

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1928.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 119/120

Volume 78

***Berlin* 1928-29**

CM

~~31833~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 227



1 9 2 8

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 119

MIT EINER TAFEL



1 9 2 8

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. 18b, senden.**

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 119

(Neue Folge)

Erstes bis viertes Heft

(April 1928)

	Seite
Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.	
A. Kötz und G. Busch: Über die Bildung von p-Menthon-8 und p-Menthol-8 aus Δ^8 -p-Menthen	1
Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygien. Institutes, Prag.	
Hanns John: Chinolinderivate. VIII. Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins	48
Hanns John: Chinolinderivate. IX. 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure	49
Hanns John: Chinolinderivate. X. 4-(2-Phenyl-chinoly)-amino-benzoesäuren	56
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.	
Hans Kleinfeller: Über zweiwertige Triazene	61
Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes	74
Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe und der Universität Münster i. W.	
W. Langenbeck: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole	77

	Seite
Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.	
J. Bredt und P. Pinten: Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure. IV. Mitteilung .	81
Alexander Nekrassow: Notiz: „Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure“	108

Fünftes und sechstes Heft

(Mai 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin: Über Hydrochalkone und Hydrochalkole	109
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
F. Krollpfeiffer und H. Seebaum: Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G.	181
Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.	
M. Henze: Über die Kondensation der α -Cyanzimtsäure durch Cyankalium	157

Siebentes und achttes Heft

(Juli 1928)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
189. Alfred Bertho und Fritz Hölder: Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I. Über die Vorgänge bei der Verkohlung von Arylaziden in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole	173
190. Alfred Bertho und Fritz Hölder: Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II. Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure nach Curtius	189
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.	
A. Heiduschka und B. Bienert: Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II	199

Mitteilung aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.	
Karl Fuchs: Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl	209
Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin, Moskau.	
L. N. Lewin: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. II. Mitteilung	211
F. Chemnitius: Zur Technik der Glanzgoldfabrikation	215
Josip Mikšić: Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin. (Hierzu Tafel I)	218
Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović: Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester	281

Neuntes und zehntes Heft

(Juli 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Münster i. W.	
Hermann Lohaus: Zur Synthese der Isomeren der Piperinsäure	285
Mitteilung aus dem Staatl. Chemisch-Pharmazeut. Forschungsinstitut Moskau.	
B. N. Rutowski und A. L. Korolew: Über die Kondensation des Heptanals mit aromatischen Aldehyden	272
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
191. R. Stollé: Über die Curtius'sche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen. (Nach Versuchen von M. Merkle.) (Fortsetzung)	275
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.	
F. Krauss und G. Schrader: Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. III. Über die Cyanverbindungen des Osmiums	279
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch u. Wilh. Foerst: Über Phenacylhydrazin	287

VIII

	Seite
Mitteilung aus dem Techn. Laboratorium der Universität Moskau.	
A. M. Nastukoff und V. W. Scheljagin: Über sp-Di-joddiphenylmethan	308
Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Gallusaldehyds	306
F. Mauthner: Über den Verlauf der Friedel und Craftsschen Ketonsynthese bei den Dialkylresorcinen	311

Elftes und zwölftes Heft

(August 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.	
Jakob Meisenheimer, Rudolf Hanssen und Alfred Wächterowitz: Über die Konfiguration o-substituierter Benzophenonoxime.	315
Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.	
Fr. Hein und W. Better: Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen	368





28-161

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen
Institut der Universität Göttingen

Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3
aus Δ^3 -p-Menthen

Von

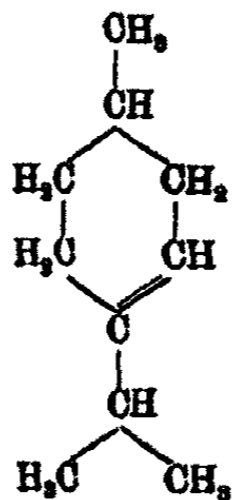
A. Kötz und G. Busch

(Eingegangen am 9. Februar 1928)

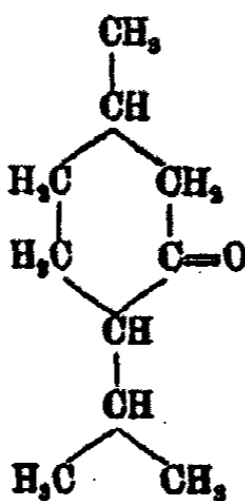
Theoretischer Teil

Die Darstellungsweisen der letzten Jahre für p-Menth(an)ol-3
beruhen auf der Reduktion des Thymols, Isopulegols und
Piperitons.

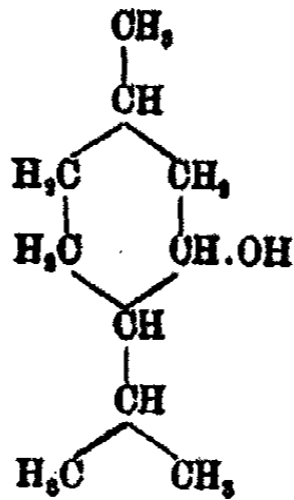
Unsere Aufgabe war es, vom Δ^3 -p-Menthen



direkt oder über das p-Menthon-3



zu dem p-Menth(an)ol-8



zu gelangen.

Für die Darstellung des Δ^8 -p-Menthens fanden wir den Weg vom p-Meth(an)ol-8. Dessen Behandlung mit Kaliumbisulfat bewirkte die Abspaltung von Wasser und die Inversion der Menthene $\Delta^{4,8}$ bzw. $\Delta^{2,9}$, die sich zunächst bilden konnten, zum Δ^8 -p-Menthen.

Das p-Menth(an)ol-8 wurde leicht zugänglich durch die katalytische Reduktion des α -Terpineols.

Für die Bildung des p-Menthols-8 aus Δ^8 -p-Menthen kamen folgende Überlegungen in Betracht:

Die Anlagerung von Wasser an das Δ^8 -p-Menthen konnte zu p-Menthol-8 und p-Menthol-4 führen. Unsere Versuche führten zu dem p-Menthol-4.

Die Addition von Chlorwasserstoff an das Δ^8 -p-Menthen ließ die Bildung von p-Chlor-8-Menthan und p-Chlor-4-Menthan erwarten. Aus ihnen wäre durch Hydrolyse die Überführung in die entsprechenden Menthole möglich gewesen. Es gelang uns jedoch nicht, auf die angegebene Weise Chlormenthane zu erhalten.

Bei der Anlagerung von Sauerstoff an das Δ^8 -p-Menthen war die Bildung des Δ^8 -p-Menthenoxyds vorauszusehen. Reduktionsversuche mit ihm sollten feststellen, ob und welche Menthole sich gewinnen lassen. Das Ergebnis der Untersuchungen war, daß Hydrierungsversuche mit Palladium-Tierkohle als Katalysator das Δ^8 -p-Menthenoxyd nicht veränderten, während die katalytische Reduktion mit Platin p-Menthan ergab. Die Reduktion des Δ^8 -p-Menthenoxyds mit naszierendem Wasserstoff ließ zwar die Bildung

von Mentholen vermuten, ermöglichte uns aber nicht deren Charakterisierung. Das Δ^3 -p-Menthenoxyd führte aber insofern zu dem p-Menthol-3, als es sich durch alkoholische Salzsäure in p-Menthon-3 umlagern läßt.

Theoretische Betrachtungen ließen die — durch Anlagerung von unterchloriger Säure an das Δ^3 -p-Menthen entstehenden — Chlormenthole für die Gewinnung des p-Menthols-3 geeignet erscheinen.

Für die Technik erschienen folgende Überlegungen zu brauchbaren Ergebnissen zu führen:

Die durch Addition von unterchloriger Säure an Δ^3 -p-Menthen — möglicherweise in cis- und trans-Formen — entstehenden p-Chlor-3-menthole-4 und p-Chlor-4-menthole-8 werden durch Chlorwasserstoffabspaltung in Δ^3 -p-Menthenoxyd übergeführt. Δ^3 -p-Menthenoxyd wird durch alkoholische Salzsäure in p-Menthon-3 umgelagert; p-Menthon-3 wird dann zu p-Menthol-3 reduziert.

Interessant für die Durchführung obiger Betrachtungen erschienen die Versuche, die Chlormenthole mit Alkoholen (oder Alkoholgemischen) verschiedener Siedepunkte zu erhitzen. Die thermische Dissoziation sollte zu Δ^3 -p-Menthenoxyd und Chlorwasserstoff führen. Die sich bildenden alkoholischen Salzsäuren sollten die Umlagerung des Δ^3 -p-Menthenoxyds zu p-Menthon-3 erwirken. Das Gelingen des Versuches, die Chlormenthole durch Erhitzen mit dem Alkohol p-Menthol-3 in p-Menthon-3 überzuführen und dessen Reduktion zu p-Menthol-3, sollte vor allem erstrebt werden.

Das Ergebnis des Versuches war, daß es tatsächlich gelingt, die Chlormenthole durch Erhitzen mit p-Menthol-3 in p-Menthon-3 überzuführen.

Die Chlormenthole versprochen für die Bildung des p-Menthols-3 auch in anderer Richtung vorteilhaft zu sein: Die Reduktionsversuche mit den verschiedensten Reduktionsmitteln ließen verschiedene Ergebnisse erwarten.

Die katalytische Reduktion konnte direkt zu den Mentholen führen. Sie ließ sich durchführen, aber die Ausbeuten waren sehr gering.

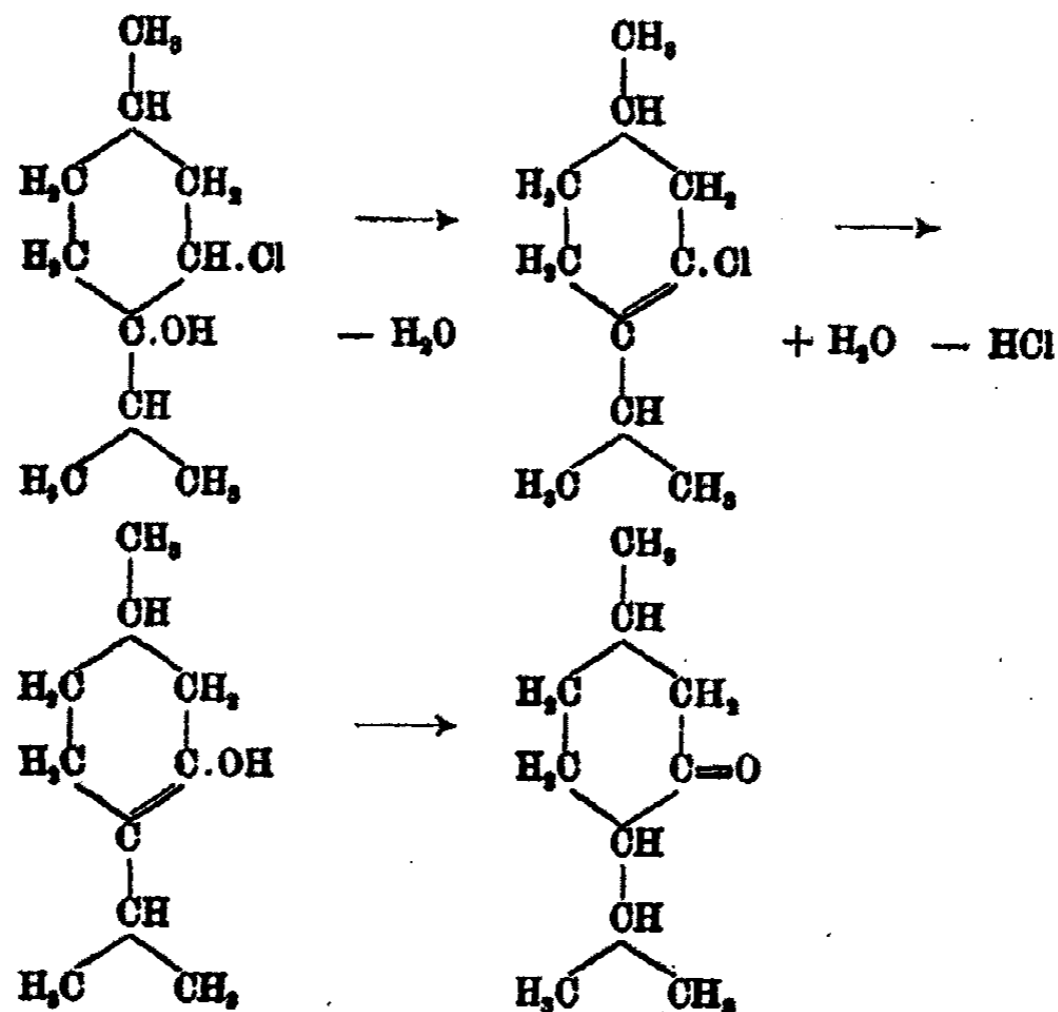
Die Reduktion mittels Natrium und Alkohol konnte Menthol ergeben; es war aber auch mit der Bildung von Δ^8 -p-Menthenoxyd und Monoäthyl-Menthoglykol zu rechnen, da 1,2-Oxyde mittels Natriumalkoholates Oxyäther ergeben.

Die Reduktionsversuche mit Natrium und Äthylalkohol führten nur bis zur Bildung des Δ^8 -p-Menthenoxyds. Die Umlagerung des Oxyds in p-Menthon-8 und dessen Reduktion zu p-Menthol-8 müssen in zwei weiteren Operationen angeschlossen werden.

Die Chlormenthole konnten aber noch in folgender Weise für die Überführung in p-Menthon-8 bzw. p-Menthol-8 herangezogen werden:

Aus p-Chlor-8-menthol-4 wird Wasser abgespalten, es entsteht p-Chlor-8-menthen. Aus ihm bildet sich bei der Hydrolyse p-Oxy-8-menthen, das als die tautomere Form des p-Menthons-8 anzusprechen ist und leicht in dieses übergeht.

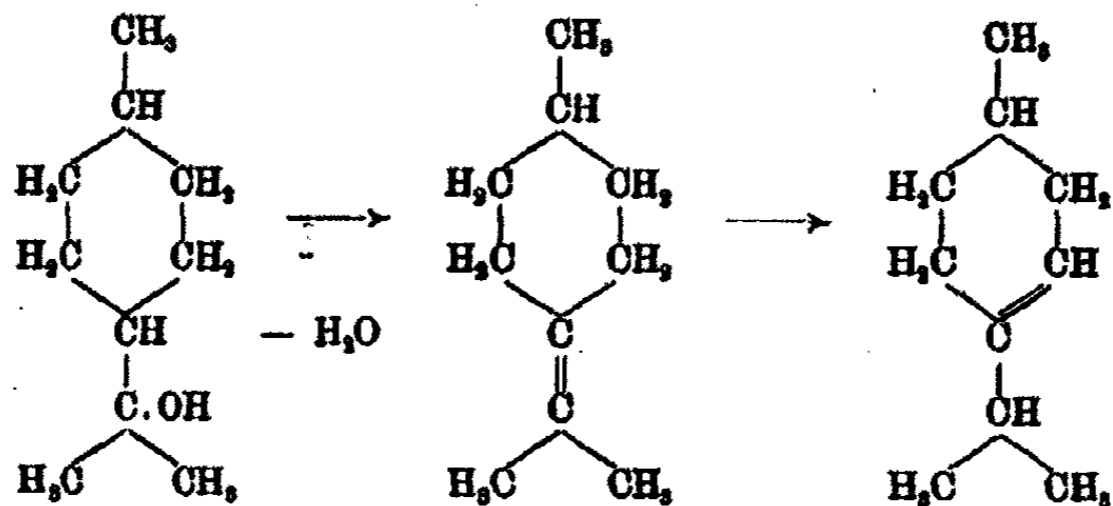
Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Darstellung von Δ^8 -p-Menthen aus p-Menthol-8, das

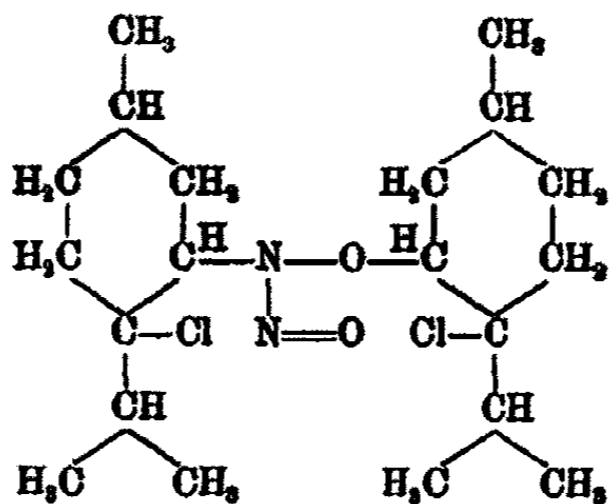
uns von der Firma J. D. Riedel, Berlin in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Durch Abspaltung von einem Mol Wasser aus p-Menth(an)ol-8 gelangte man nach Behal¹⁾ und Semmler²⁾ zum $\Delta^{4,8}$ -p-Menthen, das dann durch einen zweiten Arbeitsprozeß in das Δ^3 -p-Menthen umgelagert wurde.³⁾ Auf Grund einer Reihe von Serienversuchen gelang es, ein Verfahren mittels Kaliumbisulfat auszuarbeiten, bei dem diese beiden Reaktionen in einem Prozeß verlaufen:



Zur Identifizierung des Δ^3 -p-Menthens wurden zunächst seine Konstanten bestimmt.

Als weiterer Konstitutionsbeweis für das Δ^3 -p-Menthen diente die Darstellung des durch die Arbeiten von Baeyers⁴⁾ bekannten Menthenbisnitrosochlorids vom Schmp. 143,5°, das



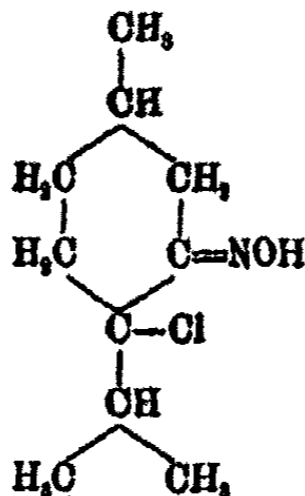
¹⁾ Compt. rend. 150, 1762 (1910).

²⁾ Ber. 47, 387 (1914).

³⁾ Vgl. Wallach, Ann. Chem. 360, 70 ff. (1908) und Kishner, Chem. Zentralbl. 1911, II, 1925.

⁴⁾ Ber. 29, 10 ff. (1896).

sich in salzsäurehaltigem trockenem Äther in das Menthenisnitroschlorid vom Schmp. 113° umwandelt:



Durch den oxydativen Abbau des Δ^3 -p-Menthens mit Kaliumpermanganatlösung konnte nach Wallach¹⁾ einwandfrei festgestellt werden, daß die Doppelbindung in 3,4-Stellung steht.

$\Delta^{4,8}$ -p-Menthen liefert nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat:

1. Aceton (nachweisbar durch die Jodoformreaktion),
2. 1,4-Methylcyclohexanon,
3. β -Methyladipinsäure vom Schmp. 93—94°.

Das 1,4-Methylcyclohexanon läßt sich mit 2 Mol Benzaldehyd zu einer Dibenzylidenverbindung vom Schmp. 98—99° kondensieren. Dadurch war einwandfrei nachgewiesen, daß es sich um 1,4-Methylcyclohexanon handelte. Die Bildung der Dibenzylidenverbindung ist aber auch gleichzeitig ein indirekter Beweis dafür, daß die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs, aus dem das Keton entstanden ist, semicyclisch war.

Δ^3 -p-Menthen liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieses 1,4-Methylcyclohexanon nicht.

Zur weiteren Charakterisierung des Δ^3 -p-Menthens diene sein Verhalten gegen Nitrosylchlorid.

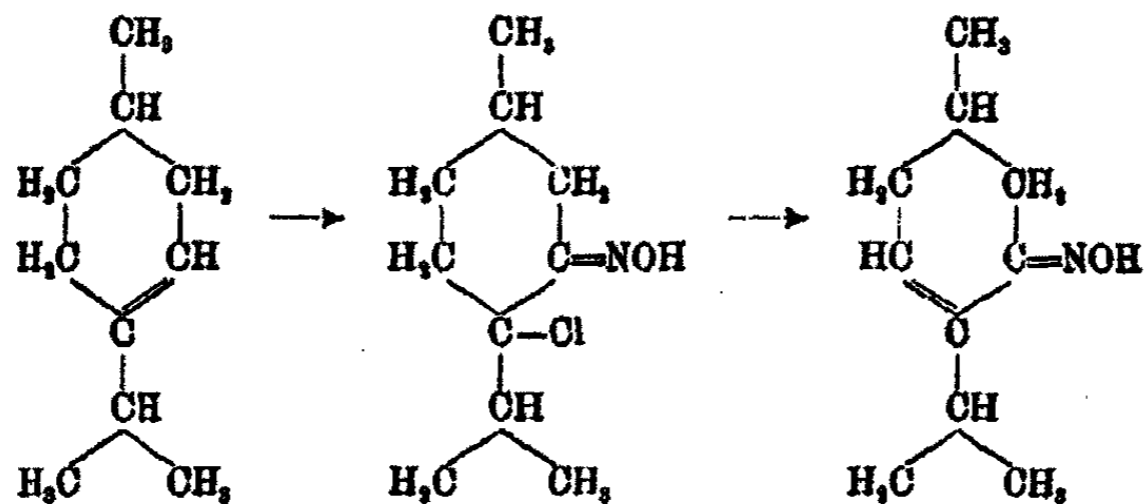
Während $\Delta^{4,8}$ -p-Menthen nach Wallach²⁾ bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid ein tiefblau gefärbtes Öl liefert, das nach längerem Stehen zu weißen Krystallen vom Schmp. 101—103° erstarrt, entsteht nach von Baeyer³⁾ bei der Be-

¹⁾ Ann. Chem. 360, 70 (1908).

²⁾ Ann. Chem. 360, 70 ff. (1908).

³⁾ Ber. 29, 11 (1896).

handlung von Δ^3 -p-Menthen mit Nitrosylchlorid ein festes Isosnitrosochlorid vom Schmp. 113° , das durch die Einwirkung von Natriummethylat in das bekannte Menthenonoxim vom Schmp. $66-68^\circ$ übergeführt werden kann:



Wallach erhielt aus Δ^3 -p-Menthen und Nitrosylchlorid ein Nitrosochlorid des Menthens vom Schmp. 128° , das höchstwahrscheinlich die Transform des von Baeyer dargestellten Nitrosochlorids ist.

Der Versuch, das aus p-Menth(an)ol-8 gewonnene Δ^3 -p-Menthen durch Anlagerung von Wasser in p-Menthol-3 umzuwandeln, führte zu demselben Ergebnis, wie bei dem aus p-Menthol-3 gewonnenen Δ^3 -p-Menthen. Es entstand p-Menthol-4, das sich mit dem von Masson und Reychler¹⁾ dargestellten p-Menthol-4 als identisch erwies. Obgleich der Weg, durch Anlagerung von Wasser an das Δ^3 -p-Menthen zum p-Menthol-3 zu gelangen, nicht zum Ziel führte, war diese Darstellung des tertiären Menthols zugleich ein neuer Konstitutionsbeweis für das Δ^3 -p-Menthen.

Ferner wurde durch die Darstellung der Chromsäureester des p-Menthols-4, die sich nach Wienhaus und Treibs²⁾ nur aus tertiären Alkoholen gewinnen lassen, die tertiäre Stellung der Hydroxylgruppe im p-Menthol-4 einwandfrei nachgewiesen.

Da die Anlagerung von Wasser an Δ^3 -p-Menthen nicht das gewünschte Ergebnis gezeigt hatte, wurde die Addition von Chlorwasserstoff an Δ^3 -p-Menthen versucht; es lag

¹⁾ Ber. 29, II, 1843 (1896).

²⁾ Ber. 47, I, 822 (1914); 56, 1648 (1923).

nahe, daß sich durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Δ^8 -p-Menthen Chlormenthane bilden würden, von denen aus man dann durch Kohlenstoff-Chlorhydrolyse zu den entsprechenden Mentholen gelangen konnte.

In dieser Richtung ausgeführte Versuche ergaben jedoch, daß es nicht gelingt, an das Δ^8 -p-Menthen Chlorwasserstoff anzulagern.¹⁾

Die Darstellung von Δ^8 -p-Menthenoxyd aus Δ^8 -p-Menthen wurde nach der von Steche²⁾ variierten Prileschajewschen Benzopersäuremethode ausgeführt und ergab in fast quantitativer Ausbeute reines Δ^8 -p-Menthenoxyd.

Eine Umlagerung des Δ^8 -p-Menthenoxyds in p-Menthon-3 hatte hierbei nicht stattgefunden, denn es ließ sich auch nach längerem Stehen mit Semicarbazidlösung kein Semicarbazon nachweisen; der Geruch des Δ^8 -p-Menthenoxyds ist dem des p-Menthon-3 sehr ähnlich.

Die Reduktion des Δ^8 -p-Menthenoxyds wurde sowohl katalytisch als auch mit Zinkstaub und Alkali oder Natrium und Alkohol versucht.

Hydrierungsversuche mit Palladium-Tierkohle in Alkohol und Eisessig lieferten das Δ^8 -p-Menthenoxyd unverändert zurück.

In der Annahme, daß energischer wirkende Katalysatoren ein Menthol liefern würden, wurde die katalytische Reduktion des Δ^8 -p-Menthenoxyds mit Platin in Eisessig nach Willstätter versucht. Hierbei entstand jedoch p-Menthan, das durch seinen Siedepunkt sowie die Molekularrefraktion identifiziert werden konnte.

Die Reduktionsversuche des Δ^8 -p-Menthenoxyds mit Natrium und Alkohol bzw. Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung ergaben ein Reaktionsprodukt, das mentholartigen Geruch besaß; mit Phthalsäureanhydrid aber lieferte es keinen Phthalester des Menthols. Sein Siedepunkt lag bedeutend tiefer als der des p-Menthols-3.

Nachdem die Reduktionsversuche des Δ^8 -p-Menthenoxyds nicht zum p-Menthol-3 geführt hatten, wurde versucht, vom

¹⁾ Vgl. Atkinson u. Yoshida, Soc. 41, 54 (1892); Arth, A. ch. VI, 7, 476.

²⁾ Steche, Dissertation Göttingen 1923.

Δ^3 -p-Menthenoxyd zum p-Menthon-3 zu gelangen. Dieses sollte nach bereits bekannten Reduktionsmethoden¹⁾ zum p-Menthol-3 reduziert werden.

Es wurde zunächst versucht, das nach der Benzopersäuremethode dargestellte reine Δ^3 -p-Menthenoxyd durch längeres Erhitzen zum Sieden in das p-Menthon-3 umzulagern. Dieser Versuch verlief jedoch negativ. Dagegen lieferte das Δ^3 -p-Menthenoxyd, mit methylalkoholischer Salzsäure erhitzt, schon nach kurzer Zeit p-Menthon-3, das durch sein Semicarbazon charakterisiert werden konnte.

Da jedoch diese Methode der Mentholdarstellung infolge der kostspieligen und für den Großbetrieb unbrauchbaren Δ^3 -p-Menthenoxyddarstellung mittels Benzopersäure für die Technik nicht in Frage kam, wurde versucht, eine technisch brauchbare Methode zur Menthon- bzw. Mentholdarstellung auszuarbeiten.

Als Ausgangsmaterial erschien hierfür das Chlormenthol oder das Gemisch von Chlormentholen am geeignetsten, das durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^3 -p-Menthen gewonnen werden kann.

Für die Darstellung der für die Gewinnung von Menthenchlorhydrinen erforderlichen unterchlorigen Säure sind folgende Methoden bekannt:

1. die Quecksilberoxydmethode nach Reformatzky²⁾,
2. die Bicarbonatmethode nach Wohl³⁾,
3. die Chlorkalkmethode nach Reyle⁴⁾.

Da es sich zunächst darum handelte, ein möglichst analysenreines Chlormenthol darzustellen, wurde die Reformatzkysche Quecksilberoxydmethode angewandt. Sie gewährleistet eine große Reinheit der unterchlorigen Säure.

Das auf diese Weise erhaltene Chlormenthol ließ sich im Hochvakuum destillieren, zeigte aber keinen einheitlichen Siedepunkt, sondern ging innerhalb von 30° unter Schlierenbildung

¹⁾ Vgl. hierzu Semmler III, S. 21; Beckmann, Ann. Chem. 250, 852 (1889); Beckmann, Verh. d. Naturf.-Vers., Wiesbaden 1887; Chem. Zentralbl. 1887, 1875 u. 1462; dies. Journ. [2] 55, 14 (1897).

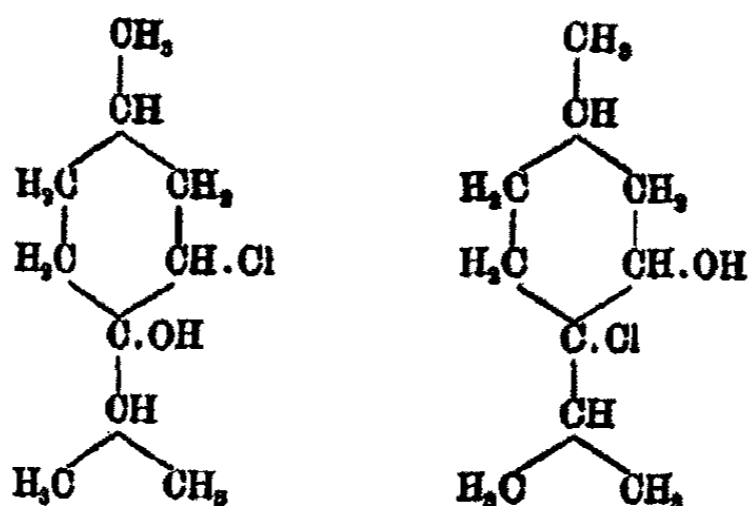
²⁾ Vgl. Richter, Dissertation Göttingen 1925.

³⁾ Ber. 40, 94 (1907).

⁴⁾ Reyle, Dissertation Göttingen 1923.

über. Zwar stimmte die Analyse einer Mittelfraktion mit dem theoretischen Wert überein, jedoch ergaben Analysen der einzelnen, getrennt aufgefangenen Fraktionen erhebliche Abweichungen. Hieraus ergab sich, daß die Destillation des rohen Chlormenthols vermieden werden mußte, wenn man zu charakterisierbaren Derivaten des Chlormenthols gelangen wollte.

Um die Stellung der Hydroxylgruppe und des Halogens in den Menthenchlorhydrinen



zu bestimmen, waren drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Veresterung der Hydroxylgruppe.
2. Katalytische Reduktion des Chlormenthols zum p-Menthol.
3. Oxydation des Chlormenthols zu dem durch Kötzt und Steinhorst bekannten Chlormenthon.¹⁾

Die Veresterung der Hydroxylgruppe des Chlormenthols wurde nach den verschiedensten Methoden versucht, jedoch gelang es weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid einen Ester des Chlormenthols zu erhalten. Selbst die Einhornische Acetylierungsmethode²⁾ lieferte keinen Ester.

Ebenso versagte die Oxydation des Chlormenthols mit Beckmannscher Lösung zum Chlormenthon.

Der Verlauf der Veresterungs- und Oxydationsversuche ließ schon auf die tertiäre Stellung der Hydroxylgruppe schließen.

Da das nach der Reformatskyschen Methode dargestellte Chlormenthol leicht durch Spuren von Quecksilbersalzen ver-

¹⁾ Ann. Chem. 379, 23 (1911); v. Baeyer, Ber. 28, 1587 (1895).

²⁾ Houben-Weyl II, S. 502; Ann. Chem. 371, 125 (1909).

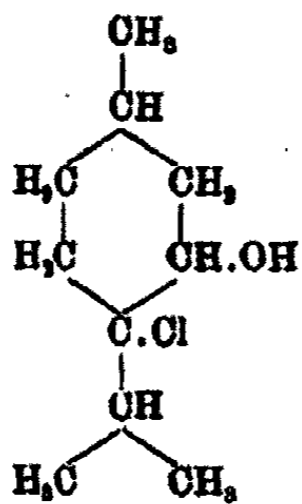
unreinigt ist, wurde das für die Hydrierung verwandte Chlormenthol nach der Bicarbonatmethode hergestellt.

Die katalytische Reduktion des Chlormenthols mit Palladium-Tierkohle als Katalysator wurde zunächst in wäßrig-alkoholischer Lösung versucht.

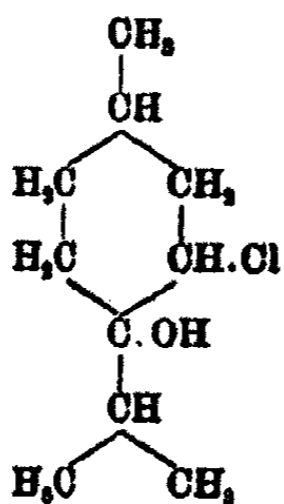
Da die Ausbeuten an hochsiedenden Hydrierungsprodukten im Verhältnis zu den angewandten Chlormentholmengen außerordentlich gering waren, so lag der Schluß nahe, daß von den möglichen stereoisomeren Chlormentholen nur einige bestimmte Konfigurationen sich in der gewünschten Weise hydrieren lassen. In der Hoffnung, daß durch fraktionierte Destillation diese Konfigurationen angereichert werden könnten, wurde das Chlormenthol in drei Fraktionen geteilt. Die Fraktionen zeigten erhebliche Unterschiede in der Dichte; die Analysen stimmten weder auf Chlormenthol, noch stimmten sie untereinander überein. Trotzdem wurden Hydrierungsversuche vorgenommen, die jedoch alle nicht den gewünschten Erfolg zeigten. Es wurden jeweils nur geringe Mengen unter den verschiedensten Bedingungen hydriert. Als Lösungsmittel wurden gewählt: Alkohol und Eisessig, absolut und verdünnt, mit und ohne Zusatz von Natriumacetat. Die Verdünnung der Lösungsmittel mit Wasser und der Zusatz von Natriumacetat verfolgten den Zweck, das Chlormenthol bzw. seine Hydrierungsprodukte dem Einfluß des entstehenden Chlorwasserstoffs zu entziehen. Die Anwendung von Eisessig hatte außerdem gegenüber dem Alkohol den Vorzug der leichteren, verlustfreieren Anarbeitung. Die Hydrierungsprodukte wurden auf ihren Chlorgehalt geprüft und es zeigte sich, daß bei Zusatz von Natriumacetat nur noch Spuren von Halogen nachweisbar waren.

Allerdings wurde festgestellt, daß Natriumacetat imstande ist, aus Chlormenthol Chlorwasserstoff abzuspalten.

Aus den Beobachtungen bei der Hydrierung des Chlormenthols geht hervor, daß dasselbe nicht einheitlich ist. Wahrscheinlich liegen in dem destillierten Chlormenthol nicht nur Stereoisomere des

Methyl-1-oxy-3-chlor-4-isopropyl-
4-cyclohexane,

sondern daneben auch Stereoisomere des

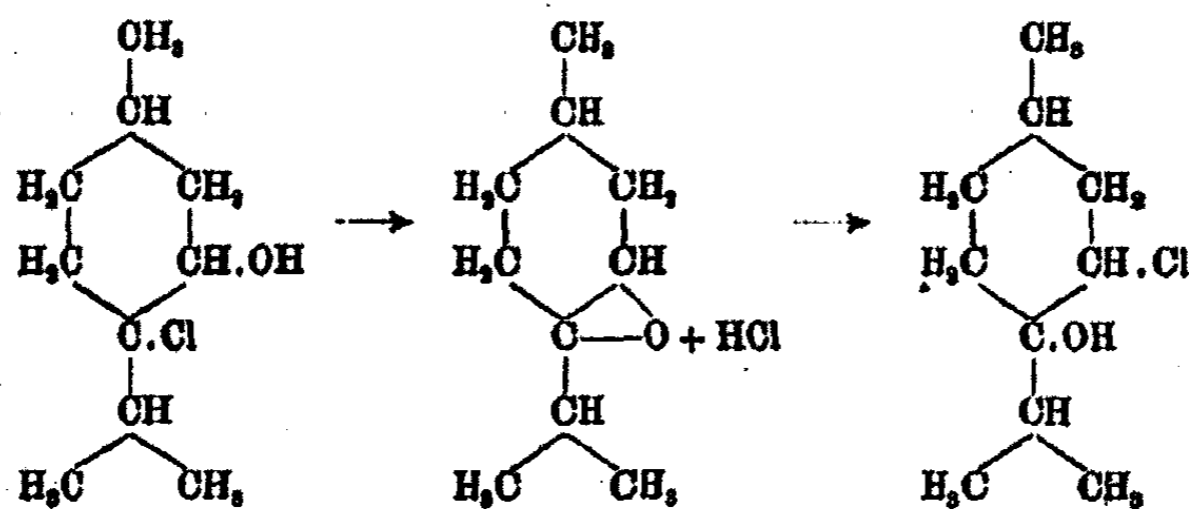
Methyl-1-chlor-3-oxy-4-isopropyl-
4-cyclohexane

vor.

Hierfür spricht die Tatsache, daß sich das Chlormenthol weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid verestern läßt. Denn es ist bekannt, daß tertiäre Alkohole sich sehr schwer verestern lassen. Da jedoch bei der Behandlung des Chlormenthols mit Acetylchlorid starke Chlorwasserstoffentwicklung stattgefunden hat, muß eine Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol dafür verantwortlich gemacht werden.

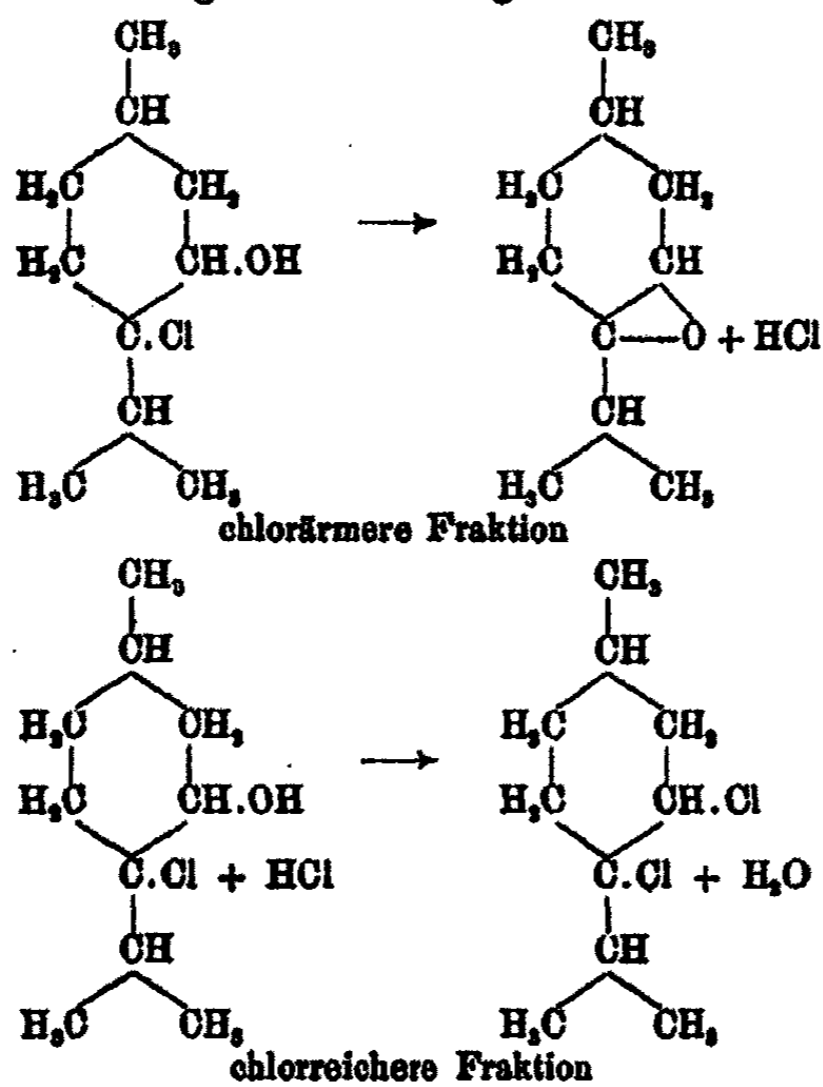
Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^8 -p-Menthen in beiden stellungs-isomeren Orientierungen stattgefunden hat, denn nach Kondakow¹⁾ finden bei der Darstellung der Derivate des natürlichen Menthols neben sterischen auch chemische Isomerisationen statt, so daß stets auch Derivate des tertiären Menthols erhalten werden. Man kann sich eine derartige chemische Isomerisation bei der Darstellung des Chlormenthols etwa folgendermaßen erklären:

¹⁾ Schimmel, Ber. 1906 (April), S. 122; dies. Journ. [2] 72, 185 (1905).



