bieten kann. Wiewohl es uns gelungen ist, durch direkte Einwirkung von SO_2 auf die Diazoniumsalzlösung Produkte zu erhalten, deren vollständige Analyse für die Bildung von Hydrazonsulfosäuren zu sprechen scheint, so ist dieser neuen Bildungsweise so lange kein besonderer Wert beizumessen, so lange die Versuchsbedingungen, unter denen ein einwandfreies Produkt erhalten wird, noch nicht festgelegt sind.

Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds

Von

J. Tröger und St. Gerö

(Eingegangen am 21. Mai 1926.)

Als Ausgangsmaterial diente der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, dessen Darstellung zuerst von J. Tröger und E. Dunker¹⁾ beschrieben und dessen großes Reaktionsvermögen von genannten Autoren sowie von J. Tröger und H. Fromm²⁾ erkannt wurde. An diesem Aldehyde sollte die Brauchbarkeit der Friedländerschen Chinolinsynthese ermittelt und in den nach diesem Verfahren gewonnenen Chinolinderivaten der Einfluß des o-ständigen (OCH₃) geprüft werden, da nach noch nicht veröffentlichten, im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchungen diese Gruppe gemeinsam mit einem β -ständigen (SO₂R) sich als sterisch hindernd erwiesen hat. Auf die genannte Synthese selbst ist (OCH₃) ohne nachteiligen Einfluß; mit Aceton liefert der Aldehyd das o-Methoxychinaldin, das schon von O. Doebner und W. v. Miller³⁾ aus o-Anisidin durch Erhitzen mit Paraldehyd und Salzsäure erhalten und auch schon zu einer Tetrahydroverbindung reduziert worden ist. Mit Acetophenon gibt der Aldehyd das gleichfalls schon bekannte ölige o-Methoxy- α -phenylchinolin, welches Doebner⁴⁾ durch Erhitzen von Phenyl-o-methoxycinchoninsäure, die aus o-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd gewonnen war, erhalten hat. Reduktion dieser öligen Chinolinbase mit Zinn und Salzsäure führte zu dem mit Wasserdampf flüchtigen, aber festen Py-Tetrahydro-o-methoxy- α -phenylchinolin. Eine Hydrierung

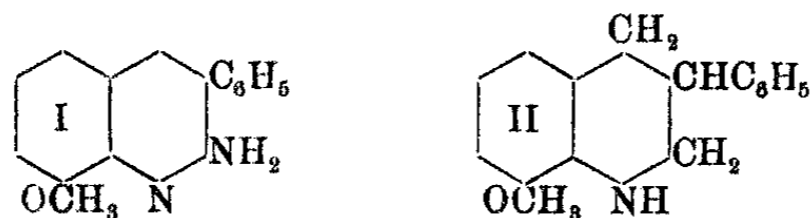
¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 217 (1925).

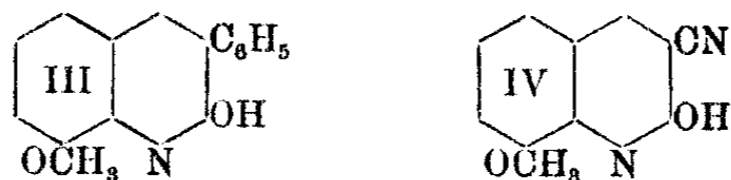
³⁾ Ber. 17, 1705 (1884).

⁴⁾ Ann. Chem. 249, 107 (1888).

im Benzolkern war ausgeschlossen, da in diesem Kerne bereits (OCH_3) als Substituent vorhanden ist, der eine Hydrierung verhindert. Mit Benzylcyanid kondensiert sich der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu dem *o*-Methoxy- α -amido- β -phenylchinolin (Formel I). Bei dieser Kondensation wandern die Wasserstoffatome der Amidogruppe vom Aldehyd zum N des Benzylcyanids und geben die α -ständige Amidogruppe. Möglicherweise ist hier auch Tautomerie anzunehmen, so daß im Pyridinkern an Stelle von $-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)-$ auch die Konfiguration $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH})-$ denkbar ist. Diese gut krystallisierende Chinolin-

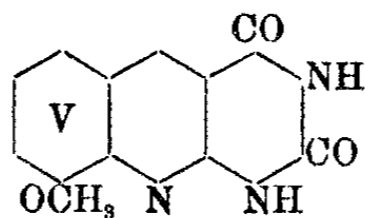


base, die zur Salz- und Doppelsalzbildung fähig ist, geht bei der Reduktion in Py-Tetrahydro-*o*-methoxy- β -phenylchinolin (Formel II) über, ein Isomeres des schon erwähnten Py-Tetrahydro-*o*-methoxy- α -phenylchinolins. Bei der Reduktion, die zu Produkt II geführt hat, ist außer der Hydrierung des Pyridinkerns die Abspaltung der α -ständigen Amidogruppe erfolgt. Dasselbe Hydrierungsprodukt wurde auch erhalten, als die Dibenzylverbindung der α -Amidobase hydriert wurde, in diesem Falle war außer der Hydrierung die Abspaltung von Dibenzylamin eingetreten. Salpetrige Säure verwandelt die Verbindung I in *o*-Methoxy- β -phenylcarbostyryl (Formel III), bei dem gleichfalls Tautomerie anzunehmen ist und dessen Reduktion an der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in Salzsäure scheiterte.



Mit Cyanessigester kondensiert sich der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd zu *o*-Methoxy- β -cyancarbostyryl (Formel IV). Verseifung dieser Cyanverbindung führte zur *o*-Methoxycarbostyryl- β -carbonsäure, die wir auch direkt durch Kondensation des Aldehyds mit Malonsäure gewinnen und durch Analyse des Silbersalzes näher charakterisieren konnten. Reduktion der Verbindung IV mit Zinn und Salzsäure gab nach Alkalisieren

ein ziemlich klares Destillat beim Abblasen mit Wasserdampf, das mit Eisenchlorid die für viele Tetrahydrochinolinderivate charakteristische Rotfärbung zeigte. Es gelang jedoch nicht, die Isolierung einer einwandfreien Hydroverbindung sowie der Nachweis von NH_3 , der von einer etwaigen Spaltung oder Zerstörung hätte herrühren können. Es ist daher anzunehmen, daß die β -ständige (CN)-Gruppe für den Fall, daß sie reduziert war, fester als (NH_2) in α -Stellung sitzt. Eine Kondensation des Aldehyds mit Barbitursäure führte zur Verbindung (V), in der ein Diketotetrahydro-o-methoxychinolindiazin oder o-Meth-

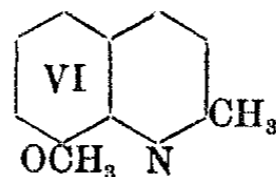


oxy-2,4-dioxychinopyrimidin vorliegt. In diesem Pyrimidin-derivat sind die basischen Eigenschaften des Chinolinkerns erloschen, es zeigt vielmehr sauren Charakter, bildet Natrium- und Silbersalz sowie eine Monobenzoylverbindung. Spaltung ergibt neben Harnstoff dieselbe o-Methoxycarbo-styryl- β -carbon-säure, welches aus Malonsäure durch Aldehyd entsteht.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente m-Oxybenzaldehyd, ein technisches Produkt, die Nitrierung desselben und Isolierung des 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyds geschah nach der Vorschrift von Fr. Rieche¹⁾, die Reduktion zum 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach dem von J. Tröger und E. Dunker (a. a. O.) ausgearbeiteten Verfahren.

o-Methoxychinaldin (Formel VI), $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$, diese von O. Doebner und W. v. Miller (a. a. O.) schon auf anderem



Wege erhaltene Chinolinbase entsteht, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit überschüssigem Aceton in alkoho-

¹⁾ Ber. 22, 2347 (1889).

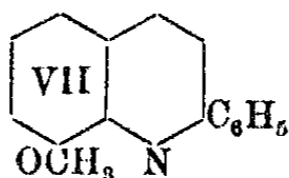
lischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das feste Reaktionsprodukt aus Benzol wiederholt krystallisiert. Die so gewonnenen weißen Prismen zeigten den Schmp. 125°, der mit dem von genannten Autoren gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurde das bisher noch unbekannte Goldsalz, $C_{11}H_{11}ON \cdot HAuCl_4$, bereitet. Dasselbe fällt sofort in langen braunen Nadeln aus, wenn man Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base fügt. Das Salz schmilzt bei 153° unter Zersetzung.

0,467 g gaben 0,0179 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	38,33	38,40 %

α -Phenyl-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}ON$ (Formel VII).

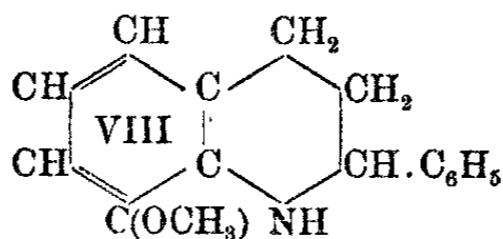


Diese gleichfalls schon von O. Doebner (a. a. O.) bereitete Verbindung entsteht glatt, wenn man 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Acetophenon in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge etwa 1 Tag bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein öliges Produkt, dem man nach dem Lösen in Salzsäure das nicht in Reaktion getretene Acetophenon durch Ausäthern entzieht. Da das α -Phenyl-o-methoxychinolin ein dickes rotes Öl bildete, so wurde es zur Identifizierung in sein Platinsalz, $(C_{16}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ verwandelt. Dieses Salz scheidet sich sofort in rotbraunen Nadeln bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base ab und gab beim Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure lange Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und sich bei 195—197°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

0,1002 g verloren bei 105° an Gewicht 0,0040 g u. gaben 0,0216 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	4,09	4,0 %
Pt	21,3	21,55 „

Py-Tetrahydro- α -phenyl-o-methoxychinolin,
 $C_{18}H_{17}NO$ (Formel VIII). Zu dieser Verbindung gelangt man,



wenn man α -Phenyl-o-methoxychinolin in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure mit einem möglichst reaktionsfähigen Zinn erhitzt. Am besten hat sich bei früheren Versuchen zu diesem Zwecke ein blattähnliches Handelszinn (kein Stanniol) geeignet. Die Reaktionsflüssigkeit war anfangs dunkelrot, später hellrot, dunkelgelb und nach etwa 10 stündigem Erhitzen hellgrün, nahezu farblos. Nach dem Alkalisieren mit Natronlauge ließ sich mit Wasserdampf die hydrierte Base abblasen. Sie bildet weiße, bei 58° schmelzende Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und Mineralsäuren leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid die für hydrierte Chinolinbasen charakteristische Rotfärbung. Ein festes, an der Luft leicht zerfließliches, in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat kann man durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung der Base bereiten.

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{21}NO_2$. Zu dieser Verbindung, welche den Benzoylrest am N gebunden enthält, gelangt man, wenn man vorgenanntes Chlorhydrat nach Schotten-Baumann benzoyliert. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen weißen Nadeln, die bei 104° schmelzen und beim Liegen sich bräunen.

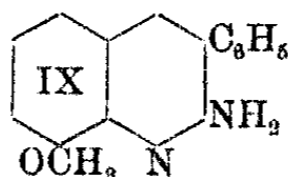
0,0929 g gaben 0,2740 g CO_2 und 0,0546 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,47	80,44 %
H	6,14	6,53 „

Um diese Benzoylverbindung zu spalten, wurde sie 6 Stdn. mit Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Hierbei wurde neben Benzoesäure die Chinolinbase zurückerhalten, deren Schmelzpunkt etwas tiefer, bei 57° gefunden wurde. Die Entstehung der Benzoylverbindung ist ein Beweis für die im Pyridinkern erfolgte Hydrierung. Eine gleichzeitige Hydrierung

des Benzolkerns ist von vornherein ausgeschlossen, weil dieser einen Substituenten enthält.

α -Amino- β -phenyl- α -methoxychinolin, $C_{16}H_{14}N_2O$ (Formel IX). Diese bisher noch unbekannte Verbindung wird



erhalten, wenn man Benzylcyanid mit 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung in Gegenwart einiger Tropfen Natronlauge etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das gelbe krystallinische Reaktionsprodukt aus Eisessig reinigt. Die gereinigte Verbindung bildet schön gelb gefärbte hexagonale Prismen, die in Alkohol, Äther, Benzol schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Eisessig und Mineralsäuren löslich sind, in letzterem Falle unter Salzbildung. Die Base schmilzt bei 222° .

- I. 0,1134 g gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0556 g H_2O .
 II. 0,1277 g „ 12,4 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	76,77	76,67	— %
H	5,64	5,49	— „
N	11,20	—	11,16 „

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot HCl$, scheidet sich aus einer Lösung der Base in heißer alkoholischer Salzsäure beim Erkalten in weißen rhombischen Säulen aus und schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

0,1241 g gaben 0,0604 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	12,35	12,07 %

Quecksilberchloridsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_2HgCl_4$, entsteht sofort in Form weißer Nadeln, wenn man zur Chlorhydratlösung Quecksilberchlorid gibt. Aus verdünnter alkoholischer Salzsäure konnten lange Nadeln gewonnen werden, die beim Erhitzen sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen.

0,1716 g gaben 0,0467 g HgS .

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	23,6	23,46 %

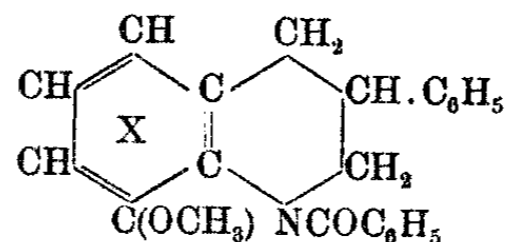
Golddoppelsalz, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot HAuCl_4$, das aus dem Chlorhydrat bereitete Salz bildet lange kirschrote Nadeln und wurde zwecks Reinigung aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert.

0,1079 g gaben 0,0358 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	33,38	33,16 %

Reduktion des *o*-Methoxy- α -amino- β -phenylchinolins unter Bildung von Py-Tetrahydro- β -phenyl-*o*-methoxychinolin. Ganz analog wie J. Tröger und A. Ungar¹⁾ an den α -Amido- β -arylsulfonchinolinen es gezeigt haben, wird auch an dem α -Amino- β -phenyl-*o*-methoxychinolin die α -ständige Amidogruppe bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure als Ammoniak abgespalten. Außerdem erfolgt noch die Hydrierung am Pyridinkern, nicht aber am Benzolkern, da letzterer wegen der anwesenden (OCH₃)-Gruppe eine Hydrierung nicht erfahren kann. Zwecks Reduktion wurde die Ausgangsbasis in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure mit Zinn etwa 1 Tag erhitzt. Die anfangs grüne Lösung wurde immer heller, schließlich farblos, ein Zeichen, daß die Reduktion beendet ist. Nach dem Alkalisigmachen wurde die hydrierte Base mit Wasserdampf abgeblasen und mittels Äther dem Destillat entzogen. Die Base selbst ist ein festes, aus weißen sternförmig angeordneten Nadeln bestehendes Produkt vom Schmp. 61°. Ihr Chlorhydrat wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung der Base in Form weißer Krystalle erhalten, die beim Erhitzen, ohne einen Schmelzpunkt zu besitzen, sich zersetzen. Das so bereitete Chlorhydrat wurde zur Charakterisierung nach Schotten-Baumann benzoyliert.

N-Benzoyl-Py-tetrahydro- β -phenyl-*o*-methoxychinolin, $C_{23}H_{21}O_2N$ (Formel X). Wird das in wenig Wasser



gelöste Chlorhydrat nach dem Alkalizusatz mit Benzoylchlorid geschüttelt, so scheiden sich nach kurzem Schütteln (etwa

¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 243 (1925).

20 Minuten) weiße Krystalle genannter Benzoylverbindung ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in weißen Blättchen, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 100° schmelzen.

0,0800 g gaben 0,2358 g CO₂ und 0,0476 g H₂O.

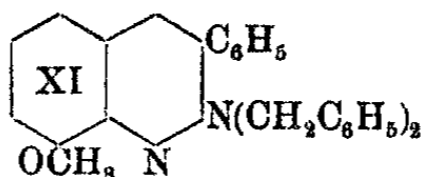
	Berechnet:	Gefunden:
C	80,47	80,40 %
H	6,14	6,60 „

Durch 6 stündiges Erhitzen der genannten Benzoylverbindung mit Salzsäure im Rohr bei Wasserbadtemperatur erfolgte Aufspaltung in Benzoesäure und Base, die dem alkalisch gemachten Rohrinhalte durch Äther entzogen und durch Abdunsten der gut getrockneten ätherischen Lösung vom gleichen Schmp. 61° wie die mit Wasserdampf destillierte Base erhalten wurde.

Das Py-Tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin (Schmp. 61°) zeigt ähnliche Eigenschaften wie das früher schon erwähnte Py-Tetrahydro- α -phenyl-o-methoxychinolin (Schmp. 58°), auch die Schmelzpunkte der beiden Benzoylverbindungen (100° bzw. 104°) liegen nur wenig Grade auseinander.

Daß die α -ständige Amidogruppe auch nach der Benzylierung bei der Reduktion als Dibenzylamin abgespalten wird, lehrte der nachstehende Versuch.

α -Dibenzylamino- β -phenyl-o-methoxychinolin, C₃₀H₂₆N₂O (Formel XI). Zur Gewinnung dieser Verbindung



wurde α -Amino- β -phenyl-o-methoxychinolin mit Benzylchlorid und alkoholischem Natriumäthylat 12 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt, nach vollendeter Umsetzung die das Dibenzylderivat enthaltende alkoholische Lösung vom darin suspendierten Kochsalz durch Filtrieren getrennt, nach weiterem Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion das überschüssige Benzylchlorid durch Ausschütteln mit Äther entzogen und schließlich durch Alkalisieren die Benzylverbindung gefällt. Man erhält sie so in Form von ganz schwach gelb gefärbten breiten Nadeln. Diese schwache Färbung bleibt auch nach

dem Umkrystallisieren bestehen, doch ist es auffallend, daß die nicht benzylierte Aminoverbindung intensiv gelbe Krystalle liefert. Die Dibenzylverbindung schmilzt bei 183° , also wesentlich niedriger als das Ausgangsmaterial (Schmp. 222°), aus dem sie bereitet ist.

0,0633 g gaben 0,1950 g CO_2 und 0,0364 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	83,72	84,08 %
H	6,10	6,44 „

Daß es sich um eine Dibenzyl- und nicht um eine Monobenzylverbindung handelt, geht aus der Analyse hervor, da letztgenannte Verbindung $81,18\%$ C und $5,94\%$ H verlangt.

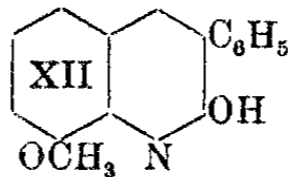
Bei der in der früher schon beschriebenen Weise ausgeführten Reduktion dieser Dibenzylverbindung mit Zinn und Salzsäure wurde unter Abspaltung der Dibenzylaminogruppe unter gleichzeitiger Hydrierung des Pyridinkerns das Py-Tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin erhalten und letzteres nach der Benzoylierung durch den Schmelzpunkt seiner früher schon beschriebenen Benzoylverbindung identifiziert.

Analoge Resultate haben J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) bei den α -Dimethyl- und α -Dibenzylamino- β -(p)-toluolsulfonchinolin erzielt, die bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den Sulfonrest als p-Thiokresol abspalteten und unter gleichzeitigem Verlust der α -ständigen Dialkylaminogruppe das Py-Tetrahydrochinolin gaben.

Zum Nachweis des abgespaltenen Dibenzylamins wurde der alkalische Destillationsrückstand, aus dem nach vollendeter Reduktion das Py-Tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin mittels Wasserdampf abgeblasen war, ausgeäthert und in die gut getrocknete ätherische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Hierbei wurde ein weißes krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 253° erhalten. Der Schmelzpunkt liegt allerdings etwas niedriger, da in der Literatur für Dibenzylaminchlorhydrat der Schmp. 256° angegeben ist, doch dürfte hiernach kein Zweifel mehr bestehen, daß die Dibenzylamingruppe tatsächlich bei der Reduktion abgespalten wird.

α -Oxy- β -phenyl-o-methoxychinolin, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (Formel XII). Dieses Carbostyrylderivat entsteht äußerst glatt, wenn man α -Amino- β -phenyl-o-methoxychinolin mit salpetriger Säure

behandelt. Man gibt zu diesem Zwecke zu der in Eisessig gelösten Aminoverbindung eine verdünnte Natriumnitritlösung

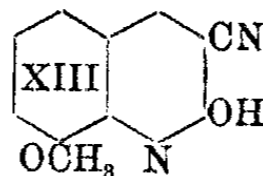


und erhitzt auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich dann das Carbestylderivat in hellbraunen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Form schöner durchsichtiger, hexagonaler Säulen von schwach bräunlicher Farbe erhalten worden. In Alkohol und Äther ist diese Verbindung schwer, in Wasser unlöslich und schmilzt bei 191°.

0,0589 g gaben 0,1645 g CO₂ und 0,0924 g H₂O.
0,1275 g „ 6,5 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,46	76,48 %
H	5,27	5,52 „
N	5,58	5,84 „

α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolin, (C₁₁H₈N₂O (Formel XIII). Wird 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit über-



schüssigem Cyanessigester in alkoholischer Lösung im Wasserbade erhitzt, so erfolgt, wenn man, um einer Verseifung der Cyangruppe vorzubeugen, den Zusatz von wenig Alkali unterläßt, keine Kondensation, dieselbe trat aber ein, als nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin noch weitere 2—3 Stunden erhitzt wurde. Hierbei schieden sich schön gelbe, seidenglänzende Nadeln während des Erhitzens aus, deren Menge sich beim Erkalten vermehrte. Bei Wiederholung des Kondensationsversuches konnte festgestellt werden, daß, wenn man von vornherein Pyridin zugibt, eine Erhitzungszeit von etwa 4 Stunden zur Vollendung der Reaktion ausreichend ist. In Alkohol, Äther und Eisessig ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser ist sie unlöslich, in Säure, Lauge und Ammoniak aber löslich. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmolz sie bei 252—253° unter Zersetzung.

0,0498 g gaben 0,1208 g CO₂ und 0,0188 g H₂O.
 0,1012 g „ 12,4 ccm N bei 23° und 754 mm.

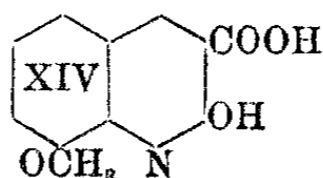
	Berechnet:	Gefunden:
C	66,00	66,15 %
H	4,00	4,10 „
N	14,00	13,90 „

Ein Reduktionsversuch mit diesem amphoter reagierenden α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolin bot große Schwierigkeiten. Es wurde wie bei früheren Versuchen mit Zinn und Salzsäure reduziert, doch ist es nicht gelungen, ein einwandfreies Hydrierungsprodukt in hinreichender Menge zu fassen. Daß eine Reduktion erfolgt und daß bei dieser die CN-Gruppe unberührt geblieben ist, lehren aber unsere Versuche. Destilliert man nach abgeschlossener Reduktion die alkalisch gemachte Lösung mit Wasserdampf, so erhält man ein klares Destillat, daß die für Tetrahydrochinolinderivate charakteristische rote Färbung mit Eisenchlorid lieferte. Diese Färbung beobachteten wir nur in dem wäßrigen Destillate, die noch saure Reduktionsflüssigkeit zeigt dieselbe nicht, auch geht beim Ausschütteln des Destillats oder des Destillationsrückstandes mit Äther die Substanz, welche die Färbung erzeugt, nicht in den Äther über, im Gegenteil, das wäßrige, der Ätherausschüttelung unterworfen Destillat zeigt die genannte Farbenreaktion stärker als vor dem Ausäthern. Ein Versuch, durch Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung ein Chlorhydrat einer hydrierten Chinolinbase zu erhalten, hat nur eine Trübung, aber keinen nennenswerten Niederschlag ergeben. Gibt man zu dieser mit HCl gesättigten ätherischen Lösung etwas Wasser und verdunstet dann die Lösung, so bleibt eine äußerst geringe Menge kleiner nadelförmiger Krystalle zurück, die zu einer weiteren Untersuchung nicht ausreichen. Im Destillat war Ammoniak nicht zu erkennen, der bei der Reduktion der CN-Gruppe bzw. bei der Aufspaltung des Chinolininges hätte entstehen können. Das der Reduktion unterworfen Ausgangsmaterial hatte nach dem Lösen in einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salzsäure eine hellgrüne Lösung gegeben, die beim etwa 10 stündigen Erhitzen mit Zinn völlig farblos geworden war.

Verseifung des α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolins führte zu

der entsprechenden Carbonsäure, die man auch, wie später gezeigt wird, durch Kondensation von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Malonsäure erhalten kann.

α -Oxy-o-methoxychinolin- β -carbonsäure, $C_{11}H_9NO_4$ (Formel XIV). Die Verseifung der entsprechenden Cyanverbin-



dung vollzieht sich sehr glatt, wenn man sie längere Zeit mit Natronlauge erwärmt. Das gebildete Natriumsalz der Säure bleibt in Lösung, die auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die Carbonsäure als weiße krystallinische Masse abscheidet. Während die Cyanverbindung den Schmp. 253° zeigt, konnte bei der aus ihr erhaltenen Säure bis 295° ein Schmelzen noch nicht beobachtet werden.

In kaltem Ammoniak löste sich die Säure leicht im Gegensatz zur Cyanverbindung, die darin nur in der Wärme löslich ist und gibt mit Silbernitrat ein Silbersalz, $C_{11}H_7NO_4Ag_2$.

0,0746 g gaben 0,0372 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,86	49,84 %

Da zwei Ag-Atome in die Säure eingetreten sind, so ist anzunehmen, daß sowohl das H der Carboxylgruppe als auch das H der Hydroxylgruppe einen Ersatz durch Ag erfahren hat.

Mit Barbitursäure liefert der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd bei der Kondensation nachstehendes Derivat.

o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin, $C_{12}H_9N_3O_3$ (Formel V). Zu diesem Produkt, das man auch als ein Chinopyrimidinderivat ansehen kann, gelangt man, wenn man äquivalente Mengen von Barbitursäure und α -Amino-3-methoxybenzaldehyd aufeinander einwirken läßt, indem man zur warmen wäßrigen Lösung des ersteren die alkoholische Lösung des letzteren gibt. Hierbei entsteht eine rote geschmolzene Masse, die beim Schütteln in ein gelbes Pulver übergeht, das durch eine geringe Menge eines rötlichen Körpers verunreinigt ist. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Man gewinnt auf diese Weise ein gelbes Produkt, das von

etwaigen Verunreinigungen durch Auskochen mit Alkohol und mit Wasser befreit wird. Aus siedendem Eisessig kann man die Verbindung in schönen großen Nadeln gewinnen. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser, leichter löst sie sich in heißem Eisessig mit gelbroter Farbe. Auch in Mineralsäuren ist sie löslich, bildet aber mit diesen keine faßbaren Salze, sie schmilzt bei 273—276°.

Durch die Analyse konnte festgestellt werden, daß die beim bloßen Zusammengeben der Lösungen der Komponenten entstehende Fällung ein Produkt darstellt, bei dem der Ringschluß zum Pyrimidinkern noch nicht eingetreten. Eine derartige Fällung war sehr hygroskopisch und zeigte in wäßriger Lösung eine sehr schöne grün bis blaue Fluoreszenz. Die Versuche, den Ringschluß zu bewirken, wurden mit verschiedenen Kondensationsmitteln, wie Natronlauge, Essigsäureanhydrid, schließlich aber auch durch bloßes Erhitzen wiederholt. Die Vorgänge waren ähnlich wie bei der erstgenannten Versuchsreihe, äußerlich läßt sich nicht feststellen, ob ein Ringschluß eingetreten oder nicht. Das Reinigen geschah gleichfalls analog dem früher Gesagten und auch der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ermittelte Schmp. 276—277° liegt nur wenige Grade höher als im ersten Falle. Wiewohl die Verbindung in Mineralsäuren sich löst, bildet sie keine Salze mit diesen, sondern krystallisiert aus Säurelösung unverändert wieder aus. Der saure Charakter der Verbindung ist besser ausgeprägt und es gelang die Darstellung eines Natrium- und eines Silber-salzes, auch ließ sich die Verbindung benzoylieren. Diese letztgenannten Reaktionen finden ihre Erklärung darin, daß die Diketoverbindung in tautomerer Form aufzutreten vermag. Die Analysen der zuerst erhaltenen hygroskopischen Verbindung vom Schmp. 273—276° gaben viel niedrigere, aber übereinstimmende Werte als wie die bei 276—277° schmelzende Verbindung, so daß man annehmen muß, daß durch Weglassung des Katalysators oder Abkürzung der Erhitzungszeit der Ringschluß gar nicht oder in sehr beschränktem Maße eingetreten ist. Daß aber bei genügendem Erhitzen oder Anwendung einer katalytisch wirkenden Substanz man den Ringschluß vollständig erreichen kann, wird durch nachstehende Analysen bewiesen.

I.	0,1553 g	gaben	0,3361 g	CO ₂	und	0,0574 g	H ₂ O.
II.	0,1497 g	„	0,3228 g	CO ₂	„	0,0536 g	H ₂ O.
III.	0,1332 g	„	0,2887 g	CO ₂	„	0,0496 g	H ₂ O.
IV.	0,1301 g	„	15,7 ccm	N bei 24°	und	763 mm.	

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	59,26	59,04	58,85	59,10	— %
H	3,79	4,10	4,00	4,14	— „
N	17,30	—	—	—	17,60 „

Wie schon erwähnt, hat die Verbindung saure Eigenschaften, dies wird durch Annahme einer tautomeren Formel verständlich, wenn man in dem Pyrimidinkern eine Wanderung des H vom NH zu der Carbonylgruppe unter Bildung von —C(OH) sich eingetreten denkt. Es scheint aber, daß diese H-Verschiebung nicht bei beiden NH-Gruppen erfolgt, da man sonst eine Dinatrium- bzw. Disilberverbindung erhalten müßte, während der Versuch nur zu Mononatrium- und Monosilbersalz geführt hat.

Mononatriumverbindung, C₁₂H₈N₃O₃Na. Dieselbe scheidet sich aus der heißen Lösung des Kondensationsproduktes in verdünnter Natronlauge beim Erkalten in gelben Flocken ab.

0,1592 g gaben 0,0421 g Na₂SO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	8,68	8,56 %

Eine Dinatriumverbindung, C₁₂H₇N₃O₃Na₂, würde 16,03% Na verlangen.

Monosilberverbindung, C₁₂H₈N₃O₃Ag, wird aus der Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in Form von gelbgrünlichen Flocken gefällt.

0,1161 g gaben 0,0356 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,86	30,65 %

Monobenzoylverbindung, C₁₉H₁₃N₃O₄, diese entsteht, wenn man das Kondensationsprodukt in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid kräftig schüttelt. Es scheidet sich hierbei sehr bald die Benzoylverbindung in hellgelb gefärbten Kristallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lange, große weiße Nadeln bilden, die in Alkohol

leicht löslich sind und in alkoholischer sowohl wie in wäßriger Lösung eine auffallend starke Fluorescenz erzeugen. Der Schmelzpunkt liegt bei 242—243°.

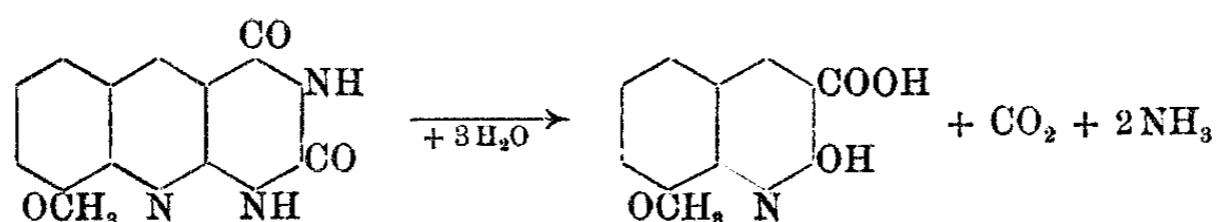
0,1081 g gaben 0,2606 g CO₂ und 0,0396 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,6	65,8 %
H	3,74	4,08 „

Eine Dibenzoylverbindung, C₁₂H₇O₃N₃(COC₆H₅)₂, kann nicht vorliegen, da für diese sich ein höherer C-Wert 69,18% berechnet.

Man erhält also, wie aus dem Mitgeteilten ersichtlich, nur Monoderivate, sowohl bei der Salzbildung, als auch bei dem Eintritt von Benzoyl. Es muß vorläufig unentschieden bleiben, an welcher Stelle das Metallatom bei der Salzbildung und die Benzoylgruppe bei der Benzoylierung in dem Pyrimidinkern aufgenommen wird, da infolge zweier anwesender NH- bzw. CO-Gruppen zwei Möglichkeiten denkbar sind.

Wird das Barbitursäurekondensationsprodukt mit wäßriger Natronlauge im Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt, so läßt sich nach dem Öffnen des Rohres Ammoniak und Kohlensäure nachweisen. Letztere wird nach dem Ansäuern des alkalischen Rohrinhaltens frei, hierbei fällt zugleich eine weiße krystallinische Masse aus, die bei 295° noch nicht schmolz. Es liegt ohne Zweifel in diesem Produkte, dessen Menge zur Analyse nicht ausreichend war, die o-Methoxy-carbostyryl-β-carbonsäure vor. Diese Säure ist durch Aufspaltung des Pyrimidinringes wie folgt neben CO₂ und NH₃ entstanden.



Diese Säure ist mit derjenigen identisch, die man bei der Verseifung des früher schon genannten α-Oxy-β-cyan-o-methoxychinolins erhält und die, wie der folgende Versuch lehrt, auch durch direkte Kondensation des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Malonsäure entsteht.

Wird eine alkoholische Lösung des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds mit Malonsäure versetzt, so entsteht eine rote Lösung und beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheiden sich

schon nach einer Stunde braun gefärbte Krystalle ab. Rascher vollzieht sich die Kondensation in Gegenwart einiger Tropfen Pyridin. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes löst man es in heißer Sodalösung, fällt dann wieder mit Salzsäure aus und krystallisiert die erhaltene gelatinöse Fällung aus Alkohol. Auf diese Weise gewinnt man das Kondensationsprodukt, in dem es sich um die o-Methoxy- α -oxychinolin- β -carbonsäure oder o-Methoxycarbo-styrylcarbonsäure, $C_{11}H_9O_4N$, handelt, in schönen, langen weißen Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind und bei 295° noch nicht schmelzen. Die Säure ist in gereinigtem Zustande in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung leicht, in Alkohol, Äther und Eisessig aber schwer löslich. Daß auf diesem Wege dieselbe Säure entsteht wie bei der Verseifung des α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolins, bestätigt die Analyse dieser Säure und ihres Silbersalzes.

0,0693 g gaben 0,1526 g CO_2 und 0,0290 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,02	60,06 %
H	4,50	4,70 „

Zu einem Disilbersalz, $C_{11}H_7NO_4Ag_2$, gelangt man, wenn man das in Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz mit Silbernitrat umsetzt, es bildet eine amorphe gelatinöse Masse.

0,1087 g gaben 0,0541 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,86	49,77 %

Zu dem gleichen Salze kamen wir, als wir das mit Sodalösung bereitete leicht lösliche Natriumsalz nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat umsetzten. Auch die so erhaltene Fällung zeigt Werte, die auf zwei eingetretene Ag stimmen.

0,0971 g gaben 0,0484 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	49,89	49,70 %

Hiernach müßte sowohl das H des α -ständigen OH und das H des β -ständigen COOH durch Silber ersetzt sein.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der
Universität zu Breslau

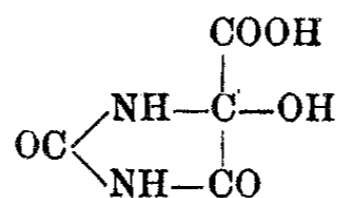
Zur Kenntnis der Alloxansäure

Von

Heinrich Biltz und Fritz Lachmann

(Eingegangen am 3. Juni 1926)

Abbauten in der Harnsäurereihe hatten zu zahlreichen Abkömmlingen der Alloxansäure geführt. Dabei ergab sich, daß die vorher für sie angenommene offene Formel durch die Ringformel einer 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure



zu ersetzen ist.¹⁾

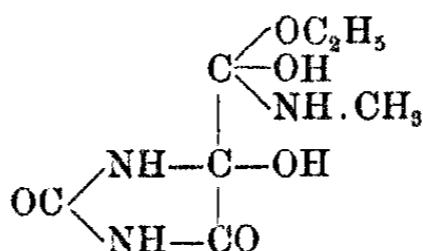
Im Anschlusse an die Beschreibung einer Reihe neuer Alloxansäurederivate wurde vor 5 Jahren eine Zusammenstellung ihrer damals bekannten Abkömmlinge veröffentlicht.²⁾ In ihr waren die wichtigen Amide und Alkamide besonders reichlich vertreten. Eine Vervollständigung liefert die vorliegende Arbeit. Von vornherein schien es eine einfache Aufgabe, die noch fehlenden Lücken auszufüllen. Bei der experimentellen Durcharbeitung zeigten sich jedoch Launen, und es machte mehrfach viel Arbeit, bis die geeigneten Versuchsbedingungen gefunden wurden. Hierüber ist im folgenden berichtet.

Zu einem besonders interessanten Ergebnis führte die Umsetzung des Alloxansäure-äthylesters mit Methylamin. Wenn dabei stark gekühlt wurde, schied sich ein Anlagerungsprodukt beider Stoffe aus, das mit lauwarmem Wasser in das

¹⁾ H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. Chem. 413, 68 (1916).

²⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 301 (1921).

Monohydrat des Alloxansäure-methylamids übergang. Wir geben dem Anlagerungsprodukte die Formel



und meinen, daß es den Weg für die bekannte Umsetzung weist, nach der aus Estern und Aminen Säureamide entstehen. Entsprechende Zwischenprodukte sind in anderen Fällen unseres Wissens nicht beobachtet worden; in unserem Falle ermöglichte die Schwerlöslichkeit des Stoffes seine Gewinnung.

Die folgende Übersicht von Hydantoin-carbonsäure-abkömmlingen stellt eine Erweiterung der vor 5 Jahren veröffentlichten Zusammenstellung, die oben erwähnt wurde, dar. Wie diese wird sie beim Arbeiten in der Gruppe nützlich sein.

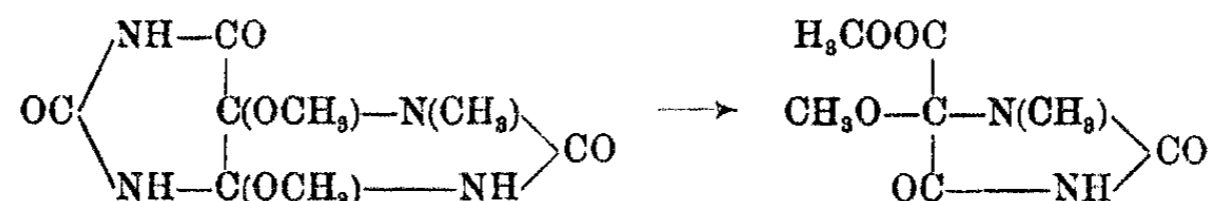
- 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-methyl- und Äthylester, diese Abhandlung.
 5-Oxy-hydantoylamid, Zers. 191°, Ann. Chem. 413, 59 (1916); diese Abh.
 5-Oxy-hydantoyl-methylamid (Monohydrat), Zers. 162—163°, diese Abh.
 5-Oxy-hydantoyl-äthylamid, Zers. 136°, diese Abh.
 5-Oxy-hydantoyl-phenylamid, Schmp. etwa 99°, diese Abh.
 5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäuremethylester, Schmp. 136°, Ann. Chem. 413, 19 (1916); diese Abh.
 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure-phenylamid, Schmp. 134°, diese Abh.
 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester, Schmp. 84—86°, diese Abh.
 5-Äthoxy-hydantoylamid, Zers. 225°, Ann. Chem. 423, 317 (1921); diese Abh.
 5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 111°, diese Abh.
 5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Monohydrat), Zers. etwa 136—137°, diese Abhandlung.
 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-dihydrat, Schmp. 54°, diese Abh.
 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-monohydrat, Schmp. 90—91°, diese Abh.
 1-Methyl-hydantoyl-methylamid, Schmp. 250—252°, Ann. Chem. 215, 285 (1882); Ber. 43, 1620 (1910); 45, 1668 (1912).
 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester, Schmp. 131°, Ann. Chem. 423, 136 (1921).
 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester, Schmp. 82—83°, diese Abhandlung.
 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoylamid, Schmp. 206—207°, Ann. Chem. 406, 90, 96 (1914); diese Abh.
 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 220—221°, Ber. 43, 1628 (1910); diese Abh.