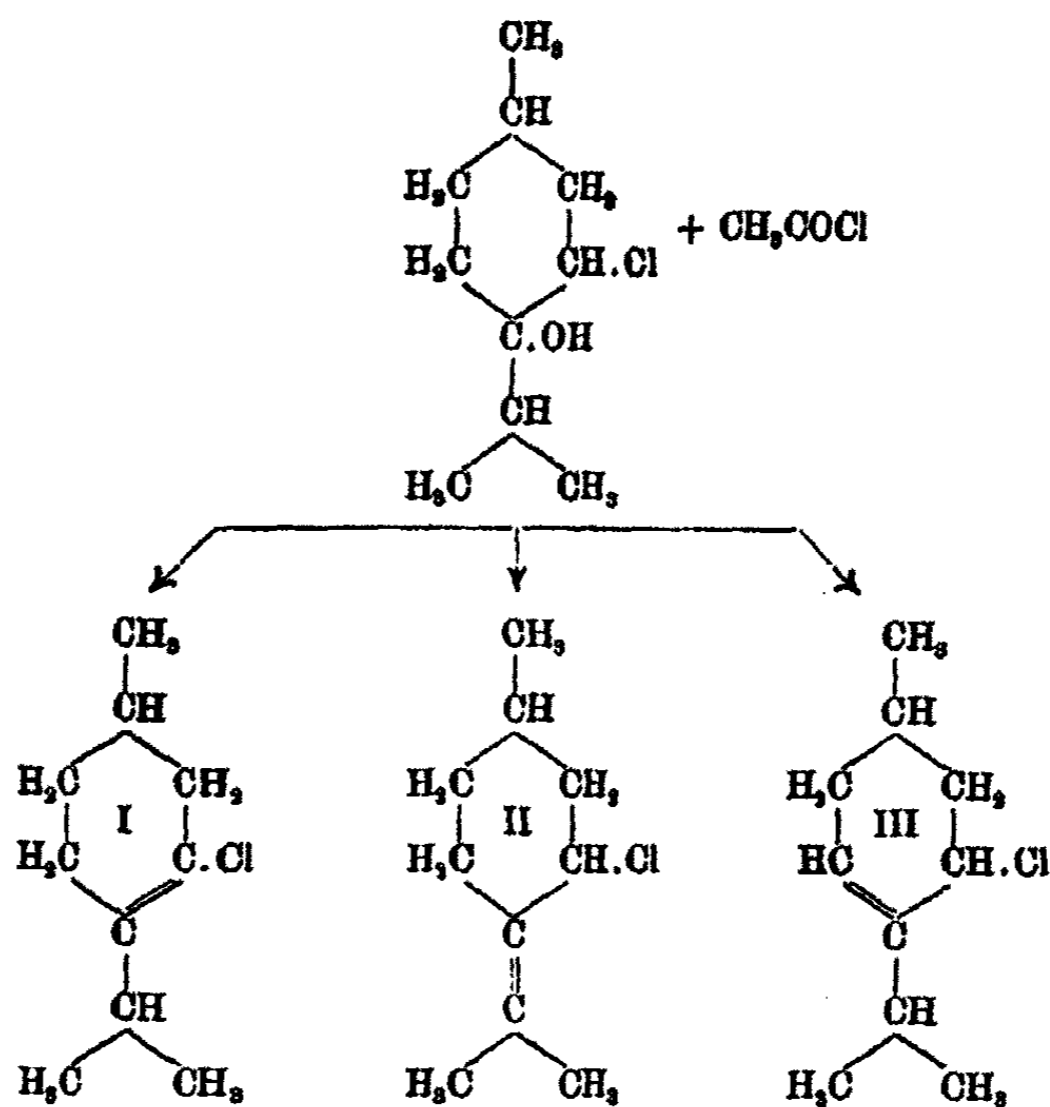
... Die Annahme, daß bei der Addition von unterchloriger Säure an Δ^3 -p-Menthen ausschließlich tertiärer Alkohol entstünde, ist höchst unwahrscheinlich, denn in einem Falle ist bei der katalytischen Reduktion des Chlormenthols ja ein einwandfreies p-Menthol-3, wenn auch in sehr geringer Menge, entstanden.

Da die Analysen der einzelnen Chlormentholfractionen auf das Vorhandensein von Stoffen schließen lassen, die chlorärmer oder chlorreicher sind, als reines Chlormenthol, so liegt es nahe, neben den eben erwähnten Isomerisationen auch noch chemische Umsetzungen etwa in folgender Weise anzunehmen:



Obgleich die Veresterungsversuche des Chlormenthols mit Acetylchlorid selbst nach der Einhornischen Methode, also unter den schonendsten Bedingungen, an Stelle einer Veresterung stets eine Wasserabspaltung zur Folge hatten, so ermöglichten sie doch in einwandfreier Weise die Konstitution des Chlormenthols aufzuklären. Der Befund der qualitativen Untersuchung (Kakodylprobe —, Chlorprobe und Permanganatreaktion +) wurde durch die Analyse bestätigt. Die leichte Abspaltbarkeit von Wasser und die Unmöglichkeit, die Hydroxylgruppe zu verestern, deuten einwandfrei auf deren tertiäre Stellung hin.

Für die Abspaltung von Wasser aus Chlormenthol durch Acetylchlorid gibt es nun drei verschiedene Möglichkeiten:



Für die Lage der Doppelbindung ist die $\Delta^{3,4}$ -Stellung (Fall I) wegen des Substituenten am Kohlenstoffatom 3 am wahrscheinlichsten. Für diesen Fall muß sich das Chlormenthol durch Kohlenstoff-Chlorhydrolyse in p-Menthon-3

überführen lassen, was auch tatsächlich der Fall ist (vgl. Formelbilder S. 4).

Für die technische Darstellung von p-Menthol-3 aus Δ^3 -p-Menthen war folgende Überlegung maßgebend:

Das Chlormenthol sollte durch thermische Dissoziation in Δ^3 -p-Menthenoxyd und Chlorwasserstoff übergeführt, und das Δ^3 -p-Menthenoxyd durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in p-Menthon-3 umgelagert werden, das dann nach bereits bekannten Methoden zu p-Menthol-3 reduziert werden kann.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlormenthol verlief nahezu quantitativ und führte zu dem erwarteten Δ^3 -p-Menthenoxyd. Da man jedoch bei Verwendung von methylalkoholischer Salzsäure zur Umlagerung des Δ^3 -p-Menthenoxyds in p-Menthon-3 mit der Temperatur nicht wesentlich über den Siedepunkt des Methylalkohols hinauskam und dadurch die Ausbeute an p-Menthon-3 für die Technik noch nicht brauchbar war, wurden zur Umlagerung höher siedende Alkohole wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol angewandt und dadurch die Menthausbeute wesentlich verbessert.

An Hand dieser Serienversuche gelang es, ein Verfahren auszuarbeiten, bei dem die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Umlagerung des dabei entstehenden Δ^3 -p-Menthenoxyds gleich in einem Prozeß verläuft, und das für die Technik noch den Vorteil besitzt, daß der abgespaltene Chlorwasserstoff gleich zur Umlagerung des primär entstehenden Δ^3 -p-Menthenoxyds in das p-Menthon-3 benutzt werden kann:

Chlormenthol wurde mit p-Menthol-3 unter Druck auf 120° erhitzt und lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute p-Menthon-3.

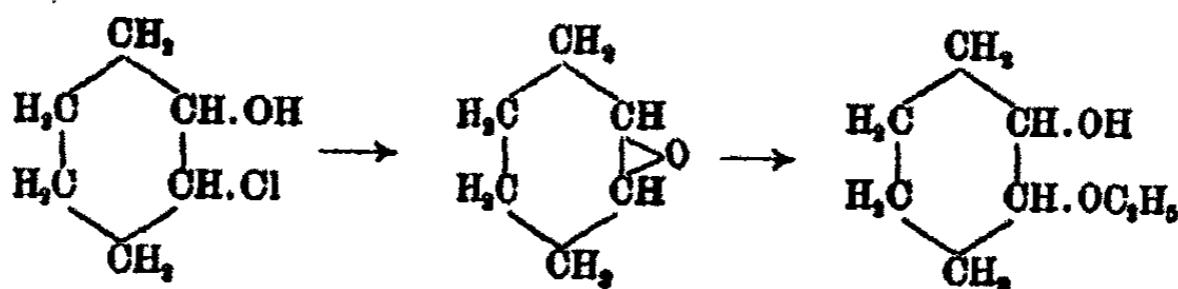
Außerdem wird durch dieses Verfahren die Aufarbeitung des Réaktionsgemisches noch wesentlich vereinfacht. Während bei der getrennt verlaufenden Chlorwasserstoffabspaltung und Umlagerung des Δ^3 -p-Menthenoxyds in das Keton das p-Menthon-3 erst sorgfältig gereinigt und von den Alkoholbeimengungen befreit werden muß, bevor es der katalytischen Reduktion zum p-Menthol-3 unterworfen werden kann, kommt diese Trennung bei der Behandlung von Chlormenthol mit p-Menthol-3 nicht in Betracht, da sich der abgespaltene Chlorwasserstoff leicht

durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Kalilauge entfernen läßt.

Die Chlormenthole ließen sich aber auch noch in anderer Weise in für die Technik brauchbaren Methoden in p-Menthon-3 überführen.

Da die katalytische Reduktion der Chlormenthole nicht das gewünschte Ergebnis gezeigt hatte, wurde die Reduktion der Mentenchlorhydrine mit naszierendem Wasserstoff versucht.

Während Chlorcyclohexanol mit Natrium und Äthylalkohol über das primär entstehende Cyclohexenoxyd in nahezu quantitativer Ausbeute Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 ergab, das schon durch Hoffmann¹⁾ bekannt geworden war, ging bei den



Chlormentholen die Reaktion mit Natrium und Äthylalkohol nur bis zum Δ^3 -p-Menthenoxyd, das sowohl durch die Analyse als auch durch die Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure in p-Menthon-3 identifiziert werden konnte.

Die Reduktion der Chlormenthole mit Zink und Eisessig verlief sehr langsam und führte überraschenderweise zum p-Menthon-3. Das dabei entstehende Zinkacetat hatte in Gegenwart des Eisessigs ebenso wie Natriumacetat und Eisessig Chlorwasserstoff-abspaltend gewirkt, und das sich dadurch primär bildende Δ^3 -p-Menthenoxyd war durch den siedenden Eisessig (116°) sofort in das p-Menthon-3 umgelagert worden, das durch das Semicarbazon identifiziert werden konnte.

Eine weitere Methode, um vom Chlormenthol zum p-Menthon-3 bzw. p-Menthol-3 zu gelangen, war die Abspaltung von Wasser aus dem p-Chlor-3-menthol-4 mittels Acetylchlorid (bei Anwendung der Einhornischen Acetylierungs-

¹⁾ Hoffmann, Dissertation Göttingen 1925; dies. Journ. [2] 110, 118 (1925).

methode). Es entstand hierbei das schon erwähnte und charakterisierte Chlormenthen, das man dann durch längeres Erhitzen mit hochprozentiger wäßriger Kalilauge in das p-Menthon-3 umwandeln kann.

Einfacher als mit wäßriger Kalilauge gelingt die Kohlenstoff-Chlorhydrolyse des Chlormenthens mit feuchtem Silberoxyd. Die letztere Methode kommt aber für die Technik nicht in Betracht.

Zu dem eben erwähnten Chlormenthen kann man nach Berkenheim¹⁾ auch noch gelangen, indem man auf Δ^3 -p-Menthen Phosphorpentachlorid einwirken läßt. Diese Darstellungsmethode hat aber den Nachteil, daß sich neben Chlormenthen auch noch höher chlorierte Produkte bilden und die Chlormenthenfraktionen verunreinigen.

Experimenteller Teil

Darstellung von Δ^3 -p-Menthen aus p-Menth(an)ol-8

200 g p-Menth(an)ol-8 wurden mit 200 g frisch geschmolzenem, fein pulverisiertem Kaliumbisulfat, dessen Oberfläche durch Vermischen mit Raschigringen vergrößert wurde, im Kupferautoklaven²⁾ 24 Stunden auf 200° erhitzt. Der dunkelgelb gefärbte Autoklaveninhalt wurde folgendermaßen aufgearbeitet:

Der größte Teil des entstandenen Δ^3 -p-Menthens wurde abgossen, der Kaliumbisulfatkuchen in heißem Wasser gelöst und die wäßrige Lösung zweimal ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit der Hauptmenge Δ^3 -p-Menthen vereinigt und zur Entfernung der entstandenen schwefligen Säure und Schwefelsäure mit verdünnter Sodalösung mehrfach ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und das Δ^3 -p-Menthen nach Verdampfen des Äthers

¹⁾ Ber. 25, 686 (1892).

²⁾ Bei Benutzung eines Eisenautoklaven mißlang die Wasserabspaltung, da das Eisen von der sich dabei bildenden schwefligen Säure und Schwefelsäure stark angegriffen wurde und sich übel nach Schwefelwasserstoff riechende Kohlenwasserstoffe gebildet hatten.

mit hohem Fraktionieraufsatz zweimal über Natrium destilliert.
Sdp. 167—169°.

Ausbeute: 154 g Δ^3 -p-Menthen = 87% der Theorie.

$d_{20} = 0,8170$; $\alpha_D^{22} = 44^\circ 49'$; $n_D^{22} = 1,45819$.

Molekularrefraktion:

Gefunden: 45,787. Berechnet: 45,761.

Darstellung des Menthenbisnitrosochlorids

Zu einer stark gekühlten Mischung von 10 g Δ^3 -p-Menthen, 10 g Amylnitrit und 10 g Eisessig wurden 3 ccm 33 prozent. Salzsäure langsam zutropfen lassen. Nach etwa 6stündigem Stehen in der Kältemischung schieden sich Krystalle aus, die mit Äthylalkohol gewaschen und zweimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurden.¹⁾ Schmp. 148,5°. In salzsäurehaltigem, trockenem Äther wandelte sich das Menthenbisnitrosochlorid nach etwa 6tägigem Stehen in das Menthenisonitrosochlorid vom Schmp. 118° um, das durch Behandeln mit Natrium-methylat nach Wallach²⁾ in das bekannte Menthenonoxim vom Schmp. 66—67° überging.

Wallach gibt für die trans-Form des Menthenisonitrosochlorids den Schmp. 128° an, während wir die von Baeyer beschriebene cis-Form vom Schmp. 113° erhielten.

Darstellung von p-Menth(an)ol-4 aus Δ^3 -p-Menthen

Ein Gemisch von 15 g Δ^3 -p-Menthen und 18 g Trichlor-essigsäure wurden nach Masson und Reychler³⁾ eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen, Zersetzen mit alkoholischer Kalilauge und Ausäthern zeigte das p-Menthanol-4 nach zweimaligem Destillieren im Vakuum den Sdp. 92—96° bei 15 mm.

Von dem p-Menth(an)ol-4 wurden die durch Wienhaus und Treibs⁴⁾ bekannten Chromsäureester dargestellt und zum Nachweis der tertiären Hydroxylgruppe herangezogen.

¹⁾ A. v. Baeyer, Ber. 29, 11 (1896).

²⁾ Ann. Chem. 360, 70 ff. (1908).

³⁾ Ber. 29, II, 1848 (1896).

⁴⁾ Ber. 47, I, 822 (1914); 56, II, 1648 (1923).

Darstellung von Δ^3 -p-Menthenoxyd aus Δ^3 -p-Menthen

Das Δ^3 -p-Menthenoxyd wurde nach der von Steche¹⁾ variierten Prileschajewschen Benzopersäuremethode dargestellt:

In einem etwa 2 Liter fassenden Filterstutzen, der in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gepackt war, wurden 400 ccm absoluter Äther auf -18° abgekühlt und darin unter kräftigem Rühren 100 g Benzoylsuperoxyd suspendiert. Hierauf wurde eine auf -10° abgekühlte, aus 10 g Natrium und 180 ccm absolutem Äthylalkohol hergestellte Natriumäthylatlösung langsam unter lebhaftem Rühren hinzugegeben. Etwa 10 Minuten nach beendetem Zusatz der Äthylatlösung wurden 200 ccm Eiswasser zugesetzt, das das gebildete Natriumperbenzoat bis auf einen ganz geringen Anteil löste. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige noch einmal ausgeäthert und die ätherische Lösung, deren Temperatur inzwischen auf -3° gestiegen war, wieder bis auf -10° abgekühlt. Sodann wurde die ätherische Lösung mit einer auf -7° abgekühlten Mischung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser angesäuert. Die hierdurch in Freiheit gesetzte Benzopersäure wurde sofort durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform ausgezogen, wobei die Temperatur bis auf $+10^\circ$ stieg. Es wurden zum Ausschütteln 840 ccm Chloroform verbraucht. Durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung wurde der Gehalt an Benzopersäure bestimmt und die berechnete Menge Δ^3 -p-Menthen (49 g) zu der Chloroformlösung hinzugegeben. Die Mischung wurde über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde die überschüssige Benzopersäure mit 50 prozent. wäßriger Kalilauge als Kaliumperbenzoat gefällt, von der Chloroformlösung abfiltriert und letztere über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms lieferte die Vakuumdestillation des Δ^3 -p-Menthenoxyds folgende Fraktionen:

1. Fraktion von $60-70^\circ$ bei 16 mm . . .	2 g (Vorlauf)
2. " " $70-75^\circ$ " 15 mm . . .	42 g
3. " " $75-80^\circ$ " 15 mm . . .	8 g

Ausbeute: 50 g Δ^3 -p-Menthenoxyd = 91% der Theorie.

¹⁾ Steche, Dissertation Göttingen 1922.

Von Fraktion 2 wurden die Konstanten bestimmt:

$$d_{14} = 0,8989; \alpha_D^{14} = 45^\circ 40'; n_D^{14} = 1,44809.$$

Molekularrefraktion:

Berechnet: 45,92. Gefunden: 45,82.

0,0880 g gaben 0,2509 g CO₂ und 0,0916 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O:		Gefunden:
C	77,85	77,76 %
H	11,77	11,64 „

Von Fraktion 2 und 3 wurde zwecks Prüfung des Δ^3 -p-Menthenoxyds auf p-Menthon-8 je eine Probe mit Semicarbazidlösung versetzt. Selbst nach zehntägigem Stehen konnte kein Semicarbazon nachgewiesen werden.

Katalytische Reduktion des Δ^3 -p-Menthenoxyds

25 g Δ^3 -p-Menthenoxyd (Sdp.₁₅ mm 70—75°; $d_{14} = 0,8989$) wurden nach Willstätter mit 2,6 g Platin in 160 g Eisessig hydriert.

Theoretische Wasserstoffaufnahme für die Bildung von p-Menthol: 3,87 Liter bei 18°.

Theoretische Wasserstoffaufnahme für die Bildung von p-Menthan: 7,74 Liter bei 18°.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte gleichmäßig langsam, etwa 150 cm pro Stunde und dauerte 4 Tage. Der Katalysator wurde mehrfach durch Schütteln mit Sauerstoff aktiviert. Nach 4 Tagen waren 6,25 Liter Wasserstoff absorbiert worden. Trotz Aktivierung des Katalysators hörte die Wasserstoffaufnahme gänzlich auf.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig durch verdünnte Kalilauge neutralisiert und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt im Vakuum destilliert:

1. Fraktion von 76— 82° bei 16 mm . . .	0,5 g (Vorlauf)
2. „ „ 82— 90° „ 15 mm . . .	18 g
3. „ „ 90—120° „ 15 mm . . .	2,5 g

Kolbenrest (farblos und zäh): 1 g.

Fraktion 2 wurde zweimal über Natrium destilliert und zeigte dabei den Sdp. 168—170° (p-Menthan: Sdp. 169°).

Die Konstanten von Fraktion 2 ergaben:

$$d_{16} = 0,8038; \quad \alpha_D^{16} = 46^\circ 37'; \quad n_D^{16} = 1,44284.$$

Molekularrefraktion für Menthan:

$$\text{Berechnet: } 46,18. \quad \text{Gefunden: } 46,21.$$

Fraktion 3 wurde mit 2,5 g Phthalsäureanhydrid 3 Stdn. im Ölbad auf 95° erwärmt. Es gelang jedoch nicht, einen sauren Phthalester des Menthols zu isolieren, obwohl der Geruch von Fraktion 3 sehr angenehm und erfrischend war.

Umlagerung des Δ^3 -p-Menthenoxyds in p-Menthon-3

17 g Δ^3 -p-Menthenoxyd (Sdp._{15 mm} 70—75°; $d_{20} = 0,8929$) wurden mit 17 g konzentrierter Salzsäure und 70 g Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Zusammen gießen färbte sich die Mischung hellrot und ging allmählich in eine grünbraune Farbe über. Der größte Teil des Methylalkohols wurde nach beendeter Reaktion auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit natriumbicarbonathaltigem Wasser zur Entfernung der Salzsäure mehrfach ausgewaschen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen:

1. Fraktion von	70— 80° bei 12 mm . . .	1 g
2. " "	80— 95° „ 10 mm . . .	2 g
3. " "	95—110° „ 10 mm . . .	10 g
4. " "	110—120° „ 12 mm . . .	2 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°.

Darstellung von Menthenchlorhydrin (Chlormenthol) aus Δ^3 -p-Menthen und unterchloriger Säure

a) Nach der Quecksilberoxydmethode von Reformatzky

25 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 700 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter kräftigem Rühren so lange Chlorgas eingeleitet, bis der größte Teil des Quecksilberoxyds in

Lösung gegangen war. Die wäßrige Lösung der unterchlorigen Säure wurde möglichst rasch vom überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltriert und ihr Gehalt an HOCl durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Hierauf wurde die äquivalente Menge Δ^3 -p-Menthen (80 g) hinzugegeben und ohne Kühlung so lange gerührt, bis durch Titration keine freie unterchlorige Säure mehr nachgewiesen werden konnte. Die wäßrige Suspension wurde ausgesalzen und das entstandene Chlormenthol in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Chlormenthol im Hochvakuum bei 2 mm Druck destilliert. Hierbei trat jedoch die Schwierigkeit auf, daß die einzelnen Fraktionen durch Quecksilberchlorid, das sich im Chlormenthol gelöst hatte, milchig getrübt wurden. Erst nach fünf- bis sechsmaligem Destillieren war alles Quecksilberchlorid entfernt.

Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion von 30—48° bei 2 mm . . . 8 g (Vorlauf)
2. „ „ 48—76° „ 2 mm . . . 26 g

Kolbenrückstand (verharzt): 10 g.

Fraktion 1 bestand aus nicht umgesetztem Δ^3 -p-Menthen und zeigte über Natrium destilliert den Sdp. 168—171°.

0,2457 g von Fraktion 2 gaben 0,1845 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}OCl$:	Gefunden:
Cl 18,605	18,6 %

$d_{16} = 0,9602$.

b) Nach der Wohlschen Bicarbonatmethode

2000 ccm Wasser wurden mit 200 g Natriumbicarbonat versetzt und in die durch Eis gekühlte und vor Tageslicht geschützte Suspension unter lebhaftem Rühren ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung keine Zunahme an unterchloriger Säure mehr festgestellt werden konnte. Hierauf wurde die berechnete Menge Δ^3 -p-Menthen (156 g) hinzugegeben und ohne Kühlung so lange gerührt, bis mit Jodkaliumstärkepapier keine freie unterchlorige Säure mehr nachgewiesen werden konnte. Die

Aufarbeitung und Reinigung des Chlormenthols war ganz analog der von Versuch a).

Die Destillation im Hochvakuum ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 36—50° bei 4 mm . . . 24 g (Vorlauf)
2. „ „ 50—80° „ 3 mm . . . 160 g (Hauptfraktion)
3. „ „ 80—120° „ 3 mm . . . 21 g

Fraktion 2 wurde erneut im Hochvakuum destilliert und lieferte dabei folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 50—58° bei 4 mm 62 g
2. „ „ 58—62° „ 3,5 mm 58 g
3. „ „ 62—72° „ 3,5 mm 32 g
4. „ „ 72—80° „ 4 mm 8 g

	d_{15}	g Subst.	g AgCl	Berechnet für $C_{10}H_{16}OCl$:	Gefunden:
Fraktion 1	0,9270	0,2274	0,1319	18,605 %	14,35 % Cl
„ 2	0,9595	0,3547	0,2847	18,605 „	19,86 „ Cl
„ 3	0,9978	0,2119	0,1940	18,605 „	22,64 „ Cl

Versuche, das Chlormenthol zu verestern

Es wurde versucht, die Hydroxylgruppe des Chlormenthols zu verestern. An Stelle der Veresterung trat jedoch stets eine Wasserabspaltung ein.

a) Veresterungsversuch mit Acetylchlorid

7 g Chlormenthol ($Sdp_{2\text{ mm}}$ 48—76°; $d_{15} = 0,9602$) wurden mit überschüssigem Acetylchlorid in ätherischer Lösung unter Zusatz eines großen Überschusses an Natriumbicarbonat einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das auf 0° abgekühlte Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und weiterhin mit Natriumbicarbonat versetzt, wobei stürmische Kohlendioxidentwicklung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Lösung abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Rückstand nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert: $Sdp.$ 82—95° bei 2 mm.

0,4741 g gaben 0,3728 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{17}O_2Cl$:		$C_{10}H_{17}Cl$ (Chlormenthen):		Gefunden:
Cl	15,24		20,55	19,45 %

Die Kakodylprobe verlief negativ, dagegen wurde Kaliumpermanganatlösung sehr rasch entfärbt.

b) Veresterungsversuch mit Essigsäureanhydrid

10 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—80°) wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und 1 g geschmolzenes Natriumacetat als Katalysator hinzugesetzt. Die Mischung wurde 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die freie Essigsäure mit Natriumbicarbonat neutralisiert und das Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der angebliche „Ester“ im Hochvakuum destilliert. Sdp. 81—98° bei 8 mm.

0,2189 g gaben 0,1675 g AgCl.

Ber. für $C_{13}H_{21}O_2Cl$:	$C_{10}H_{17}Cl$ (Chlormenthen):	Gefunden:
Cl	15,24	20,55
		18,98 %

Die Kakodylprobe verlief ebenfalls negativ und Kaliumpermanganatlösung wurde ebenso wie bei a) rasch entfärbt.

c) Veresterungsversuch mit Benzoylchlorid

5 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in 50 g Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 4 g Benzoylchlorid langsam versetzt. Nach etwa 5 Stunden wurde die Mischung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und das sich hierbei abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde das schwach gelb gefärbte Öl im Vakuumexsiccator mehrere Tage sich selbst überlassen.

Da dasselbe im Gegensatz zu allen übrigen, sämtlich gut krystallisierenden Benzoesäureestern auch nach längerem Stehen nicht krystallin erstarrte, ist anzunehmen, daß auch die Benzoylierung negativ verlaufen ist.

Versuche zur Oxydation des Chlormenthols mit Beckmannscher Chromsäurelösung**Versuch 1**

10 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 62—72°; $d_{16} = 0,9973$) wurden mit einer Lösung von 7 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Kaliumbichromat in 25 g Wasser mehrere Stunden in der Ente bei etwa 50° geschüttelt. Nachdem sich die Lösung grün gefärbt hatte, wurde sie der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, in Äther aufgenommen und mit wäßriger Bicarbonatlösung mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das farblose Öl im Vakuum bei 15 mm destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 49° und 100° über, und nur ein ganz geringer Teil zwischen 100° und 120°. Die höher siedende Fraktion wurde sehr bald dunkelgelb und lieferte kein Semicarbazon.

Versuch 2

4 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch 1 mit 2 g Kaliumbichromat und 3 g konzentrierter Schwefelsäure in der Ente oxydiert. Die Vakuumdestillation lieferte eine Fraktion von 51—100° bei 15 mm; nur wenige Tropfen zeigten den Sdp. 100—120° bei 15 mm. Auch hier war von der höher siedenden Fraktion kein Semicarbazon zu erhalten.

Hydrierungsversuche am Chlormenthol

Um bei der katalytischen Reduktion die Wasserstoffaufnahme des Chlormenthols genau bestimmen zu können, wurde der Katalysator (Palladium-Tierkohle) aus Palladiumchlorürlösung vorher in der Ente hergestellt. Die Wasserstoffaufnahme war meist stürmisch und betrug oft fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge. Jedoch ließen sich Doppelbindungen in den zu hydrierenden Fraktionen nie nachweisen, da weder Permanganat- noch Bromlösung entfärbt wurden. Die Aufarbeitung der wäßrig-alkoholischen Lösungen war mit erheblichen Verlusten verbunden, da sowohl Chlormenthol als auch Menthol mit Wasser-Alkoholgemischen leicht flüchtig sind.

Versuch 1

2 g Chlormenthol (Sdp._{3 mm} 50—80°) wurden mit Palladium-Tierkohle in wäßrigem Äthylalkohol reduziert. Die theoretische Menge von 235 ccm Wasserstoff wurde in 4 Stunden um fast das Doppelte überschritten.

Versuch 2

5 g Chlormenthol (Sdp._{3 mm} 50—80°) wurden in gleicher Weise hydriert.

Wasserstoffaufnahme 1100 ccm gegen 588 ccm theoretisch.

Der Inhalt der Ente von Versuch 1 wurde mit dem von Versuch 2 gemeinsam aufgearbeitet: Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Alkohol mit hohem Fraktionieraufsatz abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Die Destillation des hydrierten Produktes lieferte 4 g einer Fraktion von 200 bis 215°, die angenehm nach Menthol roch und nur noch schwach chlorhaltig war.

Versuch 3

10 g Chlormenthol (Sdp._{3 mm} 50—80°) wurden analog Versuch 1 und 2 reduziert.

Wasserstoffaufnahme: 1600 ccm gegen 1175 ccm theoretisch.

Die Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte war der von Versuch 2 analog. Die Destillation ergab 3 g einer Fraktion von 208—213°, die reinen Mentholgeruch besaß und nur noch Spuren von Halogen enthielt. Sie wurde daher mit der von Versuch 2 vereinigt und zwecks Reinigung des Menthols mit 6 g Phthalsäureanhydrid 3 Stunden im Ölbad auf 95° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu nadel-förmigen Krystallen; er wurde mit einer Lösung von 7 g Soda in 15 g Wasser kräftig durchgeschüttelt. Hierbei löste sich der saure Phthalester des Menthols unter Kohlendioxydentwicklung auf; gleichzeitig schied sich ein gelblich gefärbtes Öl ab. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Phthalesters wurde zur Entfernung des Öls sechsmal ausgeäthert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der hierdurch in Freiheit gesetzte saure

Phthalester des p-Menthols-3 wurde in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels krystallisierte der Ester nach 2 Tagen im Vakuum-exsiccator. Zweimal aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, zeigte der Ester den Schmp. 98—100°.

Eine damit ausgeführte Halogenprobe verlief negativ.

2,79 mg gaben 6,901 mg CO₂ und 1,968 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₂₄ O ₄ :		Gefunden:
C	71,00	70,88 %
H	7,95	7,98 „

Der Phthalester wurde mit Kalilauge verseift und das daraus gewonnene p-Menthol-3 krystallisierte nach einigen Tagen im Vakuum. Schmp. unscharf 40°.

Das bei der Behandlung des sauren Phthalesters mit wäßriger Sodalösung sich abscheidende Öl begann nach einiger Zeit krystallin zu erstarren, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig den Schmp. 321° und gab, mit Kalilauge erwärmt, Mentholgeruch.

Da infolge der Uneinheitlichkeit des Hydrierungsproduktes die Menge des angewandten Phthalsäureanhydrids dem stöchiometrischen Verhältnis nicht entsprach, liegt die Bildung eines neutralen Phthalesters unter dem Einfluß des wasserentziehenden Phthalsäureanhydrids nahe.

Da die Ausbeuten an hochsiedenden Hydrierungsprodukten bei der katalytischen Reduktion von Chlormentholfraktionen, die innerhalb eines Temperaturintervalls von 30° übergegangen waren, weit hinter den angewandten Mengen zurückblieben, wurden Hydrierungsversuche mit Chlormentholfraktionen vorgenommen, die einen verhältnismäßig einheitlichen Siedepunkt besaßen. Die Reduktionsversuche wurden zunächst mit kleinen Mengen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt:

a) in stark verdünntem Äthylalkohol

Versuch 1

1 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—58°; d₁₈ = 0,9270) wurde in stark verdünntem wäßrigem Äthylalkohol hydriert.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam, da das Chlormenthol sich in Suspension befand. Das hydrierte Produkt war noch stark chlorhaltig.

Versuch 2

7 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—58°; $d_{18} = 0,9270$) wurden analog Versuch 1 in wässrigem Äthylalkohol reduziert.

Wasserstoffaufnahme: 850 ccm gegen 826 ccm der Theorie.

Versuch 3

12 g Chlormenthol (Sdp._{3,5 mm} 58—62°; $d_{18} = 0,9595$) wurden ebenfalls analog Versuch 1 und 2 hydriert.

Wasserstoffaufnahme: 1950 ccm gegen 1416 ccm theoretisch.

Die Hydrierungsprodukte von Versuch 2 und 3 waren nur noch schwach halogenhaltig und wurden gemeinsam aufgearbeitet. Die Destillation ergab 10 g einer Fraktion von 202—208°, die fast chlorfrei war, angenehm nach Menthol roch, aber beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid keinen Phthalester lieferte.

b) In absolutem Äthylalkohol unter Zusatz
von Natriumacetat

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—58°; $d_{18} = 0,9270$).

Wasserstoffaufnahme sehr flott. Das Reaktionsprodukt war halogenfrei und roch angenehm nach Menthol.

c) In Eisessig

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—58°; $d_{18} = 0,9270$).

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfangs rasch, später langsamer. Durch Verdünnen mit Eisessig und Aktivieren des Katalysators mit Luftsauerstoff wurde die Wasserstoffaufnahme wieder gefördert. Die theoretische Menge von 118 ccm Wasserstoff wurde nicht erreicht. Das hydrierte Produkt roch unangenehm und war stark halogenhaltig.

d) In Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat

Versuch 1

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—58°; $d_{18} = 0,9270$), das zusammen mit 0,5 g Natriumacetat in Eisessig gelöst wurde. Die Wasserstoffaufnahme war sehr lebhaft und betrug 150 ccm gegen 118 ccm der Theorie.

Das hydrierte Produkt war halogenfrei und roch angenehm nach Menthol.

Versuch 2

10 g Chlormenthol (Sdp._{3,5 mm} 58—62°; $d_{15} = 0,9595$) wurden analog Versuch 1 in 150 g Eisessig unter Zusatz von 5 g geschmolzenem Natriumacetat reduziert.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte ziemlich rasch und betrug 1680 ccm gegen 1180 ccm theoretisch.

Der Inhalt der Ente wurde vom Katalysator getrennt und der Eisessig mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation ergab 7 g einer Fraktion von 72—93° bei 11 mm, die als ein Chlormenthan betrachtet wurde. (Sdp. des Menthylchlorids 209—210°.) In dieser Annahme wurden die 7 g mit feuchtem Silberoxyd umgesetzt. Das Reaktionsprodukt siedete bei 200° und roch angenehm nach Menthol, daneben stechend (Neomenthol).¹⁾

Darstellung von Δ^3 -p-Menthenoxyd aus Chlormenthol

Versuch 1

25 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—80°) wurden 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. (Sdp. 195°; Thermometer in der Flüssigkeit.) Es trat eine lebhaftere Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung mehrfach gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 60—70° bei 18 mm . . .	1 g (Vorlauf)
2. „ „ 70—75° „ 18 mm . . .	14 g
3. „ „ 75—80° „ 18 mm . . .	4 g
4. „ „ 80—95° „ 18 mm . . .	0,5 g

Fraktion 2 und 3 konnten als reines Δ^3 -p-Menthenoxyd angesprochen werden. Die Ausbeute betrug 89% der Theorie.

¹⁾ Schimmel, Ber. 1912 (April), S. 175 (Pickarel u. Littlebury), Journ. Chem. Soc. 101, 109 (1912).

Versuch 2

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch 1 4 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß gekocht (Sdp. 189°).

Die Vakuumdestillation lieferte folgende Fraktionen:

1.	Fraktion von 50—60° bei 15 mm . . .	11 g
2.	„ „ 60—70° „ 14 mm . . .	2 g
3.	„ „ 70—75° „ 14 mm . . .	19 g
4.	„ „ 75—80° „ 14 mm . . .	6 g
5.	„ „ 80—97° „ 14 mm . . .	2 g

Rohes Chlormenthol enthält stets 20—24% nicht umgesetztes Δ^3 -p-Menthen.

Fraktion 1 zeigte nach zweimaligem Destillieren über Natrium den Sdp. 168—170° und konnte als Δ^3 -p-Menthen identifiziert werden.

Die Ausbeute an Δ^3 -p-Menthenoxyd (Fraktion 3 und 4) betrug 85%, wenn man das nicht umgesetzte Δ^3 -p-Menthen berücksichtigte.

Darstellung von p-Menthon-3 aus Δ^3 -p-Menthenoxyd durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure

a) Mit Methylalkohol und Salzsäure

Versuch 1

25 g Δ^3 -p-Menthenoxyd (Sdp._{14 mm} 70—80°) wurden mit einer Mischung von 25 g konzentrierter Salzsäure und 100 g Methylalkohol 8 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde mit 75 g 50 Prozent wäßriger Kalilauge zur Neutralisation der Salzsäure versetzt und erneut eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, da nur unter Anwendung von Wärme eine vollkommene Neutralisation erreicht werden konnte. Hierauf wurde der größte Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Reste des Methylalkohols mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion von	82— 90° bei 14 mm . . .	3 g
2. „ „	90— 95° „ 14 mm . . .	2 g
3. „ „	95—110° „ 14 mm . . .	14 g
4. „ „	110—120° „ 14 mm . . .	4 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°.

Fraktion 3 konnte somit als p-Menthon-3 identifiziert werden.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 72%.

Versuch 2

80 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden drei Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt (Sdp. 180°, Thermometer in der Flüssigkeit). Das etwas abgekühlte Reaktionsprodukt wurde mit einer Mischung von 100 g Methylalkohol und 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt und erneut 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die noch warme Mischung wurde mit 50 g 50 prozent. Kalilauge eine halbe Stunde erhitzt und analog Versuch 1 aufgearbeitet.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion von	35— 60° bei 13 mm . . .	7 g
2. „ „	60— 95° „ 13 mm . . .	5 g
3. „ „	95—110° „ 13 mm . . .	12 g

Fraktion 1 bestand aus Δ^3 -p-Menthen, das durch seinen Siedepunkt (168—170°), sowie durch die Permanganatprobe identifiziert werden konnte.

Fraktion 2 war höchstwahrscheinlich nicht umgelagertes Δ^3 -p-Menthenoxyd.

Fraktion 3 konnte durch das Semicarbazon als p-Menthon-3 identifiziert werden. Schmp. des Semicarbazons 185—186°.

Die Ausbeute betrug bei Berücksichtigung des nicht umgesetzten Δ^3 -p-Menthens 64,5%.

b) Mit Propylalkohol und Salzsäure

Versuch 1

10 g Δ^3 -p-Menthenoxyd (Sdp._{14 mm} 70—80°) wurden mit einer Mischung von 10 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Propylalkohol (Sdp. 97°) 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 96°, Thermometer in der Flüssigkeit).

Das noch warme Reaktionsprodukt wurde zur Neutralisation der Salzsäure mit 20 g 50 prozent. Kalilauge versetzt und erneut eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war ganz analog der von Versuch a_1 und a_2 .

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von 84—95° bei 14 mm . . .	1 g
2. " " 95—115° " 14 mm . . .	7 g
3. Kolbenrückstand	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 2 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Versuch 2

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a_2 in Δ^8 -p-Menthenoxyd umgewandelt. Die noch warme Lösung wurde mit einer Mischung von 50 g Propylalkohol und 25 g konzentrierter Salzsäure erneut 5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Die Neutralisation der Salzsäure wurde durch Erhitzen des Reaktionsproduktes mit 50 g 50 prozent. Kalilauge erwirkt. Die Aufarbeitung war der von Versuch b_1 analog.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von 35—60° bei 14 mm . . .	6 g
2. " " 60—95° " 14 mm . . .	2 g
3. " " 95—110° " 14 mm . . .	10 g
4. " " 110—120° " 14 mm . . .	2 g

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons von Fraktion 3 betrug 185—187°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 66% der Theorie.

c) Mit Butylalkohol und Salzsäure

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a_2 und b_2 in Δ^8 -p-Menthenoxyd übergeführt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde mit einer Mischung von 50 g Butylalkohol (Sdp. 116°) und 25 g konzentrierter Salzsäure 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Sdp. 104°, Thermometer in der Flüssigkeit). Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde zur Neutralisation der Salzsäure mit 50 g 50 prozent. Kalilauge

2 Stunden erwärmt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, die der von Versuch a₂ und b₂ analog war, ergab die Vakuumdestillation:

1. Fraktion von 40— 60° bei 15 mm . . .	7 g
2. „ „ 60— 95° „ 14 mm . . .	1 g
3. „ „ 95—112° „ 14 mm . . .	11 g
4. Kolbenrückstand	3 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 185°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 76% der Theorie.

d) Mit Amylalkohol und Salzsäure

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a₂ in Δ³-p-Menthenoxyd umgewandelt. Das noch warme Reaktionsprodukt (60°) wurde mit einer Mischung von 50 g Amylalkohol (Sdp. 131°) und 25 g konzentrierter Salzsäure 5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 116°, Thermometer in der Flüssigkeit). Die Neutralisation der Salzsäure und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war der von Versuch c analog.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von 40— 60° bei 15 mm . . .	6 g
2. „ „ 60— 95° „ 14 mm . . .	2 g
3. „ „ 95—110° „ 14 mm . . .	13 g
4. Kolbenrückstand	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 185 bis 186°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 85%.

Darstellung von p-Menthon-3 aus Chlormenthol durch Erhitzen mit verschiedenen Alkoholen unter Druck

a) Mit Methylalkohol in der Bombe auf 150°

5 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 5 g Methylalkohol im Bombenrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich ein heftiger Überdruck; der Methylalkohol hatte sich mit dem abgespaltenen Chlorwasserstoff zu Methylchlorid umgesetzt, das beim Öffnen entwich. Der Bombeninhalte wurde mehrfach mit verdünnter

Sodalösung gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation:

1. Fraktion von 40— 60° bei 12 mm . . . 1 g
2. „ „ 60— 95° „ 12 mm . . . 1 g
3. „ „ 95—115° „ 12 mm . . . 1,5 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 186°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 40%.

b) Mit Propylalkohol im Bombenrohr auf 200°

10 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 10 g Propylalkohol (Sdp. 97°) im Bombenrohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung mehrfach ausgewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 40— 60° bei 18 mm . . . 2 g
2. „ „ 60— 95° „ 12 mm . . . 1 g
3. „ „ 95—115° „ 12 mm . . . 5 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 185 bis 187°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 76%.

c) Mit p-Menthol-3 im Bombenrohr

Versuch 1

20 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 20 g p-Menthol-3 vom Schmp. 42° im Bombenrohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Der Bombeninhalt hatte sich dunkelbraun gefärbt. Es hatten sich zwei Schichten gebildet: die untere bestand aus salzsäurehaltigem Wasser. Höchstwahrscheinlich hatte der aus dem Chlormenthol abgespaltene Chlorwasserstoff auf das p-Menthol-3 wasserabspaltend gewirkt. Der unangenehm nach Zersetzungsprodukten riechende Bombeninhalt wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung der Salzsäure mehrfach mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem

Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Menthol-Menthongemisch zur Trennung des Menthols vom Menthon mit 20 g Phthalsäureanhydrid 7 Stdn. im Propylalkoholbade auf 95° erhitzt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von 30 g Soda in 100 g Wasser kräftig durchgeschüttelt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem der saure Phthalester des p-Menthols-3 als Natriumsalz in Lösung gegangen war, während sich das Menthon als gelb gefärbtes Öl abgeschieden hatte, wurde die Lösung mehrfach ausgeäthert. Der Äther wurde verdampft und das p-Menthon-3 zur Entfernung der eventuell mit in Lösung gegangenen o-Phthalsäure mit 50 prozent. Kalilauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, ausgeäthert und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von	40—60° bei 13 mm	. . .	5 g
2. „	60—95° „ 12 mm	. . .	2 g
3. „	95—120° „ 12 mm	. . .	8 g
4. „	120—167° „ 10 mm	. . .	8 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 186°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 67%.