- 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Monohydrat), Schmp. 131—132°, diese Abh.
- 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (Anhydrid), Schmp. 101—102°, diese Abh.
- 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoyl-amid, Zers. 254—255°, Ann. Chem. **406**, 87 (1914); Ber. **58**, 2747 (1925).
- 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoyl-methylamid, Zers. 270°, Ber. **58**, 2747 (1925).
- 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-amid, Zers. 238—239°, Ann. Chem. **406**, 85 (1914).
- 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 257—258°, diese Abh.
- 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid, Schmp. 224—225°, diese Abh.
- 3-Methyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 178—180°, Ann. Chem. **423**, 278 (1921).
- 3-Methyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Hydrat, Schmp. etwa 115—117°, Ann. Chem. **423**, 278 (1921).
- 3-Phenyl-hydantoyl-methylamid, Schmp. 249—250°, Am. chem. Soc. **45**, 3056 (1923).
- 3-Phenyl-5-oxy-hydantoyl-methylamid, Schmp. 194—195°, Am. chem. Soc. **45**, 3056 (1923).
- 1,3-Dimethyl-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 181°, Ann. Chem. **432**, 169 (1923).
- 1,3-Dimethyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Monohydrat, Schmp. 180—182°, Ann. Chem. **432**, 170 (1923).
- 1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester, Schmp. 72°, Ann. chem. **423**, 172 (1921); diese Abh.
- 1,3-Diäthyl-hydantoyl-amid, Schmp. 110°, Ann. Chem. **432**, 162 (1923).
- 1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Anhydrid, Schmp. 180—182°, Ann. Chem. **432**, 163 (1923).
- 1,3-Diäthyl-5-oxy-hydantoyl-amid, Monohydrat, Schmp. 90—100°, Ann. Chem. **432**, 163 (1923).
- 1,3-Diäthyl-5-acetoxy-hydantoyl-amid, Schmp. 157—159°, Ber. **44**, 1518 (1914).

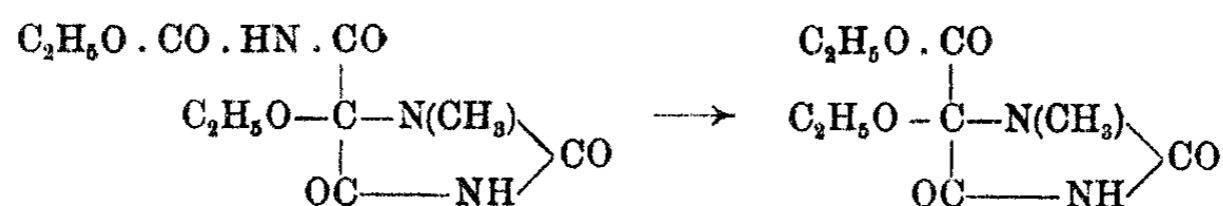
Im Anschlusse sei eine Zusammenstellung der wichtigsten Wege gegeben, die zu Estern oder Amiden der Alloxansäure und der Hydantoin-5-carbonsäure führen.

Ester der Alloxansäure werden aus dieser selbst durch Veresterung erhalten, worüber im folgenden unter Erwähnung früherer Arbeiten berichtet ist. Bei energischen Versuchsbedingungen wird auch das in 5 stehende Hydroxyl der Alloxansäure gleichzeitig mitveräthert. Die oben genannten 5-Alkoxyhydantoin-carbonsäureester entstehen in interessanter Abbau-

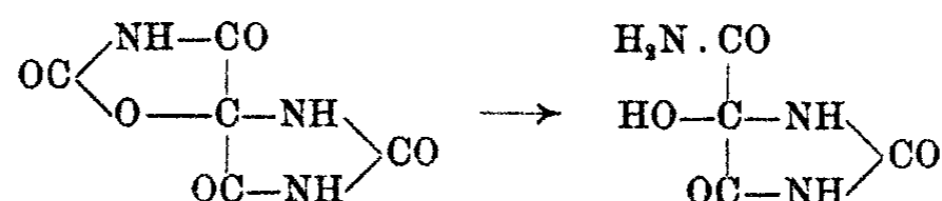
Umsetzung vielfach beim Verkochen von Harnsäureglykol-dimethyläthern mit methylalkoholischer Chlorwasserstofflösung.¹⁾



Eine gleiche Umsetzung der Glykol-diäthyläther gelang bis jetzt nicht. Der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester, der für uns wichtig war, wurde, wie im folgenden beschrieben ist, aus 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbaminsäure-ester mit alkoholischem Chlorwasserstoff erhalten.



Amide und Alkamide der Alloxansäure entstehen aus den eben beschriebenen Estern bei Umsetzung mit Ammoniak oder freien Alkaminen.²⁾ Eine andere wichtige Möglichkeit ihrer Gewinnung bietet der Abbau von Kaffoliden durch kochendes Wasser.³⁾



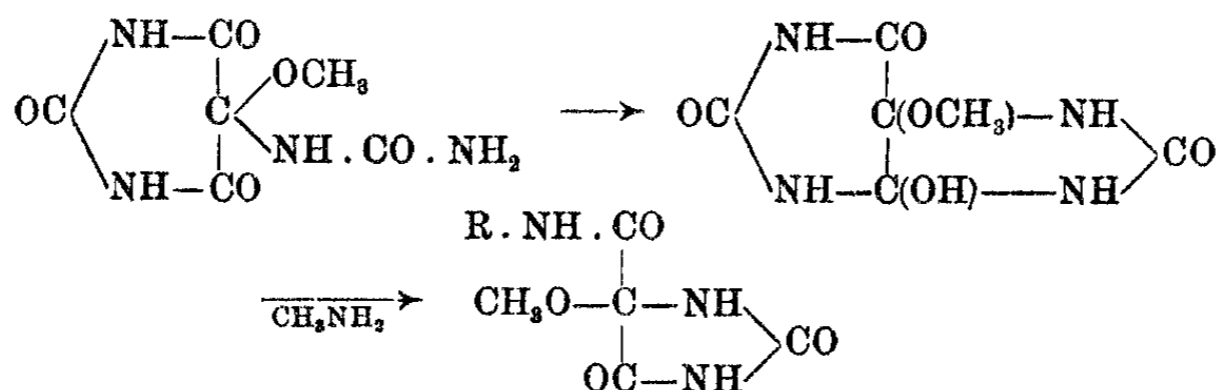
Eigenartig ist ein Abbau, den 5-Alkoxy-pseudoharnsäure beim Abrauchen mit Ammoniak oder Alkaminlösung erfährt; der Abbau erfolgt nach folgender Formelreihe, wobei der Pyrimidinring abgebaut wird⁴⁾:

¹⁾ H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. 413, 19 (1916); 423, 136, 154, 172, 272 (1921).

²⁾ H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. 423, 307—309, 272 (1921) und diese Abhandlung.

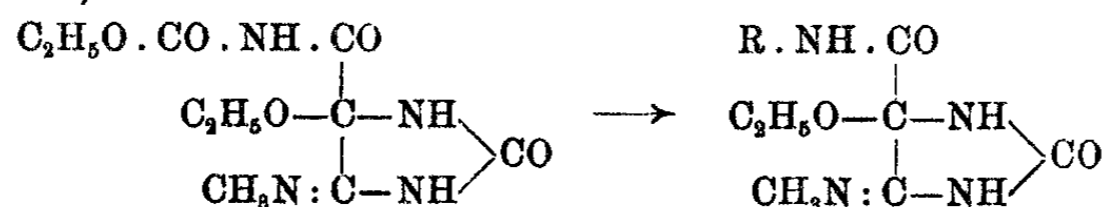
³⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 215, 285 (1882); H. Biltz und Mitarbeiter, Ber. 43, 1595, 1609, 1627 (1910); 44, 1517, 1531 (1911); 46, 3408 (1913); Ann. Chem. 413, 58 (1916); 414, 64, 76, 92 (1917); 423, 278 (1921).

⁴⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 310—317 (1921).

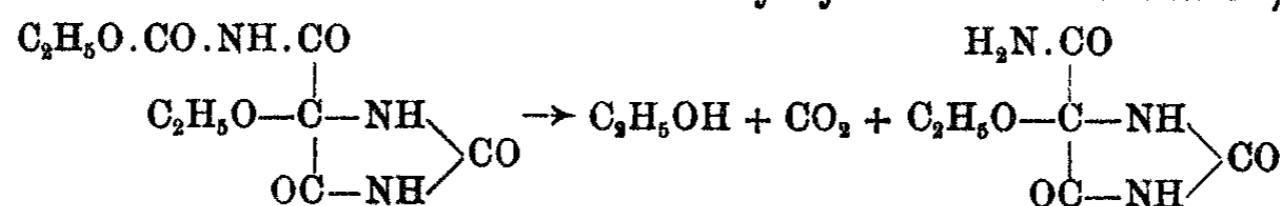


Da dieser Abbau über die Halbäther verläuft, ist natürlich, daß auch einige Halbäther durch konzentrierte Ammoniaklösung in gleicher Weise abgebaut werden; aber nicht alle.¹⁾

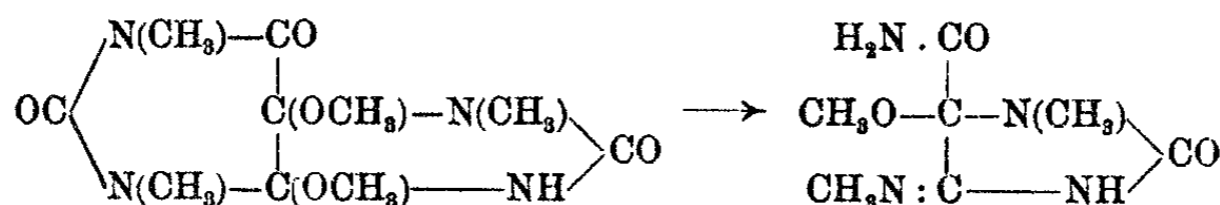
Verschieden verhalten sich 5-Alkoxy-hydantoyl-carbaminsäure-ester beim Abrauchen mit Ammoniak oder Aminen. Ist in ihnen der in 4 stehende Sauerstoff durch Methylimino ersetzt, so tritt NHCOOR aus und wird durch NH₂ oder NHR ersetzt.²⁾



Fehlt aber das Methylimin in Stellung 4, so tritt nur COOR aus, und es entsteht auch unter dem Einflusse von Aminen nur das Amid der 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure.³⁾



Schließlich sei der nur durch einige Beispiele belegte Abbau der 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther mit Ammoniak angeführt, der zu 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxy-hydantoylamiden führt.⁴⁾



¹⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 314 (1921).

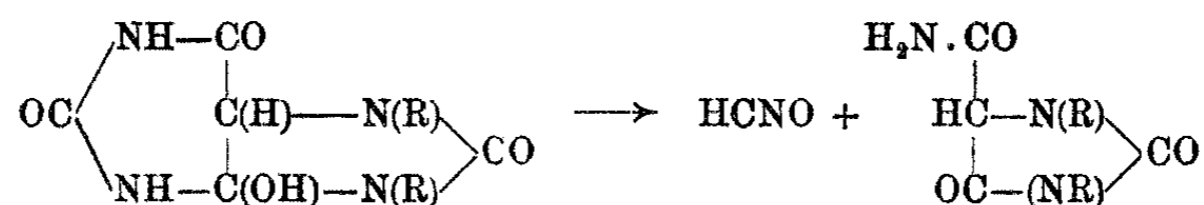
²⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 85-87 (1914) u. diese Abh.

³⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 63, 90, 92 (1914) und diese Abhandlung.

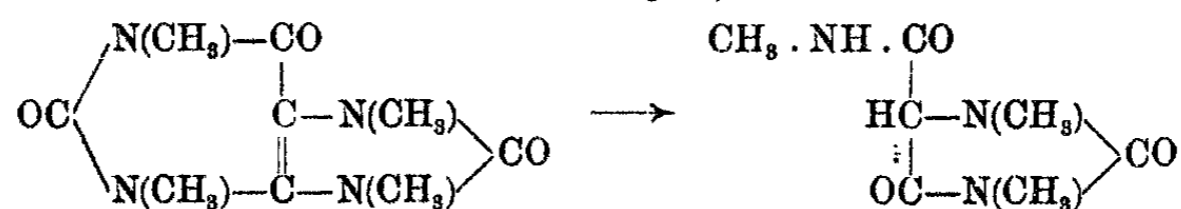
⁴⁾ H. Biltz, H. Klein, Ber. 58, 2747 (1925).

Durch Substituieren können höher substituierte Hydantoylderivate aus einfachen erhalten werden. So kann in Stelle 3 alkyliert werden mit Diazomethan¹⁾ oder mit Dimethylsulfat.²⁾ Oder das Hydroxyl in 5 kann veräthert werden.³⁾ Schließlich kann das Hydroxyl in 5 durch Reduktion mit HJ entfernt werden⁴⁾; das gelingt aber nur dann, wenn ein Alkamid vorliegt; Amide, die in Stellung 7 kein Alkyl tragen, werden unter den Versuchsbedingungen weiter angegriffen.⁵⁾

Zu den zuletzt genannten Hydantoylamiden führt schließlich in einigen Fällen ein thermischer Abbau von 7,9-Dialkyl-4-oxy-4,5-dihydro-harnsäuren, wobei 1,3-Dialkyl-hydantoyl-amide⁶⁾ entstehen.



Gleiche Hydantoylamide entstehen beim Abbau höher substituierter Harnsäuren durch Lauge.⁷⁾



Diese Hydantoylamide lassen sich, wie an derselben Stelle gezeigt ist, durch Wasserstoffsperoxyd in Stellung 5 zu den entsprechenden Alloxansäure-amiden oxydieren. Ebenso wirkt Chlor und Wasser.⁸⁾

¹⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 306—307, 312 (1921) und diese Abhandlung.

²⁾ H. Biltz und Mitarbeiter, Ann. Chem. 406, 98—99 (1914).

³⁾ H. Biltz und Mitarbeiter, Ber. 43, 1596, 1612, 1613 (1910); 44, 1519—1520 (1911) und diese Abhandlung.

⁴⁾ E. Fischer, Ann. Chem. 215, 253 (1884).

⁵⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1596 (1910); H. Biltz u. Mitarbeiter, Ber. 43, 1612, 1613, 1620 (1910); 46, 3409 (1913); Ann. Chem. 414, 65 (1917).

⁶⁾ H. Biltz, R. Lemberg, Ann. Chem. 432, 143, 162, 169 (1923).

⁷⁾ E. St. Gatewood, Am. chem. Soc. 45, 3056 (1923); 47, 2175, 2181 (1925).

⁸⁾ H. Biltz u. Mitarbeiter, Ber. 43, 1614 (1910); Ann. Chem. 432, 163, 170 (1923).

Ester der Alloxansäure

Die Ester der Alloxansäure waren bisher aus der freien Säure¹⁾ erhalten worden. Da diese un bequem zu bereiten ist, gingen wir vom leicht zugänglichen Bariumsalze der Alloxansäure aus, um die für unsere Zwecke erforderlichen beträchtlichen Mengen der Ester zu erhalten.

Alloxansäure-äthylester. Ein Gemisch von 50 g zerriebenen Bariumalloxanat und 100 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde bei Luftabschluß unter Kühlung durch Eis und Kochsalz mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wurde 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Zugabe von 50 ccm Alkohol wurde durch Zellstoff abgesogen. Das Filtrat wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zweimal mit entwässertem Alkohol abgeraucht. Umkrystallisiert wurde in der früher beschriebenen Weise aus Aceton und Chloroform. Ausbeute 70—80%. Schmp. 115° (k. Th.). Gef. N 15,1%; ber. 14,9%.

Der Alloxansäure-methylester wurde in entsprechender Weise bei annähernd gleicher Ausbeute hergestellt. Schmp. 171° (k. Th.). Gef. N 16,2%; ber. 16,1%.

Äther-ester der Alloxansäure

Bei energischer Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigen Alkoholen auf Alloxansäure oder ihr Bariumsalz wird auch das alkoholische Hydroxyl veräthert. Verwendung eines Einschmelzrohres, wie früher für Gewinnung des Methyl-ätheresters benutzt worden war, erübrigt sich.

5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester. Ein Vorversuch, den Stoff aus 5-Äthoxy-pseudoharnsäure durch Verkochen mit alkoholischer Salzsäure herzustellen, führte — anders als in der Methylreihe²⁾ — nicht zum Ziele; wohl aber folgende Vorschrift.

50 g Bariumalloxanat wurden, wie oben beschrieben, mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff umgesetzt. Der dicke Brei wurde am nächsten Tage mit 50 ccm Alkohol versetzt und nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am nächsten Tage wurde auf 30—40° erhitzt. Am vierten Tage wurde mit 50 ccm Alkohol verdünnt und abgesogen. Das Filtrat wurde

¹⁾ R. Behrend, K. Zieger, Ann. Chem. 410, 365 (1915); H. Biltz, M. Bergius, Ann. Chem. 414, 71 (1916).

²⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 305 (1921).

bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mehrmals mit etwas Äthylalkohol abgeraucht. Der zurückbleibende Sirup wurde mit wenig entwässertem Alkohol aufgenommen und im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet. In etwa einer Woche entstand ein Krystallbrei, der beim Abpressen auf Ton 16 g Rohprodukt lieferte. Der Äthyl-ätherester ließ sich schwer und nur unter beträchtlichen Verlusten umkrystallisieren; am besten aus Äther, bei dessen Wegdunsten Krystalle kamen. Lange, dünne, beiderseits zugespitzte Prismen. Dies Umkrystallisieren wurde mehrfach wiederholt, wobei 5—6 g reines Präparat erhalten wurde. Schmp. 84—86° (k. Th.). Destillieren war auch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht durchführbar.

0,1604 g gaben 0,2586 g CO₂ und 0,0834 g H₂O.
 0,1138 g „ 13,4 ccm N (22°, 752 mm, 50% KOH).

Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₆ N ₂ :		Gefunden:
C	44,4	44,0 %
H	5,6	5,8 „
N	13,0	13,2 „

Derselbe Stoff entstand in gleicher Weise aus Alloxansäure. Aus 16 g wurden 13 g Rohprodukt und 6 g Reinprodukt erhalten.

5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester. Aus 5 g freier Alloxansäure wurden in der eben beschriebenen Weise 2,7 g Methyl-ätherester gewonnen. Bequemer ist es, von alloxansaurem Barium auszugehen.

50 g zerriebenes Bariumalloxanat wurden mit 100 ccm entwässertem Methylalkohol und Chlorwasserstoff umgesetzt. Am 2. und 3. Tage wurde erneut mit Chlorwasserstoff gesättigt und je einige Stunden auf 30—40° gehalten. Der Abdampfungsrückstand des Filtrates wurde mit 40 ccm heißem Wasser aufgenommen. Bei starker Kühlung krystallisierten 5,7 g feine Nadeln, die meist zu Büscheln verwachsen waren. Die aus der Mutterlauge krystallisierenden Anteile enthielten Alloxansäure-methylester und wurden erneut mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff behandelt, wobei weitere 0,8 g erhalten wurden. Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser unter Vermeidung von Kochen. Schmp. 136° (k. Th.), wie früher gefunden war. Gef. N 15,2%; ber. 14,9%.

Amide der Alloxansäure

Während sich das bisher nur aus Kaffolid erhaltene Amid¹⁾ aus den Estern mit Ammoniak leicht herstellen ließ, machte die Umsetzung mit Alkamiden Schwierigkeiten. Es entstanden stickstoffreiche Präparate, die nicht aufgeklärt wurden. Schließlich wurde erkannt, daß die Alkamide glatt entstehen, wenn Ester und Amin bei tiefer Temperatur umgesetzt wurden.

5-Oxy-hydantoyl-amid

1 g Alloxansäure-äthylester wurde in 3 ccm konzentrierter Ammoniaklösung gelöst. Bei alsbaldigem Eindampfen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure blieb eine farblose Krystallmasse aus feinen, zu Warzen zusammengewachsenen Blättchen. Umkrystallisiert wurde aus der dreifachen Menge Wasser. Kleine, rechteckige Blättchen. Schmp. 191° (k. Th.) unter Zersetzung und schwacher Rötung. Die Ausbeute erreichte fast die berechnete. Wichtig zum Gelingen der Herstellung ist, daß höhere Temperatur und längere Einwirkung von Ammoniak vermieden wird. Ber. N 26,5%; gef. 26,6%.

5-Oxy-hydantoyl-methylamid

A. Alkoholat. 15 g Alloxansäure-äthylester wurden in 20 ccm stark gekühlte, 15-prozent. wäßrige Methylaminlösung eingetragen. Schon nach 10 Minuten war unter dem Mikroskope eine Änderung wahrzunehmen: neben den derben, kurzen Krystallprismen des Esters waren kleine rechteckige Täfelchen zu erkennen. Nach etwa 5 Stunden war festzustellen, daß die Umsetzung beendet ist. Durch schnelles Absaugen durch eine gekühlte Nutsche wurden 7 g erhalten. Zers.-Pkt. 142°. Umkrystallisiert wurde aus der 80-fachen Menge Äthylalkohol. Zers.-Pkt. 145—146° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Über die Konstitution dieses interessanten Stoffes ist in der Einleitung gehandelt.

0,1292 g	gaben	0,1794 g CO ₂	und	0,0743 g H ₂ O.
0,1453 g	„	25,1 ccm N	(19°, 746 mm, 23% KOH).	
0,1275 g	„	21,7 ccm N	(18°, 748 mm, 23% KOH).	
Berechnet für C ₇ H ₁₃ O ₅ N ₃ :		Gefunden:		
C	38,3	37,9	—	%
H	6,0	6,4	—	„
N	19,2	19,4	19,3	„

¹⁾ H. Biltz, M. Heyn, Ann. Chem. 413, 58 (1916).

Der Stoff verlor bei 80° im Vakuum in 25 Stunden 26,1%, während sich für 1 Mol. Äthylalkohol 21,0% berechnen. Zweifellos war dieser ausgetreten; aber dabei hatte schon Zersetzung begonnen, die auch äußerlich zu erkennen war. Er löste sich sehr leicht in Wasser; in Eisessig leicht; weniger in Methylalkohol; wenig in Äthylalkohol; sehr wenig in Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol; kaum in Äther, Chloroform, Petroläther, Toluol.

B. Monohydrat. Eine Lösung von 3,5 g Alkoholat in 10 ccm lauwarmem Wasser wurde im Vakuumexsiccator eingedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle zersetzten sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 162—163° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Derselbe Stoff wurde aus der ersten Mutterlauge, aus der das Alkoholat krystallisiert war, reichlich erhalten. Sie wurde auf lauwarmem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 8 g. Das Rohprodukt ließ sich aus wenig Wasser unter wiederholter Zugabe von Alkohol, je bis zur Trübung und Kühlen umkrystallisieren. Die Krystallmasse wurde erst am nächsten Tage abgesogen; wurde früher filtriert, so lag der Zersetzungspunkt tiefer und stieg erst nach mehrfachem Umkrystallisieren auf den angegebenen. Kleine, beiderseits zugespitzte Prismen. Zers.-Pkt. 162—163° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,1500 g gaben 0,1721 g CO₂ und 0,0685 g H₂O.
 0,1055 g „ 0,1208 g CO₂ „ 0,0536 g H₂O.
 0,1318 g „ 25,5 ccm N (18°, 746 mm, 23% KOH).
 0,1034 g „ 19,8 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₅ H ₇ O ₄ N ₃ , H ₂ O:		Gefunden:	
C	31,4	31,3	31,2 %
H	4,8	5,1	5,7 „
N	22,0	21,9	21,9 „

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser; wenig in Eisessig und Methylalkohol; sehr wenig in Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol; kaum in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol. Mehrere Versuche, das Krystallwasser abzuspalten, verliefen ohne Erfolg: es ließ sich nur schwer entfernen, und dabei begann schon Zersetzung; so bei

80° und Unterdruck, schneller bei 100°. Dies Festhalten des Wassers ließ die Möglichkeit zu, daß es im Stoffe nicht als Krystallwasser vorhanden ist, sondern daß es unter Aufspaltung des Stoffes zur entsprechenden Hydantoinensäure gebunden sei. Das war nicht der Fall. Ein Ureido-tartronsäure-halbmethylamid lag nicht vor. Denn der Stoff erwies sich nicht als Säure; bei Gegenwart von Methylrot erlitt seine wäßrige Lösung schon durch wenige Tropfen n/100-Lauge Farbumschlag. Daß gegen Phenolphthalein etwas mehr als 1 Mol. Lauge verbraucht wurde, spricht nicht gegen unsere Auffassung.

5-Oxy-hydantoyl-äthylamid

Ein Zwischenprodukt, wie eben beschrieben, wurde nicht gefaßt, als 5 g Alloxansäure-äthylester mit 10 ccm stark gekühlter, wäßriger 10-prozent. Äthylaminlösung übergossen wurden. Es trat Lösung ein, aus der auch bei starkem Abkühlen nichts auskrystallisierte. Die große Löslichkeit ist sicher der Grund dafür, daß ein Alkoholat nicht zu fassen war. Nach 5 Stunden wurde aus lauwarmem Wasserbade (höchstens 30°) bei Unterdruck abdestilliert. Das zurückbleibende Öl gab beim Verreiben mit entwässertem Alkohol farblose Kryställchen, und zwar sehr dünne Blättchen von unregelmäßigem Umriss mit Interferenzfarben, die meist kleeblattartig verwachsen waren. Die 3,5 g Rohprodukt wurden aus der 50-fachen Menge entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Sehr feine Nadelchen. Zers.-Pkt. 136° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1446 g gaben 0,2019 g CO₂ und 0,0606 g H₂O.
0,1068 g „ 21,5 ccm N (19°, 744 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₆ H ₉ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
C	38,5	38,2 %
H	4,8	4,7 „
N	22,5	22,6 „

Sehr leicht löslich in Wasser; leicht in Methylalkohol; in heißem Äthylalkohol wenig, in kaltem kaum; kaum in Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther. Bemerkenswert ist der große Unterschied der Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol, der sich, wenn auch nicht ganz so deutlich, schon beim Methylamid gezeigt hatte.

5-Oxy-hydantoyl-phenylamid

Eine Lösung von 5 g Alloxansäure-äthylester in 5 ccm destilliertem Anilin wurde 2 Minuten im Kochen gehalten, wobei Ammoniak entwich. Der Rückstand wurde mit Benzol gemischt; diese Lösung gab bei langsamem Eindunsten Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt wurden; Schmp. 99° zu trüber Schmelze, die bei 105° klar wurde, und bei 150° Zersetzung erlitt. Auch nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisieren waren die Krystalle schwach gelblich.

0,1010 g gaben 0,1886 g CO₂ und 0,0379 g H₂O.
0,1059 g „ 16,7 ccm N (20°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
C	51,0	50,9 %
H	3,9	4,2 „
N	17,9	17,6 „

Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Aceton; leicht in Alkohol, Eisessig, Wasser; weniger in Essigester, Äther, Benzol, Toluol; sehr wenig in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Petroläther, Schwefelkohlenstoff.

Methylierung von 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure-methylester

Mit Diazomethan wurde Alloxansäure-methylester an beiden Stickstoffen und am Hydroxyle leicht methyliert. Die ätherische Lösung wurde bei niedriger Temperatur eingedampft. Der Rückstand wurde in einigen Tagen im Vakuumexsiccator krystallin. Aus 1,5 g wurden so 1,7 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol: kurze, dicke Prismen. Schmp. 72° (k. Th.) ohne Zers. Gef. N 13,1%; ber. 13,0%. Das Präparat war mit dem früher beschriebenen 1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester¹⁾ gleich.

Interessant ist, daß der gleiche Stoff nicht aus freier Alloxansäure und Diazomethan zu erhalten war. Als die Umsetzung nach reichlichem Verbräuche von Diazomethan beendet war, wurde eingedampft. Gereinigt wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle. Der hygroskopische Sirup krystallisierte

¹⁾ H. Biltz, H. Bülow, Ann. Chem. 423, 172 (1921).

über Phosphorpentoxyd langsam. Dies Rohprodukt schmolz bei 48—53°, löste sich in Aceton sehr leicht, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Wasser; wenig in Essigester, Äther, Benzol, Toluol und kaum in Chloroform und Petroläther. Nach seinen Eigenschaften und der Analyse (C 45,4%, H 4,2%, N 16,7%) scheint 5-Methoxy-1,3-dimethyl-hydantoin¹⁾ (ber. C 45,5%, H 6,4%, N 17,7%) vorzuliegen. Doch war das wegen der wenig ausgeprägten Eigenschaften dieses Stoffes nicht mit Sicherheit festzustellen. Bemerkenswert ist hierbei, daß Diazomethan das Carboxyl der Alloxansäure nicht methyliert, sondern abspaltet. Carboxyl wird durch Diazomethan durchaus nicht immer so leicht verestert, wie das manchmal angenommen wird.

Amide der 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Die Amide der Äthoxy-hydantoin-carbonsäure waren leicht zu erhalten; nur war Einhaltung niedriger Temperatur bei der Darstellung erforderlich. Interessant war, daß es gelang, die freie 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure aus ihrem Äthylester durch Verseifen mit Wasser zu gewinnen.

5-Äthoxy-hydantoyl-amid²⁾

Eine Lösung von 2 g 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 15 ccm konzentrierter Ammoniaklösung wurde nach zweitägigem Aufbewahren im geschlossenen Kölbchen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet. Das fast reine Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Zers.-Pkt. 225° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung. Ber. N 22,5%; gef. 22,7%.

5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid

5 g Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester lösten sich in etwa 5 Stunden in 15 ccm stark gekühlter, wäßriger, etwa 10-prozent. Methylaminlösung. Die Lösung wurde vorsichtig bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol abgeraucht, wobei nach Ab-

¹⁾ H. Biltz, D. Heidrich, Ber. 54, 1833 (1921).

²⁾ H. Biltz, F. Max, Ann. Chem. 423, 317 (1921).

saugen auf Ton über 90% Ausbeute blieb. Umkrystallisiert wurde aus sehr wenig Wasser, wobei Verluste nicht zu vermeiden waren. Gestreckte, tafelige Krystalle, die beiderseits zugespitzt waren. Schmp. 111° (k. Th.).

0,1017 g gaben 0,1378 g CO₂ und 0,0579 g H₂O.
0,1228 g „ 20,5 ccm N (18°, 759 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₇ H ₁₁ O ₄ N ₃ , H ₂ O:		Gefunden:
C	33,3	(37,0) %
H	6,0	6,4 „
N	19,2	19,2 „

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser; leicht in Eisessig; wenig in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol; kaum in Essigester, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol.

5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid

5 g Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester löste sich in etwa 3 Stunden in 15 ccm stark gekühlter, etwa 10-prozent. wäßriger Äthylaminlösung. Nach weiteren 2 Stunden wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Durch Abrauchen mit Alkohol wurde entwässert. Beim Verreiben mit Äther erstarrte das Öl zu einer krystallisierten Masse, die bei etwa 66° schmolz. Die Reinigung bereitete Schwierigkeiten. Wir lösten in wenig Alkohol und fällten mit Äther unter starker Kühlung. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther verrieben; es erstarrte dann langsam beim Stehen im Vakuumexsiccator. Durch Wiederholung stieg der Zers.-Pkt. auf 136—137° (k. Th.). Doch liegt keine Gewähr dafür vor, daß das Präparat ganz rein war.

0,0967 g gaben 0,1458 g CO₂ und 0,0697 g H₂O.
0,0897 g „ 14,6 ccm N (18°, 760 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₈ H ₁₃ O ₄ N ₃ , H ₂ O:		Gefunden:
C	41,2	41,1 %
H	6,5	(8,1) „
N	18,0	18,7 „

Sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; leicht in Eisessig, Aceton; weniger in Benzol, Toluol; wenig in Essigester, noch weniger in Chloroform; kaum in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther. Hygroskopisch.

5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure

A. Dihydrat. Der Stoff wurde gefunden, als eine wäßrige Lösung von 6 g rohem 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester 2 Minuten mit Tierkohle gekocht wurde. Beim Einengen des Filtrates im Vakuumexsiccator kamen Krystalltafeln in 2 g Ausbeute. Aus dem Filtrate wurde ein öliges Produkt erhalten, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Umkrystallisiert wurde aus Wasser, Schmp. 54° ohne Zers.

0,1563 g gaben 0,1830 g CO_2 und 0,0861 g H_2O .

0,1992 g „ 20,8 ccm N (18° , 765 mm, 50% KOH).

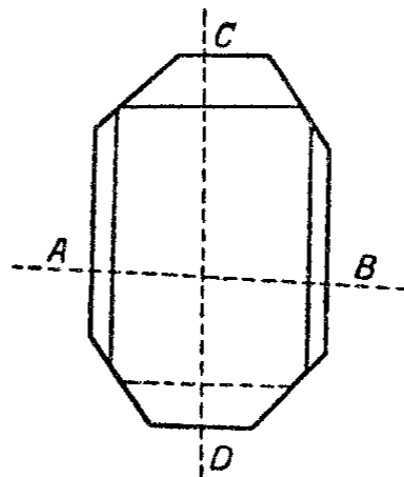
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2, 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
C	32,1	31,9 %
H	5,4	6,2 „
N	12,5	12,1 „

Der Plusfehler an Wasserstoff erklärt sich daraus, daß das Präparat nur an der Luft getrocknet werden konnte. Über Entwässerungsmitteln zerfloß es zu einer schmierigen Masse, die mit Wasser wieder fest wurde.

Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Ather, Essigester; weniger in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol; kaum in Petroläther.

Um den Stoff als Säure zu charakterisieren, wurden 0,1234 g zu 50 ccm gelöst, und je 10 ccm gegen Phenolphthaleïn mit n/100-Lauge (Log. Tit. 93852) austitriert. Verbraucht wurden 12,65 ccm. Für eine einbasische Säure ergibt sich hieraus das Molekulargewicht zu 224; ber. 224,1.

Über die Krystallform berichtete Herr Prof. Dr. Valetton freundlichst: tafelige Krystalle von etwa 1 cm Länge. Sie sind optisch zweiachsig mit ziemlich kleinem Achsenwinkel. Die Ebene der optischen Achsen (AB) steht fast senkrecht zur Längsrichtung der Krystalle. Nach der Lage der optischen Achsen, der Auslöschungsrichtung und der krystallographischen Ausbildung der Krystalle ist anzunehmen, daß sie monoklin sind; und zwar sind sie tafelig ausgebildet nach dem vorderen Pinakoid $\{100\}$. Die Symmetrieebene (CD) steht senkrecht zu dieser Form und geht durch



durch die Längsachse der Krystalle. Eine scharfe Bestimmung des Gesamtwassergehaltes gelang nicht. Wohl trat bei 140° und Unterdruck der Wasserstrahlpumpe in 11 Stunden ein Gewichtsverlust von 19,8% ein, während sich für 2H₂O 16,1% berechnen. Aber gleichzeitig waren Zersetzungserscheinungen zu beobachten; auch ließ sich der Rückstand nicht wieder zur Krystallisation bringen. Kohlendioxyd wurde dabei noch nicht abgegeben. In einem besonderen Versuche wurde festgestellt, daß der Stoff beim Erhitzen bei Unterdruck erst oberhalb 200° Kohlendioxyd, das an der Trübung vorgelegter Bariumhydroxydlösung erkannt wurde, abgab; außerdem entstand ein wenig Sublimat. Das ist auffällig, weil Carboxyl in Stellung 5 des Hydantoin-systems gewöhnlich wenig fest haftet; so verliert 3-Methyl-5-hydantoin-carbonsäure schon bei 130° ihr Carboxyl.¹⁾

B. Monohydrat. Eine Probe des eben beschriebenen Dihydrats wurde im Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Zunächst zerfloß sie; dann erstarrte sie langsam zu einer festen, glasigen Masse. Nach 20 Tagen wurde mit entwässertem Äther verrieben, wobei ein Krystallpulver vom Schmp. 90—91° entstand.

Bei einem quantitativen Versuche verloren 0,6614 g Dihydrat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd 0,0514 g und 0,2434 g: 0,0198 g. Das heißt 7,8% bzw. 8,1%. Ber. für 1 Mol. H₂O 8,0%. Ein solches Präparat wurde analysiert.

0,0894 g gaben 0,1145 g CO₂ und 0,0407 g H₂O.

0,1116 g „ 13,7 ccm N (18°, 747 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ N ₂ , H ₂ O:		Gefunden:
C	34,9	34,9 %
H	4,9	5,1 „
N	13,6	13,9 „

Um das zweite Mol. Wasser abzuspalten, wurde eine Probe des Monohydrats bei Unterdruck auf 110° erhitzt; dabei entstand langsam etwas Sublimat.

Amide der 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure

Dem schon bekannten Amid, Methylamid und Äthylamid sei im folgenden das noch nicht bekannte Anilid angereiht.

¹⁾ H. Biltz, Ber. 46, 3409 (1913).

5-Methoxy-hydantoyl-phenylamid

Eine Lösung von 0,9 g Methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester in 3 ccm destilliertem Anilin wurde nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde beim Verreiben mit Äther fest. Durch Absaugen wurde eine Ausbeute von 1,1 g erhalten, d. h. 94% der berechneten. Aus Essigester kamen kleine Krystalltäfeln von sechseckigem Umriss. Schmp. 134° (k. Th.). Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem bei 136° schmelzenden Ausgangsmaterial lag bei 122°.

0,0409 g gaben 0,0797 g CO₂ und 0,0167 g H₂O.

0,0657 g „ 9,9 ccm N (23°, 755 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
C	53,0	53,1 %
H	4,4	4,6 „
N	16,9	16,8 „

Sehr leicht löslich in Eisessig; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Wasser, Essigester; wenig in Äther, Toluol; sehr wenig in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Benzol.

Versuche, die 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure in gleicher Weise wie die Äthoxyverbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Bei einer Kochdauer von 5 Minuten veränderte sich der Ester nicht; wurde 10 Minuten und länger gekocht, so waren nur nicht krystallisierbare Produkte zu fassen.

Amide der 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Dem schon bekannten Amid der eben genannten Säure¹⁾ wurde das Methylamid und Äthylamid angereicht. Wie dort gelang es auch hier, Acetyl-derivate herzustellen, die das Acetyl in Stellung 3 enthalten; entsprechend der aziden Natur dieser Stelle ließ sich das Acetyl schon durch kochendes Wasser leicht abspalten. Als Ausgangsmaterial diente 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester²⁾; er verliert mit Aminen ebenso wie mit Ammoniak recht leicht den Carbaminsäurerest und liefert die gewünschten Amide.

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 85 (1914).

²⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 68, 73 (1914).

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-
methylamid

Eine Lösung von 10 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester in 60 ccm wäßriger 15-prozent. Methylaminlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde in gleicher Weise mit 50 ccm Wasser abgeraucht. Umkrystallisiert wurde aus der etwa achtfachen Menge Alkohol. Lange, feine, glänzende Prismen, die meist sternförmig zusammengewachsen waren. Schmp. 257—258° (k. Th.) unter Gelbfärbung ohne Aufschäumen. Ausbeute 80—90% der berechneten.

0,1471 g gaben 0,2546 g CO₂ und 0,1008 g H₂O.
0,1264 g „ 27,5 ccm N (19°, 753 mm, 23% KOH).
0,0947 g „ 20,5 ccm N (19°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃ N ₄ :		Gefunden:	
C	47,8	47,2	— %
H	7,1	7,7	— „
N	24,6	24,7	24,6 „

Sehr leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol; leicht in heißem Äthylalkohol und in Wasser; sehr wenig in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol; kaum in Essigester, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

Acetylverbindung. Eine Lösung von 1 g in 5 ccm Essigsäureanhydrid wurde 10 Minuten gekocht und dann im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingedunstet. Es blieb in quantitativer Ausbeute eine fast farblose Krystallmasse. Umkrystallisiert wurde aus der etwa 30-fachen Menge Toluol. Zu Rosetten vereinigte, kleine Prismen, Schmp. 168° (k. Th.).

0,1040 g gaben 0,1858 g CO₂ und 0,0626 g H₂O.
0,0865 g „ 15,5 ccm N (21°, 742 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O ₄ N ₄ :		Gefunden:	
C	48,9	48,7 %	
H	6,7	6,7 „	
N	20,7	19,9 „	

Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform; leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Wasser; etwas weniger in Aceton; wenig in Essigester, Benzol, Toluol; kaum in Äther, Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifung erfolgte, als 0,3 g mit 1 ccm Wasser etwa eine Minute gekocht wurde. Beim Eindunsten im Exsiccator blieb das Verseifungsprodukt vom Schmp. 257—258° (k. Th.) unter Gelbfärbung. Ausbeute 0,2 g.

1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-
äthylamid

Bei gleicher Behandlung gaben 13,5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester mit 60 ccm wäßriger 15-prozent. Äthylaminlösung 8 g rohes Äthylamid. Umkrystallisiert wurde aus der 100-fachen Menge Aceton. Kleine farblose, rechteckige Prismen. Schmp. 224—225° (k. Th.). Unter schwacher Gelbfärbung, aber ohne erkennbare Zersetzung; die Probe erstarrte und zeigte bei erneuter Schmelzpunktbestimmung nur ein Herabgehen des Schmelzpunktes um etwa 5°.