Versuch 2

20 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 20 g p-Menthol-3 im Bombenrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Der schwach gelb gefärbte Bombeninhalte, der keine Wasserabspaltung erkennen ließ und angenehm roch, wurde zur Bestimmung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs mit etwa 10 prozentiger wäßriger, halogenfreier Kalilauge mehrfach kräftig durchgeschüttelt. Die Trennung des p-Menthols-3 vom p-Menthon-3 war ganz analog der von Versuch 1.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von	38—60° bei 13 mm	. . .	4 g
2. „	60—95° „ 12 mm	. . .	2 g
3. „	95—115° „ 12 mm	. . .	11 g
4. „	115—168° „ 12 mm	. . .	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 185°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 85%.

Die zum Ausschütteln der Salzsäure verwandte Kalilauge wurde mit halogenfreier Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat als Silberchlorid gefällt und bestimmt.

20 g Chlormenthol müßten bei Berücksichtigung der im rohen Chlormenthol enthaltenen 20% *Δ*⁸-p-Menthen bei quantitativer Chlorwasserstoffabspaltung 8,0614 g Chlorwasserstoff ergeben.

Gefunden wurden 10,8290 g AgCl = 2,7558 g HCl.

Daraus berechnet sich die Chlorwasserstoffabspaltung zu 90% der Theorie.

Versuch zur Reduktion von Chlorcyclohexanol mit Natrium und Äthylalkohol

(Bildung von Oxäthyl-2-cyclohexanol-1)

50 g Chlorcyclohexanol wurden in 600 g absolutem Äthylalkohol gelöst und mit dem aus 100 g Natrium entwickelten Wasserstoff zu reduzieren versucht. Nach beendeter Reaktion wurde der überschüssige Äthylalkohol im Vakuum bei 25 mm abdestilliert und das Reaktionsprodukt in viel Wasser gelöst. Das sich hierbei abscheidende Öl wurde abgetrennt und die wäßrig-alkoholische Lösung zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen, mit der Hauptmenge des Reaktionsproduktes vereinigt und über geschmolzener Pottasche getrocknet.

Die Vakuumdestillation lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 60—82° bei 16 mm . . . 2 g (Vorlauf)
2. „ „ 82—90° „ 15 mm . . . 44 g
3. Kolbenrückstand 2 g

Fraktion 2 wurde durch die Analyse als Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 identifiziert.

0,2216 g gaben 0,5413 g CO₂ und 0,2148 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	66,61	66,62 %
H	11,19	11,10 „

Die Ausbeute an Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 betrug 87% der Theorie.

Versuch zur Reduktion von Chlormenthol mit Natrium
und Äthylalkohol
(Bildung von Menthenoxyd)

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in 600 g absolutem Äthylalkohol gelöst und mit dem aus 100 g Natrium entwickelten Wasserstoff zu reduzieren versucht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das sich hierbei abscheidende Öl abgetrennt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde zweimal ausgeäthert und die ätherische Lösung nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser mit der Hauptmenge des Reaktionsproduktes vereinigt. Nach dem Trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Reduktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen:

1. Fraktion von 46—60° bei 16 mm . . .	8 g
2. " " 60—70° " 14 mm . . .	4 g
3. " " 70—80° " 14 mm . . .	25 g
4. " " 80—95° " 14 mm . . .	1 g

Fraktion 1 wurde durch den Siedepunkt (166—169°), sowie die Analyse als Δ^3 -p-Menthen identifiziert.

0,1602 g gaben 0,4946 g CO₂ und 0,1817 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ (Menthen):		Gefunden:
C	84,42	84,21 %
H	12,77	12,69 "

Fraktion 3 wurde durch die Analyse als Δ^3 -p-Menthenoxyd identifiziert.

0,2470 g gaben 0,7045 g CO₂ und 0,2629 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O (Menthenoxyd):		Gefunden:
C	77,85	77,79 %
H	11,77	11,91 "

Die Ausbeute an Δ^3 -p-Menthenoxyd betrug 74% der Theorie.

Versuch zur Reduktion des Chlormenthols mit Zink
und Eisessig
(Bildung von p-Menthon-3)

20 g Chlormenthol (Sdp._{4 mm} 50—80°) wurden in der fünf-fachen Menge Eisessig gelöst und mit 15 g Zink 24 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 126°). Das

Reaktionsprodukt wurde zur Verseifung der bei der Reduktion gebildeten Acetate mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die wäßrige Suspension wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion von	72—95° bei 15 mm . . .	8 g
2. „ „	95—105° „ 14 mm . . .	12 g
3. „ „	105—112° „ 14 mm . . .	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 2 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 185—187°. Fraktion 2 war somit als p-Menthon-8 identifiziert.

Die Ausbeute betrug 74% der Theorie.

Darstellung von Chlormenthen

a) Aus Chlormenthol durch Wasserabspaltung

Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, daß Chlormenthol mit Pyridin nicht reagiert, wurde versucht, das Chlormenthol nach der Einhornschen Methode zu acetylieren. Dabei entstand unter Abspaltung von Wasser Chlormenthen.

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in der zehnfachen Menge Pyridin gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 25 g Acetylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in verdünnte, eisgekühlte Schwefelsäure gegossen, wobei sich das Chlormenthen als schwach gelb gefärbtes Öl abschied. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion von	88—90° bei 18 mm . . .	9 g
2. „ „	90—92° „ 18 mm . . .	4 g
3. „ „	92—98° „ 18 mm . . .	33 g

Die Ausbeute an Chlormenthen betrug 89%. Fraktion 1 zeigte nach zweimaliger Destillation über Natrium den Siedepunkt 168—172°; eine Halogenprobe verlief negativ, dagegen wurde Kaliumpermanganatlösung sehr rasch entfärbt. Fraktion 1 war somit als Δ^8 -p-Menthen identifiziert.

Fraktion 2 wurde durch die Analyse als Chlormenthen charakterisiert.

0,2447 g gaben 0,2086 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:
Cl 20,55

Gefunden:
20,59 %

$d_{15} = 0,9726$.

Die reduzierende Wirkung des Chlormenthens gegenüber alkalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung läßt sich der Bildung des Enols vom p-Menthon zuschreiben.

b) Aus Δ^3 -p-Menthen und Phosphorpentachlorid¹⁾

20 g Δ^3 -p-Menthen wurden mit 30 g Phosphorpentachlorid in einem mit Steigrohr und Thermometer (in der Flüssigkeit) versehenen Kolben auf dem Sandbade gelinde erwärmt (Außentemperatur 50°). Nach etwa 10 Minuten trat heftige Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Phosphorpentachlorid löste sich auf und die Temperatur stieg rasch auf 95°. Das Reaktionsprodukt wurde einige Stunden bei 95° sich selbst überlassen, wobei es sich dunkelbraun färbte. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Äther verdünnt und bei 0° mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 55— 60° bei 12 mm . . . 3 g
2. „ „ 60— 80° „ 12 mm . . . 2 g
3. „ „ 80— 92° „ 12 mm . . . 4 g
4. „ „ 92—100° „ 12 mm . . . 8 g
5. „ „ 100—112° „ 12 mm . . . 6 g

Die Analysen der einzelnen Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Fraktion 1	0,1564 g	0,0059 g	20,55 % Cl	0,93 % Cl
„ 2	0,2275 g	0,0494 g		5,37 „ Cl
„ 3	0,3981 g	0,2787 g		17,28 „ Cl
„ 4	0,3141 g	0,2755 g		21,70 „ Cl
„ 5	0,3848 g	0,4556 g		29,29 „ Cl

Es ist anzunehmen, daß Fraktion 4 aus Chlormenthen besteht, aber durch Fraktion 5, die ein höher chloriertes Produkt darstellt, verunreinigt ist.

¹⁾ Berkenheim, Ber. 25, 686 (1892).

Darstellung von p-Menthon-3 aus Chlormenthen

Die Bedingungen, unter denen die Umwandlung von Chlormenthen in p-Menthon-3 quantitativ verlief, wurden durch Serienversuche festgestellt.

Es wurden jeweils 5 g Chlormenthen unter den verschiedensten Bedingungen in p-Menthon-3 umzuwandeln versucht.

a) Umsetzung von äquivalenten Mengen Chlormenthen und äthylalkoholischer Kalilauge

Eine Mischung äquivalenter Mengen Chlormenthen und alkoholischer 10 prozent. Kalilauge wurden 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Sdp. 176—200°.

Das Produkt war noch stark chlorhaltig und lieferte kein Semicarbazon.

b) Umsetzung äquivalenter Mengen Chlormenthen und 10 prozent. wäßriger Kalilauge bei 150° unter Druck

Die Mischung wurde 5 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war etwas verharzt und ergab nach der Aufarbeitung ein Destillat vom Sdp. 182—198°, das ebenfalls noch halogenhaltig war und kein Semicarbazon lieferte.

c) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssigem Wasser bei 125° unter Druck

Das Chlormenthen wurde mit einem reichlichen Überschuss an destilliertem Wasser im Bombenrohr 8 Stunden auf 125° erhitzt. Die Aufarbeitung des schwach gelb gefärbten Reaktionsproduktes ergab ein Destillat vom Sdp. 170—195°, das noch stark chlorhaltig war, und kein Semicarbazon lieferte.

d) Umsetzung äquivalenter Mengen Chlormenthen und Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung

Eine Mischung äquivalenter Mengen Chlormenthen und Silberoxyd, der als Lösungsmittel wäßriger Äthylalkohol zu-

gesetzt war, wurde 6 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierbei wurde ein Teil des Silberoxyds zum Metall reduziert und haftete als Silberspiegel fest am Kolben. Das Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; das Destillat lieferte nach dem Aufarbeiten eine Fraktion vom Sdp. 185—203°, die nur noch Spuren von Halogen enthielt und geringe Mengen eines Semicarbazons vom Schmp. 184—187° ergab.

e) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssigem Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung

Die Mischung wurde 5 Stunden auf dem Sandbade erhitzt. Die Destillation des aufgearbeiteten Reaktionsproduktes lieferte folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 192—202°
2. „ „ 202—207°

Fraktion 2 war chlorfrei und ergab in etwa 10 Minuten ein Semicarbazon vom Schmp. 186—187°.

f) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssiger 50prozent. wäßriger Kalilauge

Die Mischung wurde 18 Stunden auf dem Sandbade erhitzt und ergab nach dem Aufarbeiten folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 184—200°
2. „ „ 200—203°

Fraktion 2 enthielt nur noch Spuren von Halogen und lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 185—187°.

Diese Serienversuche hatten gezeigt, daß die Umsetzungen von Chlormenthen mit überschüssigem Silberoxyd und überschüssiger hochprozentiger Kalilauge nahezu quantitativ verliefen. Es wurden daher Versuche nach beiden Methoden mit größeren Mengen ausgeführt:

Versuch 1

80 g Chlormenthen wurden in 150 g 60prozent. Äthylalkohol gelöst und mit 50 g Silberoxyd (theoretische Menge: 20,14 g) versetzt. Die Mischung wurde 6 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das noch heiße Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation

42 A. Kötze u. G. Busch: p-Menthon-3 usw.

unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, ausgeäthert, und die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels lieferte die Destillation unter Normaldruck folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 150—175° . . .	4 g
2. „ „ 175—200° . . .	3 g
3. „ „ 200—212° . . .	16 g

Die Analysen der drei Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Cl
Fraktion 1	0,4237 g	0,0606 g	3,54 % Cl
„ 2	0,8395 g	0,0047 g	0,34 „ Cl
„ 3	0,6873 g	0,0001 g	0,0036 % Cl

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—185°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 59,7%.

Versuch 2

50 g Chlormenthen (Sdp._{13mm} 92—100°; $d_{15} = 0,9726$) wurden mit einer Lösung von 160 g Kaliumhydroxyd in 160 g Wasser 38 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und das p-Menthon-3 nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 140—180° . . .	6 g
2. „ „ 180—200° . . .	11 g
3. „ „ 200—210° . . .	23 g

Die Analysen der drei Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Cl
Fraktion 1	0,3359 g	0,0605 g	4,46 % Cl
„ 2	0,2748 g	0,0146 g	1,31 „ Cl
„ 3	0,2123 g	0,0001 g	0,02 „ Cl

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 185—187°. Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 51,5%.

Mittellungen aus der Chem. Abt. des Deutschen
Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. VIII

Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins

Von

Hanns John

(Eingegangen am 9. Januar 1928)

Von den Äthern des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins ist bisher nur das von L. Knorr und E. Fertig¹⁾ dargestellte 2-Phenyl-4-methoxy-chinolin bekannt. Im nachfolgenden sei über die Gewinnung weiterer Derivate der erstgenannten Substanz berichtet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von E. Wünsche)

2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_8H_7N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$

0,2 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin²⁾ (Schmp. 253°) und 4 ccm Essigsäureanhydrid werden 6 Stunden am Steigrohr erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit am Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrere Tage im Vakuum über Kalk stehen gelassen. Die Menge der auf diese Weise erlangten hellbraunen, bei 70° schmelzenden Verbindung beträgt dann 0,2 g. Aus 8 ccm absolutem Alkohol lange farblose Nadeln. Schmp. 70°.

0,0455 g gaben 2,1 ccm N bei 22° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$:

N

5,32

Gefunden:

5,05%

Das Acetylprodukt löst sich sehr schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Pikrat bildet rhomboedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

¹⁾ Ber. 30, 939 (1897).²⁾ Betreffs Literatur vgl. H. John, dies. Journ. [2] 118, 305 (1928).

2-Phenyl-benzoyloxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

1,0 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin werden in 75 ccm 20 Prozent Natronlauge gelöst und unter Abkühlen und Schütteln 0,7 g Benzoylchlorid zugesetzt. Der nach längerer Zeit sich bildende gelbe, flockige Niederschlag wird auf einer Nutsche gesammelt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkrystallisation aus 10 ccm eines Gemisches von 1 Tl. absoluten Alkohol und 2 Tln. Benzol liefert nach starkem Einengen der Flüssigkeit 0,46 g bei etwa 86° schmelzender, langer gelber Nadeln. Zweimalige Umkrystallisation dieses Produktes aus trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 90—91°.

0,0598 g gaben 2,1 ccm N bei 28° und 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N$:	Gefunden:
N	4,81
	8,88 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Das Pikrat bildet kurze, starke, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln.

2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot C_2H_5$

0,6 g nach H. John¹⁾ gewonnenes 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit 1,0 g einer 14proz. absoluten alkoholischen Kalilauge in einem geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 145 bis 165° erhitzt. Der entstandene Krystallbrei wird auf einem Filter gesammelt, chlorfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,5 g. Schmp. 95°. Umkrystallisation aus 4 ccm absolutem Alkohol liefert breite, farblose, prismatische Nadeln, welche bei 100—102° schmelzen.

0,0709 g gaben 4,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}ON$:	Gefunden:
N	5,83
	5,9 %

Das 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat und Sulfat bilden lange, farblose, das Nitrat sehr dünne prismatische Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base weiße, meist verfilzte, Kaliumchromat gelbe, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ferrocyankalium kleine, grüne undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 303 (1928).

Lösung der Verbindung einen Niederschlag langer, dunkelvioletter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Form kurzer, prismatischer Krystalle.

0,5 g 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin mit 25 ccm konz. Salzsäure 48 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, liefern neben 0,35 g unverändertem Ausgangsmaterial 0,038 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin vom Schmp. 252°. 0,5 g 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin mit 3 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt, ergeben 0,4 g bei 253° schmelzendes 2-Phenyl-4-oxy-chinolin und 0,06 g nicht gespaltenen Äther.

2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot C_6H_5$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit etwa 4 g Phenol und 0,14 g Kaliumhydroxyd in einem Bombenrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das überschüssige Phenol entfernt ist und hierauf der im Kolben vorhandenen Flüssigkeit ein wenig Kalilauge zugesetzt, wodurch die erst schmierige Substanz erstarrt. Diese wird zerrieben, auf einer Nutsche gesammelt, alkalifrei gewaschen und bei 110° getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,65 g. Schmp. 236°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 25 ccm Alkohol liefert lange starke, schwach gelb gefärbte Prismen. Schmp. 252°.

0,0511 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}ON$:
 N 4,71

Gefunden:
 4,47%

Das 2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin ist selbst in der Hitze schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat bildet weiße lange, das Sulfat farblose lange, feine, gleichfalls in Wasser schwer lösliche, das Nitrat lange Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Substanz einen Niederschlag farbloser, starker, büschelig angeordneter, Kaliumchromat gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kleine dunkelvioletten, gekrümmten Krystalle. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,27 g m-Kresol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie

früher 9 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird erst mehrmals mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit Wasser alkalifrei gewaschen und das entstandene braune Pulver bei 100—110° getrocknet. Es wiegt dann 0,45 g. Schmp. 235°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol liefert farblose, große lanzettförmige Nadeln. Schmp. 241—243°.

0,0664 g gaben 2,9 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	4,50	4,71 %

Das 2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin ist sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat bilden farblose, lange, feine Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Verbindung kurze farblose, meist strahlig angeordnete Krystalle, Kaliumchromat gelbe, oft zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyanium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen aus kleinen, violetten Krystallen bestehenden Niederschlag. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin,



0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,35 g p-Nitrophenol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,7 g. Schmp. 83°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 8 ccm absolutem Alkohol liefert weiße würfelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 88—90°.

0,0528 g gaben 3,9 ccm N bei 27° und 744 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,18	7,93 %

Das 2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange farblose, das Sulfat farblose feine, lanzettförmige Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Verbindung einen weißen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat meist büschelig angeordnete, lanzettförmige gelbe Nadeln, Ferrocyanium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung der Substanz kurze dunkle Nadeln. Das Pikrat kommt aus

Verbb. des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins 47

Alkohol in kurzen, starken, dreikantigen Prismen, welche bei 194° schmelzen.

2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,27 g p-Aminophenol und 1,0 g 14prozent. absolute alkoholische Kalilauge werden wie früher 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Das stark fluorescierende Reaktionsprodukt wird in der eben ausreichenden Menge heißer 2 n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt. Die ausfallende braungelbe Substanz wiegt nach Trocknen im Vakuum 0,35 g und schmilzt bei 185—190°. Umkrystallisation aus wenig angesäuertem Wasser erhöht den Schmelzpunkt auf 195°. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Ammoniak die freie Base, die nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank erstarrt und nach Waschen und Trocknen über Schwefelsäure bei 75° schmilzt. Umkrystallisation aus 4 ccm absolutem Alkohol liefert rein weiße, lange Nadeln. Schmp. 81°.

0,0721 g gaben 6,00 ccm N bei 22° und 738 mm.
 Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_2$: Gefunden:
 N 8,94 9,10%

Das 2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin ist in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht löslich.

Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose, das Sulfat lange feine, das Nitrat lichtgelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Verbindung einen Niederschlag kleiner undeutlicher Krystalle, Kaliumchromat schöne gelbe, Ferrocyankalium kleine undeutliche Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine Fällung von feinen gelbroten Nadeln.

2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,31 g Guajacol und 1,0 g einer 14prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 8 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird erst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit Wasser alkali-frei gewaschen und getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,43 g. Schmp. 230°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 10 ccm absolutem Alkohol liefert farblose dicke Nadeln, welche bei 246° schmelzen.

48 H. John: Verbb. des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins

0,0689 g gaben 2,8 ccm N bei 24° und 742 mm.
Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$: Gefunden:
N 4,28 4,40 %

Das 2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin löst sich schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange farblose, haarförmige, das Sulfat kurze farblose Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz meist zu Rosetten vereinigte Krystalle, Kaliumchromat gelbe, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung einen Niederschlag kurzer violetter Nadeln. Das Pikrat bildet starke oktaedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-(m)-methyl-phenoxy-chinolin,



0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,38 g Thymol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 10 Stunden auf 200—215° erhitzt. Das Produkt wird zwecks Entfernung nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterials mit Wasserdampf behandelt und hierauf bei 110° getrocknet. Es wiegt dann 0,41 g. Schmp. 240°. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol, nachfolgend aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzol und 1 Tl. absoluten Alkohol liefert bei 252° schmelzende, sehr starke, farblose, lanzettförmige Nadeln.

0,0576 g gaben 2,1 ccm N bei 21° und 746 mm.
Berechnet für $C_{21}H_{21}ON$: Gefunden:
N 8,96 4,05 %

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange, haarförmige, das Sulfat feine farblose, lanzettförmige Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Substanz einen aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat gelbe, meist zu Rosetten vereinigte, Ferrocyankalium kleine grüne, nadelförmige Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kleine kurze Nadeln. Das Pikrat stellt schöne rhomboedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen
Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. IX

2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-
chinolin-4-sulfosäure

Von

Hanns John

(Eingegangen am 12. Januar 1928)

Aus später zu erörternden Gründen erschien die Darstellung schwefelhaltiger 2-Phenyl-chinoline¹⁾ erstrebenswert. Die Gewinnung einiger dieser Verbindungen sei im nachfolgenden mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von E. Wünsche)

2-Phenyl-4-mercapto-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot SH$

0,6 g nach H. John²⁾ gewonnenes 2-Phenyl-4-chlorchinolin, gelöst in 1,2 ccm absolutem Alkohol, und 0,4 g Kaliumhydrosulfid (2 Mol) werden im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der orangerote Inhalt der Bombe wird mit wenig Wasser in eine Schale gespült, diese Flüssigkeit unter starker Kühlung mit 2/n-Essigsäure neutralisiert, der dadurch ausfallende flockig-krystallinische Niederschlag auf der Nutsche bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit

¹⁾ Über nicht phenylierte schwefelhaltige Chinolinderivate vgl. u. a. J. Roos, Ber. 21, 619 (1888); O. Fischer, Ber. 32, 1305 (1899); A. Edinger, Ber. 41, 987 (1908); E. Besthorn u. B. Geisselbrecht, Ber. 53, 1017 (1920).

²⁾ Dies. Journ. [2] 118, 808 (1928).

Eiswasser gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Die Menge der bei 160° sinternden, bei 170° schmelzenden Substanz beträgt dann 0,8 g. Dieses Produkt wird in 2/n-Kalilauge gelöst, die farblose Lösung filtriert und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es fallen starke gelbe Nadeln aus, die nach Trocknen im Vakuum erst unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus 25 ccm eines Gemisches von 1 Tl. absolutem Alkohol und 8 Tln. Benzol, hierauf aus 25 ccm Benzol umkrystallisiert werden. Es resultieren tiefgelbe, plattenförmige Krystalle, die bei $175-176^{\circ}$ unter vorangehender Entfärbung schmelzen.

0,0401 g gaben 2,2 ccm N bei 27° und 752 mm.

0,2646 g „ 0,2620 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ NS:		Gefunden:
N	5,90	5,95 %
S	13,5	13,6 „

Das 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin ist leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Das Chlorhydrat bildet sehr kleine undeutliche Krystalle, das Sulfat einen weißen flockigen Niederschlag, das Nitrat lange haarförmige Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kleine undeutliche, Kaliumchromat kleine gelbe, Ferrocyankalium sehr kleine rote Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung Ausscheidung kleiner dunkler Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen dicken Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Das Kalisalz bildet feine, weiße verfilzte Nadeln, die in 33 Prozent. Kalilauge schwer löslich sind.

Das 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin verliert — längere Zeit an der Luft liegen gelassen oder verschlossen aufbewahrt — die Eigenschaft, sich in Alkalien zu lösen. Dieses zunächst hellgelbe Produkt krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei $175-176^{\circ}$ schmelzen. Die bei der Analyse gefundenen Werte deuten auf das Di-(2-phenyl-4-chinoly)-disulfid hin.

0,0895 g gaben 4,8 ccm N bei 25° und 744 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ S ₂ :		Gefunden:
N	5,98	5,82 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat stellt lange feine, farblose Nadeln dar, das Sulfat und Nitrat bilden kleine undeutliche Krystalle. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kurze prismatische, Kaliumchromat kleine gelbe undeutliche Krystalle, Ferrocyankalium grüne, sehr kurze Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen Niederschlag kleiner roter Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen gelben Nadeln, die bei 197° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinoly-methyl-sulfid,



0,4 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Methylalkohol, 0,24 g Methyl-jodid und 0,7 g einer 14prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden unter Rückflußkühlung 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen des Kolbeninhaltes in kaltes Wasser fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Eisschranke auf einer Nutsche gesammelt, halogenfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Menge des dann bei 62° schmelzenden Produktes beträgt 0,35 g. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol liefert farblose, rhomboederförmige Platten. Schmp. 64°.

0,0870 g gaben 4,6 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NS$:	Gefunden:
N	5,57
	5,78 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat bildet sehr lange farblose Nadeln, das Sulfat gelbliche feine Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kurze, feine farblose, Kaliumchromat kurze gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium sehr kleine Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung schöne, kurze, gelbrote Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen prismatischen Krystallen, welche bei 225° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinoly-äthyl-sulfid,



0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,20 g Äthyl-jodid und 0,5 g einer 14 proz. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher erhitzt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise aufgearbeitet. Es

resultieren 0,8 g bei 84° schmelzende Substanz. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol ergibt farblose, große, regelmäßig ausgebildete Rhomboeder. Schmp. 84,5°. Bei etwa 90° destilliert das Produkt als schwach gelb gefärbtes Öl ab.

0,0595 g gaben 2,9 ccm N bei 25° und 788 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}NS$:		Gefunden:
N	5,28	5,25 %

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichsten der organischen Lösungsmittel.

Das Chlorhydrat stellt schöne farblose, das Sulfat farblose feine Nadeln dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kleine nadelförmige Krystalle, Kaliumchromat lange feine, gelbe Nadeln, Ferrocyankalium sehr kleine grünliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base einen aus gelben prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlag. Das Pikrat kommt aus absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in breiten, lanzettförmigen Krystallen, die bei 192° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinoly-iso-amyl-sulfid,



0,8 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,19 g Iso-amyl-bromid und 0,5 g einer 14 Prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden 8 Stdn., wie vorstehend angegeben, erhitzt. Die nach Eingießen des Kolbeninhaltes in Wasser erlangte, von Öltröpfchen getrübe Flüssigkeit wird mit Äther extrahiert und die vereinigten, filtrierten Auszüge im Scheidetrichter mit 2/n-Salzsäure behandelt. Es fallen weiße, sehr feine Nadeln aus, die auf einer Nutsche gesammelt, mit wenigen Tropfen kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Stangenkali getrocknet werden. Die Menge dieses dann bei 170° schmelzenden Salzes beträgt 0,41 g. Umkrystallisation erst aus schwach angesäuertem Wasser, hierauf aus 20 ccm absolutem Alkohol ergibt rein weiße, meist zu Büscheln vereinigte, lanzettförmige, kurze Nadeln. Schmp. 170—171°.

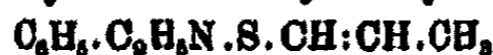
0,0492 g gaben 1,9 ccm N bei 28° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NSCl$:		Gefunden:
N	4,07	4,27 %

Der Iso-amyläther des 2-Phenyl-4-mercapto-chinolins bildet ein schwach gelb gefärbtes, unangenehm riechendes, in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht lösliches Öl, das vorläufig nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Sulfat stellt kleine undeutliche Krystalle dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base sehr kurze farblose, Kaliumchromat gelbe schmale Nadeln, Ferrocyanium kleine blaue, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen aus kurzen violetten Nadeln bestehenden Niederschlag.

2-Phenyl-4-chinolylyl-allyl-sulfid,



0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,16 g Allyl-bromid und 0,5 g einer 14 proz. absoluten alkoholischen Kalilauge werden unter Rückflußkühlung 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und die resultierende Flüssigkeit wie eben beschrieben aufgearbeitet. Das Gewicht des auf diese Weise erlangten salzsauren, bei 156° schmelzenden Salzes beträgt 0,38 g. Mehrmalige Umkrystallisation aus je etwa 200 ccm 2/n-Salzsäure liefert lange, feine farblose Nadeln. Schmp. 169°.

0,0475 g gaben 2,0 ccm N bei 29° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSCl}$:	Gefunden:
N	4,52 %
4,48	

Die Base bildet ein farbloses — in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht lösliches — Öl, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Sulfat stellt lange feine Nadeln dar. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen Niederschlag kurzer, oft zu Büscheln vereinigter, Kaliumchromat kurzer gelber Nadeln, Ferrocyanium kleine blaugrüne, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kurze violette, nadelartige Krystalle.

2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure,



1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit einer Lösung von 3 g Natrium-bisulfit in 10 ccm Wasser unter Rückflußkühlung so lange gekocht, bis das beim Erwärmen sich als

ölige Tropfen ausscheidende 2-Phenyl-4-chlor-chinolin verschwunden ist. Der durch das ausgefallene Natriumsalz der 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure fast fest erscheinende Kolbeninhalt wird — im Mittel nach 20 stündigem Erhitzen — mit wenig heißem Wasser in Lösung gebracht und diese nach Zusatz von etwas Tierkohle lauwarm filtriert. Das Filtrat wird in der Kälte mit n-Salzsäure kongosauer gemacht, der dadurch entstehende krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, in etwas mehr als der berechneten Menge 10 Prozent. Sodalösung unter schwachem Erwärmen gelöst, diese Lösung nach Filtration mit n-Salzsäure neutralisiert und der nun rein weiße Niederschlag chlorfrei gewaschen. Die Substanz bildet dann, unter dem Mikroskop als kleine, zu Drusen vereinigte Blättchen erkennbare Krystalle, deren Menge nach Trocknen bei 110° 1,4 g beträgt und die über 290° schmelzen.

0,0450 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NS$:		Gefunden:
N	4,98	5,08 %

0,8142 g verbrauchten 11,2 ccm n/10-KOH. Ber. N 11,0 ccm.

Die 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Benzol, Nitrobenzol und Dekalin. Aus Eisessig kommen kurze farblose Nadeln.

Salze: Li: feine, leicht lösliche, Be: kurze feine, meist zu Doppelrosetten vereinigte, Na und K: lange feine Nadeln, Mg: schöne farblose, prismatische Täfelchen, Al: lange starke, Ca und V: lange feine, oft in Büscheln angeordnete Nadeln, Mn: kleine rhomboedrische Krystalle, Fe: kurze gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Co: große rote, prismatische Krystalle, Ni: aus kleinen farblosen Nadeln bestehende kugelige Aggregate, Cu: kleine bläuliche, Zn: große farblose, prismatische Krystalle, Zr: kurze farblose, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ag: schöne farblose, würfelförmige Krystalle, Cd: kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln, Ba: lange feine, farblose Prismen, Hg: kurze farblose, starke Nadeln, Pb: starke lange, farblose Prismen, Bi: feine lange, oft in Büscheln vereinigte, U: kurze gelbe, in Rosetten angeordnete Nadeln.

Erhitzen von 0,2 g 2-phenyl-chinolin-4-sulfosaurem Natrium mit 0,11 g Äthyljodid und 4 ccm absolutem Alkohol ergab 0,05 g einer in Alkali unlöslichen, bei etwa 100° schmelzenden Substanz. Umkrystallisation derselben aus 2 ccm 70 Prozent. Alkohol lieferte kleine dicke, farblose Nadeln. Schmp. 122—125°. Auf eine Analyse dieser Verbindung mußte, da davon zu wenig vorhanden, vorläufig verzichtet werden.

(Di-2-phenyl-4-chinoly)-sulfid,
(C₆H₅ · C₆H₄N)₂ · S

0,8 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, 0,81 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,5 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Bombe wird in Wasser gegossen und diese Flüssigkeit längere Zeit im Kühlschranks stehen gelassen. Das anfangs als gelbes Öl ausgefallene Reaktionsprodukt erstarrt zu einer flockigen Masse, die nach Waschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,4 g wiegt. Schmp. etwa 90°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 10 ccm absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle ergibt weiße, sehr starke Nadeln, die bei 95° schmelzen.

0,0528 g gaben 2,8 ccm N bei 22° und 766 mm.

0,8215 g „ 0,1724 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₀H₁₀N₂S:

N 8,88
S 7,28

Gefunden:

8,16 %
7,87 „

Das (Di-2-phenyl-4-chinoly)-sulfid löst sich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform.

Das Chlorhydrat bildet kurze feine, meist verfilzte, das Sulfat schön ausgebildete lange Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen weißen, undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat lange gelbe, lanzettförmige Nadeln, Ferrocyan-kalium grüne, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung eines dunkelgefärbten Öles, das nach einiger Zeit zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen breiten, meist zu Rosetten angeordneten Stäbchen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen
Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. X

4-(2-Phenyl-chinoly)-amino-benzoesäuren

Von

Hanns John

(Eingegangen am 11. Februar 1928)

Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins wurden in den Berichten¹⁾ und in diesem Journal²⁾ beschrieben. Im nachfolgenden sei die Darstellung der oben genannten Verbindungen aus 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und den drei Amino-benzoesäuren mitgeteilt. — Von diesen Produkten, welche auch durch Erhitzen der Ausgangsstoffe im geschlossenen Rohr erlangt werden können, erscheint die 4-(2-Phenyl-chinoly)-(o)-amino-benzoesäure infolge ihrer Fähigkeit zu intramolekularen Kondensationen beachtenswert.

Beschreibung der Versuche

4-(2-Phenyl-chinoly)-(o)-amino-benzoesäure,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$

1,2 g nach H. John³⁾ gewonnenes 2-Phenyl-4-chlor-chinolin (Schmp. 64°) und 0,7 g Anthranilsäure werden in 25 ccm Amylalkohol gelöst und diese Lösung 8—10 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Hierauf werden etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert und der im Kolben verbleibende Rest auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der auf diese Weise erlangte gelbbraune, zähflüssige Rück-

¹⁾ H. John, Ber. 59, 1447 (1926).

²⁾ H. John, dies. Journ. [2] 118, 808 (1928).

³⁾ Dies. Journ. [2] 118, 808 (1928).

4-(2-Phenyl-chinoly)-amino-benzoesäuren 57

stand wird mit $n/5$ -Kalilauge so lange ausgekocht, bis eine Probe des Filtrats bei Zusatz von verdünnter Essigsäure selbst nach längerer Zeit keine Fällung mehr gibt, die Auszüge filtriert — am Filter bleibt eine geringe Menge Harz zurück —, etwas eingengt, stark abgekühlt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, essigsäurefrei gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wiegt dann 1 g und schmilzt bei 210° . Diese Substanz wird in — etwas mehr als berechnet — $n/2$ -Sodalösung unter schwachem Erwärmen gelöst, diese Flüssigkeit nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und in der Kälte mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Umkrystallisation des nun erhaltenen, gewaschenen und bei 100° getrockneten Produkts aus 180—200 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert kurze gelbe Nadeln, die bei 218° sintern und bei 232 — 236° unt. Zers. schmelzen.

0,2080 g gaben 15,40 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,23	8,29 %

0,358 g verbrauchten 10,12 ccm NaOH. Ber. 10,4 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinoly)-(o)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin, kaltem Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer $2n/1$ -Weinsäurelösung.

Li-, Mg-, Ca-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Zn-, Sr-, Zr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Be- und Al-Salz: kurze, feine, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. V-Salz: aus undeutlich ausgebildeten Krystallen bestehende kleine kugelige Aggregate. Ni- und Cu-Salz: gallertige Fällungen. Bi-Salz: farblose, lange, sehr breite Nadeln. Th-Salz: in Wasser sehr leicht löslich.

0,3 g bei 120° getrocknete, bei 234° schmelzende 4-(2-Phenyl-chinoly)-(o)-amino-benzoesäure wurden mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, hierauf die gelbbraune Lösung in Eiswasser gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank ausgefallene

krystallinische Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, alkalifrei gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wog dann 0,16 g. Der Schmp. lag über 302°. Umkrystallisation erst aus 170 ccm Eisessig, hierauf aus 50 ccm absolutem Alkohol ergab farblose, gut ausgebildete, oft zu Rosetten vereinigte, breite Nadeln. Schmp. über 305°. Die Substanz sublimierte bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas und bildete dann farblose rhomboedrische Platten. Sie löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung zeigte eine sehr schwache blaue Fluorescenz. — Die alkalische Flüssigkeit, der das Waschwasser zugefügt worden war, wurde in der Kälte mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach längerer Zeit entstand eine gelbe krystallinische Fällung, die abgesaugt, gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Gewicht: 0,1 g. Schmp. über 305°. — Dieses Produkt löste sich leicht in Alkalien. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergab 270°. — Für eine genauere Identifizierung dieser Substanzen reichten die vorhandenen Mengen nicht aus.

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die in Frage stehende Säure bildet Gegenstand einer Untersuchung, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden.

4-(2-Phenyl-chinoly)-(m)-amino-benzoesäure

1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,7 g m-Amido-benzoesäure, gelöst in 25–30 ccm Amylalkohol, werden wie vorstehend beschrieben erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1,2 g bei 231–232° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus etwa 1200 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert gelbe quadratische Blättchen, die bei 273° schmelzen.

0,1532 g gaben 11,50 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N	8,23
	8,87 %

0,198 g verbrauchten 5,80 ccm n/10-NaOH. Ber. 5,83 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinoly)-(m)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, leicht in siedendem Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin, kaltem Eisessig, schwerer in Chloroform,

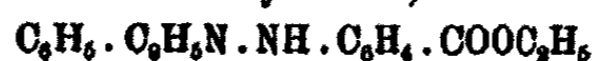
4-(2-Phenyl-chinoly)-amino-benzoesäuren 59

Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chlorbenzol und heißem Wasser.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer 2n/1-Weinsäurelösung.

Li-, Mg-, Ca-, Cr-, Fe-, Sr-, Zr-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich kristallisierte Niederschläge. Be-Salz: feine kurze Nadeln, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Al-Salz: aus undeutlich ausgebildeten Krystallen bestehende kugelige Aggregate. V-Salz: kurze, prismatische Krystalle. Mn-Salz: große, oft quadratische, plattenförmige Krystalle. Ni-Salz: schöne, prismatische Krystalle. Co- und Zn-Salz: kurze, lanzettförmige Krystalle. Cu-Salz: grüne Krystalle, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Ag- und Bi-Salz: feine, weiße Nadeln. Th-Salz: gallertige Fällung.

4-(2-Phenyl-chinoly)-(m)-amino-benzoesäure- äthylester,



0,4 g 2-Phenyl-4-chinoly-(m)-amino-benzoesäure (Schmp. 273°), 0,4 g konzentrierte Schwefelsäure und 20 ccm absoluter Alkohol werden 7—8 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Dann werden etwa 10 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens auf Eis gegossen und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird der entstandene weiße Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, alkalifrei gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 0,81 g und schmilzt bei 173°. Umkrystallisation aus 18 ccm absolutem Alkohol ergibt nach geringem Einengen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur kurze, breite farblose Nadeln vom Schmp. 174°.

0,2183 g gaben 14,80 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$:	Gefunden:
N	7,61
	7,69 %

Der 2-Phenyl-4-chinoly-(m)-amino-benzoesäure-äthylester löst sich leicht in heißem Benzol, kommt daraus in kurzen feinen Nadeln, etwas schwerer in Äther und Chloroform.

4-(2-Phenyl-chinoly)-(p)-amino-benzoesäure

1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,7 g p-Amido-benzoesäure, gelöst in 80—40 ccm Amylalkohol, werden

60 H. John: 4-(2-Phenyl-chinoly)-amino-benzoesäuren

18—20 Stunden wie früher erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1 g bei 288—290° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus etwa 800 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert kleine, zu graugelben kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle, die bei 305° schmelzen.

0,1784 g gaben 12,95 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,28	8,32%

0,814 g verbrauchten 9,15 ccm n/10-NaOH. Ber. 9,25 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinoly)-(p)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, leicht in siedendem Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin und kaltem Eisessig.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer 2n/1-Weinsäurelösung.

Li-Salz: feine Nadeln, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Be-Salz: gallertiger Niederschlag, aus welchem sich nach längerer Zeit breite stark gekrümmte lanzettförmige Krystalle abscheiden. Mg- u. V-Salz: sehr kleine kugelige Krystallaggregate. Al-Salz: breite, oft rosettenförmig angeordnete Krystalle. Ca-, Cr-, Fe-, Zn-, Zr-, Ag-, Ba-, Bi-, Th-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Mn- und Co-Salz: kleine Nadeln. Ni-Salz: kurze, breite lanzettförmige Krystalle. Cu-Salz: zu Drusen vereinigte Nadeln. Sr- und Cd-Salz: feine, meist verfilzte Nadeln. Hg- und Pb-Salz: feine lange, haarförmige Nadeln.

4-(2-Phenyl-chinoly)-(p)-amino-benzoesäure- äthylester

Darstellung und Aufarbeitung wie oben. Ergebnis: aus 0,4 g Säure 0,35 g bei 86° schmelzender Ester. Umkrystallisation erst aus 30 ccm trockenem Äther, dann aus 3 ccm Chloroform erhöht den Schmp. auf 92°.

0,1928 g gaben 13,10 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N 7,61	7,71%

Der 4-(2-Phenyl-chinoly)-(p)-amino-benzoesäure-äthylester löst sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel schon in der Kälte.

Im Hinblick darauf, daß die vorstehend erwähnten Substanzen N-substituierte Aminobenzoesäuren darstellen, werden ihre etwaigen anästhesierenden Eigenschaften geprüft werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Kiel

Über zweiwertige Triazene¹⁾

Von

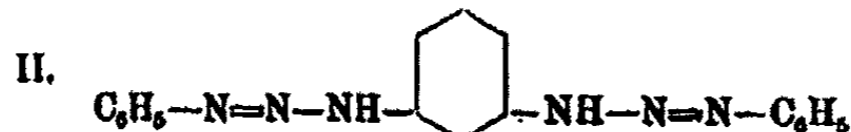
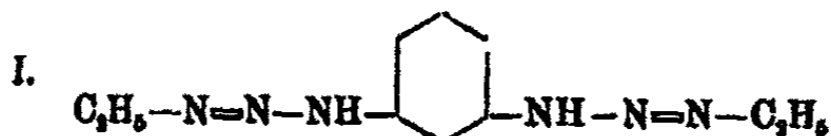
Hans Kleinfeller

(Eingegangen am 4. Februar 1928)

Darstellung und Studium von Substanzen, die im Molekül zweimal den Triazenrest enthalten, interessieren im Hinblick auf Ringschlüsse, die ähnlich der v. Pechmannschen Synthese von Osotriazolen²⁾ oder der Dimrothschen Synthese von 1,2,3,5-Tetrazolen³⁾ zu Pentazinen oder höhergliedrigen Ringssystemen mit fünf Stickstoffatomen führen könnten.