0,1513 g gaben 0,2736 g CO₂ und 0,1058 g H₂O.
0,1372 g „ 0,2481 g CO₂ „ 0,0954 g H₂O.
0,1281 g „ 27,4 ccm N (21°, 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₃ N ₄ :		Gefunden:	
C	49,6	49,3	49,3 %
H	7,5	7,8	7,8 „
N	23,1	24,0	— „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol und Wasser; leicht in warmem Äthylalkohol; wenig in Chloroform; sehr wenig in Aceton, Essigester, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol. Das Äthylamid zeigt ebenso wie das Methylamid und das Amid Biuretreaktion.

Acetylverbindung. In gleicher Weise, wie eben beschrieben, wurde acetyliert. Umkrystallisiert wurde aus der 10-fachen Menge Benzol. Kleine Krystalltafeln von rhombischem Umriss. Schmp. 163—164° (k. Th.).

0,1133 g gaben 0,2098 g CO₂ und 0,0761 g H₂O.
0,1324 g „ 22,9 ccm N (20°, 746 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ O ₄ N ₄ :		Gefunden:	
C	50,7	50,5	%
H	7,1	7,5	„
N	19,7	19,4	„

Leicht löslich in Wasser, Chloroform; wenig in Eisessig, Aceton, Essigester, Äthyl- und Methylalkohol, Toluol; sehr wenig

in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; kaum in Äther, Petroläther. Verseifung erfolgte leicht durch kochendes Wasser; zu 80% wurde das Äthylamid zurückerhalten.

Während der Carbaminsäurerest durch Amine leicht abgespalten wird, zeigt er gegen saure Mittel eine bemerkenswerte Haftfestigkeit. So, als ein Gemisch von 5 g 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester und 50 ccm entwässertem Alkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Als am nächsten Tage bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft wurde, blieb das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials¹⁾ zurück, aus dem mit Wasser leicht Chlorwasserstoff abgespalten werden konnte. Wurde vor dem Eindampfen $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht, so wurde ebenfalls die Hauptmenge unverändert zurückerhalten. Dagegen erfolgte weitgehende Zersetzung, als die Lösung auf freier Flamme stark eingekocht wurde.

Amide und Ester der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure

Zu weiteren Versuchen wurde der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester als Ausgangsmaterial benutzt, der sich von dem im vorigen Kapitel untersuchten Ausgangsmaterial nur durch Ersatz des Methylimino durch Sauerstoff unterscheidet. Es ist bemerkenswert, daß diese Änderung auf die Umsetzungsfähigkeit des fernstehenden Carbaminsäurerestes entscheidend einwirkt. Bei der Methyliminoverbindung tritt er unter Einfluß von Amin völlig unter Bildung der entsprechenden Säureamide aus. Wenn Methylimino fehlt, so wird aus ihm nur COOR abhydrolysiert, und sein Stickstoff bleibt, so daß das bekannte 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid²⁾ entsteht; das angewendete Amin tritt somit nicht ein, dient vielmehr zur Abspaltung des COOR. Die gleiche Auffassung über den Reaktionsverlauf war übrigens schon bei der ersten Untersuchung der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester gewonnen worden, als die Bildung des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoylamids aus ihnen sowohl mit Ammoniak als auch mit Salzsäure festgestellt wurde.³⁾ Der Amidstickstoff entstammt dem Carbaminsäurerest und nicht dem einwirkenden Ammoniak.

Die gesuchten Alkamide der 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure wurden schließlich aus den entsprechenden Alkaminen und 1-Methyl-

¹⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 66 (1914).

²⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 90 (1914).

³⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 63, 90 (1914).

5-äthoxy-hydantoin-carbonsäureäthylester erhalten. Letzterer entstand aus dem entsprechenden 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäureester mit Alkohol und Chlorwasserstoff.

Umsetzung des 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylesters mit Aminen

Eine Lösung von 3 g des eben genannten Äthylesters¹⁾ in 15 ccm wäßriger, etwa 7-prozent. Äthylaminlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser in gleicher Weise abgeraucht und dann aus Wasser umkrystallisiert; auch Alkohol kann dazu genommen werden, doch ist die Ausbeute etwas geringer. Das Präparat wurde als das von Damm beschriebene 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-*amid* durch Schmp. 206–207° ohne Zers. (k. Th.), Krystallform und Analyse erkannt. Gef. C 41,8, H 6,0, N 21,0%; ber. C 41,8, H 5,5, N 20,9%.

Der gleiche Stoff entstand bei Verwendung von Methylamin; bemerkt sei, daß dieses Präparat um 1–2° höher schmolz.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester

Ein Gemisch von 15 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester und 90 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am folgenden Tage wurde die Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft, und der Rückstand mehrfach mit etwas Äthylalkohol abgeraucht. So wurden 12 g des genannten Esters, d. h. rund 95% der berechneten Ausbeute erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 5-fachen Menge Wasser. Kleine, gestreckte, beiderseits zugespitzte Prismen. Schmp. 82–83° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1566 g gaben 0,2667 g CO₂ und 0,0928 g H₂O.
0,1701 g „ 18,3 ccm N (18°, 752 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₉ H ₁₄ O ₅ N ₂ :		Gefunden:
C	46,9	46,5 %
H	6,1	6,6 „
N	12,2	12,2 „

Sehr leicht löslich in Aceton, Methylalkohol; leicht in Eisessig, Essigester, Äther, Chloroform, Toluol; weniger in Äthyl-

¹⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 84 (1914).

alkohol, Benzol; wenig in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Petrol-äther. Kochendes Wasser, verseift auch in einer Stunde nicht.

In genau derselben Weise wurde der Carbaminsäureester auch mit Methylalkohol umgesetzt. Dabei wurde der erwartete Methylester nicht erhalten, sondern unter Umätherung der schon bekannte 1-Methyl-5-methoxy-hydantoin-carbonsäure-methylester¹⁾, der damals aus dem Glykol-dimethyläther der 7-Methyl-harnsäure erhalten worden war. Gef. C 41,4, H 5,7, N 13,8%; ber. C 41,6, H 5,0, N 13,9%. Der Schmelzpunkt unseres Präparates lag bei 125—126°, also um 5° niedriger, als damals gefunden war, wahrscheinlich weil es ein wenig Äthoxyester beigemischt enthielt.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid

Eine Lösung von 2 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 5 ccm 10 prozent. wäßriger Ammoniaklösung wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol abgeraucht und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden etwa 1,4 g kleine Krystalltafeln von rhombischer Umriss erhalten. Schmp. 206 bis 207° (k. Th.). Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparate, das aus dem Carbaminsäureester erhalten war.²⁾

3-Acetylverbindung. Eine Lösung von 3 g in 15 ccm Essigsäureanhydrid wurde $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, und dann im Vakuumexsiccator eingedunstet. Durch Abpressen auf Ton wurden 3,2 g Rohprodukt erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 40-fachen Menge Toluol. Rechteckige Krystalltäfelchen. Schmp. 136—137° (k. Th.), nachdem von etwa 125° ab Sintern eingesetzt hatte.

0,1027 g gaben 0,1655 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.
0,1408 g „ 21,2 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₉ H ₁₃ O ₅ N ₃ :		Gefunden:
C	44,4	44,0 %
H	5,4	5,7 „
N	17,3	17,2 „

¹⁾ H. Biltz, K. Marwitzky, M. Heyn, Ann. Chem. 423, 136 (1921).

²⁾ H. Biltz, P. Damm, Ann. Chem. 406, 90 (1914).

Leicht löslich in Eisessig; weniger in Methylalkohol; wenig in Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Wasser, Chloroform, Benzol, Toluol; sehr wenig in Äther. Acetyl ließ sich, da es in Stellung 3 steht, schon durch kochendes Wasser leicht abspalten.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid

Anders als bei Herstellung des Methylamids der Alloxansäure genügt hier eine Einwirkung von Methylamin unterhalb 0° nicht. Eine Lösung von 10 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 15 ccm wäßriger Methylaminlösung blieb 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit entwässertem Methylalkohol abgeraucht. Die 9,4 g Rohprodukt waren schon recht rein. Nach Umkrystallisieren aus Wasser erwies sich das Präparat als gleich mit dem früher durch Äthylieren von Kaffursäure¹⁾ gewonnenen Präparate.

3-Acetylverbindung. Eine Lösung von 9 g in 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, und dann im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure eingeengt. Es krystallisierten 8 g Rohprodukt. Umkrystallisiert wurde aus der dreifachen Menge Benzol. Kleine Krystalltafeln von rhombischem Umriss. Schmp. 111—112° (k. Th.) ohne Zers.

0,1620 g	gaben	0,2762 g CO ₂ ,	0,0931 g H ₂ O.
0,1545 g	„	22,6 ccm N (20°, 756 mm,	23% KOH).
Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ O ₅ N ₃ :		Gefunden:	
C	46,7	46,5 %	
H	5,9	6,4 „	
N	16,4	16,6 „	

Sehr leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Wasser, Toluol; leicht in Eisessig, Benzol; weniger in Tetrachlorkohlenstoff; sehr wenig in Äther; kaum in Petroläther. Kurzes Kochen der wäßrigen Lösung verseift leicht.

1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid

A. Hydrat. Eine Lösung von 13 g 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester in 26 ccm etwa 10-

¹⁾ H. Biltz, Ber. 43, 1628 (1910).

prozent. wäßriger Äthylaminlösung wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand (11 g) wurde mit entwässertem Alkohol abgeraucht. Zum Umkrystallisieren wurde in der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol gelöst, und nach und nach mit der sechsfachen Menge Äther versetzt. Langsam ging die zuerst kommende ölige Abscheidung in kleine, dünne, rechteckig endigende Prismen über. Schmp. 131—132° (k. Th.).

0,1265 g gaben 0,2018 g CO₂, 0,0779 g H₂O.
 0,1077 g „ 16,1 ccm N (19°, 755 mm, 23% KOH).
 0,1032 g „ 15,3 ccm N (18°, 754 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₉ H ₁₅ O ₄ N ₃ , H ₂ O:		Gefunden:	
C	43,7	43,5	— %
H	6,9	6,9	— „
N	17,0	17,0	16,9 „

Sehr leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol; leicht in Wasser; etwas weniger in Äthylalkohol; wenig in Essigester, Chloroform, Toluol; sehr wenig in Aceton, Äther, Petroläther, Benzol; kaum in Tetrachlorkohlenstoff.

B. Anhydrid. Eine Probe des eben beschriebenen Hydrats sublimierte bei achtstündigem Erhitzen auf 80° bei Unterdruck fast völlig, wobei das Krystallwasser abgespalten wurde. Schmp. 101—102° (k. Th.).

0,0454 g gaben 7,4 ccm N (18°, 756 mm, 23% KOH).

Berechnet für C ₉ H ₁₅ O ₄ N ₃ :		Gefunden:
N	18,3	18,6 %

Eine krystallisierte Acetylverbindung darzustellen, gelang nicht.

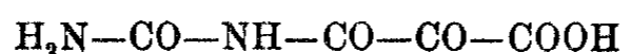
**Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen
Untersuchung von Hydraten**

Von

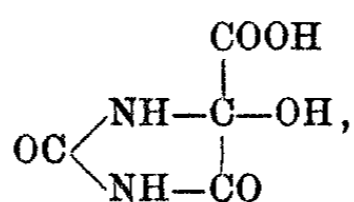
Heinrich Biltz und Fritz Lachmann

(Eingegangen am 3. Juni 1926)

Die zweibasische Natur der Alloxansäure ist schon früh als mit ihrer Formel schwer verständlich aufgefallen.¹⁾ In der Tat war sie unverständlich bei der alten Formulierung



Besser verträgt sie sich mit der neuen Formulierung²⁾



in der außer dem Carboxylwasserstoff der in Stellung 3 zwischen 2CO stehende Wasserstoff saure Natur besitzt.

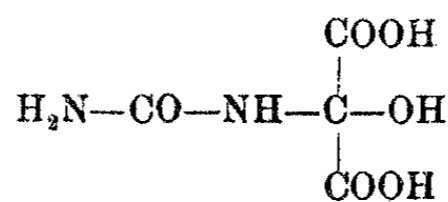
Immerhin waren auch hier Bedenken nicht von der Hand zu weisen. Die Formel einer 5-Oxy-hydantoin-5-carbonsäure läßt eine starke Verschiedenheit der beiden aziden Wasserstoffe in ihrem Aziditätsgrade erwarten, die sich in einer Bevorzugung saurer Salze ausdrücken müßte. Saure Salze sind zwar bekannt; aber eine besondere Bevorzugung solcher saurer Salze läßt sich gegenüber den neutralen Salzen, in denen die Alloxansäure als zweibasische Säure auftritt, nicht feststellen.

Nun zeigten einige Vorversuche, die Herr Dr. W. Klemm³⁾ mit neutralem alloxansauren Barium anstellte, daß dieses Salz von seinem Krystallwasser anscheinend 1 Mol. fester bindet als die übrigen, so daß die Möglichkeit einer chemischen Bindung näher rückte. Als möglich erschien, daß das Bariumsalz und wohl auch die übrigen neutralen Salze sich von der aufgespaltenen Form einer Ureidotartronsäure

¹⁾ H. Limpricht, Ann. Chem. 111, 133 (1859).

²⁾ H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. Chem. 413, 68 (1916).

³⁾ Dissertation W. Klemm, Breslau 1923.



ableiten. In der Tat entstand beim Einleiten von Stickoxyden in einem Gemisch von alloxansaurem Barium und Wasser Mesoxalsäure in rund 20% der berechneten Menge, die als Phenylhydrazon gefaßt und erkannt wurde. Diese Umsetzung wäre durch einen Abbau der offenen Harnstoffkette zu erklären. Im Gegensatz dazu gab eine wäßrige Lösung von neutralem, alloxansaurem Kalium keine Mesoxalsäure, weil hier vermutlich die cyclische und deshalb gegen N_2O_3 beständige Alloxansäure schneller frei wird, als daß ein Abbau der wahrscheinlich anzunehmenden offenen Harnstoffkette einsetzt.

Diese Erfahrungen machten eine genauere Prüfung von alloxansauren Salzen auf ihren Krystallwassergehalt wünschenswert, zu der wir uns vereinigten. Dabei war Feststellung, ob 1 Mol. Krystallwasser wesentlich stärker als die anderen gebunden sind, anzustreben. Bei dieser Untersuchung ergaben sich größere Schwierigkeiten, als zunächst anzunehmen war, so daß eine ausführliche Darlegung unserer Erfahrungen wünschenswert ist. Auch zeigten sich Gesichtspunkte, die ganz allgemein für die systematische Untersuchung von Hydraten von Bedeutung sind.

Alloxansaures Barium

Alloxansaures Barium wurde von Liebig und Woehler¹⁾ zuerst hergestellt. Sie fanden einen Gehalt von 20,3 und 20,4% H_2O ²⁾, woraus auf ein Tetrahydrat mit 19,6% H_2O zu schließen ist. Entsprechend fand W. Klemm 19,7 und 19,5% H_2O . Beilstein³⁾ führt ein Hydrat mit $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O an. Liebig und Woehler erhielten bei 120° ein Präparat, dessen Analyse am besten auf ein Hemihydrat stimmt:

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{Ba}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
C	15,8	15,5 %
H	1,0	1,2 „
Ba	45,1	44,4 „
H_2O	3,0	2,0 „

ohne daß die Formel des Monohydrats oder auch des Anhydrids ganz ausgeschlossen wäre.

¹⁾ J. Liebig, H. Woehler, Ann. Chem. 26, 296 (1838).

²⁾ Die im folgenden angegebenen Prozentzahlen älterer Analysen sind neu errechnet.

³⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem., 4. Aufl., III, 772.

Bariumalloxanat wurde wie üblich aus Alloxan und Bariumhydroxyd bereitet und aus Wasser umkrystallisiert. Mikroskopisch kleine Rhomboederchen von einheitlichem Aussehen. Die unmittelbare Bestimmung ihres Wassergehaltes durch Erhitzen bei Unterdruck der Wasserstrahlpumpe, die wir zunächst vornahmen, führte nicht zu eindeutigen Ergebnissen; je nach der Entwässerungstemperatur wurden wechselnde Werte erhalten, die zwischen 16,3% (bei 80°) und 20,1% (bei 150°) lagen. Eine Bariumbestimmung des letzten Entwässerungsproduktes ergab 48,3% Ba, während sich für $C_4H_2O_5N_2Ba$ nur 46,5% berechnen; somit ist bei erhöhter Temperatur schließlich Zersetzung eingetreten.

Deshalb wählten wir zur Wasserbestimmung einen indirekten Weg: wir ermittelten den Bariumgehalt und leiteten aus ihm den Wassergehalt rechnerisch ab, was ohne Bedenken ist, weil letzterer niedriger als jener ist, und Fehler sich somit verkleinern.

In der Fortsetzung ergab sich, daß Bariumalloxanat einen Teil seines Krystallwassers sehr locker gebunden hat. Ein Präparat enthielt nach dem Umkrystallisieren und kurzem Trocknen an der Luft 37,0% Ba = 4,2 Mol. H_2O , nach weiterem 24-stündigem Stehen an der Luft aber 37,9% Ba = 3,7 Mol. H_2O . Durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure sank der Wassergehalt schnell weiter auf etwa 3,5 Mol. Es galt also Präparate herzustellen, die zwar trocken waren, aber von ihrem Krystallwasser noch nichts verloren hatten. Das gelang durch Waschen mit Alkohol, Umschütteln mit entwässertem Alkohol, Absaugen, Waschen mit durch Natrium entwässertem Äther, Umschütteln mit entwässertem Äther und kurzes Trocknen im Vakuumexsiccator (15—20 Minuten), wodurch der anhaftende Äther entfernt wurde.

Besondere Versuche lehrten, daß diese Arbeitsweise einwandfrei ist. Ein so hergestelltes Präparat enthielt 36,1% Ba = 4,7 Mol. H_2O ; wurde es 8 Tage unter entwässertem Alkohol aufbewahrt, so stieg der Bariumgehalt auf 36,6% Ba = 4,4 Mol. H_2O . Hieraus ergibt sich, daß Alkohol zwar imstande ist, Krystallwasser abzuspalten, aber so schwach, daß eine wesentliche Einwirkung in der kurzen Zeit der Krystalltrocknung nicht zu befürchten ist.

Pentahydrat

Die nächste Aufgabe war, Präparate von alloxansaurem Barium mit maximalem Gehalte von Krystallwasser herzustellen. Hierzu schien es zweckmäßig, die Krystallisation bei tiefer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Folgender Versuch zeigt, daß diese Überlegung richtig war. Eine Lösung von 10 g rohem Bariumalloxanat in 350 ccm heißem Wasser wurde, ohne daß die Lösung vorher gekocht wurde, zur Krystallisation beiseite gestellt. Beim Abkühlen bis etwa 35° schieden sich etwa 3 g eines Präparates a ab; bis etwa 15° kamen 2 g eines Präparates b und bei starkem Kühlen noch 1 g c. Die Präparate wurden, wie beschrieben, mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Analyse dieser drei Präparate ergab: a) 37,79% Ba = 3,8 Mol. H₂O, b) 36,9% Ba = 4,3 Mol. H₂O, c) 36,70% Ba = 4,4 Mol. H₂O. Man erkennt, daß der Gehalt an Krystallwasser mit der Tiefe der Krystallisationstemperatur zunimmt. In gleicher Weise wurde eine Reihe von Präparaten zur Krystallfraktion a und b umkrystallisiert und analysiert. Dabei ergab sich, daß manchmal auch schon im Anteile a, d. h. oberhalb 35°, Krystalle mit hohem Krystallwassergehalte kamen; und daß der Krystallwassergehalt auch bei dieser vorsichtigen Arbeitsweise nicht konstant gefunden wird. Es ist zu schließen, daß das Hydrat mit höchstem Krystallwassergehalte einen Teil seines Krystallwassers sehr locker gebunden hält, und daß der maximale Krystallwassergehalt aus dem höchsten gefundenen abzuleiten ist. Dies waren Präparate mit 36,4% Ba = 4,6 Mol. H₂O, mit 36,01% Ba = 4,8 Mol. H₂O, mit 35,90% Ba = 4,9 Mol. H₂O, mit 35,9% Ba = 4,9 Mol. H₂O, mit 35,57% Ba = 5,1 Mol. H₂O, mit 35,57% Ba = 5,1 Mol. H₂O. Bei einigen Versuchen enthielten aber die Tieftemperaturkrystalle weniger Wasser.

Wir schließen, daß Bariumalloxanat als Pentahydrat C₄H₂O₅N₂Ba, 5H₂O krystallisieren kann, daß es aber wenigstens 1 Mol. Krystallwasser außerordentlich wenig fest hält.