Bedient man sich zur Darstellung zweiwertiger Triazene der Einwirkung von Grignardverbindungen auf Azide⁴⁾, so gibt es drei Möglichkeiten: entweder von zweiwertigen Aziden und einwertigen Grignardverbindungen, oder von zweiwertigen Grignardverbindungen und einwertigen Aziden auszugehen, oder endlich zweiwertige Azide auf zweiwertige Grignardverbindungen einwirken zu lassen. Alle drei Wege führen zum Erfolg.

m-Phenylendiazid liefert, mit Magnesiumbromäthyl umgesetzt, nach der Zersetzung der Magnesiumverbindung Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (I); analog entsteht mit Magnesiumbrombenzol Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol (II). Die Säureabspaltung, die entsprechend



¹⁾ Vgl. auch die Inaug.-Diss. von W. Lincke, Kiel 1927.

²⁾ Ann. Chem. 262, 269 (1891).

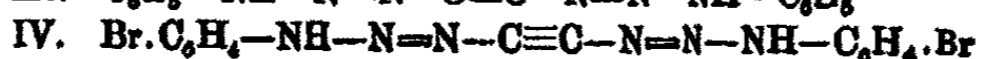
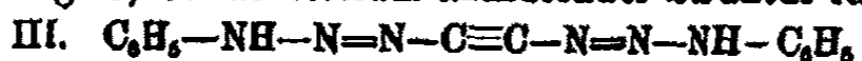
³⁾ Ber. 43, 2899 (1910).

⁴⁾ O. Dimroth, Ber. 36, 909 (1903); 38, 870 (1905); 39, 3905 (1906).

den Beobachtungen Dimroths¹⁾ bei der rein aromatischen Verbindung II schwieriger als bei der gemischt fettaromatischen Verbindung I verlaufen sollte, geht in beiden Fällen — wohl infolge der Anhäufung labiler Gruppen — mit größter Leichtigkeit vor sich, wobei wie bei den einfachen Triazenen $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs abgegeben werden, eine Ringschließung also nicht erfolgt.

Die Umwandlung in ein Triazen verdient besonderes Interesse bei einem Diazid, dessen Azidreste an ein und demselben Kohlenstoffatom sich befinden, bei dem von G. Schroeter²⁾ hergestellten Benzophenondiazid. Bringt man dieses mit Grignardverbindungen zusammen, so erhält man in äußerst heftiger Reaktion die entsprechenden Triazene³⁾, $(R-NH-N=N)_2C(C_6H_5)_2$, als Öle, die allerdings in erheblicher Menge Benzophenondichlorid (von der Darstellung des Azids herrührend), unverändertes Benzophenondiazid, Benzophenon (durch Hydrolyse von Benzophenondichlorid oder -diazid entstanden) und die aus Benzophenon und den jeweils angewandten Grignardverbindungen entstandenen Carbinole als Verunreinigungen enthalten. Krystallisation oder Destillation im Vakuum oder Hochvakuum läßt sich nicht durchführen. Läßt man die öligen Triazene bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen, so gehen sie unter langsamer, andauernder Stickstoffentwicklung (diesmal nur ein Drittel des Gesamtstickstoffs) über in 1,5-Diphenyltetrazol, das, wie G. Schroeter gezeigt hat⁴⁾, auch aus dem Benzophenondiazid direkt beim Erhitzen auf 140—160° entsteht. Es ist kaum anzunehmen, daß bei der geschilderten Reaktion das Tetrazolderivat sich ebenfalls direkt aus dem Azid bildet, denn die beiden Vorgänge, Bildung des Triazens und dessen Umwandlung in Diphenyltetrazol, sind scharf voneinander getrennt.

Weiterhin sei berichtet über Umsetzungen, die vom Acetylenbismagnesiumbromid⁵⁾ ausgehen und zu Triazenen mit stark ungesättigter, etwas seltsam anmutender Struktur führen, z. B.:



¹⁾ Ber. 38, 687 (1905).

²⁾ Ber. 42, 2386, 8360 (1909); 44, 1201 (1911).

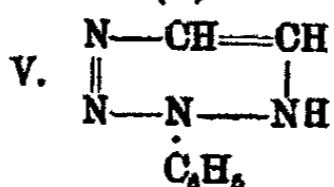
³⁾ Vgl. hierzu das Verhalten von Carbonylazid: A. Bertho, dies. Journ. [2] 116, 104 (1927).

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Bl. [8] 80, 210 (1908); A. ch. [8] 16, 385 (1909); Ber. 57, 1690 (1924).

Für die Reaktion besonders geeignete Azide sind Phenylazid und p-Bromphenylazid (wenig erfreuliche Produkte erhält man bei Anwendung von Methylazid, Benzylazid, p-Nitrophenylazid und Naphtylazid). Es zeigte sich, daß bei der Reaktion zwischen Acetylenmagnesiumdibromid und Phenylazid neben dem Triazen $C_{14}H_{13}N_3$ (III) vom Schmp. 170° eine isomere Verbindung vom Schmp. 156° entsteht. Auch beim analogen Versuch mit p-Bromphenylazid bekommt man neben dem Triazen $C_{14}H_{10}N_3Br$ (IV) vom Schmp. 215° ein Isomeres, das bei 198° schmilzt. Daß es sich bei den höher schmelzenden Verbindungen um Triazene handelt, geht daraus hervor, daß diese Körper Silberverbindungen und mit Phenylisocyanat die entsprechenden Harnstoffe bilden, während den niedriger schmelzenden Stoffen diese Fähigkeit abgeht.

Während die bromhaltigen Produkte (IV und die isomere Verbindung) in keiner Weise von Säuren angegriffen werden, selbst nicht von kochender konzentrierter Schwefelsäure, gelingt die Spaltung glatt bei den Verbindungen $C_{14}H_{13}N_3$ (III und die isomere Verbindung), wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Das Triazen III verliert hierbei nicht wie zu erwarten $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs (entsprechend vier Atomen Stickstoff), sondern nur ein Drittel, also zwei Atome Stickstoff, und geht über in eine Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmelzpunkt 107° , die man zunächst für das von Dimroth aufgefundene 1-Phenyl-5-aminotriazol¹⁾ (Schmp. 110°) zu halten geneigt sein könnte. Allein Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen, Beständigkeit gegenüber kochenden Säuren und andere Eigenschaften stimmen durchaus nicht mit denen des Triazolderivates überein; die Frage, ob es sich bei der in Rede stehenden Substanz vielleicht um einen Vertreter der bisher nicht bekannten (nicht mit anderen Ringen kondensierten) 1,2-Dihydro-1,2,3,4-tetrazine, nämlich um das 2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (V) handelt, wird zurzeit geprüft.²⁾



¹⁾ Ann. Chem. 364, 211 (1909).

²⁾ Vgl. hierzu R. Stollé, Ber. 59, 1742 (1926) und D. Vorländer, Ber. 60, 849 (1927).

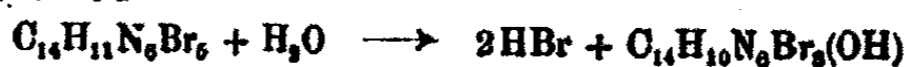
Die Spaltung der niedriger schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{13}N_6$ (Schmp. 156°) mit Säuren verläuft nicht einheitlich: die Menge des abgespaltenen Stickstoffs liegt zwischen einem und zwei Atomen; es entstehen zwei Zersetzungsprodukte, von denen das eine wieder die Zusammensetzung $C_8H_9N_4$ besitzt, jedoch bedeutend höher schmilzt (172°) als die oben erwähnte isomere Verbindung. Das andere Zersetzungsprodukt enthält Sauerstoff, wurde aber noch nicht in reinem Zustande gefaßt. Da eine nähere Untersuchung der beiden Zersetzungsprodukte bisher nicht möglich war, so kann weder über ihre Struktur noch über die Struktur der Verbindung $C_{14}H_{13}N_6$ vom Schmelzpunkt 156° etwas ausgesagt werden.

Über die Beziehungen der beiden Isomeren $C_{14}H_{13}N_6$ zueinander gibt die Beobachtung Aufschluß, daß die niedrig schmelzende Verbindung sehr leicht und schnell bei der Berührung mit Ammoniak oder Alkalien in das Triazen übergeht; eine rückläufige Umwandlung wurde nicht erzielt.

Eigenartig verläuft die Einwirkung von Brom auf die bromhaltigen Verbindungen $C_{14}H_{10}N_6Br_2$; die beiden Isomeren zeigen keine prinzipielle Verschiedenheit in dem Verhalten gegenüber Brom. In beiden Fällen findet neben der Bromanlagerung eine Substitution statt. Die in erster Stufe isolierbaren Substanzen gehen aus den Verbindungen $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ hervor durch Anlagerung zweier Atome Brom und eines Moleküls Bromwasserstoff nach der Gleichung:

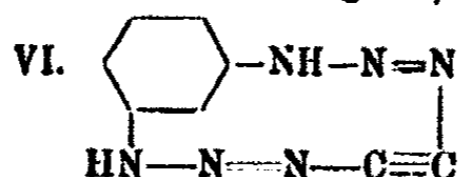


Aus wasserfreien Lösungsmitteln krystallisieren die gelbgefärbten Bromierungsprodukte unverändert in der angegebenen Zusammensetzung. Wendet man jedoch zur Krystallisation z. B. 96 Prozent. Alkohol an, so wird ein Molekül Bromwasserstoff wieder abgespalten und ein weiteres Bromatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt:



Schließlich sei noch ein Versuch erwähnt, bei dem m-Phenylendiazid mit Acetylenmagnesiumdibromid umgesetzt wurde. Man erhält hier nach der Aufarbeitung neben ganz geringen Mengen eines krystallinischen rotviolett gefärbten Körpers eine gelbe Substanz, die sich nicht reinigen läßt. Die

analytischen Daten, sowie Farbe, amorphe Beschaffenheit, Unschmelzbarkeit, Verpuffen beim Erhitzen unter Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohlenstoff stehen zwar in Einklang mit der zu erwartenden Verbindung VI, bei der es sich um



einen Meta-Ringschluß¹⁾ und ein elfgliedriges heterocyclisches Ringsystem mit einer dreifachen Bindung²⁾ handeln würde, doch bedarf es zur Sicherstellung noch weiterer Versuche.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol

Eine in Kältemischung gut gekühlte Lösung von Magnesiumbromäthyl (aus 13,3 g Bromäthyl) wird mit einer ebenfalls gekühlten ätherischen Lösung von 8 g m-Phenylendiazid in kleinen Portionen vermischt. Jeder Tropfen bewirkt unter heftiger Reaktion die Abscheidung einer schleimigen gelben Masse. Nach beendetem Eintragen des Azids wird das Gemisch in üblicher Weise (ammoniakalische Ammoniumchloridlösung von -20°) zersetzt. Isolierung des Triazens durch Ausäthern; Trocknen mit Magnesiumsulfat. Reinigen durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelbe, schlecht ausgebildete Krystalle vom Schmp. 104° , die beim schnellen Erhitzen verpuffen; leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform; schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Toluol. Ausbeute: 6,4 g. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 80° über P_2O_5 .

0,0847 g	gaben	0,1684 g CO_2	und	0,0548 g H_2O .
0,0941 g	„	31,4 ccm N	bei	17° und 741 mm.
	Berechnet für	$C_{10}H_{10}N_6$:		Gefunden:
C	54,6			54,2 %
H	7,8			7,4 „
N	38,1			37,7 „

Trägt man die Substanz in kalten Eisessig ein, so zersetzt sie sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung.

¹⁾ Vgl. J. v. Braun u. L. Neumann, Ber. 52, 2018 (1919); J. v. Braun, L. Karpf u. W. v. Garn, Ber. 53, 98 (1920); J. v. Braun u. O. Engel, Ber. 53, 281 (1925); P. Pfeiffer, dies. Journ. [2] 109, 41 (1925).

²⁾ Vgl. Ruggli, Ann. Chem. 399, 174 (1918); 392, 92 (1912).

Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol

Darstellung analog der Diäthylverbindung; Mengenverhältnisse:

7 g Azid, Magnesiumbrombenzol aus 20,8 g Brombenzol; Ausbeute: 9 g Triazen; Umkrystallisieren aus Alkohol; Schmelzpunkt 161°. Die gelbgefärbten Krystalle explodieren beim schnellen Erhitzen. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

0,0888 g gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .		
Berechnet für $C_{15}H_{10}N_6$:		Gefunden:
C	68,4	67,6%
H	5,1	5,7 „

Beim Lösen in kaltem Eisessig zersetzt sich die Substanz stürmisch.

Silberverbindung: Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Triazenlösung und 10 Prozent wäßriger Silbernitratlösung als braune pulverige Masse ab, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpufft.

Harnstoff: Durch Kochen von 1 g Triazen mit 0,8 g Phenylisocyanat in Benzol erhält man die Substanz als grau gefärbtes Pulver vom Schmp. 230°.

Spaltung des Triazens mit Schwefelsäure: Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Erhitzen der Substanz mit ausgekochter 20 Proz. Schwefelsäure im Kohlendioxidstrom.

0,2178 g gaben 32,1 com N bei 23° und 748 mm.	
Berechnet für 4 N:	17,6%
Gefunden:	16,4%

Bis-(phenyltriazeno)-acetylen

Das zur Darstellung dieser Verbindung benötigte Acetylenbismagnesiumbromid gewinnt man nach Jotsitsch¹⁾, indem man in eine Lösung von Magnesiumbromäthyl so lange trockenes Acetylen einleitet, bis die Äthanentwicklung aufgehört hat und die Grignardverbindung des Acetylens als schwere dunkle Schicht, die meist oberflächlich eine patinaartige Kruste hat, sich unter dem Äther angesammelt hat. Sehr erleichtert wird die Darstellung durch Verwendung von „Narcylen-Ingelheim“²⁾,

¹⁾ G. J. Jotsitsch, Bl. [8] 30, 210 (1909); D. Gauthier, A. ch. [8] 16, 335 (1909); J. Salkind u. A. Rosenfeld, Ber. 57, 1690 (1924).

²⁾ Z. f. angew. Chem. 38, 409 (1925). Die Firma C. H. Boehringer Sohn, Hamburg, stellte das Gas in freundlicher Weise zur Verfügung.

das nach Vorschaltung einer Trockenvorrichtung direkt in das Magnesiumbromäthyl eingeleitet werden kann. Weiterhin ist es zweckmäßig, zur Ausnutzung des Acetylen das Gas durch eine Reihe hintereinandergeschalteter Gefäße zu schicken; bei einer Serie von fünf Kolben, die Magnesiumbromäthyl aus je 36,3 g Bromäthyl enthalten, muß das Acetylen bis zur Beendigung der Reaktion etwa 48 Stunden einwirken. Vor der Umsetzung mit Aziden ist das Acetylenbismagnesiumbromid zweckmäßig vom unverbrauchten Magnesium und anderen Verunreinigungen durch Filtrieren durch ein Kupferdrahtnetz zu befreien; dies gelingt sehr leicht, da die Grignardverbindung infolge ihrer öligen Beschaffenheit und der stets über ihr befindlichen Ätherschicht vor Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Zum so bereiteten Acetylenmagnesiumdibromid (aus 36,3 g Bromäthyl) wird eine ätherische Lösung von 19,5 g Phenylazid gegeben. Schon nach wenigen Minuten wird die anfänglich gelb gefärbte ätherische Schicht rotbraun und nach einigen Stunden ist eine homogene ölige Masse entstanden. Zur Erzielung guter Ausbeuten muß man das Ganze etwa 10 Tage sich selbst überlassen und kann nach Ablauf dieser Zeit die abgeschiedene halb feste, braunschwarze Masse aufarbeiten. Man übergießt sie abwechselnd mit Äther und eisgekühltem Aceton, bis alles gelöst ist, und zersetzt die jedesmal entstandene Lösung sofort durch ammoniakalische Ammoniumchloridlösung. Die Ätherschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine dickflüssige braune Schmiere, die nach dem Anreiben mit Toluol im Laufe von 3—4 Tagen Krystalle abscheidet. Man krystallisiert sie zweimal aus Toluol um und erhält so aus den oben angegebenen Mengen der Ausgangsstoffe 0,6—0,8 g des Gemisches der beiden Isomeren $C_{14}H_{13}N_6$. Das Triazen ist in Äther schwerer löslich als die isomere Verbindung und kann auf Grund dieser Eigenschaft vom Isomeren abgetrennt werden. Schmelzpunkt des reinen, mehrfach aus Toluol umkrystallisierten Triazens: 170° ; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Substanz; sie bildet elfenbeinfarbene, feine, zu Büscheln ver-

wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei. Ebenfalls bin ich dem Draegerwerk, Lübeck, zu Dank verpflichtet für die Überlassung eines S-Automaten zur Entnahme des Gases.

einigte Nadeln; sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Toluol. Die chloroformische Lösung entfärbt augenblicklich Brom. Trocknung zur Analyse¹⁾ im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

4,112 mg gaben 9,680 mg CO_2 und 1,89 mg H_2O .

0,1121 g „ 31,7 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:		Gefunden:
C	68,6	64,2 %
H	4,6	5,1 „
N	21,8	32,2 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,1949 g Subst., 7,76 g Aceton, Sdp.-Erhöhung 0,16°. Ber. 264, gef. 268.

Die bei der Reaktion sich bildenden schmierigen Nebenprodukte sind noch nicht eingehender untersucht worden.

Silberverbindung: Versetzt man eine alkoholische Lösung des Triazens mit 10 Prozent. wäßriger Silbernitratlösung, so fällt die Silberverbindung sofort als citronengelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird.

0,1241 g gaben 0,0850 g $AgCl$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3Ag$:		Gefunden:
Ag	22,5	21,2 %

Harnstoff: Man kocht 1,8 g Triazen mit 1,5 g Phenylisocyanat in 100 ccm Chloroform 4 Stunden lang, filtriert etwas abgeschiedenen Diphenylharnstoff ab und destilliert die Hauptmenge des Chloroforms auf dem Wasserbade, den Rest im Vakuumexsiccator ab. Aus dem braunroten schmierigen Rückstand krystallisiert der Harnstoff des Bis-(phenyltriazeno)-acetyls beim Anreiben mit Alkohol oder Essigester in gelben Krystallen, die mehrfach aus Toluol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 0,5 g; Schmp. 197°. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

4,393 mg gaben 10,485 mg CO_2 und 2,01 mg H_2O .

2,645 mg „ 0,585 ccm N bei 28° und 781 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O$:		Gefunden:
C	65,8	65,7 %
H	4,5	5,1 „
N	25,6	24,5 „

¹⁾ Hier wie in den folgenden Fällen müssen zwei reduzierte Kupferspiralen vorgelegt werden; vgl. Dimroth, Ber. 36, 911 Anm. (1908).

Spaltung des Triazens mit Schwefelsäure:

0,5026 g gaben 47,2 ccm N bei 23° und 757 mm.

0,2844 g „ 23 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für 2 N: 10,6 %. Gefunden: 10,6, 11,0 %

In der alkalisch gemachten Zersetzungsflüssigkeit läßt sich das bei der Spaltung entstandene Phenol als Tribromphenol nachweisen.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmp. 156°

Beim Bis-(phenyltriazeno)-acetylen wurde bereits vermerkt, daß die in der Überschrift genannte Substanz sich verhältnismäßig leicht in Äther löst und sich auf diese Weise vom Triazen trennen läßt. Dampft man die ätherische Lösung ein und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Toluol um, so erhält man die Substanz als schwach gelb gefärbte, sternförmig vereinigte, lanzettartige Krystalle vom Schmp. 156°, die leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig, Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Ligroin, Toluol und Petroläther sind. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Verbindung. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

0,0989 g gaben 0,2297 g CO_2 und 0,0485 g H_2O .

0,0787 g „ 22,8 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6$:

C 83,6

H 4,6

N 81,8

Gefunden:

68,4 %

4,9 „

81,9 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,2505 g Subst., 4,40 g Aceton, Sdp.-Erhöhung 0,36°. Ber. 264, gef. 270.

Spaltung der Substanz mit Schwefelsäure:

0,3381 g gaben 20,6 ccm N bei 18° und 760 mm.

0,1822 g „ 11,4 ccm N bei 18° „ 760 mm.

Berechnet für 1 N: 5,8, für 2 N: 10,6 %. Gefunden: N 7,0, 7,2 %.

Umlagerung der Substanz in Bis-(phenyltriazeno)-acetylen

Sie erfolgt mit größter Leichtigkeit unter den verschiedensten Bedingungen; löst man z. B. die Verbindung vom Schmelzpunkt 156° in Chloroform, überschichtet die Lösung mit wäßrigem konzentrierten Ammoniak oder 33 prozent. Natronlauge und schüttelt einige Male durch, so scheidet sich im Verlaufe mehrerer Stunden das Triazen in der Chloroformschicht ab

Schneller verläuft die Umwandlung, wenn die Ausgangssubstanz in wenig Alkohol gelöst und einige Minuten mit etwa 33 proz. Natronlauge erwärmt wird; beim Abkühlen fällt das Triazen quantitativ aus.

Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 107°
(2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin?)

Bis-(phenyltriazeno)-acetylen wird mit 20 prozent. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist. Durch Alkalischemachen und Ausäthern wird die neu entstandene Verbindung isoliert; man erhält sie in farblosen Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 107° schmelzen. Ausbeute: 50% des angewandten Triazens. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 80° über P_2O_5 .

4,751 mg gaben 10,480 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O .

3,082 mg „ 0,940 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für $C_8H_8N_4$:

C	60,1
H	5,0
N	34,9

Gefunden:

60,2%
5,2 „
34,7 „

Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 172°

Die Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmp. 156° wird, wie es im vorigen Abschnitt für das isomere Triazen beschrieben ist, zersetzt und die entstandene Substanz in analoger Weise aus der Reaktionsflüssigkeit herausgearbeitet. Sie wird erst einige Male aus Toluol, dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 172° .

4,279 mg gaben 9,535 mg CO_2 und 1,96 mg H_2O .

3,511 mg „ 1,068 ccm N bei 19° und 725 mm.

Berechnet für $C_8H_8N_4$:

C	60,1
H	5,0
N	34,9

Gefunden:

60,9%
5,4 „
33,9 „

Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylen

Man gibt eine ätherische Lösung von 33 g p-Bromphenylazid zu Acetylen-bis-magnesiumbromid (aus 36,3 g Bromäthyl). Die Reaktion verläuft bedeutend milder als beim Phenylazid. Nach mehreren Tagen wird das zähe Reaktionsprodukt in der gleichen Weise, wie beim Bis-(phenyltriazeno)-acetylen be-

schrieben, aufgearbeitet. Von der zersetzten Masse wird nur ein Teil vom Äther aufgenommen. Der ätherunlösliche Teil stellt das Triazen in rohem Zustande dar, läßt sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet dann glänzende, etwas bräunlich gefärbte Blättchen. Schmp. 215°; über den Schmelzpunkt erhitzt, explodiert die Verbindung. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

0,0934 g gaben 0,1380 g CO_2 und 0,0286 g H_2O .
 0,0826 g „ 14,5 ccm N bei 20° und 767 mm.
 0,1284 g „ 0,1142 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_6Br_2$:		Gefunden:
C	88,8	40,8 %
H	2,4	3,2 „
N	20,5	20,8 „
Br	87,3	87,8 „

Durch verdünnte Säuren wird die Substanz bei längerem Kochen nicht angegriffen. Übergießt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst sie sich beim schwachen Erwärmen mit rotvioletter Farbe auf. Beim Kochen dieser Lösung bleibt sie unzersetzt und läßt sich nach dem Abkühlen mit Wasser wieder ausfällen.

Silberverbindung: Die alkoholische Lösung des Triazens wird mit 10 Prozent wäßriger Silbernitratlösung versetzt; braunes Pulver vom Schmp. 153°.

Bromierung des Triazens: 2,8 g werden in 150 ccm Chloroform gelöst und hierzu 2 ccm Brom, in 15 ccm Chloroform, gegeben. Es fällt momentan das in gelben Blättchen krystallisierende Bromierungsprodukt $C_{14}H_{11}N_6Br_2$ aus. Wird dieses aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, so tritt Hydrolyse ein; die entstehende Substanz ist weiß gefärbt und schmilzt bei 204°. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

4,212 mg gaben 5,100 mg CO_2 und 1,14 mg H_2O .
 2,581 mg „ 0,380 ccm N bei 22° und 731 mm.
 4,097 mg „ 1,872 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6OBr_2$:		Gefunden:
C	32,4	33,0 %
H	2,1	3,0 „
N	16,4	16,4 „
Br	46,2	45,7 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,2781 g Subst., 5,01 g Äthylalkohol, Sdp.-Erhöhung 0,14°. Ber. 519, gef. 463.

Verbindung $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ vom Schmp. 198°

Der bei der Darstellung des Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylens erhaltene ätherlösliche Anteil enthält die in der Überschrift genannte Verbindung. Man dampft den Äther ab, wäscht den nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand zunächst mit Alkohol und Essigester und krystallisiert ihn dann mehrfach aus Toluol um. Die Substanz stellt ein sandig krystallinisches Pulver von gelbbrauner Farbe vor; die Krystalle, die keinen deutlich ausgeprägten Habitus besitzen, schmelzen bei 198° ; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt explodieren sie. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

4,060 mg gaben 8,000 mg CO_2 und 1,11 mg H_2O .
 0,1144 g „ 20,5 ccm N bei 19° und 760 mm.
 0,1452 g „ 0,1276 g AgBr.
 8,940 mg „ 1,260 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_6Br_2$:		Gefunden:	
C	89,8	40,4	— %
H	2,4	8,1	— „
N	20,5	20,8	— „
Br	87,8	87,4	87,7 „

Das Verhalten der Substanz gegenüber verdünnten Säuren und kochender konzentrierter Schwefelsäure entspricht vollkommen demjenigen des isomeren Triazens.

Bromierung der Verbindung: Man löst sie in Chloroform und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Brom, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt und geringe Mengen Bromwasserstoff entweichen. Durch längeres Stehenlassen vervollständigt man die Krystallisation; zum Umkrystallisieren verwendet man Eisessig. Gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 176° . Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

5,044 mg gaben 4,720 mg CO_2 und 0,89 mg H_2O .
 8,060 mg „ 0,846 ccm N bei 22° und 761 mm.
 8,924 mg „ 2,398 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6Br_2$:		Gefunden:	
C	25,8	25,5	%
H	1,7	2,0	„
N	12,7	12,6	„
Br	60,3	60,6	„

Wird die Substanz kurze Zeit mit 96 prozent. Alkohol gekocht, so löst sie sich darin auf, und beim Abkühlen kry-

stallisiert die neue Verbindung $C_{14}H_{10}N_6Br_3(OH)$ als rein weißes Produkt vom Schmp. 186° aus. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5 .

4,858 mg gaben 5,870 mg CO_2 und 0,95 mg H_2O .
 2,945 mg „ 0,427 ccm N bei 19° und 732 mm.
 8,987 mg „ 1,820 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6OBr_3$:		Gefunden:
C	82,4	88,6 %
H	2,1	2,4 „
N	16,4	16,8 „
Br	46,2	45,6 „

**Einwirkung von m-Phenylendiazid
auf Acetylen-bis-magnesiumbromid; Entstehung der
Verbindung $C_8H_6N_6$**

Eine konzentrierte ätherische Lösung von 20 g m-Phenylendiazid wird bei Zimmertemperatur zu Acetylenmagnesiumdibromid (aus 18 g Bromäthyl) gegeben. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen hat sich das dicke zähe Reaktionsprodukt abgesetzt und wird in üblicher Weise zerlegt. Es entstehen analog den vorher beschriebenen Versuchen zwei Produkte, die sich durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden. Aus dem ätherunlöslichen (magnesiumhaltigen) Teil kann man mit Alkohol einen sehr schön krystallisierten, rotviolett gefärbten Körper in geringer Menge extrahieren, der, auf dem Spatel erhitzt, in eigenartiger Weise unter Zurücklassung eines wolleartigen Kohlenstoffrückstandes verpufft. Die ätherische Lösung des anderen (ätherlöslichen) Produktes scheidet nach dem Einengen in schlechter Ausbeute einen amorphen gelben Körper ab, der in Eisessig, Essigester und Chloroform löslich ist, sich aber weder durch Umkrystallisieren, noch durch Umfällen reinigen läßt. Er besitzt keinen Schmelzpunkt und verpufft beim Erhitzen in der gleichen Weise, wie die oben erwähnten rotvioletten Krystalle. Beim Übergießen mit Säuren und Erwärmen wird Stickstoff abgespalten. Die Substanz kam in rohem Zustande zur Analyse.

0,0796 g gaben 0,1579 g CO_2 und 0,0338 g H_2O .

Berechnet für $C_8H_6N_6$:		Gefunden:
C	51,6	53,1 %
H	3,3	4,7 „

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest

Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes

Von

F. Mauthner

(Eingegangen am 9. Januar 1928)

Der Dioxymethylenring ist in den Pflanzenstoffen eine sehr verbreitete Atomgruppierung, deshalb ist jede Verbesserung der Methoden zur Aufspaltung von Interesse, um in bequemer Weise zu den Grundkörpern zu gelangen. Schon Ciamician und Silber¹⁾ wandten die Spaltung mit Säuren an, eine wenig glatt verlaufende Reaktion, da der bei der Spaltung entstehende Formaldehyd gerade auf polyhydroxylhaltige Verbindungen sehr leicht unter Bildung von Kondensationsprodukten einwirkt. Für analytische Zwecke wurde dieses Verfahren verbessert von Tollens²⁾ und seinen Schülern, die den Kunstgriff anwandten, daß sie Phloroglucin dem Reaktionsgemisch zusetzten zur Abfangung des entstehenden Formaldehyds. In neuerer Zeit beschäftigten sich mit diesem Gegenstande Spaeth und Quietensky³⁾; sie haben dies Verfahren für präparative Zwecke verwertet und verwendeten Resorcin zur Bindung des Formaldehyds. Von den sonstigen zur Aufspaltung vorgeschlagenen Verfahren erlangte die Spaltung mit Phosphorpentachlorid⁴⁾ nur bei der Darstellung des Protocatechualdehyds aus Piperonal präparative Wichtigkeit. Die magnesiumorganischen Verbindungen wirken auch spaltend⁵⁾

¹⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 21, 2182 (1888); 24, 2984 (1891); 25, 1470 (1892).

²⁾ Ann. Chem. 299, 316 (1898); Ber. 32, 2841 (1899).

³⁾ Ber. 60, 1882 (1927).

⁴⁾ Pauly, Ber. 40, 3096 (1907); Barger, Soc. 93, 568 (1908). Vgl. auch M. Oberlin, Arch. Pharm. 265, 256.

⁵⁾ Spaeth, Monatsb. für Chemie 35, 827 (1914).

auf die Dioxymethylengruppe, wobei größtenteils einseitig substituierte Äther entstehen. Die sehr günstigen Resultate¹⁾, die ich vor kurzem mit den für die Entalkylierung von Äthern der aromatischen Oxyketone ermittelten Versuchsbedingungen erhalten habe, veranlaßten mich auch, die Spaltung der Dioxymethylengruppe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Es zeigte sich, daß diese Atomgruppierung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die in Chlorbenzol gelösten Äther in sehr glatter Weise gespalten wird. So entstand aus dem Acetopiperon unter den genannten Versuchsbedingungen das Acetobrenzcatechin. Piperonylsäure wird in Chlorbenzollösung durch Aluminiumchlorid glatt zu Protocatechusäure verseift. Außer diesen Versuchen habe ich eine neue Synthese der Brenzcatechin-o-carbonsäure ausgearbeitet; eine Verbindung, die bisher nach der Senhofer- und Brunnerschen Synthese durch Einwirkung von Ammoncarbonat auf Brenzcatechin dargestellt wurde. Die von der Technik in großer Reinheit gelieferte Guajacol-o-carbonsäure geht in chlorbenzolischer Lösung durch Aluminiumchlorid in Brenzcatechin-o-carbonsäure über.

Experimenteller Teil

Acetobrenzcatechin

Das zur Ausführung der folgenden Versuche nötige Acetopiperon²⁾ wurde nach meinen früheren Angaben dargestellt.

3 g Acetopiperon wurden in 30 ccm wasserfreiem Chlorbenzol gelöst, mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde lang am Steigrohr im Sieden gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Chlorbenzol wurde aus dem Reaktionsgemisch durch $1\frac{1}{2}$ stündige Dampfdestillation übergetrieben. Die Lösung wurde noch warm filtriert und nach dem Erkalten mit Äther öfter ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bald und wurde zur weiteren Reinigung noch zweimal aus heißem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 115, 137, 274 (1927).

²⁾ Dies. Journ. [2] 116, 321 (1927).

76 F. Mauthner: Aufspaltung d. Dioxymethylenringes

Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Die Verbindung schmolz bei 116° , entsprechend früheren ¹⁾ Literaturangaben.

20,070 mg gaben 46,485 mg CO_2 und 9,570 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$:		Gefunden:
C	68,20	68,12 %
H	5,20	5,24 „

Protocatechusäure

8 g Piperonylsäure wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst, mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde lang erhitzt. Nachher wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Ausbeute 1,8 g. Aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, schmilzt es bei $202\text{--}203^{\circ}$ ²⁾ und erwies sich in allen Eigenschaften mit der Protocatechusäure identisch.

4,101 mg gaben 8,200 mg CO_2 und 1,456 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$:		Gefunden:
C	54,54	54,52 %
H	3,89	3,94 „

o-Protocatechusäure

Angewandt wurden: 3 g Guajacol-o-carbonsäure, 50 ccm Chlorbenzol und 10 g Aluminiumchlorid. Das Reaktionsgemisch, eine Stunde lang erhitzt und nach der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet, lieferte 1,3 g o-Protocatechusäure, die zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp. 204° . ³⁾

3,911 mg gaben 7,810 mg CO_2 und 1,400 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$:		Gefunden:
C	54,54	54,46 %
H	3,89	3,96 „

Die Verbindung zeigte die für o-Protocatechusäure charakteristische blaue Eisenchloridreaktion.

¹⁾ Ber. 27, 1989 (1894).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Miller, Ann. Chem. 220, 116 (1882); A. Praxmarer, Monatsh. 27, 1199 (1906).

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe u. der Universität Münster i. W.

Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole

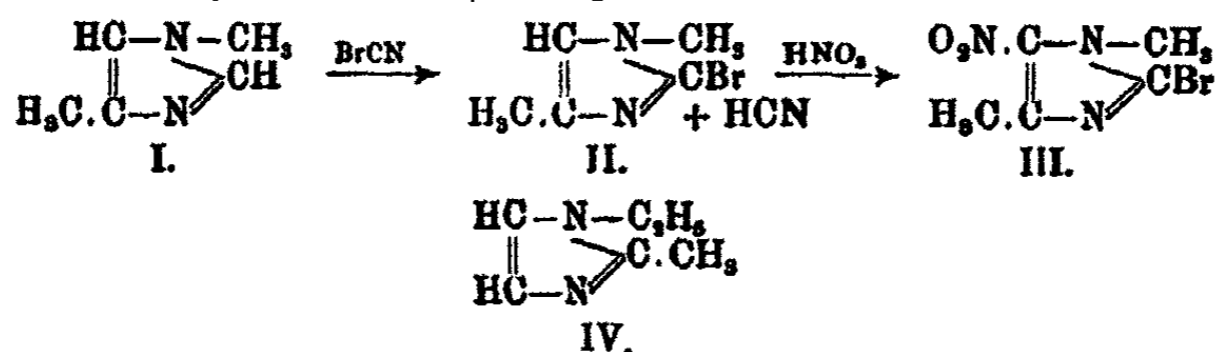
Von

W. Langenbeck

(Eingegangen am 23. Januar 1928)

Die im letzten Heft dieser Zeitschrift erschienene Mitteilung von H. Pauly und E. Arauner, „Über den Gegensatz zwischen Jod und Brom bei der Imidazolsubstitution“¹⁾, veranlaßt mich, die folgende kleine Untersuchung zu veröffentlichen, die bereits Ende 1924 abgeschlossen wurde. Sie ist vielleicht geeignet, die Untersuchungen von Pauly zu ergänzen, da sie die bisher unbekanntenen methylierten 2-Bromimidazole zugänglich macht.

Bei dem Versuch, ob sich vielleicht mit Bromcyan aus 1-Methylimidazolen die Methylgruppe abspalten ließe, zeigte sich, daß die Methylgruppe unversehrt bleibt, und nur ein Wasserstoffatom des Kerns durch Brom ersetzt wird. Dabei entsteht Cyanwasserstoff, der quantitativ bestimmt wurde.



Aus 1,4-Dimethylimidazol (I) und Bromcyan wurde ein Brom-1,4-dimethylimidazol (II) erhalten, das durch Nitrierung in das schon bekannte²⁾ 2-Brom-1,4-dimethyl-5-nitroimidazol (III) überging. Das Brom war also hier sicher in die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 88 (1928).

²⁾ F. L. Pyman u. Timmis, Soc. 123, 494 (1928).

2-Stellung getreten. In Übereinstimmung hiermit ließ sich bei der Einwirkung von Bromcyan auf 1-Äthyl-2-methyl-imidazol (IV) kein krystallisiertes Bromprodukt erhalten. Dagegen ließ sich aus Pilocarpin und Iso-pilocarpin, deren 2-Stellungen frei sind, leicht das 2-Brom-pilocarpin und 2-Brom-iso-pilocarpin darstellen.

Beschreibung der Versuche

2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol (I)

1 g 1,4-Dimethyl-imidazol wurde mit 20 ccm einer 10 proz. ätherischen Bromcyanlösung versetzt und nach dem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Es bildete sich sofort unter Erwärmen ein öliges Niederschlag, der allmählich braun wurde. Der Äther samt dem überschüssigen Bromcyan wurde dann abdestilliert und der Kolben noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach dem Erkalten fielen 0,4 g rohes Brom-dimethyl-imidazol-chlorhydrat aus.

2 g von diesem wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 3 mm Druck ging fast konstant bei 89—90° ein farbloses Öl über, das sofort zu prächtigen Krystallen erstarrte. Das freie 2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Aus siedendem Petroläther wurde es in großen Prismen vom Schmp. 51—52° erhalten. Es besitzt einen anhaftenden, eigentümlich basischen Geruch.

3,280 mg gaben 0,456 ccm N_2 bei 18° und 750 mm.

3,867 mg „ 4,126 mg AgBr.

Berechnet für $C_5H_7N_2Br$:		Gefunden:
N	16,01	16,84 %
Br	46,67	45,40 „

Chlorhydrat: Flache Prismen aus angesäuertem Alkohol-Äther. Schmp. 240° unter Zersetzung.

2,940 mg gaben 0,886 ccm N_2 bei 17° und 757 mm.

Berechnet für $C_5H_8N_2ClBr$:		Gefunden:
N	13,25	13,40 %

Einwirkung von Bromcyan auf Imidazole 79

Die freie Base wurde in der üblichen Weise nitriert. Das Nitrierungsprodukt erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem nach Pyman und Timmis dargestellten 2-Brom-1,4-dimethyl-5-nitro-imidazol (III).

Zum Nachweis des Cyanwasserstoffs, der bei der Reaktion auftritt, wurden 0,5 g 1,4-Dimethyl-imidazol in einer Druckflasche von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 10 prozent. ätherischen Bromcyanlösung versetzt und die Mischung 15 Minuten in ein Wasserbad von 60—70° gebracht. Nach dem Erkalten wurde der Flascheninhalt mit 30 ccm 2/n-Natronlauge durchgeschüttelt und nach Liebig titriert. Verbraucht wurden 18,5 ccm n/10-Silbernitratlösung. Ein Blindversuch mit 10 ccm derselben Bromcyanlösung allein gab 1,5 ccm. Daraus berechnet sich, daß etwa 70% der Theorie an Blausäure entstanden waren. Die Ausbeute an Bromierungsprodukt beträgt dagegen durchschnittlich nur 20—30%, offenbar, weil es zum Teil weiter verändert wird.

2-Brom-pilocarpin

1 g Pilocarpin wurde mit 7 ccm 10 proz. Bromcyanlösung geschüttelt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde der Äther bei 60° abgedampft und der Kolben zum Schluß noch 5 Minuten im Wasserbade gelassen. Der Rückstand wurde mit Sodalösung und Chloroform durchgeschüttelt, der Chloroformanszug im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim vorsichtigen Eindunsten schied sich das Brom-pilocarpin-chlorhydrat ab. Durch Verreiben mit Alkohol wurde die Fällung beendet. Ausbeute 0,9 g. Aus alkoholischer Salzsäure derbe Prismen vom Schmp. 240°.

3,630 mg gaben 0,278 ccm N₂ bei 23° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ ClBr:	Gefunden:	
N	8,66	8,72 %

Das Chlorhydrat zeigt in wäßriger Lösung Rechtsdrehung: $[\alpha]_{763}^{18} = +81,9^{\circ}$. Die freie Base ist ein in Wasser schwer lösliches Öl.

2-Brom-iso-pilocarpin-chlorhydrat

wurde auf die gleiche Weise bereitet. Kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol-Äther. Schmp. 201°.

80 W. Langenbeck: Einw. von Bromcyan usw.

1,675 mg gaben 0,127 com N₂ bei 20° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ ClBr:	Gefunden:
N 8,66	8,67 %

Die folgende, im Wortlaut wiedergegebene pharmakologische Untersuchung des 2-Brom-pilocarpins verdanke ich dem Entgegenkommen der Firma E. Merck-Darmstadt.

„1. Allgemeinwirkung (Frosch):

Brom-pilocarpin wirkt bei der halben Dosis als Pilocarpin toxisch und tödlich.

2. Wirkung auf das Herz (beim Frosch):

Brom-pilocarpin verlangsamt den Herzschlag nicht so stark wie Pilocarpin. Es verursacht keinen diastolischen Stillstand. Atropin ist nur ein unvollkommener Antagonist.

3. Wirkung auf die Drüsensekretion (Kaninchen):

Pilocarpin hydrochl. bewirkt schon in Dosen von weniger als 1 mg starke Sekretion der Speicheldrüsen, Brom-pilocarpin hydrochl. ist nach mehr als 100 mg intravenös noch ohne Wirkung auf die Drüsen.