Abbau zu niederen Hydraten

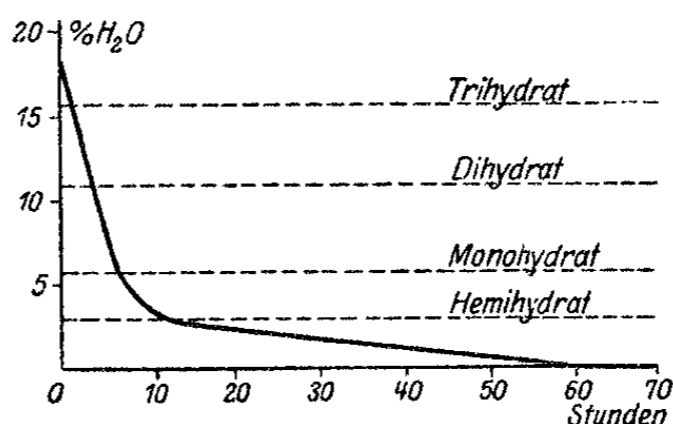
Eine erste Versuchsreihe lehrte, daß Bariumalloxanat sein Krystallwasser bei 80° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe völlig verliert. Die ersten Mole Krystallwasser treten schnell

aus. Die Wasserabgabe verlangsamt sich, wenn nur noch 1 Mol. Wasser vorhanden ist, und verläuft von $\frac{1}{2}$ Mol. Wassergehalt ab außerordentlich langsam. Diese Ergebnisse schließen sich den mit der Unbeständigkeit des Pentahydrats gemachten aufs beste an.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst aus Bariumbestimmungen des zu entwässernden Präparats sein Wassergehalt abgeleitet wurde. Eine Einwage von 0,3—1,0 g wurde in einem Schiffchen in der „Trockenpistole“ durch Benzoldampf auf 80°

erhitzt, wobei unter Vorlage von Phosphorpentoxyd mit der Wassertrahlpumpe evakuiert wurde. Die Gewichtsabnahme wurde von Zeit zu Zeit bestimmt, und daraus auf das noch vorhandene Krystallwasser umgerechnet. Einige Zahlen mögen das erhärten. Im

übrigen gibt das Kurvenblatt I ein Bild von dem Verlaufe der Wasserabgabe. Da die Kurven beider Versuchsreihen sehr nahe beieinander liegen, ist nur eine gezeichnet.



Blatt I. Bariumalloxanat bei 80° und Unterdruck

I. Anfangsgehalt 18,6 % H_2O .

Zeit in Stunden:	7	14	28	35	51	64	70
H_2O -Gehalt in %:	5,4	2,7	1,6	1,3	0,2	0,0	0,0

II. Anfangsgehalt 18,6 % H_2O .

Zeit in Stunden:	2	6	9	15	23
H_2O -Gehalt in %:	13,6	4,7	3,5	2,2	1,8

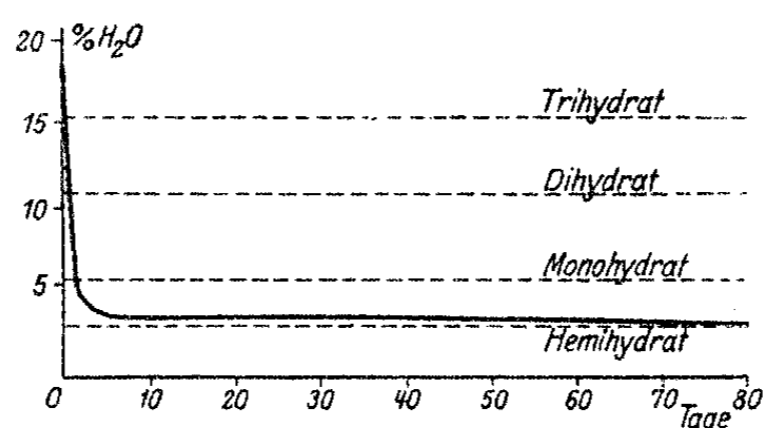
Hemihydrat

Die Entwässerung von Bariumalloxanat über Phosphor-pentoxyd im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur führte langsam zum Hemihydrate. Im übrigen wurde, wie schon beschrieben, verfahren. Zwei getrennte Versuche gaben dabei genau gleiche Werte; nur einige von ihnen seien angeführt.

Anfangsgehalt 18,8 % H_2O .

Zeit in Tagen:	2	7	13	24	49	76
H_2O -Gehalt in %:	I. 4,2	3,5	3,2	3,1	3,0	2,9
	II. 4,1	3,4	3,1	3,1	3,0	2,7

Ein so erhaltenes Halbhydrat wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei Bariumalloxanat unverändert mit 4,6 Mol. Krystallwasser auskrystallisierte. Das beweist, daß bei der Entwässerung keine chemische Veränderung des Salzes erfolgt ist. Ein deutlicheres Bild als die Tabelle vermittelt das Kurvenblatt II, auf dem nur eine Kurve, die den Entwässerungs-



Blatt II. Bariumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

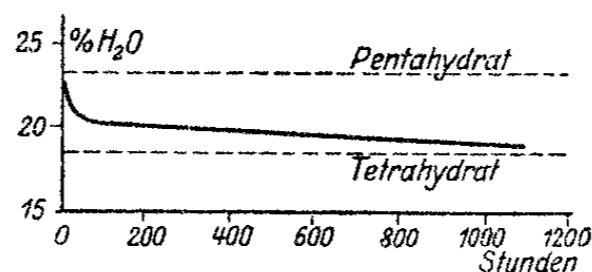
verlauf beider Versuchsreihen wiedergibt, gezeichnet ist. Der hierdurch gelieferte Nachweis eines Halbhydrats macht den Verlauf der bei 80° gefundenen Entwässerungskurve verständlich.

Tetrahydrat

Über Calciumchlorid im gewöhnlichen Exsiccator geht die Entwässerung nur bis zum Tetrahydrate. Auch hier liegen zwei völlig übereinstimmende Versuchsreihen vor. Anfangsgehalt $22,8\%$ H_2O .

Zeit in Stunden:	18	42	66	163	360	1100
H_2O -Gehalt in %: I.	21,4	20,6	20,4	20,3	20,0	18,8
II.	21,3	20,6	20,4	20,4	20,3	18,8

Den Entwässerungsverlauf gibt das Kurvenblatt III wieder.



Blatt III. Bariumalloxanat über $CaCl_2$ bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur

Dieser Nachweis eines Tetrahydrates interessiert, weil beim Nachweise des Hemihydrates aus dem Verlaufe der Entwässe-

rungskurve keine Andeutung auf sein Vorhandensein zu entnehmen war. Auf die Ursache hierfür und auf das methodisch Wichtige der Entwässerung ist am Schlusse dieser Abhandlung eingegangen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist dahin zusammenzufassen, daß vom Bariumalloxanat ein Penta-, Tetra- und Hemihydrat nachgewiesen wurden. Ein Monohydrat, dessen Existenz vermutet war, ließ sich nicht feststellen; vielleicht wird es (vgl. das Schlußkapitel dieser Abhandlung) im nicht evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd erhalten.

Alloxansaures Strontium

Nach Liebigs und Woehlers Analysen¹⁾ krystallisiert Strontiumalloxanat mit 4 Mol. Krystallwasser. So ist es im Beilstein²⁾ verzeichnet.

	Berechnet:	Gefunden:	
Sr	27,6	26,9	26,7 %
H ₂ O	22,7	22,9	21,1 „

Nach einer Strontiumbestimmung, die W. Klemm in seiner Dissertation anführt, scheint ein Pentahydrat vorzuliegen; berechn.: Sr 26,1 gefunden: 26,4. Doch reicht dieses Material zu einem Entscheid nicht aus.

Wir stellten Strontiumalloxanat her durch Versetzen einer etwa 15-prozent. wäßrigen Lösung von 15 g Alloxanmonohydrat mit einer heißen, klaren Lösung von 30 g Strontiumhydroxyd in 300 ccm Wasser. Ausbeute 38 g. Der fein kristalline Niederschlag wurde aus der 25-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert; Kochen wurde vermieden, weil es zu Zersetzung führt. Zur Untersuchung wurde der unterhalb 35° auskrystallisierende Anteil, der etwa $\frac{1}{3}$ des Rohproduktes betrug, verwendet. Gewaschen und getrocknet wurde, wie beim Bariumsalze beschrieben ist. Beiderseits zugespitzte kleine Prismen. Die Analyse ergab, daß ein Pentahydrat vorlag; das Krystallwasser ließ sich bei 110° und Unterdruck bestimmen.

0,1922 g gaben	0,1000 g CO ₂ und	0,0588 g H ₂ O.
0,1450 g „	0,0749 g CO ₂ „	0,0454 g H ₂ O.
0,2294 g „	0,1269 g SrSO ₄ .	
0,4441 g „	0,2478 g „	
0,4209 g „	0,2355 g „	
0,4985 g „	0,2773 g „	

¹⁾ J. Liebig, Fr. Wöhler, Ann. Chem. 26, 297 (1838).

²⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.

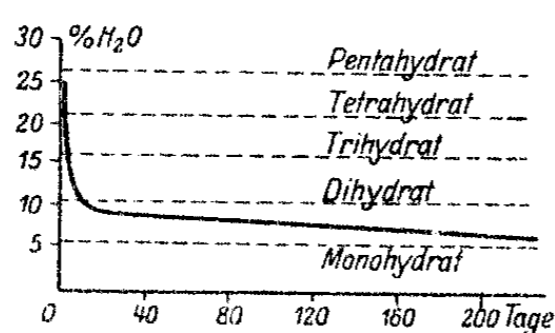
0,2486 g gaben bei 110° im Vakuum in 48 Stunden 0,0666 g.
 0,2320 g " " " " " " " " 0,0622 g.
 0,1692 g " " " " " " 22 " 0,0442 g
 (zu kurze Zeit).

Berechnet für $C_4H_2O_8N_2Sr, 5H_2O$:		Gefunden:			
C	14,3	14,2	14,1	—	— %
H	3,6	3,4	3,5	—	— "
Sr	26,1	26,4	26,6	26,7	26,5 "
H ₂ O	26,8	26,8	26,8	26,1	— "

Bemerkenswert ist, daß beim Strontiumsalze das Pentahydrat wesentlich beständiger ist, als beim Bariumsalze, so daß sein Nachweis keine Schwierigkeit machte.

Abbau des Pentahydrats

Abgebaut wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum-exsiccator. Einwage 0,5717 g. 3 Mol. Wasser werden schnell abgegeben; von da ab erfolgt die weitere Wasserabgabe langsam und weist durch langes Halten auf ein 1½-Hydrat, das schließlich weiter langsam etwas Wasser abgab. Einige Zahlen und das Kurvenblatt IV veranschaulichen das ausreichend. Auf etwaige Bildung eines Tetrahydrates wurde nicht geprüft.



Blatt IV. Strontiumalloxanat bei 110° und Unterdruck

Entwässerung (Anfangsgehalt 26,8% H₂O).

Zeit in Tagen:	1	11	14	28	64	128	177	213
H ₂ O-Gehalt in %:	22,7	10,6	10,3	9,3	8,8	8,1 ¹⁾	7,4 ¹⁾	6,9 ¹⁾

Strontiumalloxanat krystallisiert ebenso wie Bariumalloxanat und Calciumalloxanat maximal mit 5 Mol. Krystallwasser. Von niedrigeren Hydraten wurde nur ein 1½-Hydrat wahrscheinlich gemacht.

Neutrales alloxansaures Calcium

Nach den Analysen A. Schliepers²⁾ krystallisiert das neutrale Calciumalloxanat mit 5 Mol. Kristallwasser; gleiches zeigte eine Calcium-

¹⁾ Die letzten drei der angeführten Werte wurden korrigiert, weil vor ihrer Feststellung durch einen Unfall ein wenig Substanz verloren gegangen war.

²⁾ A. Schlieper, Ann. Chem. 55, 275 (1845).

bestimmung von W. Klemm, gefunden 13,9% Ca und schließlich unsere Analysen.

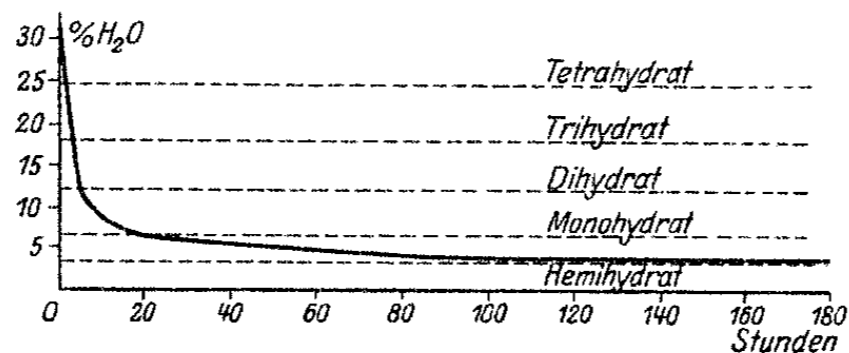
Zur Darstellung wurde eine Lösung von 15 g rohem, neutralem Kaliumalloxanat, dessen Bereitung weiter unten beschrieben ist, mit einer Lösung von 7 g Calciumchlorid gefällt. Die 15 g Rohprodukt wurden aus der 30-fachen Menge heißen Wassers ohne Kochen umkrystallisiert. Gewaschen wurde mit Alkohol und Äther, wie beschrieben. Kleine, tafelig ausgebildete Prismen mit rhombischem Umriss.

0,3882 g gaben	0,1847 g	CaSO ₄ .	
0,6525 g „	0,3112 g	„	
0,6463 g „	0,3070 g	„	
Berechnet für	C ₄ H ₂ O ₅ N ₂ Ca, 5H ₂ O:		Gefunden:
Ca	13,9		14,0 14,0 14,0 %

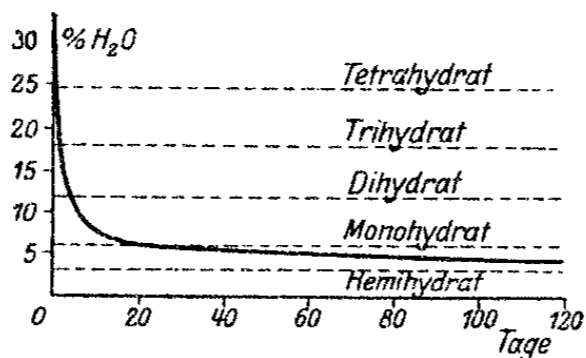
Die Entwässerung wurde sowohl bei 100° als auch bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd durchgeführt. Im ersteren Falle wurde einfach im elektrisch geheizten Trockenschranke bei Atmosphärendruck gearbeitet. Einige der festgelegten Punkte zweier Versuche seien angeführt.

	Anfangsgehalt 31,3% H ₂ O.							
Zeit in Stunden:	2	9	12	20	40	80	100	180
H ₂ O-Gehalt in %:	I.							
	21,5	9,0	7,7	6,6	5,1	4,0	3,9	3,5
	II.							
	23,9	10,8	9,5	8,1	6,5	4,6	4,4	3,8

Der Verlauf dieser Entwässerungsversuche führt — besonders einleuchtend in der Kurve V — zur Annahme eines



Blatt V. Neutrales Calciumalloxanat im Trockenschranke bei 100°



Blatt VI. Neutrales Calciumalloxanat über P₂O₅ bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Hemihydrates (ber. 3,1). Zu gleichem Ergebnisse führt die Entwässerung über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, vgl. Kurve VI.

Anfangsgehalt 31,3% H_2O .

Zeit in Tagen:	1	4	7	15	21	40	63	84	99	120
H_2O -Gehalt in %:	23,9	12,0	8,1	6,8	5,9	5,3	4,9	4,7	4,6	4,4

Anders als beim Strontiumsalze, aber ebenso wie beim Bariumsalze wurde somit ein Pentahydrat und ein Hemihydrat festgestellt. Auf Bestehen eines Tetrahydrates wurde nicht geprüft. Das Pentahydrat hält sein Krystallwasser wesentlich fester als das Bariumsalz. Ein Monohydrat trat bei der Entwässerung nicht auf, wenschon das vorletzte Halbmol. Wasser nur langsam austrat.

Saures alloxansaures Calcium

A. Schlieper¹⁾ stellte das Salz zuerst her. Aus seiner Analyse folgt Existenz eines Pentahydrats (berechnet: H_2O 20,1, gefunden: 20,1 20,4). Im Gegensatze dazu fand Staedeler²⁾ einen Gehalt von 24,0% H_2O , woraus auf ein Hexahydrat (berechnet H_2O 23,2) zu schließen ist; dies Hexahydrat verliert nach seinen Beobachtungen leicht, so über Schwefelsäure 1 Mol. Krystallwasser und geht dabei in Schliepers Pentahydrat über. Das Hexahydrat ist im Beilstein³⁾ angeführt.

Zum Entscheid stellten wir das Salz in ähnlicher Weise wie Schlieper her, nämlich durch Umsetzen von 12 g Monokalium-alloxanat⁴⁾ mit 5,5 g Calciumchlorid. Das Rohprodukt (13,5) wurde aus der 15-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Gewaschen wie beschrieben. Kleine tafelig ausgebildete Prismen mit sechsseitigem Umriss. Die Analyse zeigte, daß das Salz 6 Mol. Krystallwasser enthält.

0,4370 g gaben 0,1269 g $CaSO_4$ und 0,6554 g 0,1892 g $CaSO_4$.
0,4114 g „ 0,1230 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_4H_8O_5N_2)_2Ca, 6H_2O$: Gefunden:
Ca 8,6 8,5 8,5 8,8 %

Die Entwässerung des Hexahydrats wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur ver-

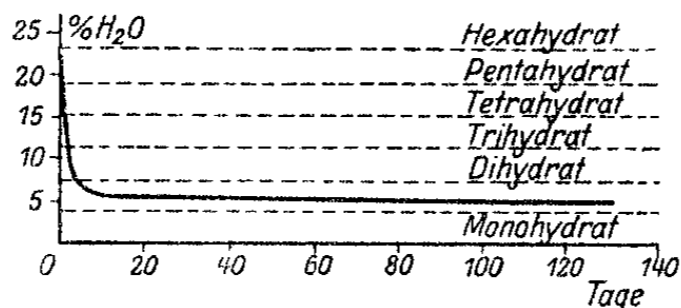
¹⁾ A. Schlieper, Ann. Chem. 55, 276 (1845).

²⁾ G. Staedeler, Ann. Chem. 97, 120 (1856).

³⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.

⁴⁾ R. Behrend, K. Zieger, Ann. Chem. 410, 353 (1915).

folgt, worüber eine Auswahl von Werten und die Kurve VII Rechenschaft geben soll.



Blatt VII. Saures Calciumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Anfangsgehalt 23,2% H_2O .

Zeit in Tagen:	3	4	8	12	32	81	131
H_2O -Gehalt in %:	7,1	6,3	5,4	5,1	5,1	5,2	5,0

Staedelers Hexahydrat ist sicher. Der steile Abfall der Kurve in den ersten Tagen könnte Bedenken gegen die alten Feststellungen Schliepers und Staedelers von einem Pentahydrate wecken. Daß das nicht berechtigt wäre, ist weiter unten gezeigt. Unsere Versuche erweisen die Existenz eines noch nicht beobachteten Monohydrates, für das sich 3,9% H_2O berechnen.

Neutrales alloxansaures Kalium

Schlieper (auf S. 265 seiner Abhandlung) stellte durch Vollanalysen seines Präparates einen Gehalt von 3 Mol. Wasser fest, von denen $2\frac{1}{2}$ Mol. weniger fest gebunden seien. (Berechnet für Abgabe von $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O 15,5%, gefunden 15,4, 15,9.) Ähnliche Werte für den Wasserverlust fanden Piloty und Finckh¹⁾; nämlich 15,5 und 16,3. Für das zurückbleibende Hemihydrat wurde von Schlieper ermittelt N 11,4, gefunden 11,8. Im Beilstein²⁾ ist das Trihydrat verzeichnet.

Wir stellten ein Präparat nach folgender Vorschrift her. Eine Lösung von 20 g Alloxanmonohydrat in 80 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 25 g Kali in 80 ccm Wasser gemischt. Die gelbliche Mischung wurde nach und nach mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit einem

¹⁾ O. Piloty, C. Finckh, Ann. Chem. 333, 89, 92 (1904).

²⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. 4. Aufl., III, 772.

Tropfen Wasser geklärt. Nach einstündigem Kühlen waren 34 g Rohprodukt ausgeschieden; es wurde aus der doppelten Menge heißem Wasser unter Kühlen umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mit Alkohol und Äther getrocknet. Kleine derbe Prismen.

0,4920 g gaben 0,2974 g K_2SO_4 und 0,8566 g 0,5136 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_4H_2O_5N_2K_2, 3H_2O$:	Gefunden:
K 26,9	27,1 26,9%

Entsprechend den früheren Bestimmungen fanden wir, daß das Trihydrat beim Erhitzen im offenen Tiegel auf 100° in 36 Stunden $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verliert.