4. Wirkung auf den Darm (Kaninchen):

Pilocarpin hydrochl. erzeugt schon bei wenigen Milligramm heftigste Darmperistaltik und Durchfall, Brom-pilocarpin ist noch bei einer Dosis von mehreren 100 mg ohne Darmwirkung.

5. Wirkung auf den Blutdruck und die Herzaktion (Kaninchen):

Im Gegensatz zum Pilocarpin hydrochl. keine Vergrößerung und Verlangsamung der Herzaktion. Bei kleinen Dosen leichte Blutdrucksenkung, bei größeren Dosen (mehr als 5 mg) paradoxe Blutdrucksteigerung. Atropin wirkt nicht antagonistisch. Mehr als 150 mg reversible Atemlähmung, mehr als 200 mg irreversible Herz- und Atemlähmung (Pilocarpin ist bei diesen Dosen noch nicht tödlich).

6. Wirkung auf die Pupille (Katze):

Brom-pilocarpin wirkt im Gegensatz zu Pilocarpin leicht reizend, geringe Miosis, ähnlich wie bei Pilocarpin.“

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule zu Aachen

Über die Oxydationsprodukte
von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und
Camphenilanreihe mit Chromsäure

Von

J. Bredt und P. Pinten

IV. Mitteilung¹⁾

(Eingegangen am 20. Februar 1928)

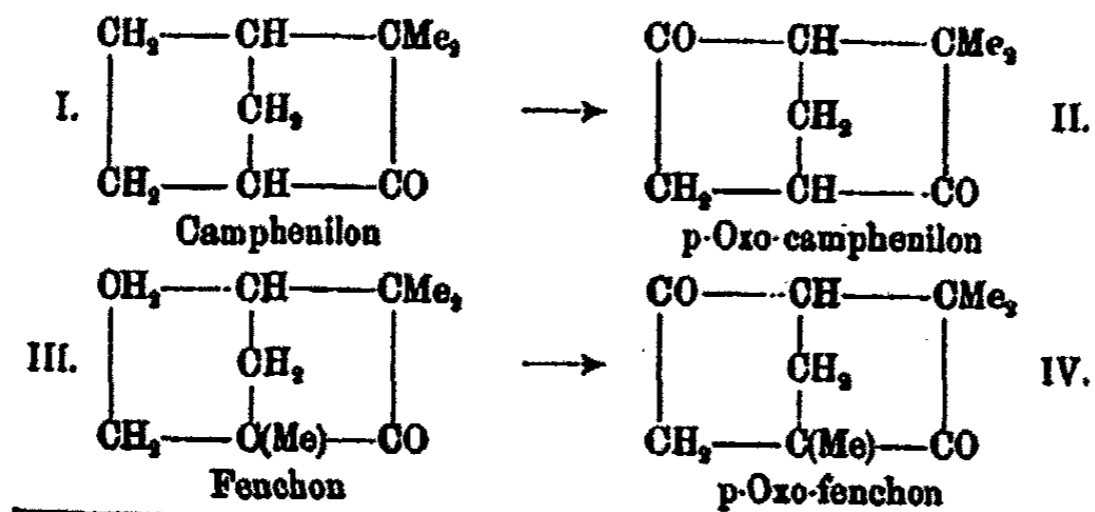
I.

Darstellung von p-Oxo-camphenilon,
p-Oxo-fenchon, p-Oxo-campher, ($\alpha + \beta$) p-Oxo-bornyl-
acetat und p-Oxo-bornylechlorid

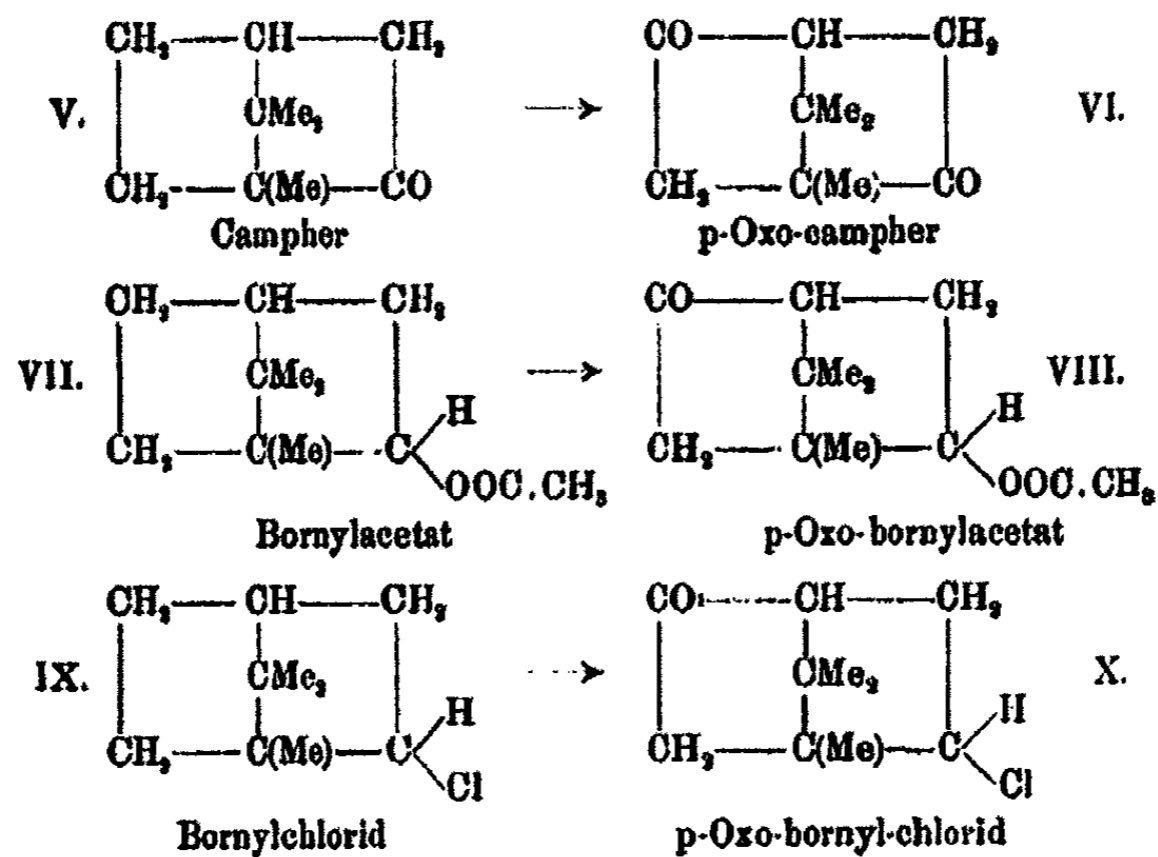
II.

Einwirkung von Brom auf jene Ketone
und Zersetzung der Bromierungsprodukte durch Alkali

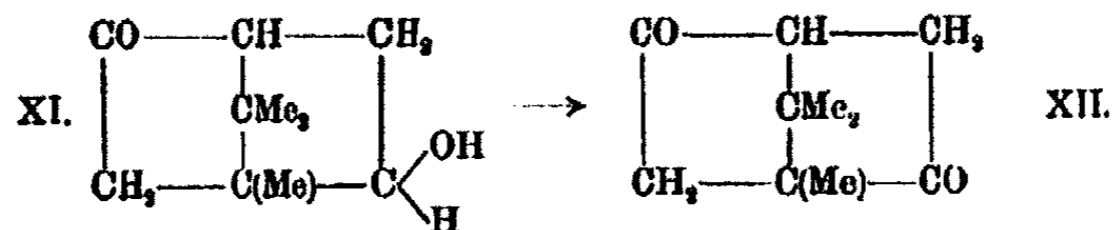
Folgende Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und
Camphenilanreihe sind von uns bisher mit Chromsäure in Eis-
essiglösung oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu
p-Oxoderivaten oxydiert worden:



¹⁾ Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] 101, 273 (1921); 106, 337 (1923); 115, 45 (1926).



Durch Verseifen des p-Oxo-bornylacetats (VIII) läßt sich das p-Oxo-borneol (XI) gewinnen:



Vom p-Oxo-borneol gelangt man durch Oxydation mit Chromsäure zum p-Oxo-campher (VI); wegen der besseren Ausbeute ist diese indirekte Darstellung vorteilhafter als die direkte Oxydation des Camphers (Formeln V und VI).

Bei der direkten Oxydation werden zwei Wasserstoffe durch ein Atom Sauerstoff ersetzt und zwar in Parastellung zu den ursprünglich vorhandenen Substituenten.

Während die Ausgangsprodukte einen charakteristischen Geruch besitzen, sind die Oxydationsprodukte geruchlos; sie lassen sich aus Ligroin und aus Wasser umkrystallisieren und weisen gegenüber den ursprünglichen Sauerstoff-ärmeren Verbindungen eine erhöhte Löslichkeit in Wasser auf; mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig, jedoch schwieriger als die Ausgangsmaterialien.

Die Ausbeute hat sich allgemein als sehr schwankend gezeigt, was wohl zum Teil durch die Art der Aufarbeitung bedingt

sein mag; sie ist selbstverständlich auch von der Beständigkeit der oxydierten Verbindung gegen Chromsäure abhängig. So wurden aus dem aktiven Bornylacetat 40—60% Ausbeute an Oxoverbindung erhalten, während diese beim inaktiven Material höchstens 25% erreichte. Campher wurde mit einer Ausbeute von 5—6% an Oxo-campher, Fenchon in einer solchen von 10% an Oxo-fenchon oxydiert. Beim Oxo-camphenilon betrug die Ausbeute ebenfalls etwa 10%. Oxo-bornylchlorid wurde mit einer Ausbeute von 20—30% erhalten. In allen Fällen wurde der größte Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, der Rest wurde zu niederen Fettsäuren, bzw. Kohlensäure und Wasser abgebaut.¹⁾ Ob man die Chromsäure fest oder gelöst zugab, hatte keine wesentliche Änderung der Ausbeute zur Folge.

Im Laufe der Untersuchung machten wir die Beobachtung, daß Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel zugesetzt, die Heftigkeit der Oxydation steigert. Ist sonst ein Erwärmen angezeigt, so muß in diesem Falle stark gekühlt werden. Die Anhydridmenge darf nicht mehr als ein Viertel von der des Eisessigs betragen, da sich andernfalls ein starker, graugrüner Niederschlag abscheidet, anscheinend einer Chromdoppelverbindung. Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure hatten dieselbe Wirkung, wie die mit Essigsäureanhydrid.

Nunmehr lag die Verwendbarkeit von Bichromaten mit Schwefelsäure zur Oxydation nahe. Die hiermit beim Bornylchlorid angestellten Versuche ergaben denn auch eine annähernd gleich gute Ausbeute, wie die mit freier Chromsäure.²⁾

Soweit vergleichende Versuche gezeigt haben, sind in den meisten Fällen die Schmelzpunkte der aktiven und der racemischen Oxydationsprodukte gleich. Nur beim p-Oxo-camphenilon zeigte sich ein Unterschied. Beim Arbeiten mit dieser Verbindung wurde die Beobachtung gemacht, daß die aktive Komponente schwerer löslich ist als die Racemverbindung, und

¹⁾ Um die Beständigkeit der Oxydationsprodukte zu erproben, führten wir eine weitere Chromsäureoxydation mit diesen aus; p-Oxo-campher und p-Oxo-bornylchlorid wurden hierbei stark angegriffen und der angegriffene Teil vollkommen verbrannt.

²⁾ Dies. Journ. 115, 45 (1928).

daß sich die Produkte durch fraktionierte Krystallisation, wenn auch unvollkommen, trennen lassen.

Aus schwach aktivem p-Oxo-camphenilon ließ sich so ein stark drehendes Produkt gewinnen, daß sich andererseits durch erhöhte Krystallisationsfähigkeit und stärkeren Glanz auszeichnete.

Um die Vermutung, es handle sich hierbei um Stellungs-isomerie, zu widerlegen, wurde stark aktives Camphenilon oxydiert.

Es entstand hierbei ein Diketon mit derselben optischen Drehung und denselben physikalischen Eigenschaften, wie solche das vorerwähnte, durch Krystallisation isolierte, stark aktive Produkt zeigte. Vollkommen einheitlich war das Oxydationsprodukt von inaktivem Camphenilon; es schmolz 17° tiefer als das aktive.

Es liegt hier offenbar ein stark ausgeprägter Unterschied zwischen aktiver und racemischer Verbindung vor. Die beschriebenen Oxo-camphenilone folgen der Waldenschen Regel: daß von aktiven und racemischen Formen einer Verbindung die höher schmelzende die schwerer lösliche ist.¹⁾

Die durch Oxydation neu eingetretene Ketongruppe ist in allen Fällen durch die Darstellung von Semicarbazonen, Oximen oder Phenylhydrazonen nachgewiesen worden; sie befähigt ferner das Molekül zur Bildung eines Bromids. Die Bromierung erfolgt in Chloroformlösung meist schon in der Kälte, während sie beim Fenchon nur schwierig²⁾ und beim Camphenilon selbst unter Anwendung sehr energischer Mittel nicht vor sich geht.³⁾

Die entstandenen Dioxobromide sind Körper mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren und bilden gerne übersättigte Lösungen. Mit Alkalien behandelt spalten alle diese Dioxobromide Bromwasserstoff ab und gehen unter Ringspaltung in ungesättigte Säuren über. Diese Aufspaltung tritt je nach der Festigkeit des Ringes leichter oder schwieriger ein.

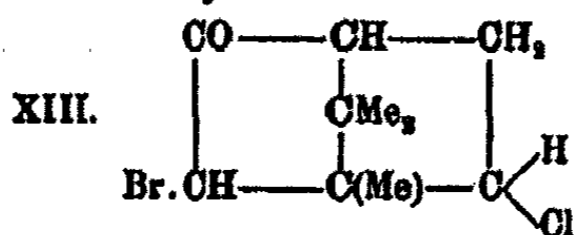
¹⁾ Ber. 29, 1702 (1896).

²⁾ Czerny, Ber. 33, 2287 (1900).

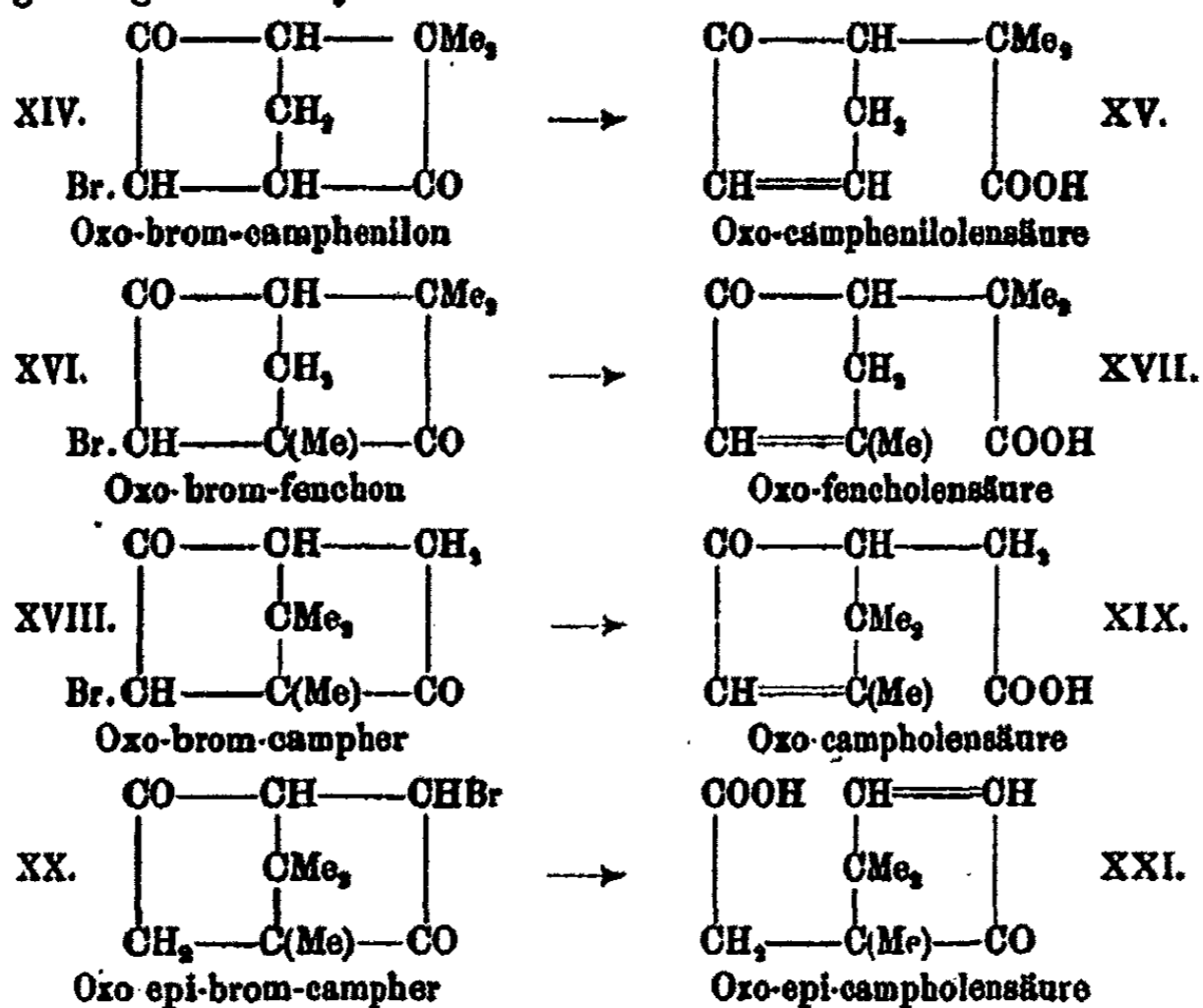
³⁾ Ann. Chem. 437, 4 (1924).

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 85

Aus Brom-oxo-bornylchlorid:

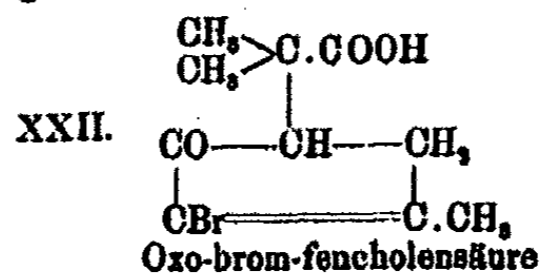


läßt sich selbst mit energischen Mitteln kein Bromwasserstoff abspalten, da sich mangels Sauerstoffs in der Metastellung zum Brom eine ungesättigte Säure nicht bilden kann. Die Bromide von Oxo-campher, Oxo-fenchon und Oxo-camphenilon hingegen, die eine zweite Ketongruppe aufweisen, gehen unter Wasseraufnahme und Bromwasserstoffabspaltung ohne weiteres in ungesättigte monocyclische Säuren über:

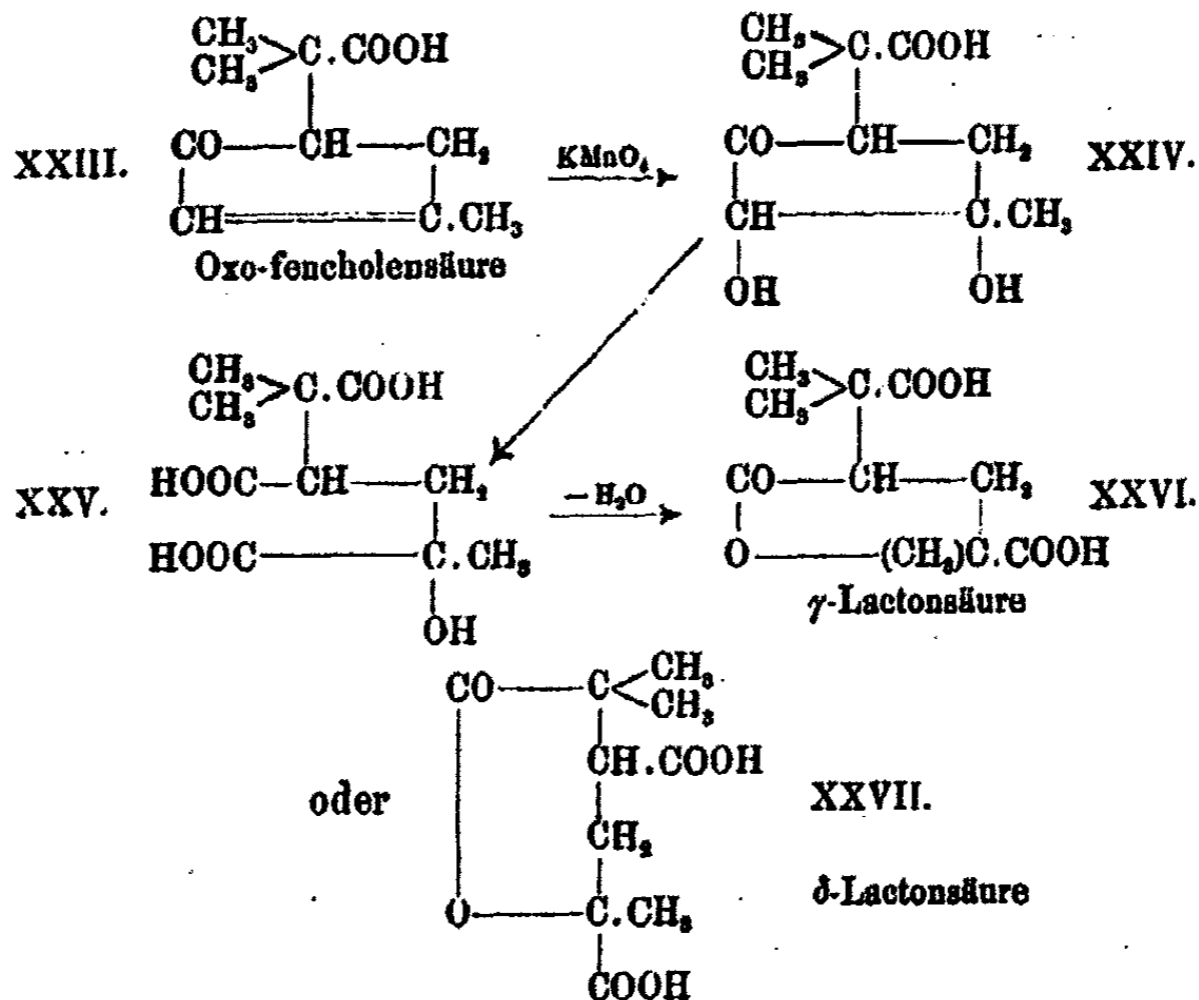


Aus p-Oxo-campher entstehen, wie unsere Versuche gezeigt haben, zwei Monobromide nebeneinander, welche sich durch ihre Löslichkeit voneinander unterscheiden. Wir vermochten bisher nur das schwerer lösliche Bromid vom Schmelzpunkte 145° in reinem Zustande herauszuarbeiten, können aber noch nicht angeben, welche von den beiden möglichen, in der Tabelle angegebenen Konstitutionsformeln (XVIII oder

XX) ihm zukommt. Eine entsprechende Oxo-campholensäure (XIX oder XXI) entsteht daraus durch Behandeln mit Alkalilauge in der Kälte. Aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 124,5°. Ihr Semicarbazon hat den Schmp. 216—218°. Die Oxo-fencholensäure (XVII) bildet sich in analoger Weise durch Behandeln des Oxo-brom-fenchons mit 10 Prozent. kalter Kalilauge in fast quantitativer Ausbeute. Der ungesättigte Charakter offenbart sich neben der Permanganatentfärbung in der Bromaddition. Nach Zugabe von einem Mol. Brom tritt Entfärbung ein, es spaltet sich jedoch sofort wieder Bromwasserstoff ab; dabei entsteht ein ungesättigtes Bromid, welches bei der Analyse die Zusammensetzung: $C_{10}H_{13}O_3Br$ ergab, in der Übereinstimmung mit der Formel:



Abbauversuche mit Kaliumpermanganat führten bei der Oxo-fencholensäure zu folgendem Ergebnis: Neben geringen

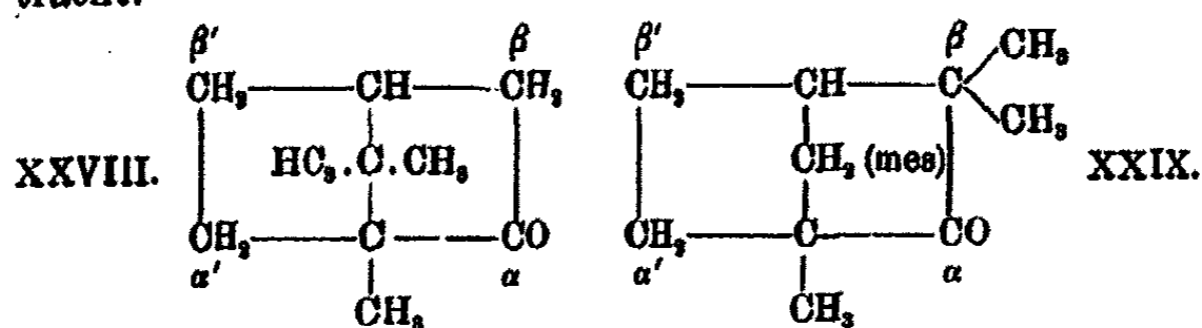


Mengen Dimethylmalonsäure entstand in Hauptmenge eine Trimethyl-oxy-tricarbonsäure (XXV), die in der Form einer entsprechenden Lactonsäure: $C_{10}H_{14}O_6$ vom Schmp. $175-176^\circ$ gefaßt und untersucht werden konnte (XXVI oder XXVII).

In ihrer Beständigkeit gegen heiße konzentrierte Salpetersäure erinnert diese Lactonsäure an die ähnlich konstituierte Camphoransäure.

Die Stellungen der neu eingetretenen Ketongruppen in den vorstehend beschriebenen Dioxoverbindungen

Für die bei der Chromsäureoxydation neu gebildeten CO-Gruppen kommen sowohl in der Campher- wie in der Fenchonreihe (XXVIII und XXIX) drei Stellungsmöglichkeiten in Betracht:



- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| a) für Campher: | b) für Fenchon: |
| erstes CO in α -Stellung | erstes CO in α -Stellung |
| zweites CO in β -Stellung | zweites CO in β -Stellung |
| „ CO in β' -Stellung | „ CO in α' -Stellung |
| „ CO in α' -Stellung | „ CO in meso-Stellung |

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse für die Campherreihe. Die β -Stellung ist ausgeschlossen, da diese Verbindung das schon lange bekannte Campherchinon darstellt. Daß der neu eingetretene CO-Rest nicht in α' -Stellung steht, haben schon Bredt und Goeb¹⁾ durch die optische Untersuchung bewiesen. Ein solches Diketon müßte infolge seines symmetrischen Aufbaues inaktiv sein. Es wurde jedoch eine Drehung von $[\alpha_D] = +103,42^\circ$ gefunden. Es bleibt somit nur die β' -Stellung übrig. Der Beweis für die Stellung der Ketongruppe im Ketobornylacetat ergibt sich aus der für das Diketocamphan ermittelten, da ersteres sich in letzteres überführen läßt.

¹⁾ A. a. O.

Beim Fenchon und seinem niederen Homologen, dem Camphenilon, kommen für die zweite, neu gebildete Ketongruppe die Stellungen β , α' und meso in Frage. Schon auf Grund der nahen Beziehungen zum Campher ist auch hier die β -Stellung die wahrscheinliche. Diese Annahme findet ihre weitere Stütze in der leichten Bromierungsmöglichkeit. Die den früheren Beispielen analoge Abspaltung von Bromwasserstoff aus den dabei entstandenen Bromiden beim Behandeln mit Alkali, unter Bildung von ungesättigten Säuren, läßt sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, daß auch im Oxo-fenchon und Oxo-camphenilon die beiden Ketongruppen sich zueinander in Parastellung befinden.

Für das Oxo-bornylchlorid haben wir gezeigt¹⁾, daß daraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Epi-borneol und bei der weiteren Oxydation mit Chromsäure Epi-campher gebildet wird. Daß im Oxo-bornylchlorid das Chlor zum Oxorest in Parastellung steht, wurde einstweilen aus der Analogie mit den anderen, vorher besprochenen Oxydationsprodukten geschlossen. Der experimentelle Beweis dafür steht noch aus. Wir sind damit beschäftigt, das Bornylbromid mit Chromsäure zu oxydieren; dabei muß sich zeigen, ob der bereits früher von uns dargestellte ortho-Brom-epi-campher, Schmp. 184,5°, entsteht, oder ein isomeres Epi-campher-bromid, für welches dann nur die Parastellung von Brom zum Oxorest übrig bleibt.²⁾

Es ist schon lange bekannt, daß der sogenannte „ β -Bromcampher“ bei der Behandlung mit Alkali die ungesättigte Campholensäure und ebenso das Brom-fenchon die Fencholensäure bilden. H. Czerny³⁾ erblickte darin einen Beweis für die Thiemannsche und gegen die Bredtsche Campherformel, indem er annahm, daß im β -Bromcampher und im Bromfenchon die Stellungen von Brom zur Ketongruppe benachbart seien. Er sagt: „Es scheint das Gesetz zu herrschen, daß diejenigen cyclischen Ketone der Camphergruppe, welche ein der Carbonylgruppe benachbartes tertiäres Bromatom besitzen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. Natrium-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 115, 52 (1926).

²⁾ Wir behalten uns ausdrücklich vor, diesen Beweis zu führen.

³⁾ Ber. 33, 2287 (1900); vgl. dagegen Bredt, Verb. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte 1897, zweiter Teil, erste Hälfte, S. 249.

alkoholat den Ring öffnen unter Bildung von ungesättigten Säuren, und zwar tritt diese Ringöffnung zwischen der Carbonylgruppe und dem das Halogen tragenden Kohlenstoff ein.“

Heute wissen wir auf Grund der Untersuchungen von Forster¹⁾, Armstrong²⁾, Wedekind³⁾ und Lipp⁴⁾ mit Bestimmtheit, daß im β -Brom-campher das Brom zum Ketonrest nicht in benachbarter, sondern in 1:3-Stellung steht; den gleichen Beweis haben Semmler und Bartelt⁵⁾ für das Czernysche Brom-fenchon geführt.

Stellt man diese älteren Beispiele mit den in dieser Abhandlung neu hinzugekommenen zusammen, so erkennt man, daß allgemein nicht die benachbarte 1:2-, sondern die 1:3-Stellung von Brom zum Carbonyl für die Aufspaltung zur ungesättigten Säure maßgebend ist.

Experimenteller Teil

(Mitarbeitet von H. Germar, Th. Lieser und H. de Greiff)

A. Über das p-Oxo-camphenilon und seine Bromierung

I. Darstellung von p-Oxo-camphenilon durch Oxydation von Camphenilon mit Chromsäure (Formel I und II)

Zu einer Lösung von Camphenilon in Eisessig wurde unter andauerndem Rühren des Gemisches eine in Eisessig gelöste Chromsäuremenge von 50% Überschuß tropfenweise hinzugegeben. Nach 4—5 Wochen trat der grüne Farbenton auf; damit konnte die Oxydation als beendet angesehen werden. Der größte Teil des Eisessigs wurde im Vakuum abdestilliert, der zähe Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand in einem Säbelkolben unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Nachdem bei weiteren Versuchen festgestellt worden war, daß die Ausbeute keine Einbuße erlitt, wenn man die

¹⁾ Chem. Soc. 81, 267 (1901).

²⁾ Chem. Soc. 81, 1469 (1901).

³⁾ Ber. 56, 688 (1923).

⁴⁾ Ann. Chem. 436, 274 (1924).

⁵⁾ Ber. 40, 434 (1907).

Chromsäure in fester Form zugab und man auf diese Weise die große Menge Eisessig, welche zum Lösen der Chromsäure erforderlich ist, sparen konnte, wurde fortan diese Methode angewendet. Der Chromsäurezusatz erfolgte jeweils in den ersten 2–3 Wochen in kleinen Anteilen. Während der Dauer der Oxydation wurde ein Rührwerk in Gang gehalten. Nach Beendigung der Oxydation ist das Gemisch dickflüssig und kann nach dem Verdünnen mit Wasser neutralisiert werden, ohne vorher die Essigsäure abzudestillieren, da dies bei der Flüchtigkeit des Camphenilons und des Oxo-camphenilons leicht zu Verlusten führt, falls man die abdestillierte Essigsäure nicht zu einer neuen Oxydation verwendet.

Die Rohausbeute an Oxo-camphenilon betrug bei unseren Versuchen im Durchschnitt 10%, wie aus nachstehender Versuchstabelle zu entnehmen ist. An unverändertem Ausgangsmaterial wurden meistens 50% zurückgewonnen. Das beste Mittel zum Umkrystallisieren und zur Reinigung des Oxo-camphenilons ist Ligroin, da das anhaftende Camphenilon sich hierin äußerst leicht löst. Umkrystallisieren aus Wasser führt nur bei einem schon ziemlich reinen Produkt zum Ziel. Aus Wasser wie aus Ligroin erhält man rechteckige, dünne, glänzende Blättchen; große, wohlausgebildete Krystalle lassen sich bei sehr langsamem Krystallisieren aus verdünnter Ligroinlösung gewinnen.

Die Eigenschaften des p-Oxo-camphenilons gleichen denen analoger Oxydationsprodukte, wie p-Oxo-fenchon und p-Oxo-campher. Im Gegensatz zum Camphenilon ist es völlig geruchlos, auf die Nasenschleimhäute wirkt es heftig niesen-erregend ein. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, jedoch weniger leicht, als das Camphenilon. Eine Untersuchung auf etwa bei der Oxydation entstandene Säuren liefert hiervon nur spärliche Mengen, sie gaben sich durch ihren Geruch als niedere Fettsäuren zu erkennen.

a) Oxydation von inaktivem Camphenilon

Zur Gewinnung von inaktivem Material wurde ausgehend vom Isoborneol der Rheinischen Campherfabrik durch $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen mit 23 Prozent Schwefelsäure Wasser abgespalten und zunächst inaktives Camphen dargestellt, das über

Nitro-camphen¹⁾ in der üblichen Weise in Camphenilon übergeführt wurde. Die optische Untersuchung ließ dieses Camphenilon, ebenso wie sein Oxydationsprodukt, das Oxo-camphenilon, als vollkommen inaktiv erkennen. Über Versuchsbedingungen der Oxydation, Ausbeute an Oxo-camphenilon und Rückgewinnung von Ausgangsmaterial vgl. die nachstehende Tabelle. Der Siedepunkt des inaktiven Oxo-camphenilons lag bei 118°_{13} ; vorher ging unverändertes Camphenilon bei 71°_{13} über. Aus Pentan krystallisierte (*d + l*)-Oxo-camphenilon bei Eiskühlung in Form kleiner dünner Blättchen vom Schmelzpunkt 56° . Nach weiterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt der gleiche. Die Löslichkeit des inaktiven Oxo-camphenilons in Ligroin und Wasser ist bedeutend stärker als bei der aktiven Komponente.

0,1592 g, 0,2018 g gaben 0,4181 g, 0,5270 g CO_2 und 0,1128 g, 0,1440 g H_2O .

Gef. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2$: C = 71,05 (-0,25, +0,19)%,
H = 7,90 (+0,19, +0,08) „

b) Oxydation von stark aktivem Camphenilon

Stark drehendes Pinen wurde durch fraktionierte Destillation von französischem Terpentinöl gewonnen. Die Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = -36,52^{\circ}$. Das hieraus gewonnene Pinenhydrochlorid wurde durch HCl-Abspaltung mit Natriumphenolat in Camphen umgewandelt, dessen Nitroprodukt (Schmp. 35°) die hohe Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -188,1^{\circ}$ aufwies (0,2738 g in 20 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Das hieraus dargestellte Camphenilon drehte demgemäß ebenfalls sehr stark: $[\alpha]_D^{20} = -58,65^{\circ}$ (2,3964 g in 15 ccm Eisessig).

Die durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Mengen an stark aktivem Oxo-camphenilon zeigte beim Umkrystallisieren aus Pentan ein durchaus einheitliches Verhalten, unterschied sich jedoch von dem inaktiven Produkt wesentlich durch seine schwerere Löslichkeit, sowie bessere Krystallisationsfähigkeit und das Aussehen der Krystalle. Es krystallisiert in großen, dünnen, glänzenden Tafeln. Der Schmp. liegt bei 74° , also 18° höher als beim inaktiven Material. Optische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -90,03^{\circ}$ (0,70 g in 10 ccm Methylalkohol).

¹⁾ Ber. 32, 1498 (1899).

c) Oxydation von schwach aktivem Camphenilon

Zur Gewinnung des Oxo-camphenilons diente anfänglich ein aus schwach aktivem Camphen der Rheinischen Campherfabrik über Nitro-camphen hergestelltes Camphenilon $[\alpha]_D^{20} = -18,61^\circ$ in Eisessig.

Nach der Oxydation mit Chromsäure in der vorstehend unter A. angegebenen Weise ging bei $71^\circ_{12,6}$ unverändertes Camphenilon über. Das hinterbliebene Oxydationsprodukt destillierte bei 112°_{11} ; dieses erstarrte in der Vorlage zu einer schneeweißen Masse, deren Schmp. bei $41-43^\circ$ lag.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin lassen sich Produkte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten isolieren. Der am schwersten lösliche Bestandteil vom höchsten Schmelzpunkt 78° ist ein Produkt von hervorragender Krystallisationsfähigkeit und offenbar identisch mit dem aus stark aktivem Camphenilon gewonnenen Oxo-camphenilon vom Schmp. 74° , zumal auch die Drehung in absolutem Methylalkohol: $[\alpha]_D^{20} = -95,86^\circ$ bei gleicher Konzentration annähernd die gleiche ist, wie bei letzterem. Der am leichtesten lösliche Teil zeigte denselben Schmelzpunkt von 56° , wie das aus inaktivem Camphenilon gewonnene Produkt und eine schwache Drehung.

Eine mittlere Krystallisation vom Schmp. 64° zeigte die Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -75,51^\circ$ in absolutem Methylalkohol.

Hier zeigte sich also, daß die aktive Komponente schwerer löslich ist als die Racemverbindung und daß sich das Gemisch derselben durch fraktionierte Krystallisation, wenn auch unvollkommen zerlegen läßt (vgl. hierzu die Einleitung). In nachfolgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse der Darstellung von Oxo-camphenilon zusammengestellt.

Mono-semicarbazon des p-Oxo-camphenilons. Zur Feststellung der zweiten Ketongruppe im p-Oxo-camphenilon wurde versucht, das Di-semicarbazon darzustellen. Es gelang jedoch, ebenso wie beim p-Oxo-fenchon¹⁾ nur die Gewinnung eines Mono-semicarbazons. Zur Darstellung wurden 1,4 g Diketon in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 2,2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,9 g Kaliumacetat versetzt. Bis zum Verschwinden der anfänglichen Trübung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 106, 847 (1928).

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 98

	Camphenilon g	CrO ₃ g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essig- säure- anhydrid ccm	Zeit Wochen	Rohausbeute		Zurück- gewonnenes Camphenilon	
					g	% der Theorie	g	% der Theorie
1.	15 schwach aktiv	21,8	500 E	8 1/2	1,5	9,1	8,1	54
2.	80 „	120	475 E	5	7	7,7	48	60
3.	100 „	150	600 E	8 1/2	11,5	10,4	57	57
4.	60 „	90	800 E	5	7,9	11,9	27	46
5.	60 „	100	800 E	8	7,2	10,9	32	53,8
6.	60 „	90	170 E + 40 A	6 1/2	8,4	12,8	31	52,5
7.	152 inaktiv	225	600 E	4	18,4	11,1	77	51,5
8.	77 „	200	400 E	4	9	10,8	20	26
9.	16 stark aktiv	28	40 E + 10 A	7 1/2	2	11,4	8	50

wurde weiter Alkohol zugesetzt und das ausgefallene Chlorkali abfiltriert. Nach kurzem Erwärmen schied das Semicarbazon sich ab. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von 201—202° unter Zersetzung.

0,1495 g gaben 26,2 ccm N bei 18,5° und 784 mm.
Gef. für C₁₀H₁₆O₂N₂: N = 20,09 (+ 0,05) %.

II. Monobromid des p-Oxo-camphenilons (Formel XIV)
(Oxo-brom-camphenilon)

Während Camphenilon sich selbst unter Anwendung sehr energischer Mittel nicht bromieren läßt¹⁾, erfolgt beim Oxo-camphenilon die Bromierung äußerst leicht und fast quantitativ. Das Diketon wurde hierzu in der etwa 5 fachen Menge Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Einwirkung des Lichtes und besonders der Wärme beschleunigen die Reaktion, die im allgemeinen beim Stehenlassen in der Kälte in längstens 2 Tagen beendet ist. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert das Bromid in derben Krystallen aus; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es einen scharfen Schmelzpunkt von 84,5°.

0,1898 g gaben 0,1583 g AgBr.
Gef. für C₉H₁₁O₂Br: Br = 34,60 (-0,14) %.

¹⁾ Ann. Chem. 437, 4 (1924).

Das Dioxo-camphenilon-bromid zeigt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. In Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und Essigester ist es ziemlich leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser. Aus Alkohol und Ligroin läßt es sich gut umkrystallisieren. Die optische Aktivität nimmt durch die Einführung des Bromatoms erheblich zu, wie folgende Zahlen zeigen:

Oxo-camphenilon-bromid $[\alpha]_D^{20} = -853,64^\circ$
(0,8512 g in 10 ccm abs. Methylalkohol), dargestellt aus:

Oxo-camphenilon $[\alpha]_D^{20} = -90,08^\circ$
(0,8512 g in 10 ccm abs. Methylalkohol).

III. Bromwasserstoffabspaltung aus dem Oxo-brom-camphenilon. Oxo-camphenilolensäure (Formel XV)

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche mit stärkeren Alkalien erwies sich Natrium-bicarbonat als das geeignete Mittel zur Bromwasserstoffabspaltung aus p-Oxo-camphenilon-bromid, da hierbei weniger harzartige Nebenprodukte entstehen als mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat. Folgender Versuch möge den Gang der Abspaltung erläutern:

11,5 g Oxo-camphenilon-bromid wurde mit 50 g Natrium-bicarbonat und 120 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Alsdann wurde durch Ausäthern eventuell noch nicht umgesetztes Bromid entfernt und der Rückstand nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 4 mal ausgeäthert. Die vom Äther aufgenommene Menge betrug 8,5 g. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkel gefärbtes Krystallinat, welches mit heißem Essigester rasch aufgenommen wurde. Dabei blieb ein pulverförmiges Nebenprodukt größtenteils ungelöst. Beim Abkühlen der Lösung schied sich eine krystallisierte Säure ab; weitere Mengen davon konnten aus der Mutterlauge gewonnen werden. Insgesamt ergab die Krystallisation eine Ausbeute von 2,4 g.

Die erhaltene Säure hat im reinen Zustande den Schmelzpunkt von 156° ; eine Zersetzung findet auch bei höherem Erhitzen nicht statt. Gemäß ihres ungesättigten Charakters entfärbt sie alkalische Permanganatlösung augenblicklich; sie ist halogenfrei. Aus Benzol, Wasser und vorteilhaft aus Essig-

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 95

ester läßt sie sich umkrystallisieren; sie krystallisiert in glänzenden, meist viereckigen Blättchen, jedoch ließen sich auch gut ausgebildete Krystalle aus verdünnter Lösung durch langsames Verdunsten erhalten. In Äther und Alkohol ist die Säure leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin.

0,1754 g gaben 0,4188 g CO₂ und 0,1100 g H₂O.

Gef. für C₉H₁₄O₂: C = 64,28 (+0,00) %
H = 7,14 (-0,04) „

0,1278 g verbrauchten 7,8 ccm n/10-KOH (berechnet 7,80 ccm).
0,1217 g „ 7,0 ccm n/10-KOH („ 6,98 ccm).

Semicarbazon der Oxo-camphenilolensäure: Die Ketonsäure wurde mit gleichen Mengen Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat 3 Stunden im Wasserbade erwärmt, wodurch sich das Semicarbazon pulverförmig absetzte. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert zeigte es bei raschem Erhitzen den Schmp. 225° unter Zersetzung.

0,1058 g gaben 17,0 ccm N bei 18° und 742 mm.

Gef. für C₁₀H₁₆O₂N₂: N = 18,67 (+0,12) %.

Nebenprodukte, gewonnen bei der HBr-Abspaltung aus Oxo-camphenilon-bromid

Bei den Abspaltungsversuchen mit Ätzkali und in geringerer Menge auch bei der Anwendung von Carbonat und Bicarbonat wurde stets ein bromfreies weißes Pulver isoliert, das sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisieren ließ. In Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Ligroin ist es in reinem Zustande fast unlöslich; sind jedoch Verunreinigungen vorhanden, so kann die Löslichkeit erheblich zunehmen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol setzt sich der Körper sehr langsam in feinen weißen Nadelchen ab und zeigt dann den Schmp. 218—219°. Seine Löslichkeit in Sodalösung und das Wiederausfallen beim Ansäuern zeigen, daß eine Säure vorliegt. Diese ist gesättigt, da wenig Permanganatlösung nur äußerst träge entfärbt wird.

Nach dem Auskrystallisieren dieser Säure konnten aus der alkoholischen Mutterlange nach längerem Stehenlassen noch zwei Bestandteile durch Aussuchen mit der Pinzette isoliert

werden, vom Schmp. 232—235° und 251° (unscharf). An der Einheitlichkeit besagter Verbindung muß daher trotz des häufigen Umkrystallisierens noch gezweifelt werden.

B. Über das p-Oxo-fenchon und seine Bromierung

I. Darstellung von p-Oxo-fenchon durch Oxydation von Fenchon mit Chromsäure (Formel III und IV)

Die Darstellung des p-Oxo-fenchons ist bereits früher¹⁾ beschrieben worden. Da wir zur Bromierung dieser Verbindung davon größerer Mengen bedurften, so haben wir nach den Erfahrungen beim Camphenilon die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen nochmals ausgeführt. Über die Ergebnisse gibt nachfolgende Tabelle Auskunft. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Beim Oxydieren in der Wärme oder in der Kälte ließ sich ein merklicher Unterschied der Ausbeute nicht feststellen; allerdings ist beim Arbeiten ohne Erwärmen die Menge des zurückgewonnenen Fenchons größer. Die Aufarbeitung nach der Oxydation geschah wie beim Camphenilon.

	Fenchon g	CrO ₃ g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essigsäure- anhydrid ccm	Zeit Wochen	Oxo-fenchon Rohausbeute		Fenchon zurückgew.		Temperatur Grad
					g	% der Theorie	g	% der Theorie	
1.	100	114	250 E 50 A	6	14,5	13,8	76,5	76,5	20
2.	58	81	200 E 50 A	5	10,0	15,8	—	—	20
3.	97	96	150 E 50 A	3—4	10,0	9,4	61,5	63,4	65
4.	100	105	200 E 50 A	5	11,5	10,5	61,5	61,5	65
5.	100	100	250 E 100 A	6	12,0	11,0	61,5	61,5	65
6.	100	119	100 E 160 A	2	12,0	11,0	61,0	61,0	70
7.	100	105	50 E 200 A	2	14,4	13,2	41,0	41,0	70

II. Bromierung von p-Oxo-fenchon. Oxo-brom-fenchon (Formel XVI)

Die Bromierung wurde mit dem durch Destillation gewonnenen rohen Oxo-fenchon, welches noch mit Fenchon ver-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 106, 344 (1928).

unreinigt war, ausgeführt. Dies kann ohne Nachteil geschehen, da das Fenchon unter den angegebenen Bedingungen mit Brom nicht reagiert und das leicht entstehende p-Oxo-fenchon-bromid sich fast ohne Verlust von dem anhaftenden Fenchon durch Umkrystallisieren trennen läßt.

Die Bromierung wurde in einer Pulverflasche mit lose aufgesetztem Glasstopfen ausgeführt. Die Substanz wurde in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Brom versetzt. Nach kurzer Zeit — bei größeren Mengen Substanz (10—15 g) fast momentan — ging unter starkem Erwärmen die Bromierung vor sich; kleine Mengen werden bis zum Eintritt der Reaktion vorteilhaft etwas erwärmt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das Bromid in derben Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 132°. Die optische Aktivität hat wie beim Bromid des p-Oxo-camphenilons durch die Einführung von Brom stark zugenommen.

p-Oxo-brom-fenchon: $[\alpha]_D^{25} = + 324,05^\circ$ (0,3879 g in 10 ccm Methylalkohol)

aus p-Oxo-fenchon: $[\alpha]_D^{25} = + 75,1^\circ$ (0,3879 g in 10 ccm „)

aus Fenchon: $[\alpha]_D^{25} = + 63,5^\circ$ $n = 0,948$.

0,2147 g gaben 0,1647 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{13}O_2Br$ (245,05): Br = 32,61 (+0,03) %.

III. Bromwasserstoffabspaltung aus Oxo-brom-fenchon Oxo-fenholensäure (Formel XVII)

Zur Bromwasserstoffabspaltung wurden 6 g Oxo-brom-fenchon mit 120 g 10 prozent. Ätzkalilösung versetzt. Nach einigen Stunden, bei intensivem Rühren entsprechend schneller, war alles in Lösung gegangen, ein Zeichen, daß die Abspaltung beendet war. Durch Ausäthern ließ sich kein Bromid mehr nachweisen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Oxo-fenholensäure aus, deren Menge durch Aussalzen noch vermehrt werden konnte. Der noch in Lösung gebliebene geringe Rest wurde durch Ausäthern gewonnen. Die Bromwasserstoffabspaltung geht glatt und ohne Verharzung vor sich. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhält man ein reines Produkt vom Schmp. 126—127°. Die Säure läßt sich auch aus Wasser umkrystallisieren, bleibt jedoch darin in ziemlich großer Menge gelöst.

0,1288 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0849 g H_2O .

Gef. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C = 65,89 (+0,36)%; H = 7,75 (-0,04) %.

Die Titration mit n/10-Natronlauge stimmte auf eine einbasische Säure:

0,2677 g verbrauchten 14,58 ccm n/10-Natronlauge.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ = 14,79 ccm n/10-Natronlauge.

Oxim der Oxo-fencholensäure: Es wurde versucht, das Oxamin-oxim der Oxo-fencholensäure darzustellen. Nach der Vorschrift von Knoevenagel¹⁾ wurden 2 Mol. Hydroxylamin in Methylalkohol gelöst, auf 1 Mol. Säure einwirken gelassen. Bereits nach einem Tage hatte sich eine größere Menge Krystalle abgeschieden, die durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels sich noch vermehrten. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, Äther und Essigester, leicht in heißem Eisessig. Aus verdünnter Essigsäure läßt sie sich umkrystallisieren und bildet dann farblose Nadeln. Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde die Substanz von 180° ab immer dunkler, bis sie bei 160° tiefdunkel unter starker Zersetzung schmolz.

0,1804 g gaben 11,0 ccm N bei 12° und 786,5 mm.

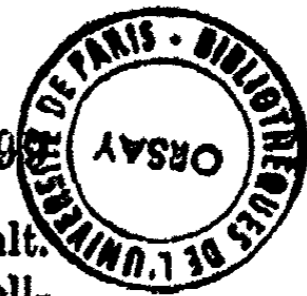
Gef. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$: N = 7,10 (-0,03) %.

Das Oxamin-oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, erfordert 12,17% N. Es besteht daher kein Zweifel, daß sich bei der Reaktion unter obigen Bedingungen nur das einfache Oxim, aber kein Oxamin-oxim gebildet hat. Möglicherweise hängt dies mit der schweren Löslichkeit des zunächst gebildeten Oxime zusammen.

Semicarbazon der Oxo-fencholensäure: Das Semicarbazon wurde in wäßriger Lösung dargestellt; 2,5 g Oxo-fencholensäure wurden unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst und dann eine Lösung von 2,5 g Kaliumacetat und 2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat in 20 ccm Wasser zugegeben. Nachdem etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war, begann die Ausscheidung des Semicarbazons schon in der Wärme in Form kleiner Nadelchen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und abwechselnd mehrere Tage lang wieder bis auf 80° erwärmt, nach Zusatz neuer Mengen

¹⁾ Ber. 32, 1840 (1899).

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV



Kaliumacetat und Semicarbazid-chlorhydrat, alsdann abgekühlt. Es gelang auf diese Weise, die Oxo-fencholensäure fast vollständig in das Semicarbazon überzuführen.

Das Semicarbazon läßt sich aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisieren und stellt eine weiße, nadelförmige Substanz dar mit dem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 212—216°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens.

0,1869 g gaben 20,9 ccm N bei 14° und 748 mm.

Gef. für $C_{11}H_{17}O_3N_3$: N = 17,57 (+0,3) %.

Anlagerung von Brom an Oxo-fencholensäure: Schon die Entfärbung einer Permanganatlösung durch Oxo-fencholensäure ließ auf eine doppelte Bindung im Molekül schließen. Es stand daher zu erwarten, daß auch Brom angelagert würde. Zu diesem Zweck wurden 3 g Oxo-fencholensäure in 40 ccm Chloroform gelöst, mit zwei Atomen Brom (2,64 g) versetzt. Das Brom wurde bei Zimmertemperatur innerhalb 20 Minuten vollkommen aufgenommen (auch bei Zusatz von mehr Brom tritt noch Entfärbung ein). Das Lösungsmittel ließen wir in einer Krystallisierschale verdunsten, wobei viel Bromwasserstoff entwich. Die zurückbleibenden Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert. Es bildeten sich zweierlei Krystalle, Nadeln und dickere Prismen, von denen erstere bei 152—153°, letztere bei 136—137° schmolzen.

Einheitliche Krystalle vom Charakter der nadelförmigen wurden durch Auflösen des Krystallgemenges in Sodalösung und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; aus Wasser umkrystallisiert, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 156—157°. Es handelt sich offenbar um eine Brom-oxo-fencholensäure: $(C_{10}H_{13}O_3Br)$ (Formel XXII); sie entfärbt Permanganatlösung augenblicklich.

0,1193 g gaben 0,0868 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{13}O_3Br$: Br = 30,65 (+0,31) %.

0,1808 g verbrauchten 5,8 ccm KOH-Lösung = 0,03994 g KOH.

$C_{10}H_{13}O_3Br$ als einbasische Säure erfordert: 5,63 ccm KOH-Lösung = 0,03876 KOH.

Die prismatischen Krystalle vom Schmp. 136—137° waren offenbar das ursprüngliche Dibromid, welches leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Abbau der Oxo-fenholensäure durch Kaliumpermanganat. Zu einer verdünnten alkalischen Lösung von Oxo-fenholensäure wurde in der Kälte so lange Permanganatlösung (1:100) zutropfen gelassen, bis die rote Farbe längere Zeit stehen blieb. Dann wurde, falls die Lösung noch nicht entfärbt war, der Überschuss von Permanganat durch Natriumbisulfit entfernt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und Einleiten von Kohlensäure wurde auf dem Wasserbade weitgehend eingedampft. Alsdann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von festem Ammoniumsulfat häufig ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein stark nach Essigsäure riechendes Öl, das nach 1—2 tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Ätzkali krystallin erstarrte. In Wasser oder Äther ist das erhaltene Produkt ziemlich leicht löslich, in Chloroform oder Pentan aber schwer. Zur Reinigung wurde es mit Chloroform ausgewaschen und dann aus Essigester-Pentan-Mischung umkrystallisiert. Der ausgeschiedene feinkrystalline Körper schmolz zwischen 156 und 175° unter geringer Blasenentwicklung. Beim Einengen der Chloroformlösung wurde in der Hauptsache dasselbe Produkt gefaßt. Aus den letzten Anteilen der gesamten Auszüge schieden sich in geringer Menge schöne klare Krystalle ab, die bei 180° unter Kohlsäureentwicklung schmolzen. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Dimethyl-malonsäure. Nach den Literaturangaben liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 186°, 190°, 192—193° unter Zersetzung.

Die Titration stimmte auf die zweibasische Dimethylmalonsäure:

0,0226 g verbrauchten 3,25 ccm n/10-Natronlauge.

Ber. für $C_6H_8O_4 = 3,42$ ccm n/10-Natronlauge.

Die titrierte neutrale Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und mit Silbernitrat versetzt. Das schwer lösliche Silbersalz fiel in Form feinkrystalliner Nadeln aus:

0,0868 g gaben 0,0229 g Ag.

Gef. für $Ag_2C_6H_8O_4$: Ag = 62,39 (-0,17) %.

Die eingedampften Essigester-Pentan-Mutterlauge bildeten ein braunes zähes Öl, aus dem sich erst nach längerer Zeit Krystalle absetzten. Das zuerst aus Essigester-Pentan

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 101

erhaltene Krystallgemenge vom Schmp. 156—175° wurde durch fraktionierte Krystallisation aus demselben Lösungsmittel in folgende Anteile zerlegt, die der Titration mit KOH einzeln unterworfen wurden.

Zur besseren Übersicht ist die Einwage auf 1 g umgerechnet.

1.	Schmp. 155—156°:	1 g	verbraucht	0,64545 g KOH
2.	„ 160°:	1 g	„	0,55604 g KOH
3.	„ 162°:	1 g	„	0,50844 g KOH
4.	„ 168—164°:	1 g	„	0,50076 g KOH
5.	„ 175°:	1 g	„	a) 0,47824 g KOH b) 0,47720 g KOH c) 0,47820 g KOH

1 g dreibasische Oxyssäure $C_{10}H_{10}O_7$ erfordert 0,87860 g KOH
1 g Lactonsäure $C_{10}H_{14}O_6$ „ 0,48780 g KOH

Durch kurzes Kochen der unterhalb 175° schmelzenden Fraktionen mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriges Umkrystallisieren wurde das Produkt vom Schmp. 176° erhalten.

Daraus folgt, daß die unter 175° schmelzenden Anteile im wesentlichen aus einem Gemenge von dreibasischer Oxyssäure und zweibasischer Lactonsäure bestanden, und durch Behandeln mit Schwefelsäure durch Wasserentziehung vollständig zur Lactonsäure umgewandelt wurden.

Es kommt eine γ - oder δ -Lactonsäure in Frage, von denen die γ -Lactonsäure am wahrscheinlichsten ist (vgl. den theoretischen Teil: Formel XXVI und XXVII).

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab als Mittelwert = 250, berechnet für $C_{10}H_{14}O_6 = 280$.

Die Analyse des bei 175—176° schmelzenden Produktes stimmte ebenfalls auf die zweibasische Lactonsäure:

0,1011 g, 0,1015 g gaben 0,1905 g, 0,1937 g CO_2 und 0,0544 g, 0,0552 g H_2O .

Gef. für $C_{10}H_{14}O_6$: C = 52,18 (−0,72, −0,24)%
H = 6,08 (−0,06, −0,00) „

Die Ausbeute an Lactonsäure beträgt etwa 40% der Theorie. Die in reichlicher Menge entstandene Essigsäure deutet auf einen sonstigen weitgehenden Abbau hin.

Die Beständigkeit der Lactonsäure gegen heiße konz. Salpetersäure erinnert an das gleiche Verhalten der ähnlich konstituierten Camphoransäure (vgl. den theoretischen Teil).

C. Über den p-Oxo-campher (Formel VI) (p-Dioxo-camphan) und seine Bromierung

I. Weitere Oxydation des p-Oxo-camphers

Der p-Oxo-campher wurde nach dem früher¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt.

Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure wird der p-Oxo-campher vollständig abgebaut.

1,2 g p-Oxo-campher wurden mit 80 cm Eisessig, 10 cm Essigsäureanhydrid und 8 g Chromsäure 2 Stunden im Wasserbade auf 60—70° erwärmt und dabei häufig umgeschüttelt. Nachdem das Gemisch eine grüne Farbe angenommen hatte, wurde mit Soda neutralisiert, wiederholt ausgeäthert, der Äther getrocknet und dann verdunstet. Es blieben zurück 0,52 g p-Oxo-campher (Schmp. 205°) = 43,3%. Die ausgeätherte alkalische Chromlauge wurde angesäuert und dann wieder ausgeäthert. Nach Entfernung der Essigsäure durch Verdunstenlassen im Vakuum über Natronkalk hinterblieb kein Rückstand. Dieser Versuch berechtigt zu der Annahme, daß das Ausgangsmaterial, der Campher, nur zum p-Diketon oxydiert wird und dieses dann teilweise unter Ringsprengung vollkommenen Abbau erleidet, bevor die Oxydation des Ausgangsmaterials zu Ende geführt ist.

II. Bromierung des p-Oxo-camphers (Formel XVIII oder XX)

Um das Monobromid zu erhalten, ließen wir 1 Mol Brom auf 1 Mol p-Oxo-campher in alkoholfreier Chloroformlösung bei 60° im geschlossenen Rohr einwirken. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Druck von Bromwasserstoff. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgespült und die ätherische Lösung zur Befreiung von Bromwasserstoff mehrmals mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Produkt war nicht einheitlich; der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren bei 130—135°, nach zweimaligem bei 138—140°, erst nach viermaligem Umkrystallisieren wurde ein scharfer Schmp. von 144,5° erzielt. Nimmt man die Bromierung bei Zimmertemperatur vor, so dauert die Ent-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 106, 341 (1923).

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 103

färbung des Broms mehrere Tage, dagegen wird das Rohbromid bei niedriger Temperatur stets in ziemlich reiner Form erhalten, während seine Entstehung bei erhöhter Temperatur von harzigen und schleimigen Produkten begleitet ist. Bei Abwesenheit dieser Nebenprodukte scheidet sich das Bromid bereits aus der ätherischen Lösung in massiven Krystallen ab. Bisher konnten wir nur das eine, schwerer lösliche Monobromid vom Schmp. 144,5—145° in reinem Zustand isolieren.

0,1041 g gaben 0,0792 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{16}O_2Br$: Br = 32,24 (−0,27) %

Dieses Monobromid ist durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich, mit Ausnahme von Benzol und Essigester. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser liegt der Schmelzpunkt unverändert bei 145°.

Zur Gewinnung eines Dibromids wurde zunächst der Versuch gemacht, das Diketon mit überschüssigem Brom direkt zu bromieren und zwar im geschlossenen Rohr bei 100°. Die Herausarbeitung war die gleiche wie die des Monobromids. Es wurde nur ein gelbes Öl erhalten, das schlecht erstarrend auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, einen sehr unscharfen Schmelzpunkt aufwies. Zum Ziele führte die stufenweise Bromierung des Diketons.

Beim Behandeln von Monobromid (Schmp. 145°) mit der theoretisch erforderlichen Menge Brom wurde ein Produkt in Gestalt eines gelben Öles erzielt, das im Verlauf einiger Tage erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ergab sich ein Dibromid in Form schöner Krystalle von hohem Glanz und dem Schmp. 128—129°.

0,1167 g gaben 0,1840 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{12}O_2Br_2$: Br = 49,86 (−0,49) %

Ein zweites Dibromid wurde auf folgende Weise erhalten:

Das ungereinigte Gemisch der isomeren Monobromide wurde weiter bromiert. Die Reaktion war nach 48 stündigem Stehen in der Kälte beendet. Der entstandene Körper ist in Alkohol schwer löslich. Der Schmp. liegt oberhalb 190°, dabei tritt Dunkelfärbung ein.

0,1000 g gaben 0,1175 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{12}O_2Br_2$: Br = 49,86 (+0,63) %

**III. Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem
Mono-brom-dioxo-camphan (Formel XIX oder XXI)**

Der Versuch zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Monobromid vom Schmp. 145° führte zum Ziel beim Arbeiten in einer 10 prozent. wäßrigen Kalihydratlösung bei Zimmertemperatur. Die Reaktion ist in 6—10 Stunden beendet. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde ausgeäthert. Der krystalline Rückstand, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, zeigte den Schmp. $124,5^{\circ}$. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser war der Schmelzpunkt der gleiche. Eine qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von Brom. Zur Charakterisierung dieser neuen Säure wurde zunächst ihre Basizität durch Titration mit Natronlauge $1 \text{ ccm} = 0,004148 \text{ g NaOH}$ bestimmt.

0,0961 g verbrauchten 4,5 ccm NaOH.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 5,1 \text{ ccm NaOH}$.

Hieraus folgt, daß die Säure einbasisch ist. Durch die Probe mit KMnO_4 wurde festgestellt, daß sie ungesättigt ist.

0,1199 g gaben 0,2908 g CO_2 und 0,0821 g H_2O .

Gef. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (182,12): C = 65,89 (+ 0,26) %
H = 7,69 (– 0,08) „

Das Semicarbazon wurde in wäßriger Lösung dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei schnellem Erhitzen zu 216 bis 218° gefunden; bei langsamem Erhitzen erfolgt Zersetzung bei 188 — 189° .

0,0902 g gaben 18,7 ccm N bei 16° und 746 mm.

Gef. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$ (289,17): N = 17,57 (+ 0,04) %

**D. Über das ($\alpha + \beta$) *p*-Oxo-bornyl-acetat (Formel VIII)
und seine Bromierung**

I. Oxydation von inaktivem Bornylacetat mit Chromsäure

Die Oxydation des aktiven Bornylacetats mit Chromsäure ist früher¹⁾ beschrieben worden. Es wurden verschiedene Oxydationsversuche mit inaktivem Bornylacetat, das aus reinem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 101, 278 (1920).

Oxydationsprodukte der Camphanreihe. IV 105

inaktiven Borneol¹⁾ dargestellt war, ausgeführt. Die Ausbeuten schwankten je nach den Versuchsbedingungen sehr stark, wie nachstehende Tabelle zeigt; am besten war sie (24,8%) bei Zugabe von Essigsäureanhydrid. Um die Bildung von Campher möglichst zu vermeiden, ist wesentlich, daß die Oxydation bei Zimmertemperatur verläuft.

	Bornyl- acetat inaktiv g	CrO ₃ g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essig- säureanhydrid ccm	Zeit Wochen	Rohausbeute		Zurück- gewonnenes Bornylacetat	
					g	% der Theorie	g	% der Theorie
1.	32,0	20,0	100 E	—	4,4	12,8	25,2	78,7
2.	74,7	40,4	200 E	6	7,0	8,8	60,0	80,0
3.	74,5	29,0	300 E	12	4,1	5,1	60,2	80,5
4.	60,2	121,0	200 E	4	9,5	14,4	29,8	38,7
5.	29,8	29,5	70 E + 90 A	10	6,2	24,8	8,5	40,8

Die Chromsäure wurde ungelöst nach und nach zur stets geführten Eisessiglösung zugegeben; die Anarbeitung geschah wie beim Camphenilol. Der Siedepunkt des inaktiven Oxo-bornyl-acetats liegt bei 136—137^{0,5}, 140—141^{0,12}, 147^{0,14}. Im Gegensatz zum aktiven Oxo-bornyl-acetat krystallisiert das inaktive schlecht. Eine zweimal destillierte Probe erstarrte erst nach mehreren Wochen. Das nicht umkrystallisierte Produkt schmolz bei 70—71°. Aus niedrig siedendem Ligroin unter Eiskühlung krystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 73—75°.

0,1856 g gaben 0,0926 g C und 0,0116 g H.

Gef. für C₁₁H₁₈O₂ (210,1): C = 68,54 (–0,20) %
H = 8,63 (–0,04) „

Eine 10 prozent. alkoholische Lösung zeigte keine optische Aktivität. Das daraus dargestellte Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 238° unter Zersetzung.

¹⁾ Für die geschenkweise Überlassung von chemisch reinem inaktivem Borneol spreche ich der „Rheinischen Campherfabrik“ auch an dieser Stelle verbindlichen Dank aus. B.

II. Verseifung des (*d* + *l*) Oxo-bornyl-acetats zu (*d* + *l*)
Oxo-borneol (Formel XI)
und dessen Oxydation zu (*d* + *l*) Oxo-campher (Formel XII)

7 g Oxo-bornyl-acetat wurden mit wäßriger Pottaschelösung der Verseifung unterworfen. Das erhaltene p-Oxo-borneol zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Octan oder Petroläther den Schmp. 227—229°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmp. auf 236°. Die Löslichkeit in Wasser wurde zu 5,09% bei 22° gefunden. Ein Teil des p-Oxo-borneols wurde mit wäßriger Chromsäure oxydiert. Der entstandene p-Oxo-campher krystallisierte aus Pentan in glänzenden Blättchen vom Schmp. 205° (korr. 210°). Aus Wasser umkrystallisiert zeigte er denselben Schmelzpunkt. Alle diese Verbindungen erwiesen sich in 10prozent. alkoholischer Lösung als optisch inaktiv.

III. Bromierung von inaktivem Oxo-bornyl-acetat

Oxo-bornyl-acetat bildet schon in der Kälte ein Monobromid. Wird seine Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom versetzt, so ist die Bromierung in 3—4 Tagen beendet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde mit stark verdünnter Sodalösung ausgewaschen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des letzteren schied sich das Bromid beim Reiben mit einem Glasstab krystallin ab. Aus Alkohol krystallisierte es in derben Krystallen vom Schmp. 100—101°.

0,1849 g, 0,1616 g, 0,2862 g gaben 0,1150 g, 0,1005 g, 0,1828 g AgBr.

Gef. für $C_{15}H_{17}O_2Br$: Br = 27,68 (−1,2, −1,2, −0,5)%

Oxo-brom-bornyl-acetat ist mit Wasserdämpfen flüchtig; es spaltet leicht Bromwasserstoff ab; in einem Falle trat während 14 tägigem Stehen unter Bromwasserstoffentwicklung starke Verdunkelung des Stoffes ein. Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Ausäthern der angesäuerten Lösung konnte eine erhebliche Menge saurer Bestandteile ausgezogen werden, die aber nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

E. Über p-Oxo-bornylchlorid (Formel X) und seine Bromierung

p-Oxo-bornylchlorid wurde nach dem früher¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt.

0,1407 g gaben 0,1073 g AgCl.

Gef. für $C_{10}H_{16}OCl$: Cl = 19,06 (-0,19) %

Bromierung von p-Oxo-bornylchlorid. Brom-oxo-bornylchlorid (Formel XIII)

5 g Keton wurden in einer Pulverflasche in 25 ccm Chloroform gelöst und 2 ccm Brom zugegeben. Alsbald setzte starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel verdunsten gelassen und die erhaltenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1032 g gaben 0,1283 g (AgCl + AgBr).

Ber. für: $C_{10}H_{14}OClBr$ = 0,1283 g (AgCl + AgBr).

Differenz: 0,0005 g.

Das Bromid krystallisiert in derben Krystallen vom Schmp. 184°. Es bildet gerne übersättigte Lösung. Selbst bei längerem Kochen mit starker Kalilauge (1 : 1) tritt keine Bromwasserstoffabspaltung ein. Wie bei anderen derartigen Bromiden nimmt auch hier die optische Aktivität mit der Einführung des Broms zu.

Ein Oxo-bornylchlorid von:

$[\alpha]_D^{25} = +70,66^\circ$ lieferte ein Bromid von $[\alpha]_D^{25} = +98,85^\circ$ (in Äthylalk.)

$[\alpha]_D^{25} = -46,84^\circ$ " " " " $[\alpha]_D^{25} = -85,66^\circ$ " "

¹⁾ Dies. Journ. [2] 115, 45 (1926).

Notiz: „Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure“

Von

Alexander Nekrassow

(Eingegangen am 7. Februar 1928)

Das bei der Bromierung des Benzylcyanids entstandene Produkt wurde von Steinkopf¹⁾ als ein Öl beschrieben, während ich es nach Destillation unter vermindertem Druck als weiße krystallinische Masse erhielt; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmp. 25,4°. Sdp.₁₅ 137—139° (Steinkopf: Sdp.₁₅ 132—134°).

N (nach Verseifung als NH ₂ bestimmt)	Br (nach Carius)
Berechnet: 6,88 %	40,58 %
Gefunden: 7,14 „	40,78 „

Diese Substanz ist in der amerikanischen technischen Literatur²⁾ als ein weißer krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 29° beschrieben, doch sind weder andere Konstanten noch Analysen angegeben worden.

Moskau, den 4. Februar 1928. Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Nametkin.

¹⁾ Steinkopf, Ber. 53, 1146 (1920).

²⁾ Shetz, Synthetic Organic Compounds 310.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Bonn

Über Hydrochalkone und Hydrochalkole

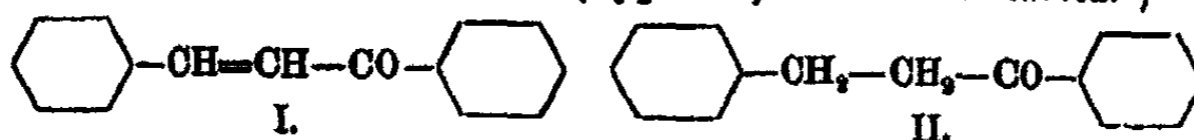
Von

P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze
und K. Levin

(Eingegangen am 24. Februar 1928)

Im folgenden soll über einige neue Hydrochalkone und Hydrochalkole berichtet werden, die im Anschluß an die synthetischen Arbeiten auf dem Gebiet des Rotholz- und Blauholzfarbstoffes dargestellt worden sind.

Zur Synthese der Hydrochalkone geht man am besten von den Chalkonen (Typus I) aus, die sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr im allgemeinen glatt zu den entsprechenden Hydrochalkonen (Typus II) reduzieren lassen.¹⁾

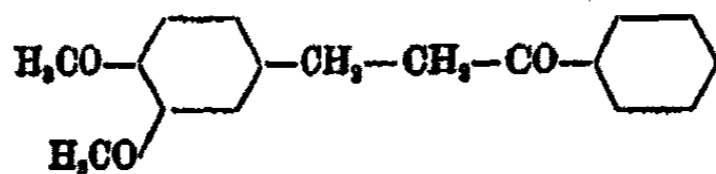


Nur ist es nicht immer ganz einfach, die Hydrochalkone restlos von noch beigemischten, geringen Mengen der Chalkone, die man an den starken Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen kann, durch bloßes Umkrystallisieren zu befreien. Man hilft sich dann am besten so, daß man die Hydrochalkone in ihre Oxime überführt, diese sorgfältig umkrystallisiert und wieder mit verdünnter Schwefelsäure in Keton und Hydroxylamin spaltet. Interessant ist die Tatsache, daß die Hydrochalkone vielfach lichtempfindlich sind; sie gehen bei der Einwirkung des Lichts in gelbgefärbte Verbindungen über, die noch untersucht werden müssen.

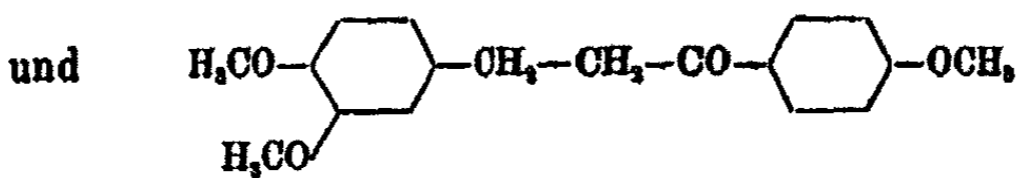
¹⁾ Vgl. hierzu z. B. E. Bargellini u. L. Bini, Gazz. chim. 41, II, 485; Chem. Zentralbl. 1912, I, 826; P. Pfeiffer u. P. A. Negreanu, Ber. 50, 1485 (1917).

110 P. Pfeiffer, Kalckbrenner, Kunze u. Levin:

Von Methoxyhydrochalkonen wurden von uns die beiden Verbindungen:

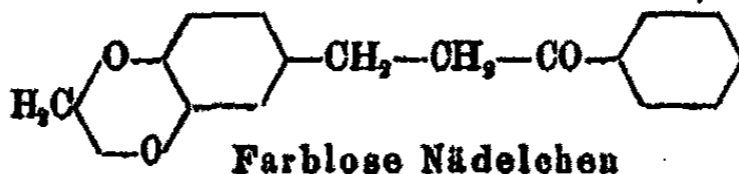


Farblose Krystalle, Schmp. = 67,5–68,5°



Farblose Nadeln, Schmp. = 57°

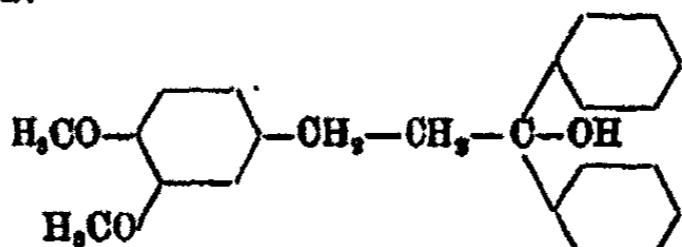
neu dargestellt, denen sich noch die Methylendioxyverbindung:



Farblose Nadelchen

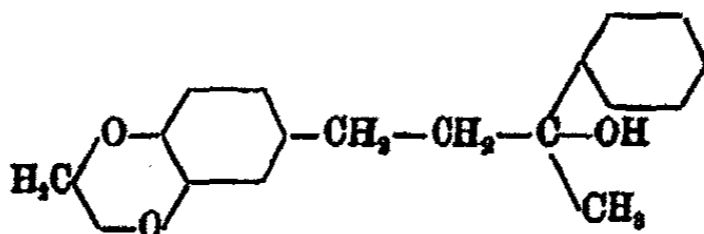
anschließt, die zwar schon von Bargellini und Bini¹⁾ erhalten worden ist, aber offenbar in nicht ganz reinem Zustande. Dieses Hydrochalkon soll nach den italienischen Forschern bei 35° sintern und bei 39–40° schmelzen; der Schmelzpunkt unseres Produktes liegt bei 57–58°.

Mit Grignardschem Reagens lassen sich die Hydrochalkone in tertiäre Alkohole überführen, von denen die folgenden beiden:



Derbe Krystalle, Schmp. = 102–103°

und

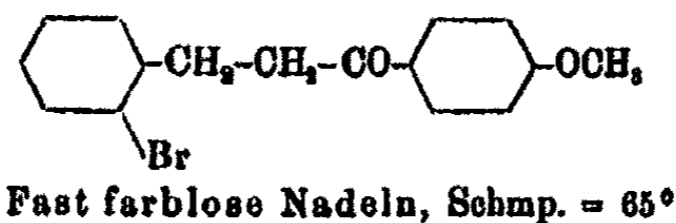
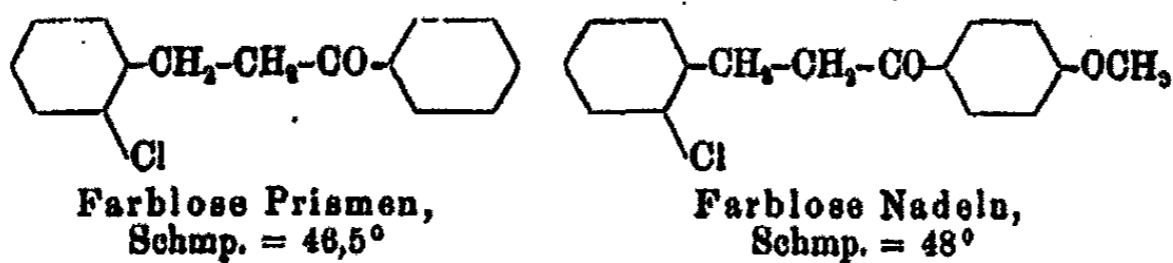


Farblose Krystalle, Schmp. = 50–52°

isoliert wurde.

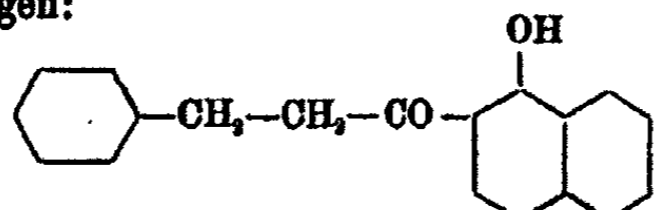
¹⁾ A. a. O.

Neu sind auch die drei halogenisierten Hydrochalkone:

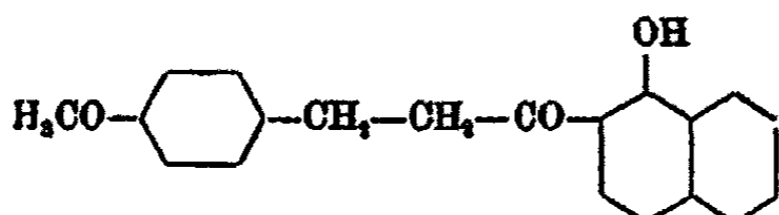


Wir hofften die bromhaltige Substanz mit Magnesium in Reaktion bringen zu können, um dann aus der „Grignard-Verbindung“ durch intramolekularen Ringschluß ein Hydrinden-derivat zu erhalten. Leider erwies sich aber die Bromverbindung als ganz indifferent gegen Magnesium, obgleich o-Bromtoluol unter den gleichen Bedingungen mit Magnesium glatt reagierte.

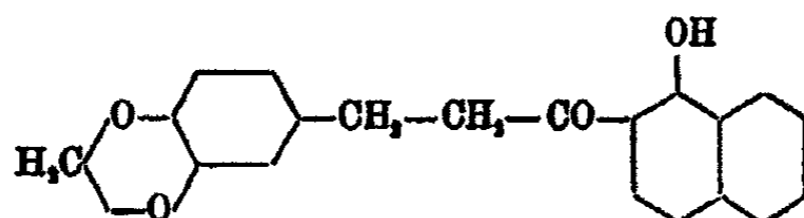
Zu den Naphtho-hydrochalkonen gehören die folgenden Verbindungen:



Hellgelbstichige Krystalle, Schmp. = 98°



Hellgelbe Krystalle, Schmp. = 108°



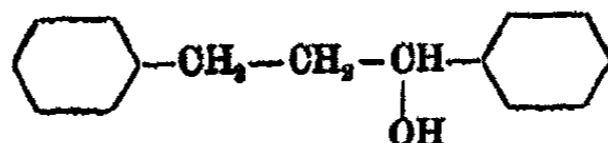
Fast farblose Nadeln, Schmp. = 103–104°

Von diesen ist die methoxylhaltige schon von Pfeiffer und Grimmer¹⁾ durch katalytische Reduktion von Anisal-acetonaphthol erhalten worden. Wir kamen zur gleichen Ver-

¹⁾ Ber. 50, 923 (1917).

bindung, als wir das Chalkon mit Zinkstaub und Eisessig reduzierten.

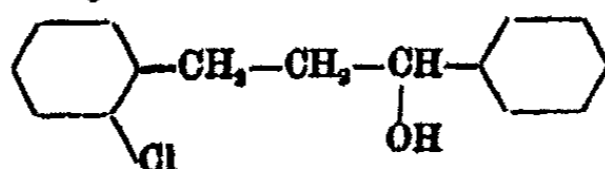
Die Literaturangaben über die Darstellung und die Eigenschaften der Hydrochalkole sind außerordentlich spärlich. Es scheint, daß bisher nur das einfachste Hydrochalkol:



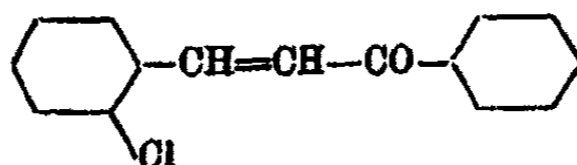
beschrieben worden ist. Es wurde von Perkin und Stenhouse¹⁾ entdeckt und zuletzt von Straus und Grindel²⁾ näher untersucht. Straus ist der erste, der das zähflüssige Hydrochalkol durch ein krystallisiertes Derivat, das Phenylurethan vom Schmp. 82—83°, scharf charakterisiert hat. Wir können die Strausschen Angaben durchaus bestätigen und ein neues krystallisiertes Derivat, den p-Nitrobenzoesäureester vom Schmp. 89—90° hinzufügen. Da sich eine völlige Reinigung des Hydrochalkols durch Hochvakuumdestillation nicht erzielen ließ — es fand beim Destillieren stets partielle Wasserabspaltung statt —, so haben wir das Hydrochalkol über den p-Nitrobenzoesäureester gereinigt. Das so erhaltene Hydrochalkol war, nach der Größe der Hydroxylzahl und dem Wert der Molekularrefraktion zu schließen, fast 100 prozentig.

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Hydrochalkol entsteht unter Wasserabspaltung im wesentlichen Diphenylpropen; Phenylhydrinden konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein weiteres Hydrochalkol ist die o-Chlorverbindung:



Zu ihrer Synthese stellt man zunächst aus o-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon das Chalkon:

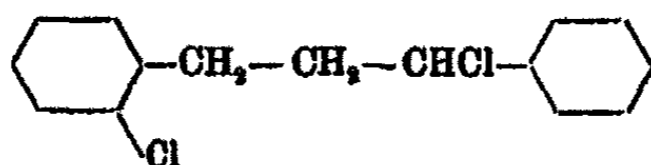


¹⁾ Soc. 59, 1008 (1891).