0,7119 g gaben 0,1120 g H_2O und 0,5972 g 0,0935 g H_2O .

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 15,6%	15,7 15,7%

Systematische Entwässerungsversuche zeigten nun auffallenderweise dies Hemihydrat, an dessen Existenz nach den Erfahrungen verschiedener Forscher nicht zu zweifeln ist, nicht. So, als bei 80° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entwässert wurde.

Anfangsgehalt 18,6% H_2O .

I. Zeit in Stunden:	4	7	14	24
H_2O -Gehalt in %:	1,9	1,4	1,0	0,9
II. Zeit in Stunden:	5	13	24	46
H_2O -Gehalt in %:	1,4	1,1	1,0	0,9

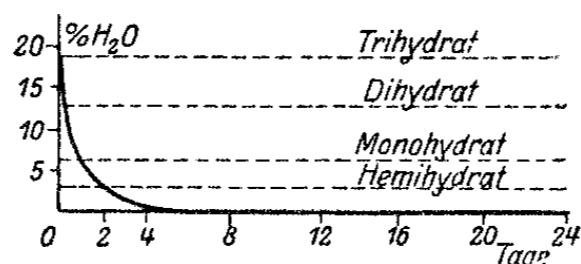
Die Entwässerung geht somit glatt über ein Hemihydrat mit 3,1% H_2O hinweg. Nach der Kurve und den Erfahrungen der früheren Entwässerungsversuche ist zu schließen, daß das verwandte Präparat von vornherein um 0,9% Wasser zu wenig enthalten hat, so daß die Kurve die Abszissenachse aus diesem Grunde nicht erreicht.

Die systematische Entwässerung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur ließ ebenfalls das Hemihydrat nicht erkennen.

Anfangsgehalt 18,9% H_2O .

Zeit in Tagen:	1	2	4	9	16	24
H_2O -Gehalt in %: I.	5,3	3,3	0,1	0,0	—	—
II.	4,8	2,9	0,5	0,1	0,0	0,0

Der Versuch II ist in der Kurve VIII dargestellt. Die Kurve von Versuch I verläuft fast ebenso.



Blatt VIII. Neutrales Kaliumalloxanat über P_2O_5 bei Unterdruck und Zimmertemperatur

Unsere Untersuchung bestätigt, daß Dikalium-alloxanat mit 3 und mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Saures alloxansaures Kalium

Monokaliumalloxanat ist in der Literatur als Salz ohne Kristallwasser beschrieben. Daran könnten Zweifel entstehen, da Schlieper (S. 267 seiner Abhandlung) sein Präparat vor der Analyse bei 100° trocknete und R. Behrend und R. Zieger¹⁾ keine Angaben über die Trocknung machen.

Zur Nachprüfung stellten wir Monokaliumalloxanat im Anschlusse an die Vorschrift von Behrend und Zieger her. Eine Lösung von 16 g Alloxanmonohydrat in 50 ccm Wasser wurde unter Kühlung nach und nach mit 6 g Kali versetzt. Das zunächst ausgeschiedene Kaliumalloxan ging beim Stehen über Nacht in Lösung. Dann wurde die rote Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei starkem Kühlen und Anreiben der Wandung schied sich 19 g Rohprodukt ab. Umkrystallisiert wurde aus der doppelten Menge warmen Wassers unter Kühlung. Sehr feine, flache Täfelchen von rhombischem Umriss. Gewaschen und getrocknet wurde mit Alkohol und Äther, wie oben beschrieben ist.

0,5410 g gaben 0,2348 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_4H_3O_5N_2K$:

K

19,7

Gefunden:

19,5%

Erhitzen auf 80° im Vakuum veränderte das Gewicht einer Probe nicht. Das Salz krystallisiert somit in der Tat ohne Krystallwasser.

Prinzipielles zur Methodik der Krystallwasserbestimmungen

Bei drei der im Vorstehenden untersuchten Stoffe konnten durch die Entwässerungskurven gewisse mittlere Hydrate

¹⁾ R. Behrend und R. Zieger, Ann. Chem. 410, 353 (1915).

nicht nachgewiesen werden, die entweder präparativ oder sonstwie festgestellt waren. So beim Bariumalloxanat das Tetrahydrat, das aus dem Pentahydrate im Exsiccator über Calciumchlorid entsteht, oder einfach durch Stehen an der Luft, so daß es frühzeitig beobachtet und als höchstes Hydrat angesehen wurde. Bei der Entwässerung des Pentahydrates hatte es sich aber weder bei 80° noch bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd im Kurvenverlaufe bemerkbar gemacht, was namentlich bei der langsameren Entwässerung bei Zimmertemperatur zu erwarten gewesen wäre. Ähnlich liegt der Fall beim sauren Calciumalloxanate, das maximal mit 6 Mol. Krystallwasser krystallisiert, von ihm aber 1 Mol. leicht verliert (Staedeler), wobei das auch von Schlieper untersuchte Pentahydrat entsteht; bei unserer Entwässerung im Vakuumexsiccator über P_2O_5 fiel das Pentahydrat vollkommen aus. Und schließlich das Dikaliumalloxanat, dessen wiederholt sicher gestelltes Hemihydrat in der Entwässerungskurve nicht zum Ausdrucke kam.

Ein Vergleich läßt den Grund für dies unterschiedliche Verhalten erkennen. Unsere Entwässerungen wurden meist im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vorgenommen, entweder bei 80° oder bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen wird das aus dem Präparate sich abspaltende Wasser sofort weggeführt, so daß der Partialdruck des Wassers in der Atmosphäre direkt am Präparate stets außerordentlich niedrig ist. Unter dieser Bedingung geht die Entwässerung über manche mittlere Hydrate hinweg, so daß ihr Nachweis bei dieser Versuchsanordnung unmöglich ist. Führen die Versuchsbedingungen jedoch nicht zu einer so prompten Wegführung des abgespaltenen Wassers, so herrscht in der Umgebung des Präparates ein höherer Dampfdruck von Wasser, der die Entwässerung bei einem mittleren Hydrate zum Halten bringen kann. So erklärt sich unser Nachweis vom Tetrahydrate des Bariumalloxanats im Calciumchlorid-Exsiccator bei Atmosphärendruck: das freiwerdende Wasser wird dabei durch Diffusion nur langsam vom Präparate weggeführt, so daß ein gewisser Partialdruck von Wasser in seiner Umgebung bestehen bleibt, der eben ausreicht, das Tetrahydrat zu konservieren. Ebenso erklärt sich die Entwässerung vom Penta-

hydrate des sauren Calciumalloxanats, über Phosphor-pentoxyd bei Atmosphärendruck. Beim Dikaliumalloxanat entsteht das Hemihydrat durch einfache Entwässerung bei 100°. Hier ist der Fall besonders einleuchtend, weil ohne jedes Trocknungsmittel gearbeitet wurde, im Tiegel über dem Präparate sich somit ein wesentlicher Wassergehalt in der Atmosphäre ausbildete, der das Hemihydrat als recht beständig erscheinen läßt, so daß es den früheren Untersuchern als wohl definiertes Hydrat leicht entgegentrat. Aus dieser Darlegung folgt, daß bei der letzteren Arbeitsweise die Bedingungen für Konservierung eines mittleren Hydrates wesentlich günstiger liegen, als wenn ein Trocknungsmittel bei Atmosphärendruck verwendet wird, wobei nur die geringe Diffusionsgeschwindigkeit das wirksame ist.

Diese Erfahrungen ergeben prinzipiell nichts Neues. Es genügt zum Aufsuchen der existenzfähigen Hydrate nicht, das maximale Hydrat bei bestimmter, erhöhter Temperatur abzubauen, wenn nicht gleichzeitig der jeweilige Dampfdruck des Wassers mit bestimmt wird. Nötig sind somit Gleichgewichtsbestimmungen, bei denen Temperatur und Dampfdruck der einzelnen, verschieden viel Wasser enthaltenden Präparate festgelegt werden. Unsere Erfahrungen, bei denen einige mittlere Hydrate zufällig gefaßt wurden, stellen keine systematische Untersuchung der Entwässerung dar. Sie sind lehrreich, weil sie eindrucksvoll belegen — was der organische Chemiker zu unterschätzen geneigt ist —, daß die Ermittlung vorhandener Hydrate auch in einfachen Fällen eine ausführliche Gleichgewichtsbestimmung verlangt, wie sie z. B. von Hüttig und Mitarbeitern¹⁾ in einer Reihe von Untersuchungen ausgeführt sind.

Erst nach Abschluß unserer Untersuchung wurde uns diese Lage klar. Somit mußte eine systematische Festlegung der Gleichgewichte unterbleiben. Es wird gehofft, daß sich später Gelegenheit findet, auf sie zurückzukommen.

¹⁾ Über die Arbeitsweise vgl. G. F. Hüttig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 114, 162 (1920), 121, 245 (1922), 137, 155 (1924).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn

Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme

4. Mitteilung:¹⁾

Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ als Mikromethode

Von

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen

(Eingegangen am 17. Juni 1926)

Neben der größeren Zuverlässigkeit, durch Vermeidung von Unterkühlungen und durch die fortlaufende Festlegung der eutektischen Horizontalen oder der Punkte der *solidus*-Kurve, liegt ein hauptsächlichlicher Vorzug der „Auftau-Schmelzmethode“ darin, daß den bisherigen Untersuchungsverfahren gegenüber das „Auftau-Schmelzdiagramm“ mit einem Bruchteil der üblichen Substanzmenge aufgenommen werden kann.

Wird die Schmelze der Komponenten im Probierröhrchen hergestellt, so arbeitet man bequem mit einer Gesamteinwage etwa 0,05—0,1 g für jeden Punkt; lassen sich die Substanzen im offenen Schälchen zusammenschmelzen, so genügt eine Gesamteinwage von etwa 0,02—0,05 g. Zahlreiche Versuche haben bewiesen, daß mit diesen Substanzmengen dieselbe Genauigkeit erreicht wird, wie mit größeren Einwagen.

Wir haben nun versucht, mit noch geringeren Substanzmengen auszukommen, um die „Auftau-Schmelzmethode“ zu einer Mikromethode auszugestalten. Wenn man die Schmelze der Komponenten in den Schmelzpunktsröhrchen selbst herstellt, so genügt eine Gesamteinwage von 1,5—3 mg für jeden Punkt, so daß man ein „Auftau-Schmelzdiagramm“ mit etwa

¹⁾ 1. bis 3. Mitteilung: dies. Journ. [2] 111, 242—272 (1925); 112, 187 bis 195 (1926); 113, 199—211 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2069, 2873.

7—15 mg jeder Komponente bequem aufnehmen kann, was für gewisse Aufgaben erwünscht sein mag.

Hierbei bedienen wir uns mit Vorteil der Erfahrungen von K. Rast.¹⁾ Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Man verwendet etwas weitere Schmelzpunkts-capillaren als gewöhnlich, von 2—3 mm innerer Weite, die nach dem offenen Ende zu konisch erweitert sind. Die Capillaren werden aus Reagensglasrohr gefertigt, sollen übereinstimmende Weite besitzen, müssen dünnwandig sein und einen abgerundeten, wenig verdickten Boden aufweisen.

Beim *Einfüllen der Substanzen* ist darauf zu achten, daß sie frei auf den Boden der Capillare herabfallen. An den Wänden eventuell hängen gebliebene Partikelchen werden mit Hilfe eines am unteren Ende verdickten, aber scharfkantigen Glasstäbchens heruntergestoßen. Die eingewogenen Substanzmengen müssen ausreichend sein, im geschmolzenen Zustande eine Säule von 3—4 mm Höhe zu liefern. Zweckmäßig wiegt man zuerst die niedriger schmelzende Substanz und darauf die Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt ein; diese verteilt sich beim Aufschmelzen dann schnell und gut in der verflüssigten unteren Schicht.

Das *Zusammenschmelzen des Substanzgemisches* wird in einem Luft- oder Flüssigkeitsbad vorgenommen. Das Capillarröhrchen wird hierbei senkrecht gehalten, durch Rühren mit einem Glasfaden wird für gründliche Durchmischung der Schmelze gesorgt. Um Luftbläschen entweichen zu lassen, hält man die Capillare, ohne zu rühren, zweckmäßig im Heizbad kurze Zeit schräg, richtet das Röhrchen dann wieder auf und läßt den Inhalt, nachdem die Schmelze gleichmäßig zusammen-gelaufen ist, im Exsiccator erstarren. Hierzu wird das Röhrchen senkrecht in die Bohrung eines Korkes gesteckt. Der zum Rühren verwendete Glasfaden bleibt auf der Substanzsäule stehen.

Die *Bestimmung des „Auftaupunktes“* ist etwas schwieriger als bei der „Makromethode“, da von vornherein eine homogene zusammenhängende Substanzsäule vorliegt, die das auffallende

¹⁾ Karl Rast, Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen im Schmelzpunkts-Apparat, II, Ber. 55, 3727 (1922).

Licht reflektiert. Man beobachtet, wie üblich, im schräg seitlich auffallenden Licht. Eine farblose Substanzsäule glänzt etwa wie verharrschter Schnee; die „Auftautemperatur“ gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Oberfläche matt wird. Der Unterschied vor und nach dem Auftauen entspricht etwa dem zwischen glasiertem und unglasiertem Porzellan. Ist die erstarrte Substanzsäule schwach gefärbt, so tritt beim Auftauen die Färbung intensiver hervor, wodurch die Bestimmung des „Auftaupunktes“ wesentlich erleichtert wird. Am einfachsten ist die Bestimmung des „Auftaupunktes“ bei tief gefärbten Schmelzen. Hier bildet die erstarrte Schmelze, im Röhrchen fest an der Glaswand anliegend, mit dieser einen Spiegel. Ist der „Auftaupunkt“ erreicht, so hört die Spiegelung plötzlich auf, die Substanz färbt sich dunkler und erscheint matt. Der Unterschied zwischen der nicht aufgetauten und der auftauenden Substanzsäule entspricht dem zwischen Seide und Sammet.

Die *Bestimmung des „Schmelzpunktes“* erfolgt in derselben Weise wie bei der „Makromethode“, indem mit dem Glasfaden gut durchgerührt wird.

Da eine ungenügende Durchmischung der Komponenten sehr erhebliche Fehler bedingt, die sich namentlich bei der Bestimmung des „Auftaupunktes“ geltend machen, so sind die Beobachtungen so oft zu wiederholen, bis übereinstimmende Resultate erhalten werden. Fast stets wurde bereits bei der ersten Wiederholung der richtige Wert erhalten.

Beispiele

Im folgenden werden drei Beispiele für die „Mikromethode“ mitgeteilt, die sich auf farblose, schwach gefärbte und intensiv gefärbte Schmelzen beziehen. Die Resultate gestatten einen unmittelbaren Vergleich mit den nach der „Makromethode“ aufgenommenen „Auftau-Schmelzdiagrammen“. In den Abbildungen stellen die ausgezogenen Kurven die Resultate der „Makromethode“ dar. Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ist das Ergebnis der Untersuchungen günstig und läßt erwarten, daß man mittels der „Mikromethode“ in den meisten Fällen sichere Anhaltspunkte über das Verhalten der Komponenten eines binären Systems gewinnen kann.

1. d-Carvoxim : l-Carvoxim

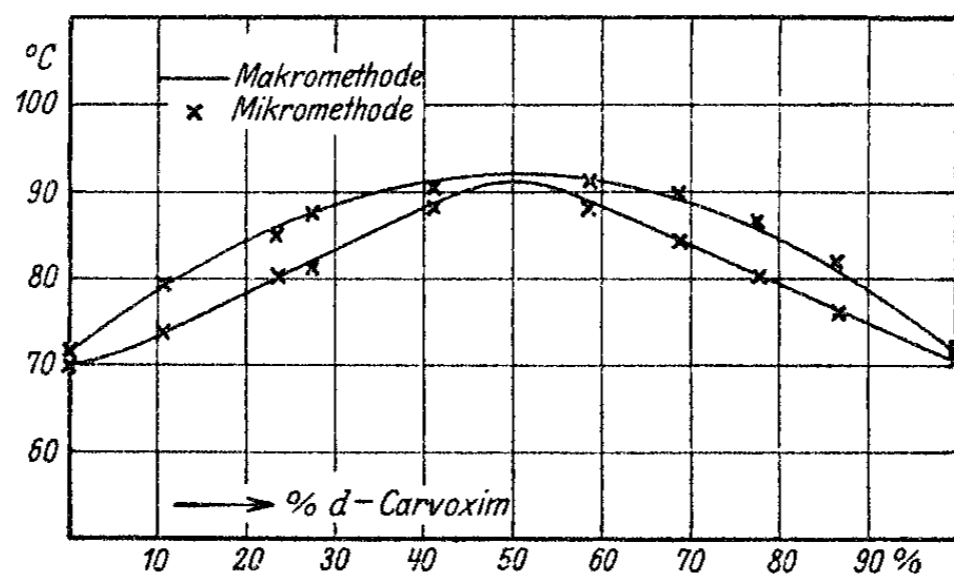


Abb. 1

Dieses System wurde gewählt als Beispiel für den Fall, daß zwei Komponenten eine vollkommen farblose Schmelze geben. Es standen uns die bei der Aufnahme des „Auftau-Schmelzdiagramms“ nach der Makromethode verwendeten Substanzen zur Verfügung¹⁾, so daß mit Materialien gleichen Reinheitsgrades gearbeitet werden konnte. „Auftau“- und „Schmelzpunkte“ stimmen mit den früheren Resultaten gut überein. Die gesamte Substanzeinwage bewegt sich pro Punkt zwischen 1,7 und 4,6 mg; insgesamt wurden etwa 15 mg jeder Komponente verbraucht, gegenüber etwa 0,5 g bei dem früheren Versuche.

Nr.	l-Carvoxim mg	d-Carvoxim mg	Proz. d-Carvoxim	Auftau- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
1.	—	—	0,0	70,0	72,0
2.	3,265	0,373	10,3	74,0	79,5
3.	3,562	1,086	23,4	80,0	85,0
4.	2,178	0,815	27,2	81,0	87,5
5.	1,045	0,730	41,1	88,0	90,5
6.	1,414	1,976	58,3	88,0	91,5
7.	0,539	1,173	68,6	84,5	90,0
8.	0,705	1,534	68,6	85,0	90,0
9.	0,699	2,375	77,3	80,5	87,0
10.	0,541	3,439	86,4	76,0	82,0
11.	—	—	100,0	70,5	72,0

¹⁾ H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, dies. Journ. [2] 113, 203 (1926).

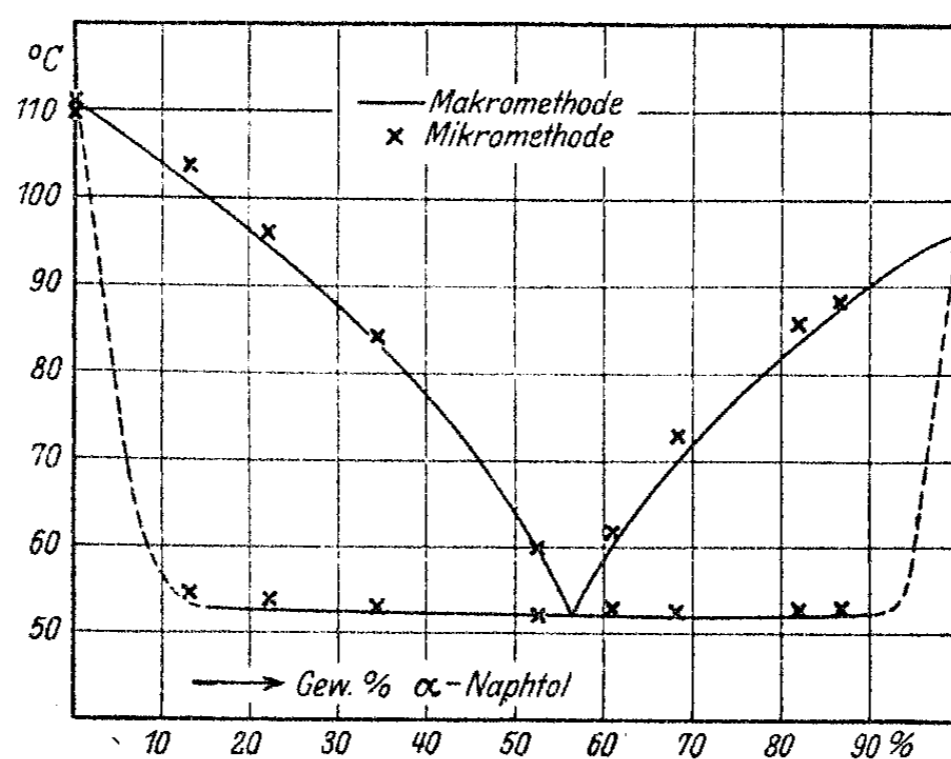
2. α -Naphthol: β -Naphthylamin

Abb. 2

Bei diesem System waren die Schmelzen schwach rosa gefärbt. Beim „Auftaupunkt“ zeigte sich ein deutlicheres Hervortreten der Färbung. Die angewandten Komponenten besaßen denselben Reinheitsgrad wie die, mit denen das „Auftau-Schmelzdiagramm“ nach der Makromethode aufgenommen worden war.¹⁾ Die „Auftaupunkte“ zeigen gute Übereinstimmung mit den früheren Resultaten. Bei den „Schmelzpunkten“ treten ab und zu geringe Abweichungen auf, jedoch wird der Verlauf der Schmelzkurve dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Die Lage des Eutektikums stimmt mit dem früheren Befund überein.

Die Gesamteinwage beider Komponenten schwankt pro Punkt zwischen 1,6 und 2,5 mg. Insgesamt wurden für die Bestimmung von 10 Punkten des Diagramms 19 mg Substanz verbraucht, während für die gleiche Anzahl von Punkten bei dem früheren Versuche mittels der Makromethode etwa 0,8 g Substanz verwendet wurden. Kremann und Strohschneider²⁾ führten die Aufnahme des Zustandsdiagramms im Reihenversuch (18 Punkte) mit 17 g Substanz durch (für 10 Punkte = 9,5 g).

¹⁾ H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, dies. Journ. [2] 111, 250 (1925).

²⁾ R. Kremann u. W. Strohschneider, Monatsh. 39, 539 (1918).

Auftau-Schmelzdiagramm als Mikromethode 353

Nr.	β -Naphthylamin mg	α -Naphthol mg	Gew.-Proz. α -Naphthol	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	109,5	111,0
2.	1,781	0,271	13,2	54,5	103,5
3.	1,272	0,364	22,2	54,0	96,0
4.	1,478	0,775	34,4	53,0	84,0
5.	0,787	0,866	52,4	52,0	60,0
6.	0,760	1,188	61,0	53,0	62,0
7.	0,619	1,327	68,2	52,5	73,0
8.	0,421	1,881	81,7	53,0	86,0
9.	0,333	2,163	86,7	53,0	88,5
10.	—	—	100,0	95,0	96,0

3. β -Naphthylamin : s-Trinitrobenzol

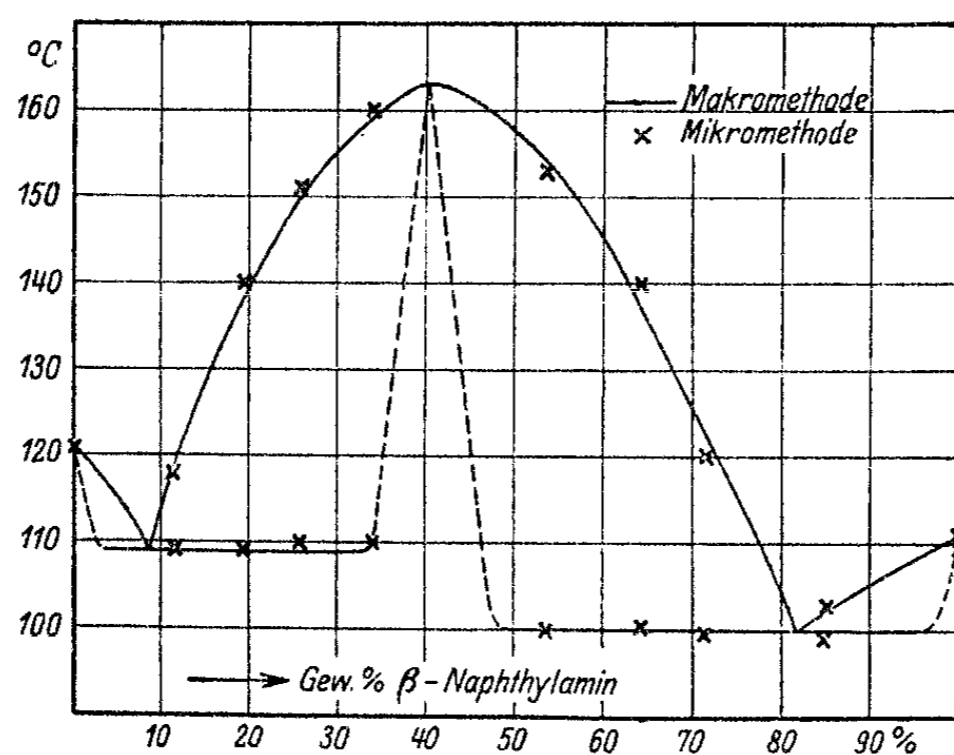


Abb. 3

Bei diesem System sind die Schmelzen tiefrot gefärbt. Die im Capillarröhrchen erstarrten Schmelzen spiegeln mit metallischem Glanz. Beim „Auftaupunkt“ verschwindet die metallische Spiegelung, die feuchtwerdende Substanz erscheint matt und dunkler. Die Schmelzdaten der Komponenten stimmten mit denen der bei dem früheren Versuche verwendeten Substanzen überein.¹⁾ Die „Auftaupunkte“ zeigen gute Überein-

¹⁾ H. Rheinboldt u. K. Hennig, dies. Journ. [2] 111, 252 (1925).

stimmung mit den früheren Resultaten; bei den „Schmelzpunkten“ treten unbedeutende Abweichungen auf. Das Maximum und die Eutektika haben etwa dieselbe Lage wie in dem früher aufgenommenen „Auftau-Schmelzdiagramm“.

Die Einwage des Substanzgemisches betrug pro Punkt 1,6—3,2 mg. Insgesamt wurden für 10 Punkte des Diagramms etwa 21 mg Substanz verbraucht. Kremann und Grasser¹⁾ nahmen das Zustandsdiagramm mittels der thermischen Analyse im Reihenversuch (18 Punkte) mit 22,3 g Substanz auf (für 10 Punkte = 12,4 g).

Nr.	s-Trinitrobenzol mg	β -Naphthylamin mg	Gew.-Proz. β -Naphthylamin	Auftaupunkt ° C	Schmelzpunkt ° C
1.	—	—	0,0	120,5	121,0
2.	2,810	0,365	11,5	109,0	118,0
3.	2,601	0,624	19,4	109,0	140,0
4.	1,870	0,646	25,7	110,0	151,0
5.	1,774	0,909	33,9	110,0	160,0
6.	0,723	0,835	53,6	100,0	153,0
7.	0,642	1,149	64,2	100,5	140,0
8.	0,640	1,599	71,4	99,5	125,0
9.	0,319	1,787	84,9	99,0	103,0
10.	—	—	100,0	109,5	111,0

¹⁾ R. Kremann u. G. Grasser, Monatsh. 37, 745 (1916).

98-900

Über deutsche ätherische Blütenextraktöle

Von

W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch

(Eingegangen am 2. Juli 1926)

In zwei früheren Abhandlungen dieser Zeitschrift¹⁾ hat H. von Soden Mitteilung gemacht über Gewinnungsweise und Eigenschaften einiger ätherischer Blütenöle, die er durch Wasserdampfdestillation von Extrakten, wie sie beim Behandeln frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden, hergestellt hatte. Das Material für seine im Laboratorium der Firma Heine & Co. ausgeführten Arbeiten stand ihm in Erzeugnissen der Grasser Riechstoffindustrie zur Verfügung, stammte also ausschließlich von Pflanzen, die unter den klimatischen Verhältnissen der französischen Seealpen gewachsen und kultiviert worden waren. Die Produkte eines alten, jahrhundertlang bodenständigen und unter den günstigsten Verhältnissen arbeitenden Gewerbes boten damals die einzige Möglichkeit der Materialbeschaffung für derartige Untersuchungen. Seit Kriegsbeginn und der damals einsetzenden Abriegelung des französischen Erzeugers vom heimischen Verbraucher war die deutsche verarbeitende Industrie gezwungen, sich nach Ersatz umzusehen. Er war am zuverlässigsten in bei uns wild wachsenden oder kultivierbaren Blütenpflanzen zu suchen. Der Anbau von Gewürzkräutern auf deutschem Boden ist ja nicht neu; er hatte vor Zeiten eine wesentlich größere Bedeutung und gab gewissen Landstrichen, z. B. in Sachsen und Thüringen, das Gepräge. Ausländischer, vor allem überseeischer Wettbewerb hat ihn aber heutigentags bedeutend zurückgedrängt. Das betrifft allerdings Gewächse, deren Kräuter, Wurzeln oder Früchte, neben der Verwendung als Gewürze und Drogen, der Gewinnung von ätherischem Öl dienen. Reine Blütenpflanzen sind, zum Zwecke der Nutzbarmachung ihres Geruches, in nennenswerter Menge wohl mit alleiniger Aus-

¹⁾ Dies Journ. [2] 69, 256 (1904); 110, 273 (1925).

nahme der Rose¹⁾ in Deutschland vor genanntem Zeitpunkt nicht angebaut worden. Unsere klimatischen Verhältnisse locken, bei Vergleich mit denen der Mittelmeerländer, nicht zu dahingehenden Versuchen. Und so bedurfte es wohl eines energischen Anstoßes, wie der Änderung der Marktverhältnisse bei Kriegsausbruch, hier Wandel zu schaffen. Die Firma Heine & Co. A.-G. Leipzig hat auf den Ländereien ihrer Gröbaer Zweigfabrik ausgedehnte Kulturen angelegt, auf denen geeignete Blütenpflanzen systematisch angebaut und auf ihre Verwendbarkeit für Riechstoffzwecke geprüft werden. Die Ergebnisse dieser Bemühungen sind im allgemeinen vielversprechend und erfüllen die gehegten Erwartungen. Im besonderen wurde uns dadurch die Möglichkeit zur Verarbeitung genügender Mengen Substanz auf ätherisches Öl gegeben. Auch in dortiger Gegend wildwachsendes oder seit alters landwirtschaftlichen Zwecken dienendes Material haben wir folgerichtig in den Kreis unserer Arbeit gezogen.

Die Verarbeitung der frischen Blüten geschah nach der von v. Soden²⁾ angegebenen Weise. Als Extraktionsmittel diente ausschließlich Petroläther von genügend niedrigem Siedepunkt. Die zunächst erhaltenen Extrakte, welche wir, der von den Franzosen eingeführten Handelsbezeichnung folgend, „konkrete“ nennen werden, wurde durch Umlösen aus Alkohol von geruchlosen, infolge ihrer Benzinlöslichkeit zugleich extrahierten Bestandteilen³⁾ befreit. Auf diese Weise gereinigte, also weiter konzentrierte, nach obigem Beispiel von uns nachher als „Pur-Extrakte“ bezeichnete Präparate, sind wegen ihres wesentlich höheren Gehalts an flüchtigen Bestandteilen für die Wasserdampfdestillation erfahrungsgemäß geeigneter. Die Destillation selbst erfolgte nach bekanntem Beispiel⁴⁾, nur wurde sie, zur praktisch restlosen Entfernung aller schwerflüchtigen, geruchlosen Paraffine usw., erforderlichenfalls noch ein drittes Mal wiederholt.

Die Mitteilung der Ausbeuten und Eigenschaften der von uns hergestellten ätherischen Öle halten wir um so mehr im allgemeinen Interesse liegend, als sie, soweit Präparate anderer

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. 1913, II, 91.

²⁾ Dies. Journ. [2] 69, 256—258 (1904).

³⁾ A. a. O. [2] 69, 257 u. 260 (1904). ⁴⁾ A. a. O. [2] 69, 260 (1904).

Herkunft bereits bekannt sind, Vergleiche mit dem deutschen Erzeugnis zuläßt, oder, wo eine Beschreibung erstmalig erfolgt, die Kenntnis dieses Gebietes überhaupt erweitert.

Ätherisches Veilchenblätterextraktöl

Früherem Beispiel folgend, bringen wir zunächst ein Präparat aus Blättern einer Blütenpflanze, das praktisch zur Gruppe der Blütenöle zählt.

Das Blättermaterial entstammte eigener Kultur und Ernte. Die angebaute Veilchenart war *Viola rossica* Var. „Königin Charlotte“. Sie wird von Handelsgärtnern fälschlich als Varietät von *Viola odorata* L. geführt und hat kräftig riechendes Blattwerk, das sich freilich nicht so stark entwickelt, wie an der ebenso bekannten Varietät „Kaiserin Augusta“. Dafür hat die Blüte den Vorzug hervorragenden Wohlgeruches. Die verarbeiteten Blätter waren völlig frei von Blüten und lieferten aus 1382 kg:

2,19 kg = 0,159 ‰ Extrakt konkret
 1,50 kg = 0,109 ‰ Extrakt pur
 23,0 g = 0,0166 ‰ ätherisches Öl.

Die Ausbeute erreicht die der französischen Blätter¹⁾ nicht ganz. Das gelbliche, betäubend krautig riechende Öl unterscheidet sich geruchlich kaum vom anderen Erzeugnis und hat folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 15°	0,912
Opt. Drehung (α_{D100})	$\pm 0^{\circ}$
Säurezahl	52
Esterzahl	76,1
Acetylzahl	172

Auch die physikalischen Konstanten ähneln dem Präparat v. Sodens²⁾ sehr. Auffällig ist die optische Inaktivität. Da wir nur sauber ausgelesene Blätter verarbeitet haben, was beim fremden Erzeugnis nicht unbedingt feststeht, ist nach v. Sodens³⁾ Auffassung die Annahme berechtigt, daß sein Material einen gewissen Prozentsatz Blüten enthalten haben muß.

Ätherisches Gartennelkenextraktöl

Die gewöhnliche Land- oder Gartennelke, *Dianthus caryophyllus* L, deren aus Samen gezogene Pflanzen im zweiten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 274 (1925).

²⁾ A. a. O. [2] 110, 274 (1925).

³⁾ A. a. O. [2] 110, 275 (1925).

Vegetationsjahr kräftige Stöcke mit einer Unzahl einfacher oder gefüllter Blüten in herrlicher Farbenpracht treiben, wird von uns in großem Maßstabe angebaut. Die Extraktion von 540 kg Blüten, an denen sich noch die grünen Kelchblätter, ohne Stiel, befanden, ergab:

1,525 kg	= 0,282 ‰	Extrakt konkret
0,500 kg	= 0,0926 ‰	Extrakt pur
26,9 g	= 0,0498 ‰	ätherisches Öl.

Das Öl ist bisher nicht isoliert worden, hat hellgelbe Farbe, angenehmen würzigen Nelkengeruch und nachstehende Eigenschaften:

Spez. Gew. bei 15°	1,010
Opt. Drehung (α_{D100})	- 0° 36'
Säurezahl	28
Esterzahl	132
Acetylzahl	249

Über die chemische Zusammensetzung wollen wir uns an dieser Stelle nicht auslassen, doch dürfte Ed. Verschaffelt¹⁾ mit seiner aus dem Geruch der Blüte abgeleiteten Annahme eines großen Eugenolgehaltes, nur in sehr eingeschränktem Maße Recht haben.

Deutsches ätherisches Jasminblütenextraktöl

Wir bezeichnen mit „Deutschem Jasmin“ die verschiedenen Arten des Pfeifenstrauches, der wegen des betäubenden, an echten Jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.) erinnernden Geruches seiner Blüten, vulgär obigen Namen erhielt. Von diesem Zierstrauch haben wir eine ganze Reihe Arten und Varietäten angebaut, z. B. *Philadelphus coronarius* L., *Philadelphus Lemoinei* Lem., *Philadelphus pubescens* Loisl, *Philadelphus floribundus* Schrad., *Philadelphus „Mont Blanc“* Lemn. *Philadelphus Avalanche* Lemn., *Philadelphus coronarius* L. forma *Keteleeri* Carr., *Philadelphus latifolius* Schrad., *Philadelphus falkoneri* Sarg., *Philadelphus microphyllus* A. Gr. Der Geruch der Blüten wechselt unter den einzelnen Arten sehr, er ändert seine Stärke auch nach Witterung, Tageszeit und anderen Einflüssen. Das unten erstmalig beschriebene ätherische Öl entstammt einem Gemisch der Blüten aller, vor allem aber der Coronariussorten. Eine getrennte Verarbeitung

¹⁾ Chem. Weekblad 25, 1 (1908).

der einzelnen Arten muß der Zukunft vorbehalten bleiben.
320 kg Blüten ergaben:

0,758 kg = 0,237 % Extrakt konkret
0,395 kg = 0,124 „ Extrakt pur
19,2 g = 0,06 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles: Gelbliche Flüssigkeit von kräftigem und spezifischem, aber von echtem Jasminöl abweichendem Geruch.

Spez. Gewicht bei 15°	0,947
Opt. Drehung (α_{D100})	$\pm 0^\circ$
Säurezahl	28
Esterzahl	73
Acetylzahl	224

Auch den Geruch der Blüte von *Philadelphus coronarius* hat Ed. Verschaffelt¹⁾ mit dem bekannter Riechstoffe verglichen und festgestellt, daß er auf Anthranilsäuremethylester hindeutet. Durch Prüfung unseres ätherischen Öles nach der Methode von Hesse²⁾ ließ sich ein direkter Nachweis des Anthranilsäuremethylesters nicht erbringen, wohl aber zeigt das Öl selbst schwache und der Auszug mit verdünnter Mineralsäure nach Neutralisation ziemlich kräftige Fluorescenz, so daß die Anwesenheit des Esters sehr wahrscheinlich ist.

Ätherisches Lupinenblütenextraktöl

Die gelbe Wolfsbohne, *Lupinus luteus* L, steht durch den landwirtschaftlichen Anbau, den sie in Gröbaer Gegend vor allem auf Sandböden findet, in reichlichem Maße zur Verfügung. Die Blüte hat starken, süßlich honigartigen Geruch. Sie läßt sich, sobald die Rispe völlig erblüht ist, von den grünen Stengelteilen leicht, bereits beim Pflücken, trennen und kam lediglich mit grünen Kelchblättern und kurzen Blütenstielen behaftet zur Verarbeitung. Ausbeute aus 1213 kg Blüten:

2,49 kg = 0,205 % Extrakt konkret
1,50 kg = 0,124 „ Extrakt pur
23,7 g = 0,0195 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles: Gelbe Flüssigkeit von durchdringendem süßlichen und zugleich krautigem Geruch.
Eigenschaften:

¹⁾ A. a. O. 25, 1 (1908).

²⁾ Ber. 32, 2616 (1890).

Spez. Gewicht bei 15°	0,900
Opt. Drehung (α_{D100})	+ 7° 30'
Säurezahl	38
Esterzahl	31
Acetylzahl	143

Das Öl und seine Konstanten wurden noch nicht beschrieben. Über den variierenden Geruch der einzelnen Lupinenarten finden sich im neuesten Bericht von Schimmel & Co.¹⁾ Angaben.

Ätherisches Ginsterblütenextraktöl

An lichten Stellen sandiger Kiefernwälder gedeiht der strauchartig wachsende Färbeginster, *Genista tinctoria* L, stellenweise in großen Mengen. Die Büsche bieten zur Zeit der Blüte einen herrlichen Anblick und verbreiten vor allem in den Abendstunden einen schwülen, zugleich aber auch würzigen Geruch. Die Blüten lassen sich leicht ohne Stiele, nur mit grünem Kelchblatt, pflücken und liefern aus 1754 kg Material:

2,826 kg = 0,161 ‰	Extrakt konkret
1,500 kg = 0,0855 ‰	Extrakt pur
63,9 g = 0,0364 ‰	ätherisches Öl.

Eigenschaften des Öles: Gelbliche Flüssigkeit von krautigem und schwülem Geruch. Die bislang unbekanntenen Eigenschaften sind folgende:

Spez. Gewicht bei 15°	0,9335
Opt. Drehung (α_{D100})	- 9° 10'
Säurezahl	18
Esterzahl	35
Acetylzahl	156

Der Gehalt an ätherischem Öl in den verschiedenen „Pur-extrakten“ berechnet sich in nachstehender Höhe:

Veilchenblätterextrakt pur	1,53 ‰	Gehalt an äther. Öl
Garteneisenextrakt pur	5,38 ‰	„ „ „ „
Deutscher Jasminextrakt pur	4,86 ‰	„ „ „ „
Lupinenblütenextrakt pur	1,58 ‰	„ „ „ „
Ginsterblütenextrakt pur	4,22 ‰	„ „ „ „

Leipzig und Gröba, den 19. Juni 1926. Chemisches Laboratorium von Heine & Co.

Berichtigung

S. 87. An die Konstitutionsformel nach Zeile 9 ist anzufügen: 2H₂O.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. 1926, 195.