²⁾ Ann. Chem. 489, 276 (1924); vgl. auch Harries u. Hübner, Ann. Chem. 296, 825 (1897) und Dieckmann u. Kämmerer, Ber. 39, 8049 (1906).

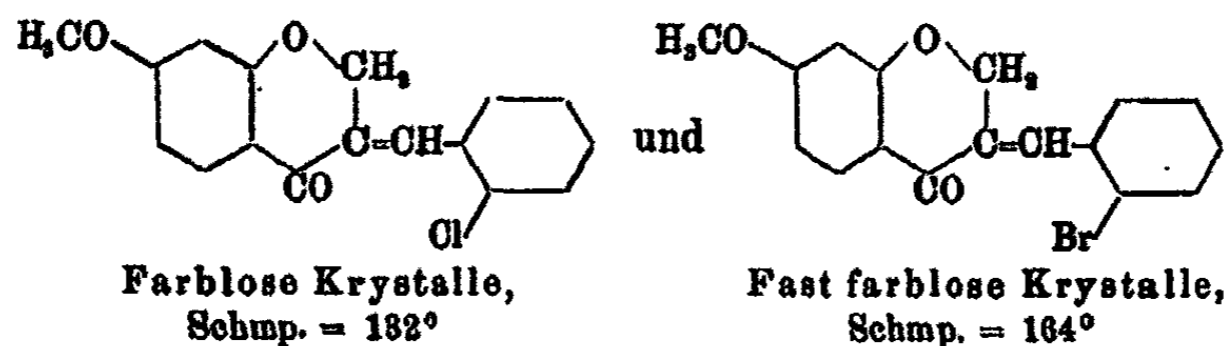
dar und reduziert dieses mit Natriumamalgam und Alkohol direkt zum o-Chlorhydrochalkol, welches unter 1–2 mm Druck bei 152–154° siedet. Auch hier muß das Chalkol über den Nitrobenzoesäureester gereinigt werden, da bei der Destillation eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung erfolgt.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff geht das Chlorhydrochalkol in den dichlorierten Kohlenwasserstoff:



über, der seinerseits durch Einwirkung von Kupferbronze in Phenylhydrinden übergeführt werden sollte. Es bildet sich aber im wesentlichen unter Chlorwasserstoffabspaltung o-Chlordiphenylpropen.

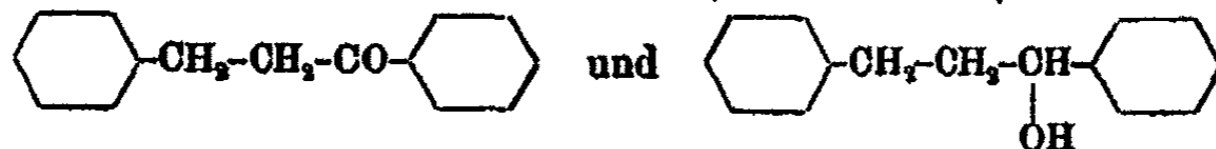
Im Verlauf unserer Untersuchung wurden noch einige Chalkone der Benzalchromanonreihe dargestellt, von denen hier nur die beiden Halogenverbindungen:



erwähnt seien. Sie sollen zu weiteren synthetischen Versuchen dienen.

Versuchstell¹⁾

1. Hydrochalkon und Hydrochalkol (Ku.)



Chalkon, das Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Hydrochalkon und Hydrochalkol, wurde nach v. Kostanecki und

¹⁾ Die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Symbole Ka. (= Kalckbrenner), Ku. (= Kunze) und L. (= Levin) kennzeichnen die betreffenden Mitarbeiter.

Rosbach¹⁾ durch Kondensation von Acetophenon mit Benzaldehyd dargestellt. Durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr ging es glatt in Hydrochalkon vom Schmp. 72° (perlmutterglänzende Schüppchen) über; da die Versuche, dieses Hydrochalkon mit Natriumamalgam weiter zum Hydrochalkol zu reduzieren, sehr schlechte Ausbeuten gaben, so wurde das Chalkon selbst mit Natriumamalgam behandelt (vgl. hierzu Harries und Hübner²⁾).

Darstellung des rohen Hydrochalkols. Man trägt in eine Lösung von 20 g Chalkon in 1 Liter Alkohol unter kräftigem Rühren 350 g 2 $\frac{1}{2}$ prozent. Natriumamalgam ein, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dauernd schwach sauer gehalten wird. Nach beendeter Reaktion entfernt man das Quecksilber und das ausgeschiedene Natriumsulfat, destilliert den Alkohol weitgehend ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, äthert aus, dunstet den Äther ab und destilliert den öligen Rückstand unter vermindertem Druck. Ausbeute an dickflüssigem Öl meist 75% der Theorie; Siedepunkt bei 2 mm Druck 151—153°, bei 13 mm Druck 188—191°.

Da sich das rohe Hydrochalkol durch Destillation nicht völlig frei von Beimengungen erhalten ließ — es trat stets teilweise Wasserabspaltung ein —, so mußte es über den p-Nitrobenzoesäureester gereinigt werden.

Darstellung des p-Nitrobenzoesäureesters. Man erhitzt ein Gemisch von 1,1 g Hydrochalkol, 1 g p-Nitrobenzoylchlorid, 0,5 g Pyridin und 10 ccm Benzol 6 Stunden lang auf dem Wasserbade, versetzt mit Äther, wäscht die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, aus Ligroin umkrystallisiert, eine weiße, asbestartige Masse vom Schmp. 89—90° bildet.

6,402 mg gaben 0,222 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₄ N:	Gefunden:
N	8,88
	8,97 %

Darstellung des Phenylurethans. Auf die übliche Art und Weise aus rohem Hydrochalkol und Phenylisocyanat

¹⁾ Ber. 29, 1492 (1896).

²⁾ Ann. Chem. 296, 325 (1897).

dargestellt, bildet das Phenylurethan nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Nadeln, die sich zu Büscheln zusammenlagern. Schmp. 82—83°. Ausbeute an Rohprodukt 90% der Theorie.

0,1656 g gaben 5,78 ccm N bei 0° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
N 4,28	4,88 %

Darstellung des reinen Hydrochalkols. Man erwärmt eine Lösung von 5 g p-Nitrobenzoesäureester in 50 ccm 5prozent. alkoholischer Kalilauge etwa 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 50—60°, säuert an und filtriert die ausgeschiedene p-Nitrobenzoesäure ab. Das alkoholische Filtrat wird abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Ganze ausgeäthert und die ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt das Hydrochalkol als hellgelbes, dickflüssiges Öl zurück; es wird etwa 7 Stunden lang im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,2766 g gaben nach der Methode von Zerewitinoff¹⁾ (als Lösungsmittel diente phenolfreies Anisol) 82,0 ccm CH_4 bei 15° u. 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O$:	Gefunden:
OH 8,02	8,85 %

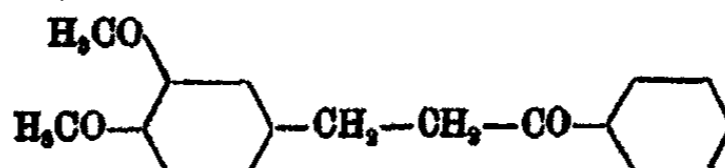
Bestimmung der Molekularrefraktion. 2,155 ccm Substanz wogen bei 23° 2,2872 g (Pyknometerbestimmung). $D_{23} = 1,0614$. Der Brechungsexponent, bestimmt mit einem Zeiss-Pulfrichschen Refraktometer (Ablesegenauigkeit $\pm 1'$), betrug: $n_D^{21} = 1,5724$. Die Molekularrefraktion (Formel von Lorenz-Lorentz) ergab sich so zu 65,8. Durch Addition der Atomrefraktionen (entnommen der Tabelle in E. Rimbach, Physikalisch-chemisches Praktikum) berechnet sich der Wert 66,1.

Wasserabspaltung aus dem Hydrochalkol. 10 g Hydrochalkol wurden 6 Stunden lang mit 25 g frisch geschmolzenem Chlorzink auf 130° erhitzt, wobei die Reaktionsmasse häufig umgerührt wurde. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, das Ganze etwas angesäuert und dann ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein ziemlich dick-

¹⁾ Ber. 40, 2028 (1907).

flüssiges, braungelb gefärbtes Öl. Es wurde durch Bestimmung der Jodzahl, der Bromaddition und der Hydroxylzahl näher charakterisiert, wobei sich ergab, daß neben etwa 6% unverändertem Hydrochalkol, je nach der Darstellung, 80—47% Diphenylpropen vorhanden waren. Über die Natur des Restes können wir nichts Bestimmtes aussagen. Die Destillation des Öls im Vakuum oder mit Wasserdampf zeigte jedenfalls, daß sich das gesuchte Phenylhydrinden höchstens in Spuren gebildet hatte.

2. 3,4-Dimethoxy-hydrochalkon (L),



Darstellung des entsprechenden Chalkons nach Kauffmann und Kieser¹⁾. Citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 85°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure gelborange lösen.

Zur Hydrierung versetzt man eine Lösung von 5 g Chalkon in etwa 45 ccm Eisessig mit 0,6 g Platinmohr, evakuiert, schließt an den Wasserstoffgasometer an und schüttelt kräftig. Nach etwa dreimal 24 Stunden ist der Versuch beendet; das Platin wird abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und mit fester Soda annähernd neutralisiert. Es fällt ein grünes, bald erstarrendes Öl aus. Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle. Ausbeute etwa 70% der Theorie. Farblose Krystalle, die bei 67,5—68,5° schmelzen.

7,600 mg gaben 21,015 mg CO₂ und 4,491 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₃ :		Gefunden:
C	75,56	75,41 %
H	6,72	6,61 "

Oxim. Dargestellt aus 0,8 g Keton, 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin, 0,8 g Ätzkali (gelöst in 3 ccm Wasser) und 12 ccm Alkohol. Sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: farblose Kryställchen vom Schmp. 109°.

5,590 mg gaben 0,2842 ccm N bei 17° und 766 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₃ N:		Gefunden:
N	4,92	4,97 %

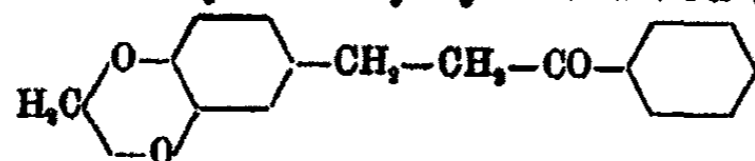
¹⁾ Ber. 46, 8788 (1918).

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid. Man gibt eine Lösung von 1 g „Hydrochalkon“ in absolutem Äther tropfenweise zu der ätherischen Lösung der äquivalenten Menge Phenylmagnesiumbromid, erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbade und arbeitet wie üblich auf. Ausbeute an Rohprodukt 0,75 g. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Gut ausgebildete, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 102—103°; spielend löslich in Toluol und Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

5,107 mg gaben 14,892 mg CO₂ und 8,228 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₄ O ₃ :		Gefunden:
C	79,81	79,58 %
H	6,95	7,06 „

8. 3,4-Methyldioxy-hydrochalkon (L₁),



Dieses Keton ist schon von Bargellini und Bini¹⁾ beschrieben worden; unsere Beobachtungen stimmen mit denen der italienischen Forscher nicht völlig überein.

Ausgangsmaterial ist Piperonalacetophenon: Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 120°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure blutrot mit violettstichig rotem Ablauf lösen. Hydrierung in Eisessiglösung auf die übliche Art mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin. Angewandt wurden 1 g Chalkon, 50 ccm Eisessig und 0,2 g Platinmohr. Aus 80 prozentigem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: Schöne, farblose Nadelchen vom Schmp. 57—58°. Nach Bargellini und Bini sintert der Hydrokörper bei 35° und schmilzt bei 39—41° durch. Ausbeute etwa 90% der Theorie. — Auch in alkoholischer Lösung verläuft die Hydrierung glatt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung zunächst hellgelb, doch geht die Farbe bald in smaragdgrün über. Bei längerem Liegen im Sonnenlicht (etwa 8 Tage lang) färbt sich die Substanz kanariengelb; die Farbe bleibt im Dunkeln bestehen. Bargellini und Bini haben keine Gelbfärbung im Licht beobachtet.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1912, I, 826.

7,845 mg gaben 20,381 mg CO₂ und 3,814 mg H₂O.

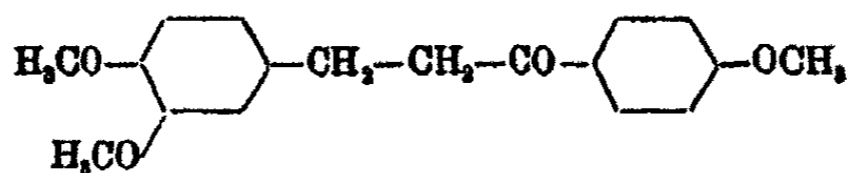
Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	75,59	75,68 %
H	5,55	5,81 "

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Man gibt 5 ccm einer aus 10 g Jodmethyl, 1,7 g Magnesium und 50 ccm Äther hergestellten Grignardlösung zur Lösung von 1,8 g Keton in absolutem Äther. Es entsteht sofort ein zähflüssiger, erst gelblich, dann grün gefärbter Niederschlag, der sich zum Teil wieder auflöst. Man erhitzt noch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad, arbeitet wie üblich auf und krystallisiert das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 50—52°, deren Mischprobe mit dem Hydrochalon vom Schmp. 57—58° bei 86° schmilzt, also starke Depression zeigt. — Am Licht verändert das Carbinol seine Farbe nicht. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein Olefin, welches Permanganat in Acetonlösung sofort entfärbt. Das Carbinol ist spielend löslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzin.

8,440 mg gaben 23,457 mg CO₂ und 5,204 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	75,55	75,80 %
H	6,72	6,90 "

4. 3,4,4'-Trimethoxyhydrochalon (L.),



Darstellung des entsprechenden Chalkons nach Kauffmann und Kieser.¹⁾ Aus Alkohol umkrystallisiert: Derbe, hellgelbe, schwach grünstichige Nadeln vom Schmp. 91°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangestichig roter Farbe und carminfarbenem Ablauf. — Die Hydrierung des Chalkons wurde mit 1,5 g Substanz, gelöst in 100 ccm Alkohol, unter Zusatz von 0,2 g Platinmohr durchgeführt. Nachdem die Lösung farblos geworden war, wurde vom Platin abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad auf etwa 20 ccm eingengt

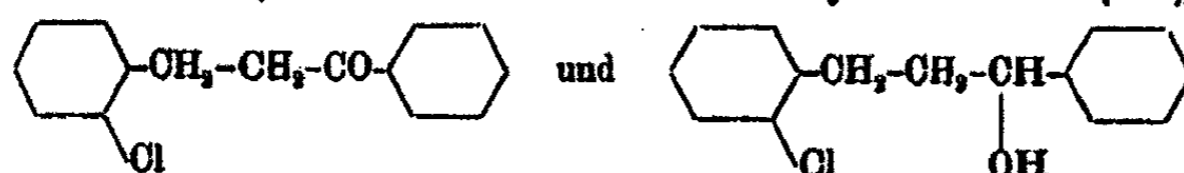
¹⁾ Ber. 46, 3788 (1918).

und filtriert. Beim Erkalten schied sich das Hydrochalkon in schönen, farblosen Nadeln ab (Ausbeute 1,2 g), die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 57°. Die Verbindung färbt sich auch bei wochenlangem Liegen am Licht nicht gelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst hellbraungelb mit farblosem Ablauf; bei längerem Stehen der Lösung tritt deutliche, grüne Fluoreszenz auf, die allmählich äußerst lebhaft wird (Bildung eines Pyryliumsalzes?).

7,891 mg gaben 20,892 mg CO₂ und 4,816 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	72,00	72,20 %
H	6,72	6,88 „

5. 2-Chlorhydrochalkon und 2-Chlorhydrochalkol (Ku.)



a) 2-Chlorchalkon. 2-Chlorchalkon wird durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd mit Acetophenon nach der Methode von Claisen erhalten. Es entsteht zunächst ein Öl, welches durch Impfen mit p-Methoxychalkon zum Erstarren gebracht werden kann. Ausbeute an Rohprodukt 85—95% der Theorie. Aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisiert: Bläugelbe Nadeln vom Schmp. 51,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Aceton, schwerer löslich in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe und grüngelbem Ablauf.

0,1406 g gaben 0,0848 g AgCl.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ OCl:		Gefunden:
Cl	14,62	14,88 %

b) 2-Chlorhydrochalkon. Die Hydrierung des 2-Chlorchalkons zum 2-Chlorhydrochalkon geschieht in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von 15—20% Platinmohr (bezogen auf den Chalkonkörper). 1 g 2-Chlorchalkon verbrauchten etwas mehr als 95 ccm Wasserstoff, bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck. Nach beendeter Reaktion filtriert man den Katalysator ab, dampft das Filtrat ein und preßt den allmählich erstarrten Rückstand auf Ton ab. Ausbeute 66%

der Theorie. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Prismen, die sich büschelförmig aneinander lagern und bei $46,5^\circ$ schmelzen. Da sich die Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure hellgoldgelb lösen (mit grüngelbem Ablauf), so enthalten sie noch etwas unreduziertes 2-Chlorchalkon; Reinigung über das Oxim.

Das Oxim entsteht leicht aus gleichen Mengen Keton, Hydroxylaminhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat in wenig 70 Prozent Alkohol, bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad. 0,5 g Keton gaben 0,5 g rohes Oxim. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 113° .

5,721 mg Oxim gaben 0,271 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ONCl$:		Gefunden:
N	5,40	5,49 %

Erwärmt man die Lösung des Oxims in wenig Eisessig mit einer geringen Menge 10 Prozent wäßriger Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbad, so ist das Oxim völlig hydrolysiert. Das regenerierte 2-Chlorhydrochalkon krystallisiert in fast farblosen, derben Nadeln vom Schmp. $46,5^\circ$, die sich in konzentrierter Schwefelsäure grünstichig gelb, mit fast farblosem Ablauf lösen.

4,449 mg Hydroketon gaben 2,565 mg AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{18}OCl$:		Gefunden:
Cl	14,50	14,26 %

c) 2-Chlorhydrochalkol. Man behandelt 10 g Chlorchalkon gelöst in 400 ccm Alkohol mit 145 g $2\frac{1}{2}$ proz. Natriumamalgam. Reaktionsdauer etwa 2 Stunden. Das rohe 2-Chlorhydrochalkol bildet ein dickflüssiges, hellgelbes Öl vom Siedepunkt $152-154^\circ$ bei 1—2 mm Druck. — Reinigung des Alkohols über den p-Nitrobenzoesäureester. Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des entsprechenden Esters des Hydrochalkols (siehe weiter oben). Man krystallisiert sie zweckmäßig aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol um. Farblose, kleine, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 115° .

Hydrochalkone und Hydrochalkole 121

6,210 mg gaben 0,191 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4ClN$:		Gefunden:
N	3,54	3,59 %

Zur Hydrolyse wird der Ester mehrere Stunden lang mit 5% prozent. alkoholischer Kalilauge auf 50° erwärmt (man nimmt auf 8,5 g Ester etwa 50 ccm Lauge). Isolierung des Alkohols wie beim Hydrochalkol. Das gereinigte Chlorhydrochalkol bildet ein hell orangefarbenes, sehr zähflüssiges Öl, das etwa 7 Stunden lang bei 80° und 15 mm Druck getrocknet wird. Die Farbe wird durch eine geringfügige Zersetzung des Alkohols bei der Hydrolyse des Esters bedingt. Durch Vakuumdestillation läßt sich der Alkohol nicht weiter reinigen, da beim Erhitzen auf höhere Temperatur Wasserabspaltung einsetzt.

Hydroxylgruppenbestimmung. 0,4057 g gaben beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid 88,8 ccm CH_4 bei 14° und 750 mm; 0,4828 g gaben 47,9 ccm CH_4 bei 14° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}Cl(OH)$:		Gefunden:
OH	6,89	6,81 7,07 %

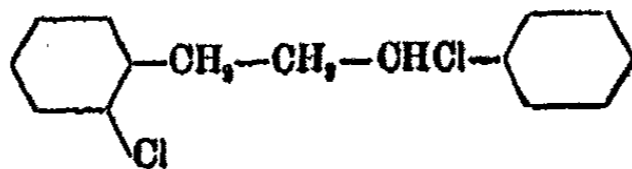
Dichtebestimmung. 2,155 ccm Chlorhydrochalkol wogen bei 21° 2,5076 g. $D_{21} = 1,1836$.

Bestimmung des Brechungsvermögens. $n_D^{18} = 1,5881$, also $MR = 70,88$ (Lorenz-Lorentzsche Formel); durch Addition der Atomrefraktionen berechnet sich die Molekularrefraktion zu 71,06.

Zur näheren Charakterisierung des Chlorhydrochalkols wurde noch das Phenylurethan dargestellt. Gleich molekulare Mengen von Chlorhydrochalkol und Phenylisocyanat wurden 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es entstand ein dunkelbrauner, zäher Sirup, der beim Behandeln mit Ligroin krystallinisch wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 100,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt 80% der Theorie.

5,148 mg gaben 0,173 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2NCl$:		Gefunden:
N	3,88	3,91 %

d) α -Chlor- α -phenyl- γ -(*o*-chlorphenyl)-propan,

Darstellung dieser Verbindung in Anlehnung an eine von Dieckmann und Kämmerer¹⁾ gegebene Vorschrift. Man leitet in das 2-Chlorhydrochalkol bei 60° trockenen Chlorwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit trübt sich das Öl und nimmt einen dunkleren Ton an; bald scheidet sich dann in ziemlicher Menge Wasser aus. Nach eintägigem Einleiten von HCl wird das Wasser abgetrennt und das Öl nochmals mit trockenem HCl behandelt. Die fraktionierte Destillation des Rohproduktes ergibt in der Hauptsache ein schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl vom Sdp. 151–154° (bei 2 mm Druck). Ausbeute etwa 70% der Theorie. Bei der Destillation bleibt ein zähes Harz zurück.

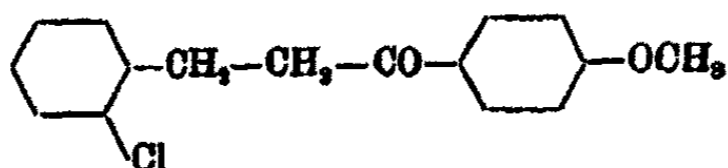
0,1951 g gaben 0,1876 g AgCl.
0,1768 g „ 0,1694 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}Cl_2$:
Cl 26,76

Gefunden:
28,80 28,77%

Wie die Bestimmung der Jodzahl zeigte, enthielt unser Dichlorkörper etwa 10% *o*-Chlordiphenylpropen, welches wahrscheinlich durch HCl-Abspaltung bei der Vakuumdestillation entstanden war. — Der Versuch, aus dem Dichlordiphenylpropan durch Chlorabspaltung mit Kupferbronze α -Phenylhydrinden darzustellen, mißlang.

6. 2-Chlor-4'-methoxyhydrochalkon (Ku),



Man kondensiert *o*-Chlorbenzaldehyd mit *p*-Methoxyacetophenon zum 2-Chlor-4'-methoxychalkon und reduziert diese Verbindung mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin.

¹⁾ Ber. 39, 3049 (1906).

Die Kondensation erfolgt auf die übliche Weise. Ausbeute sehr gut. Perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 89—90°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer löslich in Alkohol, noch schwerer in Ligroin. Aus Ligroin mehrfach umkrystallisiert: Schmp. 91,5—92°. Konzentrierte Schwefelsäure löst tieforange mit orange gelbem Ablauf.

0,1272 g gaben 0,0660 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2Cl$:
Cl 18,01

Gefunden:
12,84 %

Reduktion von 1 g Chalkon in Eisessiglösung mit 0,2 g Platinmohr und etwa 90 ccm Wasserstoff (bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck). Ausbeute etwa 50%. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose, kleine Nadelchen vom Schmp. 48,5°. Sehr leicht löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig. Weitere Reinigung des Hydrochalkons über das Oxim.

Das Oxim bildet feine Nadelchen vom Schmp. 90—91°, die sehr leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Chloroform sind.

5,582 mg gaben 0,289 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2ClN$:
N 4,88

Gefunden:
4,96 %

Das aus dem Oxim mit Eisessig und Schwefelsäure regenerierte „Hydrochalkon“ krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 48°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb mit farblosem Ablauf lösen.

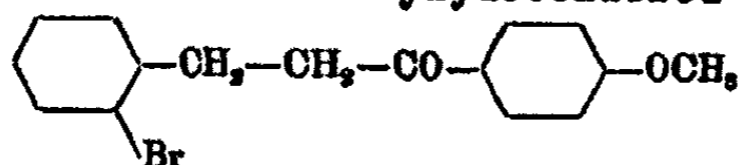
2,589 mg gaben 1,812 mg AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2Cl$:
Cl 12,92

Gefunden:
12,78 %

Alle Versuche, das Chlormethoxyhydrochalkon mit Natriumamalgam zum entsprechenden Hydrochalkol zu reduzieren, verliefen negativ.

7. 2-Brom-4'-methoxyhydrochalkon (Ka.),



Man stellt zunächst 2-Brom-4'-methoxychalkon her und reduziert dieses Chalkon mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin.

a) 2-Brom-4'-methoxychalkon. Man erhitzt eine Lösung von 1 g p-Methoxyacetophenon und 1,4 g o-Brombenzaldehyd [dargestellt aus o-Bromtoluol mit Chromylchlorid¹⁾] in 5 ccm Alkohol bis zum Sieden und gibt 1 ccm 10 procent. Natronlauge hinzu. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen kühlt man ab und saugt die auskrystallisierten, seidenartigen, schwach grünlich gefärbten langen Nadeln ab. Ausbeute 0,75 g. Aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 79,5°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine schön orangefarbene Lösung mit tiefgelbem Ablauf.

4,902 mg gaben 2,916 mg AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2Br$:	Gefunden:
Br 25,28	25,82 %

o-Brombenzaldehyd läßt sich bei dieser Kondensation durch o-Brombenzalchlorid ersetzen.

b) 2-Brom-4'-methoxyhydrochalkon. Reduktion von 1 g Chalkon im Hydrierungsapparat in 10 ccm Eisessig mit 83 ccm Wasserstoff (16°) bei Gegenwart von 0,3 g Platinmohr. Nach dem Filtrieren und Abdampfen der Eisessiglösung hinterbleibt ein Öl, welches strahlig-krystallinisch erstarrt und dann bei 50° schmilzt. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Fast farblose (leicht grünliche) Nadeln vom Schmp. 65°, welche mit konzentrierter Schwefelsäure kaum noch Halochromie zeigen.

2,805 mg gaben 1,610 mg AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2Br$:	Gefunden:
Br 25,08	24,48 %

Zur Überführung in das Oxim gibt man zur Lösung von 1 g Keton in 5 ccm Alkohol eine Lösung von 2,1 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,4 g wasserfreiem Natriumacetat in wenig Wasser und kocht das Ganze 24 Stunden lang auf dem Wasserbade. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 99,5—100°. Ausbeute 0,9 g reines Oxim.

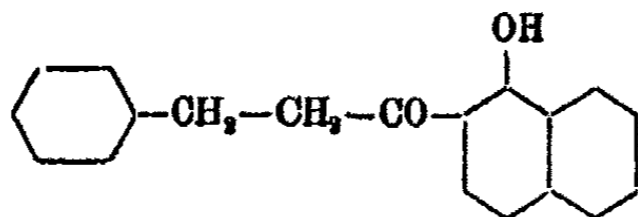
5,044 mg gaben 0,185 ccm N bei 16,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NBr$:	Gefunden:
N 4,19	4,28 %

¹⁾ Ch. M. Stuart u. W. J. Elliott, Soc. 53, 808 (1888).

Durch Erwärmen der Eisessiglösung des Oxims mit 10 Prozent wäßriger Schwefelsäure wird das Hydroketon in reinem Zustand vom Schmp. 65° zurückgewonnen.

8. Dihydro-benzal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Man stellt zunächst nach v. Kostanecki¹⁾ durch Kondensation von Acetonaphthol mit Benzaldehyd Benzalaceto-1-naphthol dar. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 129°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe und gelbrotem Ablauf lösen. Dann reduziert man 1 g Benzalacetonaphthol in 50 ccm Eisessig so lange mit Wasserstoff bei Gegenwart von 0,2 g Platinmohr, bis die anfangs orange Farbe der Lösung nach schwach Gelbgrün umgeschlagen ist, isoliert das Reduktionsprodukt wie üblich und krystallisiert es aus Eisessig um. Ausbeute 75% der Theorie. Hellgelbstichige Krystalle vom Schmp. 98°, die in Alkohol, Eisessig und Toluol leicht löslich sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und farblosem Ablauf lösen.

7,898 mg gaben 22,421 mg CO₂ und 3,980 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
C	82,61	82,65 %
H	5,80	6,02 „

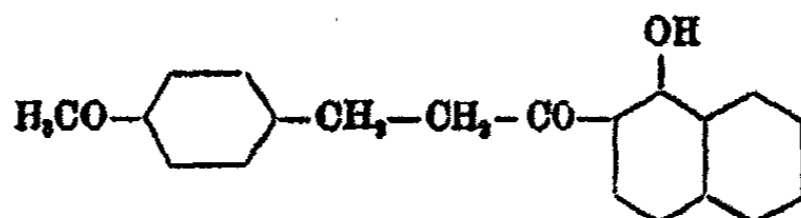
Acetylderivat. Erhalten durch Erwärmen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, fast farblose Nadelchen, die zu sternartigen Gebilden zusammengewachsen sind. Schmp. 89—90°. Eine Mischprobe mit dem Grundkörper schmolz bei 78°.

8,752 mg gaben 25,505 mg CO₂ und 4,585 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ O ₃ :		Gefunden:
C	79,24	79,48 %
H	5,70	5,86 „

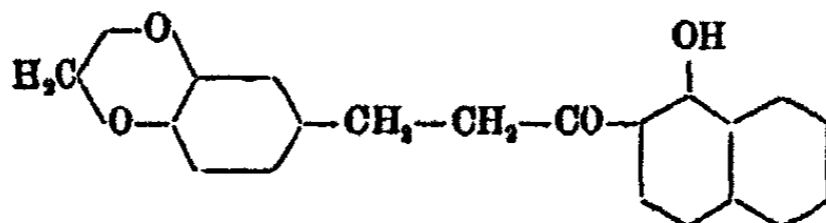
¹⁾ Ber. 31, 705 (1898).

9. Dihydro-anisal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Entsteht nach Pfeiffer und Grimmer¹⁾ in guter Ausbeute durch katalytische Reduktion von Anisalacetonaphthol. Zur Reduktion mit naszierendem Wasserstoff versetzt man eine Lösung von 0,9 g Anisalacetonaphthol in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen so lange portionsweise mit Zinkstaub, bis die orangerote Farbe der Lösung in Hellgelb-Grün umgeschlagen ist. Dann filtriert man vom Zinkstaub ab, verdünnt das Filtrat mit viel Wasser und neutralisiert weitgehend mit fester Soda. Es entsteht ein reichlicher, dunkelgelber Niederschlag, der durch Dekantieren abgetrennt und dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Hellgelbe Krystalle, die bei 108° schmelzen und mit dem auf katalytischem Wege erhaltenen Produkt vom Schmp. 108° keine Depression zeigen. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb mit farblosem Ablauf. Die Ausbeute ist schlecht.

10. Dihydro-piperonal-2-aceto-1-naphthol (L.),



Man löst möglichst weitgehend 0,5 g Piperonal-acetonaphthol [dargestellt nach v. Kostanecki²⁾; Schmp. 156°] in 75 ccm Eisessig, gibt 0,15 g Platinmohr hinzu und leitet Wasserstoff ein, bis die ursprünglich lebhaft orangerote Farbe in Hellgelb-Grün umgeschlagen ist. Anarbeiten wie üblich. Aus Alkohol umkrystallisiert: Feine, fast farblose (schwach bräunliche), mehrere Zentimeter lange Nadeln vom Schmp. 103 bis 104°. Ausbeute 90% der Theorie. Konzentrierte Schwefel-

¹⁾ Ber. 50, 926 (1917); dort ist der Schmelzpunkt der Substanz zu 114° angegeben.

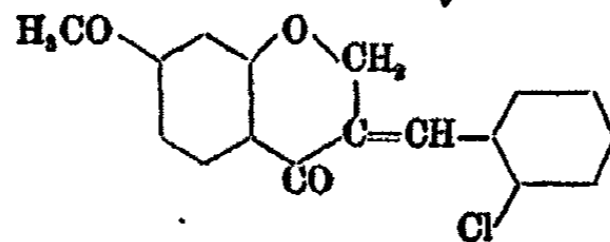
²⁾ Ber. 31, 707 (1898).

säure löst mit gelber bis gelbbrauner Farbe und farblosem Ablauf.

7,307 mg gaben 20,160 mg CO₂ und 3,461 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ :		Gefunden:
C	75,00	75,25 %
H	5,04	5,30 "

11. o-Chlorbenzal-7-methoxychromanon (Ka.),



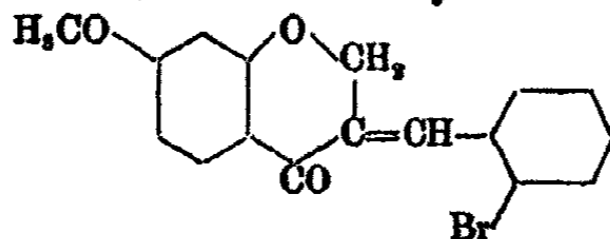
Man erhitzt eine Lösung äquivalenter Mengen von 7-Methoxychromanon und o-Chlorbenzaldehyd in möglichst wenig Alkohol zum Sieden und gibt tropfenweise 10 prozent. wäßrige Natronlauge bis zur Orangefärbung hinzu. Dann läßt man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf es allmählich krystallinisch erstarrt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 132°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schön oranger Farbe und gelbem Ablauf.

5,268 mg gaben 2,538 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	11,80	11,92 %

Reduktion der Benzalverbindung in Eisessiglösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin. Man nimmt auf 0,5 g Benzalverbindung 25 ccm Eisessig und 0,2 g Platinmohr. Auf die übliche Weise aufgearbeitet und aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmp. 75°. — Das Oxim des Hydrierungsproduktes schmilzt bei 162—163°.

12. o-Brombenzal-7-methoxychromanon (Ka.),



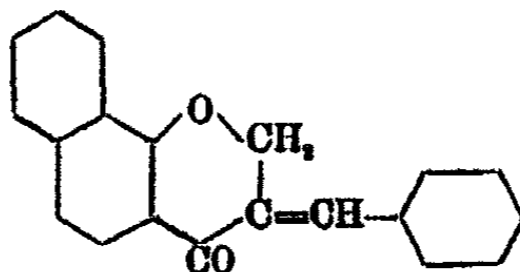
Man gibt zur warmen Lösung von 1,1 g o-Brombenzaldehyd und 1,1 g 7-Methoxychromanon in 1 ccm Alkohol 5 Tropfen

128 P. Pfeiffer, Kalckbrenner, Kunze u. Levin:

10 Prozent. Natronlauge. Die Lösung färbt sich intensiv rot-orange; nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in farbloser, fein krystallinischer Form aus. Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert: Fast farblose, leicht grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 164°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelboranger Farbe und gelbem Ablauf lösen.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2Br$:		Gefunden:
Br	23,16	22,72%

13. Benzal-naphthochromanon (L.),



Entsteht durch Kondensation von Naphthochromanon mit Benzaldehyd. Naphthochromanon selbst wurde nach Pfeiffer und Grimmer¹⁾ durch katalytische Reduktion des Naphthochromons erhalten. Schmelzpunkt des reinen Naphthochromanons 102° (Pfeiffer und Grimmer geben 104,5° an).

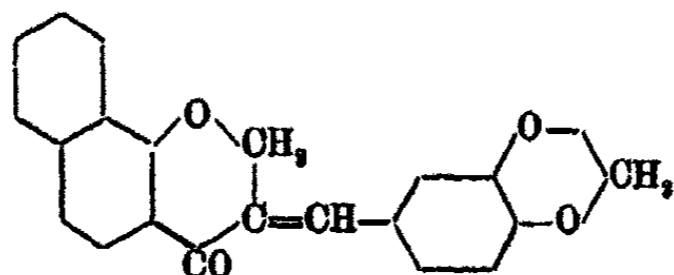
Zur Darstellung des Benzal-naphthochromanons versetzt man eine Lösung von 0,3 g Naphthochromanon und 0,15 g Benzaldehyd in 3 ccm Alkohol mit 1 ccm 10 prozentiger wäßriger Natronlauge (es tritt sofort Rotfärbung ein), erhitzt bis eben zum Sieden und überläßt die Flüssigkeit sich selbst. Nach etwa einer Stunde beginnt die Ausscheidung kleiner Nadelchen, nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Der abgeseugte, auf Ton abgepreßte Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisieren aus 70 Prozent. Alkohol oder 70 Prozent. Eisessig feine, gelbe Nadelchen, die sich auf dem Filter zu glänzenden, gelben Flächen verfilzen. Schmp. 131—132°; Ausbeute etwa 50% der Theorie. Spielend löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol, unlöslich in Wasser.

¹⁾ Ber. 50, 926 (1917).

6,580 mg gaben 20,128 mg CO₂ und 8,088 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
O	88,92	84,08 %
H	4,88	5,20 „

14. Piperonal-naphthochromanon (L.),

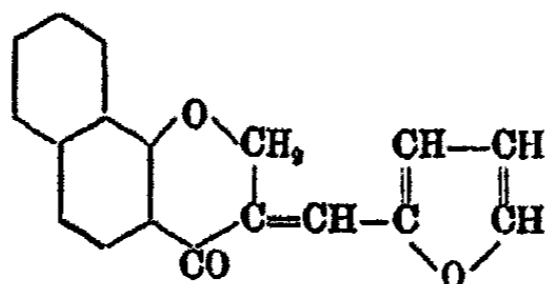


Man versetzt eine konzentrierte, alkoholische Lösung von 1 g Naphthochromanon und 0,75 g Piperonal mit 1,5 ccm 10 prozent. wäßriger Natronlauge, erhitzt bis eben zum Sieden und überläßt die Lösung sich selbst. Nach etwa 2 Stunden ist die Flüssigkeit zu einem graugrünen Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Stehen nur noch schwarze, harzartige Produkte. Aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert: Hellgelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 170—171°. Ausbeute etwa 25% der Theorie. Löslichkeiten wie bei der Verbindung 13. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

6,681 mg gaben 18,500 mg CO₂ und 2,728 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	76,86	76,09 %
H	4,27	4,80 „

15. Fural-naphthochromanon (L.),



Versetzt man eine Lösung von 0,8 g Naphthochromanon und 0,15 g frisch destilliertem Furfurol in wenig Alkohol mit 1 ccm 10 prozent. wäßriger Natronlauge, so scheidet sich bald ein orangefarbener, krystalliner Niederschlag aus. Man erwärmt vorsichtig kurze Zeit und läßt dann 2 Stunden lang

130 P. Pfeiffer usw.: Hydrochalkone usw.

bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das gelbe Reaktionsprodukt bildet, aus 80 prozentigem Eisessig umkrystallisiert, schöne, cadmiumsulfid-gelbe, glitzernde Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° , die sich in Eisessig, Alkohol und Toluol spielend lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe. Ausbeute etwa 50% der Theorie.

8,089 mg gaben 28,258 mg CO_2 und 3,389 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_8$:		Gefunden:
C	78,26	78,42 %
H	4,88	4,82 „

Bonn, Chemisches Institut, Februar 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Marburg

Über die Gasbenzine
der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G.

Von

F. Krollpfeiffer und H. Seebaum

(Eingegangen am 15. März 1928)

Gelegentlich seiner Arbeiten¹⁾ über den Urteer aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg hat uns F. Schütz um die Untersuchung der nach der Teerscheidung aus den Gasen noch erhältlichen kondensierbaren Produkte, der sogenannten „Gasbenzine“.²⁾ Das von uns untersuchte Produkt war bei der Gelsenkirchener Anlage in etwa der $3\frac{1}{2}$ fachen Menge der „Teerbenzine“ durch Waschen der Schwelgase mit dem Tropföl der bei etwa 200–300° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers und Abtreiben des Waschöles mit Wasserdampf in der üblichen Weise gewonnen. Nach unseren Untersuchungen bestehen die niedrig siedenden neutralen Anteile überwiegend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in den bis 70° siedenden Fraktionen durchschnittlich nur in einer Menge von etwa 80% vertreten. Die von 79–82° siedende Fraktion besteht zu etwa 40% aus Benzol und enthält nur noch 3–4% gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen isolierten wir n-Pentan, 2-Methyl-pentan und n-Hexan. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe versuchten wir nach Abscheidung in Form ihrer Dibromide durch Behandlung mit Zinkstaub aus diesen zu regenerieren und auf diese Weise zu isolieren. Hierbei

¹⁾ Ber. 56, 162, 869, 1091, 1967 (1923); 57, 421, 619, 623 (1924).

²⁾ Ber. 57, 620 (1924).

gelang durch Ozonabbau der Nachweis des 2,3-Pentens in den Fraktionen 33—38° und 36—40°, des 2-Methyl-2,3-butens in der Fraktion 36—40°. Von den Hexenen konnte die Anwesenheit des 2-Methyl-2,3-pentens wahrscheinlich gemacht werden. Cyclopentadien ließ sich in den von 33—44° siedenden Gasbenzinen nachweisen, in der Fraktion 40—50° Schwefelkohlenstoff. An Benzol ermittelte man in den Gesamtgasbenzinen einen Gehalt von 4—5%, an Aceton und Methyläthyl-keton zusammen etwa 1%.

Fraktionierte Destillation der Gasbenzine

Bei einer orientierenden Destillation an einer 1 m langen Kolonne (Birektifikator von Golodetz, gefüllt mit Raschig-ringen aus Glas) lieferten 1750 g der nicht weiter vorbehandelten Gasbenzine folgende Fraktionen¹⁾:

Siedeintervall:	Menge:
15— 36°	150 g
36— 63°	135 g
63— 88°	270 g
88—106°	230 g
106—135°	332 g
135—173°	342 g
173—202°	192 g
Teeriger Kolbenrückstand	25 g
Verlust an nicht kondensierten Benzinen .	74 g

Die Fraktion 174—202° schied beim Abkühlen auf Zimmertemperatur 4 g, beim folgenden Abkühlen im Gemisch von Eis und Salz weitere 19 g Naphthalin aus. 1,5 g Naphthalin lieferten noch das gelbe viscose Destillat des über 202° siedenden teerigen Kolbenrückstandes, so daß man insgesamt 24,5 g, also 1,3% des Gewichts der Gasbenzine an Naphthalin erhielt. Von einer genauen Naphthalinbestimmung konnte abgesehen werden, da ja das hier gefundene Naphthalin sicherlich nur in ganz untergeordneter Menge aus dem Schwelgas stammt.

¹⁾ Destilliert wurde bis 135° mit nicht isolierter, bis 173° mit gegen Wärmeverlust isolierter Kolonne, über 173° mit Hempelschem Fraktionieraufsatz von 85 cm Länge. Auf Kondensation der bei Wasserkühlung nicht kondensierbaren Anteile wurde verzichtet, sie erscheinen deshalb als Verlust.

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 133

Die Hauptmenge des Naphthalins ist bei der Abtreibung der Gasbenzine mit Wasserdampf aus dem Waschöl in diese übergegangen. Im folgenden haben wir uns eingehend mit der Untersuchung der bis 85° siedenden neutralen Leichtbenzine unter Verzicht auf die Untersuchung der schwer kondensierbaren Anteile, also mit etwa einem Drittel der Gesamtmenge der Gasbenzine, beschäftigt.

Die mehrmals zur Entfernung der unwesentlichen Mengen saurer Anteile mit 2 Prozent. Natronlauge behandelten rohen Gasbenzine lieferten nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über geglühtem Natriumsulfat bei der ersten Destillation an der gut wirkenden Kolonne folgende niedrig siedende Fraktionen:

Siede- intervall:	Annähernder Prozentgehalt vom gesamten Gasbenzin:
9—36°	10,0 %
36—62°	6,5 „
62—67°	6,0 „
67—70°	4,5 „
70—84°	7,5 „
Rest	64,0 „
Verlust an nicht kondensierten Anteilen .	1,5 „

Durch Weiterverarbeitung der einzelnen Anteile nach den Prinzipien der fraktionierten Destillation¹⁾ siedeten schließlich nach mehrfacher Fraktionierung größere Mengen in engbegrenzten Temperaturintervallen. Der Anteil dieser so erhaltenen natürlichen Fraktionen an den Gesamtgasbenzinen betrug:

Siede- intervall:	Prozentgehalt vom gesamten Gasbenzin:
33—36°	etwa 2,9 %
36—40°	„ 1,5 „
63—67°	„ 4,0 „
67—70°	„ 4,2 „
79—82°	„ 1,6 „

Diese natürlichen Fraktionen haben wir nun einer eingehenden chemischen Untersuchung auf die in ihnen enthaltenen

¹⁾ Von der Wiedergabe genauerer Daten der Fraktionierung sei an dieser Stelle abgesehen, sie finden sich in der Dissertation von H. Seebaum, Marburg 1924.

Kohlenwasserstoffe unterzogen. Unsere Arbeitsmethode entwickelten wir an der der Menge nach größten Fraktion vom Sdp. 67—70°, aus welchem Grunde wir sie auch zunächst an dieser Fraktion kurz wiedergeben.

Gasbenzinfraction von 67—70°

$$d_4^{20} = 0,704, n_{D_0}^{20} = 1,4018, \text{Bromzahl} = 108,9$$

Isolierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs: Aus 100 g der Fraktion entfernte man geringe Mengen schwefelhaltiger Verbindungen (Sulfide) durch Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid und ließ das so gereinigte Produkt bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur in 100 ccm eisgekühlte konzentrierte Schwefelsäure einlaufen. Den nicht angegriffenen Anteil schied man nach Abtrennung der durch die Umsetzungsprodukte der Olefine schwarzbraun gefärbten Schwefelsäure durch Destillation von den in ihm gelösten Polymerisationsprodukten. Das von 68—70° übergehende Destillat schüttelte man bei Zimmertemperatur mehrfach mit 12 prozent. rauchender Schwefelsäure, bis bei kurzer Einwirkung keine merkliche Verfärbung der Säure mehr eintrat. Nach Waschen mit Wasser, verdünnter Sodalösung und Trocknen über Natriumsulfat siedete die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs von 68,6—69°. Dieser Siedepunkt änderte sich bei nochmaliger Destillation über Natrium nicht. Die Bestimmung der Dampfdichte und der physikalischen Konstanten lassen keinen Zweifel über die Identität mit n-Hexan.

0,0894 g gaben 25,8 ccm Luft bei 17° und 760 mm.

0,0911 g „ 25,45 ccm Luft bei 17° und 760 mm.

C_6H_{14} : Ber. M 86,1. Gef. M 86,8, 88,0

Sdp. 68,6—69°. — $d_4^{16,6} = 0,6624$. — $d_4^{20} = 0,660$. — $n_D = 1,37478$, $n_{H_0} = 1,37673$, $n_B = 1,38128$, $n_Y = 1,38496$ bei 16,6°. — $n_{H_0}^{20} = 1,3752$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{14} :	29,77	29,91	0,47	0,74
Gef.:	29,74	29,88	0,46	0,72

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 135

Physikalische Konstanten	n-Hexan aus Gasbenzin	Literaturangaben		
		Eisenlohr ¹⁾	Brühl ²⁾	Schütz ³⁾
Sdp.	68,6—69°	68,8—68,4°	68,8—68,4°	68—69°
d_4^{20}	0,660	0,660	0,660	0,705
n_D^{20}	1,3752	—	—	—
n_D^{20}	—	1,3754	1,3754	1,3980
n_a^{20}	1,3782	1,3784	1,3784	—

Der gegen Schwefelsäure beständige Anteil der Fraktion 67—70°, also der Gehalt an n-Hexan, beträgt etwa 20%.

Versuche zur Charakterisierung und Isolierung des ungesättigten Anteils der Fraktion 67—70°: Die Anwendung eines selektiv wirkenden Lösungsmittels zur Abtrennung und Gewinnung der 80% ungesättigten Verbindungen, wie es z. B. das Edeleanuverfahren⁴⁾ zur Refinement der Erdöle im flüssigen Schwefeldioxyd mit Erfolg benutzt, schien hier wenig aussichtsreich.⁵⁾ Orientierende Versuche zur Charakterisierung der beim Abbau mit Permanganat erhaltenen Produkte führten zu schwer trennbaren Gemischen, in denen lediglich Ameisensäure einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Versuche, die in Frage kommenden Hexene durch Wasseranlagerung in Hexylalkohol überzuführen, was A. Michael und N. Hartmann⁶⁾ beim Hexen aus Mannit durchführen konnten, verliefen trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht in dem erwünschten Sinne.

Erfolgversprechender schien uns die Abscheidung der ungesättigten Anteile in Form ihrer Bromadditionsprodukte und ihre Regeneration aus diesen. Über ihre Konstitution sollte uns dann der Ozonabbau nach Harries Aufklärung verschaffen.

Da die direkte Bromierung der von den Sulfiden befreiten

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 75, 588 (1911).

²⁾ Ann. Chem. 200, 188 (1879).

³⁾ Ber. 56, 869 (1923). Diese Konstanten sind von d_4^{20} bzw. n_D^{20} auf d_4^{20} bzw. n_D^{20} umgerechnet.

⁴⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 578 (1923).

⁵⁾ Vgl. hierzu Frank und Arnold, Z. f. angew. Chem. 36, 217 266 (1923).

⁶⁾ Ber. 39, 2150 (1906).

Fraktion 67—70° mit flüssigem Brom selbst bei guter Kühlung unter Dunkelfärbung wenig einheitlich verlief, benutzte man, um auch die Anwendung eines Lösungsmittels zur Verdünnung des Broms zu vermeiden, einen trockenen Kohlensäurestrom zur Einführung des Broms im gasförmigen Zustande. Unter diesen Bedingungen wurde das Brom zunächst glatt addiert, später trat allerdings auch hierbei Dunkelfärbung ein. Beim Auftreten von Bromwasserstoff im Abgas stellte man die Bromzufuhr ab. 200 g der so behandelten Fraktion lieferten nach Waschen mit Wasser, verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium bei der Destillation zunächst unter mäßigem Vakuum etwa 67 g tiefsiedendes Destillat, in dem neben dem gesättigten Anteil noch ungesättigte Produkte vorlagen. Vom Abdestillieren der unbromierten leicht flüchtigen Bestandteile an der Kolonne unter gewöhnlichem Druck sah man ab, da einerseits hierbei stets Bromwasserstoffabspaltung eintrat, andererseits bereits während der Bromierung ein großer Teil dieser Produkte durch den Kohlensäurestrom infolge ihrer großen Dampfspannung entführt war, so daß keine quantitativ verwertbaren Zahlen zu erwarten waren. Unter 12 mm Druck destillierte dann nach einem sehr geringen Vorlauf fast die ganze Menge (140 g) von 70—95° über. Das zuerst durchsichtige schmutziggrüne Destillat färbte sich beim Stehen dunkler. Nach nochmaligem Durchschütteln mit verdünnter Sodalösung lieferte das über Chlorcalcium getrocknete Destillat bei der fraktionierten Destillation im Vakuum unter 12 mm Druck 100 g eines von 73—81° siedenden farblosen Öles, dessen Hauptmenge bei nochmaliger Vakuumdestillation unter 12 mm Druck von 75—77° übergang.

0,2831 g gaben 0,8590 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_{13}Br_2$:		Gefunden:
Br	65,53	65,54 %

Sdp₁₂'' = 75—77°. — $d_4^{25,5} = 1,6105$. — $d_4^{20} = 1,616$. — $n_D = 1,50528$, $n_{He} = 1,50878$, $n_B = 1,51718$, $n_Y = 1,52418$ bei 25,5°. — $n_D^{20} = 1,5113$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{13}Br_2$:	44,95	45,19	0,82	1,38
Gef.:	44,94	45,21	0,90	1,41

	Sdp.	Druck	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{15}
Dibromhexan aus Gasbenzin	75—77°	12"	1,616	—	1,5119
1,2-Dibromhexan ¹⁾	77—78°	15"	1,586*	1,5081*	—
" ²⁾	82—83°	11"	1,588*	—	—
2,3-Dibromhexan ³⁾	195—197°	—	1,577*	—	—
" ⁴⁾	78°	12"	—	—	—
2,3-Dibrom-2-methyl-pentan ⁵⁾	82—84°	16"	1,581*	—	—
" ⁶⁾	70°	14"	1,576*	1,5040*	—
" ⁷⁾	78—75°	16"	1,584	—	—
3,4-Dibrom-2,2-dimethyl- butan ⁸⁾	91—92°	14"	1,586*	—	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

Zur Bestimmung der Bromzahl benutzte man die Methode von McIlhiney⁹⁾, die neben der Menge des addierten Broms auch über etwa in Nebenreaktion erfolgte Substitution Auskunft gibt.

0,9522 g verbrauchten 1,1990 g Br, davon zur Addition 1,0871 g Br, Bromzahl: 108,9.

Das Dibromhexan vom Sdp.₁₂ 75—77° spaltete bei einstündigem Kochen mit Dimethylanilin keinen Bromwasserstoff ab. Zur Regeneration des zugrunde liegenden ursprünglichen ungesättigten Kohlenwasserstoffs behandelte man das Dibromderivat mit Zinkstaub. Nach Beobachtungen von A. Bayer¹⁰⁾ geben bekanntlich die Dibromide von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die beide Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, diese beim Behandeln mit Zinkstaub unter Regeneration der ihnen zugrunde liegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe wieder ab. Der Ozonabbau des so erhaltenen

- ¹⁾ Beresteyn, Bull. Soc. Chim. Belgique 25, 293 (1911).
²⁾ Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39, 988 (1926).
³⁾ Hecht u. Strauss, Ann. Chem. 172, 69 (1874).
⁴⁾ Welt, Ber. 30, 1494 (1897).
⁵⁾ Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 368 (1895).
⁶⁾ Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 144 (1923).
⁷⁾ Read u. Fletscher, Chem. Zentralbl. 1925, II, 462.
⁸⁾ Claessens, Bl. [4] 5, 113 (1909).
⁹⁾ Am. Soc. 21, 1087 (1899).
¹⁰⁾ Ann. Chem. 245, 169 (1888).

Hexens und der ursprünglichen Gasbenzinfraction 67—70° sollten dann zum Nachweis der Identität des Hexens aus dem Dibromid mit dem ursprünglich vorhandenen Hexen dienen, da ja die Möglichkeit der Verschiebung der Doppelbindung bei der Regeneration des Hexens aus dem Dibromid, wenn auch wenig wahrscheinlich, nicht absolut ausgeschlossen ist.

In einen mit 50 cm langer Kolonne verbundenen Rundkolben ließ man 100 g Dibromhexan (Sdp.₁₃ 73—81°) langsam zu einer Aufschlammung von 80 g Zinkstaub in 300 cm Eisessig tropfen. Das schon durch die Reaktionswärme in die Kolonne steigende Hexen wurde zum Schluß durch Erhitzen des Eisessigs abdestilliert. Der zwischen 60° und 70° übergehende Anteil betrug nach Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung über Chlorcalcium getrocknet 16 g (etwa 47% der Theorie). Bei weiterer Fraktionierung ging fast die ganze Menge von 62—65° über.

0,8818 g verbrauchten nach Mc Ilhiney 0,6881 g Br, davon addiert: 0,6181 g Br = 97,2% Hexen.

Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten zerlegte man weiter in die Destillate: I. Sdp. 62,5—64° (7 g), II. Sdp. 64—64,4° (6 g).

I. Sdp. 62,5—64°. — $d_4^{20} = 0,6921$. — $d_4^{25} = 0,690$. — $n_D^{20} = 1,39523$, $n_{H_2O}^{20} = 1,39772$, $n_B = 1,40380$, $n_Y = 1,40897$ bei 17,5°. — $n_{H_2O}^{25} = 1,3958$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{12}Br$:	29,27	29,44	0,56	0,88
Gef.:	29,15	29,81	0,56	0,89

II. Sdp. 64—64,4°. — $d_4^{20} = 0,6940$. — $d_4^{25} = 0,691$. — $n_D^{20} = 1,39562$, $n_{H_2O}^{20} = 1,39821$, $n_B = 1,40428$, $n_Y = 1,40943$ bei 15,4°. — $n_{H_2O}^{25} = 1,3962$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{12}Br$:	29,27	29,44	0,56	0,88
Gef.:	29,09	29,26	0,57	0,90

(Vgl. die Tabelle S. 139 oben.)

Abbauversuche des ungesättigten Anteils der Fraktion 60—70° mit Ozon: Nach den Arbeiten von Harries¹⁾ waren beim Ozonabbau von Hexenen besondere Schwierigkeiten zu erwarten. Aus diesem Grunde studierten wir zunächst die direkte Einwirkung von Ozon auf die bei 67—70°

¹⁾ Ann. Chem. 374, 838 (1910).

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 139

	Sdp.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	n _D ²⁰ _{lit}	n _D ²⁰
Hexen aus Gasbenzin I	62,5—64°	0,690	1,3980	1,3958	—
" " " II	64—64,4°	0,691	1,3986	1,3962	—
2-Methyl-penten-(2) ¹⁾ I	64,8—65,8°	0,685	1,3948	1,3975	—
" " " II	64—66°	0,685	1,3950	1,3976	—
" " ²⁾ . .	66,7—67,1°	0,688*	1,3980*	—	1,4005*
" " ³⁾ . .	66—69°	—	—	—	—
" " ⁴⁾ . .	65—67°	—	—	—	—
2-Methyl-penten-(1) ⁵⁾ . .	64—66°	—	—	—	—
Hexen-(1) ⁶⁾	67°	0,686*	1,3948*	—	1,3978*
" " ⁷⁾	62°	0,682*	—	—	—
Hexen aus Mannit ⁸⁾ . .	67°	0,688*	1,3987*	—	—
Hexen, Gemisch? ⁹⁾ . .	67°	0,685	—	—	1,397
Hexen aus Teer ¹⁰⁾ . .	etwa 70°	0,686*	—	—	1,3956*
Hexen-2, Kahlbaum ¹¹⁾ .	67—68°	0,6825*	1,3985*	—	1,3960*

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

siedende Gasbenzinfraction.¹²⁾ 100 g lieferten etwa 50 g viscoses Ozonid, dessen Zersetzung zu wohldefinierten einheitlichen Produkten aber Schwierigkeiten bereitete. In den 4—5 g sauren Spaltprodukten, die inkonstant von 50—185° destillierten, konnten einwandfrei lediglich Spuren von Ameisensäure nachgewiesen werden. Beim Versuch, die erhaltenen 15 g neutralen Öle zu fraktionieren, zersetzten sie sich stürmisch. Lediglich die bei der Zersetzung des Ozonids aus den Abgasen mit

¹⁾ Synthetisch dargestellt aus Äthyl-i-propyl-carbinol bzw. Dimethyl-n-propyl-carbinol.

²⁾ Risseghem, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 144 (1923).

³⁾ Read u. Fletscher, Chem. Zentralbl. 1925, II, 462.

⁴⁾ Klingstedt, Ber. 58, 2868 (1925).

⁵⁾ Brooks-Humphrey, Am. Soc. 40, 831 (1918).

⁶⁾ Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 588 (1911).

⁷⁾ Kirmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39, 988 (1926).

⁸⁾ Landolt-Jahn, Ph. Ch. 10, 302 (1892).

⁹⁾ v. Auwers, Ann. Chem. 415, 109 (1918).

¹⁰⁾ Meyer u. Tanzen, Ber. 46, 3194 (1913).

¹¹⁾ Brühl, dies. Journ. [2] 49, 240 (1894).

¹²⁾ Von der ausführlichen Wiedergabe experimenteller Einzelheiten sehen wir an dieser Stelle ab, sie sind in der Dissertation von H. Seebaum, Marburg 1924, zu finden.

Wasser ausgewaschenen geringen Mengen leicht flüchtiger Aldehyde bzw. Ketone konnten mit Hilfe von p-Nitrophenylhydrazin abgeschieden werden. Bei der fraktionierten Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin erhielt man bei 108—110° und bei etwa 180° schmelzende Anteile in einer Gesamtmenge von 1 g. Das niedriger schmelzende Produkt bildete nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin und dreimaligem Umkrystallisieren aus 50 proz. Alkohol braungelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 112—113,5°. Es war nicht identisch mit dem von Neuberger¹⁾ beschriebenen p-Nitrophenylhydrazon des n-Butan-β-aldehyds vom gleichen Schmelzpunkt.

3,470 mg gaben 0,861 ccm N bei 14° und 742 mm.

3,885 mg „ 0,897 ccm N bei 14° „ 742 mm.²⁾

p-Nitrophenylhydrazon von C₈H₁₀O: Ber. N 19,0. Gef. N 22,1, 22,0 %
von C₈H₈O: Ber. N 21,76 %.

Eine Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds (Schmp. 123—124°) schmolz bei 117°, eine solche mit dem des Acetons (Schmp. 148—149°) ergab eine Depression des Schmelzpunktes um 20°. Der bei 130° schmelzende Anteil schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent. Alkohol bei 143—144°. Eine weitere Reinigung erlaubte die geringe Menge nicht. Eine Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetons zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Nach allem besteht die Wahrscheinlichkeit, daß hier Gemische der p-Nitrophenylhydrazone des Propionaldehyds und Acetons vorliegen, was auf die Anwesenheit von 2-Methyl-penten-(2) schließen läßt. Der Propionaldehyd könnte allerdings auch durch Ozonabbau des symmetrischen Diäthyläthylens entstanden sein. Für die Bildung des Acetons käme außer dem 2-Methyl-penten-(2) noch das Tetramethyläthylen in Frage. Letzteres wäre aber durch Auffinden seines festen Dibromids (Schmp. 170°) bei Anwesenheit wesentlicher Mengen der Beobachtung nicht entgangen. Zum Vergleich haben wir 2-Methyl-penten-(2) durch Wasserabspaltung sowohl aus dem Äthyl-i-propylcarbinol als auch aus dem Dimethyl-n-propylcarbinol dargestellt.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 67, 88 (1915).

²⁾ Für die Ausführung dieser Mikroanalysen sind wir Herrn Dipl.-Ing. Dr. M. Oberlin zu bestem Dank verpflichtet.

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 141

Dimethyl-n-propylcarbinol: In die stark gekühlte ätherische Lösung der magnesiumorganischen Verbindung aus 49,8 g n-Propylbromid und 9,8 g Magnesium ließ man unter kräftigem Rühren 11,6 g Aceton langsam eintropfen. Das nach $\frac{1}{2}$ stündigem Nachrühren durch Zersetzen mit eiskalter Salmiaklösung gewonnene Carbinol siedete nach dem Trocknen über Natriumsulfat und zweimaliger Rektifikation von 117—122° (19 g). Masson¹⁾ Sdp. 124°, Willcox-Brunel²⁾ Sdp. 122,1 bis 122,9°, Read und Fletscher³⁾ Sdp. 122—124°.

Sdp. 117—122°. — $d_{15,7}^{20} = 0,8127$. — $d_4^{20} = 0,809$. — $n_D^{20} = 1,41087$, $n_{He}^{20} = 1,41257$, $n_B^{20} = 1,41747$, $n_Y^{20} = 1,42161$ bei 15,7°. — $n_{He}^{20} = 1,4107$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{14}O$:	81,29	81,43	0,47	0,76
Gef.:	81,15	81,80	0,48	0,75

Äthyl-i-propylcarbinol: Aus 75 g i-Propylbromid, 15 g Magnesium und 17 g Propylaldehyd erhielt man in gleicher Weise 17 g Carbinol, Sdp. 121—127°, Faworsky⁴⁾ Sdp. 125 bis 127°.

Sdp. 121—127°. — $d_{15,8}^{20} = 0,8269$. — $d_4^{20} = 0,823$. — $n_D^{20} = 1,41741$, $n_{He}^{20} = 1,41957$, $n_B^{20} = 1,42452$, $n_Y^{20} = 1,42876$ bei 15,8°. — $n_{He}^{20} = 1,4177$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{14}O$:	81,29	81,43	0,47	0,76
Gef.:	81,08	81,22	0,46	0,74

Die Wasserabspaltung aus den Carbinolen geschah unter Eiskühlung durch Austropfen auf die doppelte Menge Phosphor-pentoxyd und anschließende Destillation. Die Destillate rektifizierte man nach Waschen mit verdünnter Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium, zum Schluß über Natrium.

2-Methyl-penten-(2) aus Dimethyl-n-propylcarbinol: 19 g Carbinol lieferten 6 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 64,3—65,8°.

0,2751 g verbrauchten nach Mc Ilhiney 0,5374 g Br, davon addiert: 0,5111 g Br = 97,8% Hexen.

¹⁾ Compt. rend. 132, 483 (1901).

²⁾ Am. Soc. 38, 1821 (1916).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1925, II, 462.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 88, 674 (1913).

142 F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum:

Sdp. 64,8—65,8°. — d_{4}^{15} = 0,6870. — d_{4}^{20} = 0,685. — $n_{D} = 1,39661$,
 $n_{He} = 1,39919$, $n_{\beta} = 1,40453$, $n_{\gamma} = 1,41076$ bei 16,1°. — $n_{He}^{20} = 1,3975$.

	M_{α}	M_{D}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_{12}F$:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	29,45	29,62	0,58	0,92

2-Methyl-penten-(2) aus Äthyl-i-propylcarbinol:
 Aus 17 g Carbinol 5 g Kohlenwasserstoff. Sdp. 64—66°.

0,2665 g verbrauchten 0,5168 g Br, davon addiert: 0,4850 g =
 95,8 % Hexen.

Sdp. 64—66°. — d_{4}^{15} = 0,6880. — d_{4}^{20} = 0,685. — $n_{D} = 1,39750$,
 $n_{He} = 1,39998$, $n_{\beta} = 1,40629$, $n_{\gamma} = 1,41170$ bei 14,5°. — $n_{He}^{20} = 1,3976$.

	M_{α}	M_{D}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_{12}F$:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	29,47	29,63	0,58	0,93

Die Ozonisierung der so erhaltenen Hexene ließ sich trotz Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel selbst bei guter Kühlung nur in Mengen von 3—4 g durchführen und endete selbst unter diesen Bedingungen mehrmals mit dem Zerknall der Charge. Das bei der Zersetzung der Ozonide durch Einleiten der Abgase in eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin erhaltene Gemisch von p-Nitrophenylhydrazonen verhielt sich beim Umkrystallisieren aus 50 Prozent Alkohol wie ein aus äquimolekularen Mengen von Propionaldehyd und Aceton erhaltenes p-Nitrophenylhydrazon-gemisch. Zur Isolierung der beiden Komponenten reichten die Mengen nicht. An eine Aufarbeitung der sauren Spaltprodukte war wegen der geringen Mengen nicht zu denken.

Bei der Aufarbeitung einer Ozonidspaltung von 5 g des über das Dibromhexan aus den Gasbenzinen isolierten Hexens konnte lediglich eine geringe Menge eines roh bei 104° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons erhalten werden. Es schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren — ein weiteres Umkrystallisieren erlaubte die geringe Menge nicht — aus verdünntem Alkohol von etwa 108—109°. Eine Mischprobe mit dem bei 109—110° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des i-Valeraldehyds zeigte eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 28°.

Gasbenzinfraction 33—36°

Die 10 % der von 9—36° übergehenden Gasbenzine lieferten bei viermaliger Rektifikation¹⁾ eine Hauptfraction von 33—36°, deren Anteil an den Gesamtgasbenzinen 2,9% betrug. $d_4^{20} = 0,671$, $n_{D,20}^{20} = 1,3825$, Bromzahl 153,9. Alle anderen in engen Grenzen übergehenden Fractionen traten ihrer Menge nach zurück und seien deshalb nur kurz durch Angabe der Bromzahl und Siedepunkte ihrer Dibromide charakterisiert.

Fraction vom Sdp.	Bromzahl	Sdp. des Dibromids
9—16°	161,8	161—171°
16—20°	168,7	167—178°
20—28°	160,6	63— 67° bei 14"
28—33°	157,0	68— 67° „ 18"

Gesättigter Anteil der Fraction 33—36°: Etwa 26% sieden nach Rektifikation über Natrium von 35,2—36,5°.

0,5508 g gaben 15,8 ccm Luft bei 15° und 749 mm.

C_5H_{12} : Ber. M 72,1. Gef. M 77,8.

Sdp. 35,2—36,5°. — $d_4^{20} = 0,6423$. — $d_4^{25} = 0,640$. — $n_D = 1,36258$, $n_{D,15} = 1,36447$, $n_D = 1,36902$, $n_D = 1,37800$ bei 16,1°. — $n_{D,20}^{20} = 1,3627$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_{12} :	25,17	25,29	0,40	0,63
Gef.:	24,93	25,05	0,40	0,64

Ungesättigter Anteil der Fraction 33—36°:

0,5178 g verbrauchten 0,8317 g Br, davon addiert: 0,7966 g Br. Bromzahl 153,9.

200 g der Fraction lieferten bei Verarbeitung in der für die Gewinnung des Dibromhexens beschriebenen Weise 100 g zweimal im Vakuum rektifiziertes Dibromid vom Sdp.₁₄ 56—66°. Bei nochmaliger Rektifikation im Vakuum gingen unter 15 mm Druck 60 g (I) von 57,5—62° und 35 g (II) von 62—66° über. Beim Sieden unter Luftdruck trat bei beiden Fractionen geringe Zersetzung ein.

I. 0,3305 g gaben 0,5393 g AgBr.

II. 0,3021 g „ 0,4973 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$:

Br 69,52

Gefunden:

69,51 69,82 %

¹⁾ Einzelheiten vgl. Dissertation H. Seebaum, Marburg 1924.

144 F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum:

I. Sdp.₁₆'' 57,5–62°. — $d_4^{17,2} = 1,6780$. — $d_4^{20} = 1,670$. — $n_D = 1,50728$, $n_{He} = 1,51088$, $n_B = 2,51957$, $n_Y = 1,52689$ bei 17,2°. — $n_D^{20} = 1,5096$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,86	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,92	41,16	0,82	1,31

II. Sdp.₁₆'' 62–66°. — $d_4^{17,4} = 1,6907$. — $d_4^{20} = 1,687$. — $n_D = 1,50960$, $n_{He} = 1,51816$, $n_B = 1,52190$, $n_Y = 1,52985$ bei 17,4°. — $n_D^{20} = 1,5120$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_5H_{10}Br_2$:	40,86	40,57	0,75	1,21
Gef.:	40,65	40,88	0,82	1,31

Bei der Regeneration des ungesättigten Kohlenwasserstoffs durch Behandeln der Dibrompentene mit Zinkstaub lieferten 48 g des Dibrompentans I 7 g eines von 84–86° siedenden Produktes, dessen Hauptmenge nach nochmaliger Rektifikation von 84,2–87° überging.

0,5991 g verbrauchten 1,8699 g Br, davon addiert: 1,3098 g Br = 95,8% Penten.

Sdp. 84,2–87°. — $d_4^{17,2} = 0,6599$. — $d_4^{20} = 0,658$. — $n_D = 1,38065$, $n_{He} = 1,38310$, $n_B = 1,38915$, $n_Y = 1,39422$ bei 17,2°. — $n_D^{20} = 1,3818$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_5H_{10}F$:	24,67	24,82	0,49	0,78
Gef.:	24,64	24,78	0,49	0,77

Bei Verarbeitung von 80 g des Dibrompentens II erhielt man 4 g Penten vom Sdp. 83,8–86°.

1,2152 g verbrauchten 2,6812 g Br, davon addiert: 2,6290 g Br = 94,8% Penten.

Sdp. 83,8–86°. — $d_4^{18,9} = 0,6642$. — $d_4^{20} = 0,661$. — $n_D = 1,38218$, $n_{He} = 1,38462$, $n_B = 1,39068$, $n_Y = 1,39581$ bei 18,9°. — $n_D^{20} = 1,3819$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_5H_{10}F$:	24,67	24,82	0,49	0,78
Gef.:	24,56	24,70	0,49	0,77

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}
Penten-(1) ¹⁾ . . .	88—89,5°	0,652*	—	—	—
Penten-(1) ²⁾ . . .	80,5—81°	0,642*	—	—	1,3781*
Penten-(2) ³⁾ . . .	86—87°	0,658*	—	1,3812*	1,3789*
Penten-(2) ⁴⁾ . . .	84,5—85°	0,642*	—	1,3787*	—
2-Methyl-buten-(1) ⁵⁾	81—82°	0,655	—	1,376*	—
2-Methyl-buten-(2) ⁶⁾	86,7°	0,664*	—	1,3867*	1,3841*
Penten aus { I.	84,2—87°	0,658	1,3818	—	1,3794
Gasbenzin { II.	88,8—90°	0,661	1,3819	—	1,3794

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Beim Ozonabbau verarbeitete man 11 g von 84—87° siedende Pentene, die als Mittelfraktion durch Regenerierung aus 150 g Dibromid vom Sdp.₁₃ 58—65° gewonnen waren. Selbst beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff trat, wie durch Vorversuche festgestellt werden konnte, oft explosionsartige Zersetzung ein. Auch führte die große Tension der Pentene zu erheblichen Verlusten während des Ozonisierens. Die nach Absaugen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum erhaltenen 6,5 g Ozonid lieferten nach fünfständigem Kochen unter Rückfluß mit Wasser bei der Aufarbeitung 2 g neutrales Öl, das bei der Destillation völlig inkonstant bis 130° überging. Keine der erhaltenen Fraktionen reagierte mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin. Aus dem zur Aufnahme dieses neutralen Öles benutzten Äther konnte nach seiner Wiedergewinnung eine geringe Menge p-Nitrophenylhydrazon, das roh unscharf bei 98°, nach viermaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol immer noch sehr unscharf bei 104° schmolz, gewonnen werden. Eine weitere Reinigung erlaubte die Menge nicht. An sauren Spaltprodukten fielen etwa 3 g rohe flüssige Säure an, deren Hauptmenge bei der Destillation von 130—143°, also in der

¹⁾ Philipow, dies. Journ. [2] 93, 177 (1916).

²⁾ Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39, 988 (1926).

³⁾ v. Auwers, Ann. Chem. 415, 142 (1918).

⁴⁾ Bourguet, Bull. Soc. Chim. de France [4] 35, 1629 (1924).

⁵⁾ Walker-Wood, Soc. 89, 608 (1906).

⁶⁾ Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 588 (1911).

Nähe des Siedepunktes der Propionsäure (141°), übergang. Das Destillat führte man zur Charakterisierung über das Säurechlorid in das Säureanilid über. Das aus Benzol-Ligroin umkrystallisierte Säureanilid schmolz bei 103° und zeigte bei der Mischprobe mit einem bei 105° schmelzenden Vergleichspräparat von Propionsäureanilid keine Depression des Schmelzpunktes. Durch den Nachweis der Propionsäure als Spaltprodukt der Pentenozonide ist die Anwesenheit des Penten-(2) in dem untersuchten Produkt sichergestellt.

Zum Nachweis des Pentens-(2) in der ursprünglichen Gasbenzinfraction 33—36° führte man anschließend noch den direkten Ozonabbau dieser Fraktion durch. Nach mehrfachen, während der Ozonisation explodierten Versuchen, gelang es schließlich, zweimal je 10 g der Fraktion, verdünnt mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff, erschöpfend zu ozonisieren. Bei Zersetzung der erhaltenen 12,5 g Ozonid konnte man durch Einleiten der Abgase in eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin etwa 5 g eines roh bei ungefähr 110° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons isolieren. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das Produkt konstant bei 120—121°. Daß hier nicht das bei 123—124° schmelzende p-Nitrophenylhydrazon des Propionaldehyds vorliegt, zeigte eine Stickstoffbestimmung. Hiernach handelt es sich wahrscheinlich um ein Gemisch der p-Nitrophenylhydrazone des Acet- und Propionaldehyds.

0,1101 g gaben 22,1 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_2$:	$C_9H_{11}O_2N_2$:	Gefunden:
N	23,46	21,76
		22,71 %

Bei der weiteren Aufarbeitung des wäßrigen Zersetzungsrückstandes fiel neben geringen Mengen nicht mit p-Nitrophenylhydrazin reagierenden, inkonstant siedenden neutralen Öles ebenfalls wieder ein seiner geringen Menge wegen nicht trennbares p-Nitrophenylhydrazongemisch an. Unter den sauren Spaltstücken konnte hingegen Propionsäure wieder einwandfrei durch die Darstellung ihres Anilids nachgewiesen werden, wodurch das Vorkommen des Pentens-(2) in der Gasbenzinfraction 33—36° sichergestellt ist.

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 147

Gasbenzinfraction 36—40°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 1,5%. Bromzahl = 157. $d_4^{20} = 0,694$. $n_{D,20}^{20} = 1,3940$.

Gesättigter Anteil der Fraction 36—40°. Etwa 22% sieden nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von 35—45°. Nach weiterer Reinigung durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gingen von 100 g der ursprünglichen Gasbenzinfraction bei der Destillation über Natrium 12,6 g von 35,8—38° und 4,2 g von 38—39° über.

0,0787 g gaben 25,2 ccm Luft bei 18° und 750 mm.

C_5H_{12} : Ber. M 72,1. Gef. M 75,4.

Sdp. 35,8—38°. — $d_4^{15,5} = 0,6578$. — $d_4^{20} = 0,655$. — $n_D = 1,36909$, $n_{He} = 1,37102$, $n_B = 1,37591$, $n_Y = 1,38001$ bei 15,5°. — $n_{He}^{20} = 1,3690$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für C_5H_{12} :	25,17	25,29	0,40	0,68
Gef.:	24,74	25,03	0,40	0,65

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	n_{He}^{20}	n_B^{20}
n-Pentan ¹⁾	36—36,5°	0,628*	1,3546*	—	1,3588*
„ ²⁾	36—37°	0,627*	1,3557*	—	1,3575*
„ ³⁾	36,5—36,8°	0,628*	—	—	1,3580*
i-Pentan ⁴⁾	29—30°	0,619*	1,3527*	—	—
„ ⁵⁾	31°	0,625*	1,3535*	—	1,3554*
Pentan aus ⁶⁾	35,2—36,5°	0,640	1,3608	1,3627	—
Gasbenzin ⁶⁾	35,8—38°	0,655	1,3671	1,3690	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Nach den Siedepunkten handelt es sich bei den gesättigten Anteilen der Gasbenzinfractionen 33—36° und 36—40° der Hauptsache nach um n-Pentan. Die etwas höheren Werte der physikalischen Konstanten sind wahrscheinlich durch geringe Beimengungen von höheren Homologen bedingt.

¹⁾ Gladstone, Soc. 59, 292 (1891).

²⁾ v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. 83, 430 (1913).

³⁾ Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39, 988—991 (1926).

⁴⁾ Eijkman, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1211.

⁵⁾ Aus der Gasbenzinfraction 33—36°.

⁶⁾ Aus der Gasbenzinfraction 36—40°.

148 F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum:

Ungesättigter Anteil der Fraktion 36—40°:

0,5981 g verbrauchten 1,0565 g Br, davon addiert: 0,9891 g Br.
Bromzahl 157.

Aus 200 g der Gasbenzinfraction 36—40° erhielt man durch das beschriebene Bromierungsverfahren nach mehrfacher Rektifikation schließlich 50 g Dibromid, Sdp.₁₄ 61—65° (I) und 25 g Dibromid, Sdp.₁₄ 65—69° (II).

I. 0,2488 g gaben 0,4052 g AgBr. — II. 0,2196 g gaben 0,3602 g AgBr.

Berechnet für C₆H₁₀Br₂:

Gefunden:

Br 69,52 I. 69,45 II. 69,80 %

I. Sdp.₁₄ = 61—65°. — d₄²⁰ = 1,6642. — d₄²⁰ = 1,667. —
n_a = 1,50469, n_{H₀} = 1,50823, n_β = 1,51697, n_γ = 1,52452 bei 21,9°. —
n_{H₀}²⁰ = 1,5091.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₆ H ₁₀ Br ₂ :	40,86	40,67	0,75	1,21
Gef.:	40,97	41,20	0,83	1,34

II. Sdp.₁₄ = 65—69°. — d₄²⁰ = 1,7042. — d₄²⁰ = 1,707. —
n_a = 1,51265, n_{H₀} = 1,51627, n_β = 1,52526, n_γ = 1,53692 bei 21,8°. —
n_{H₀}²⁰ = 1,5172.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₆ H ₁₀ Br ₂ :	40,86	40,67	0,75	1,21
Gef.:	40,53	40,77	0,74	1,60

	Sdp.	d ₄ ²⁰	n _{H₀} ²⁰	n _D ²⁰	n ²⁰
1,2-Dibrom-2-methyl-butan	16" 64—66° ¹⁾	1,668 ²⁾	—	1,5071 ³⁾	1,5087 ³⁾
2,3-Dibrom-2-methyl-butan	16" 64—66° ¹⁾	1,575 [*]	—	—	—
3,4-Dibrom-2-methyl-butan	16" 64—66° ³⁾	1,684 [*]	—	—	—
1,2-Dibrompentan . . .	190—191° ⁴⁾	1,729 [*]	—	—	—
" . . .	13" 68° ⁵⁾	1,668 [*]	—	1,5088 [*]	—
2,3-Dibrompentan . . .	14" 60,5—61° ⁶⁾	1,676 ⁷⁾	—	1,5078 ⁷⁾	—
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraction 33—36° { I.	14" 57—63°	1,669	1,5105	—	1,5089
{ II.	14" 63—66°	1,688	1,5140	—	1,5104
Dibrompentan aus der Gasbenzinfraction 36—40° { I.	14" 61—65°	1,667	1,5091	—	1,5056
{ II.	14" 65—69°	1,707	1,5172	—	1,5186

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet.

¹⁾ Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 27, 357 (1895).

²⁾ Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 596 (1911).

³⁾ Ipatiew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 892 (1898).

⁴⁾ Brochet, Bl. [8] 7, 567 (1892).

⁵⁾ Kirrmann, Bull. Soc. Chim. de France [4] 39, 988 (1926).

⁶⁾ v. Risseghem, Compt. rend. 153, 1696 (1914).

⁷⁾ Wagner-Saizew, Ann. Chem. 179, 307 (1875).

Zur Regenerierung des ungesättigten Anteils verwandte man die Mischung der Dibrompentane I und II. 70 g lieferten hierbei 9 g rohes Penten, woraus man nach weiterer Destillation über Natrium 7 g von 85,7—87,2° siedendes Produkt erhielt. Bei der Spaltung des hieraus erhaltenen Ozonids gewann man aus den Abgasen nur wenig eines nicht auf konstanten Schmelzpunkt zu bringenden p-Nitrophenylhydrazons. Der Ätherauszug des mit Bicarbonat versetzten wäßrigen Zersetzungsrückstandes enthielt nur geringe Mengen eines öligen Produktes, die nicht mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin reagierten. Wohl aber konnte aus dem abdestillierten Äther durch Waschen mit Wasser und nachfolgender Einwirkung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin auf den wäßrigen Auszug ein roh bei 115° schmelzendes p-Nitrophenylhydrazon isoliert werden, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei ungefähr 138—140° und nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 147—148° schmolz. Eine Mischprobe mit dem bei 148—149° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazon des Acetons bewies die Identität beider Produkte. Bei der Aufarbeitung der sauren Spaltstücke erhielt man eine von 105—125° siedende Fraktion. Das hieraus über das Säurechlorid gewonnene Anilid schmolz nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 111—112° und erwies sich durch Mischprobe mit dem bei 112° schmelzenden Acetanilid identisch. Könnte die Auffindung von Essigsäure als Spaltstück beim Ozonabbau von Pentenen sowohl durch die Gegenwart von sym. Methyl-äthyl-äthylen wie auch von Trimethyl-äthylen bedingt sein, so spricht der Nachweis des Acetons als Spaltstück eindeutig für die Anwesenheit von Trimethyl-äthylen (2-Methyl-2,3-buten). Beim direkten Ozonabbau der von 36—40° siedenden ursprünglichen Gasbenzinfraction ließen sich einwandfrei nur Essigsäure und Propionaldehyd als Spaltstücke nachweisen, woraus auch für diese Fraktion die Anwesenheit des schon in der Fraktion 38—36° nachgewiesenen Pentens-(2) folgt. Der Nachweis des aus dieser Fraktion über das Dibromid gewonnenen 2-Methyl-2,3-butens gelang durch Ozonisierung der ursprünglichen Fraktion also nicht.

Gasbenzinfraction 63—67°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 4%. Bromzahl = 144,5. $d_4^{20} = 0,693$, $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,3923$.

Gesättigter Anteil der Fraktion 63—67°: 28% der Fraktion sieden nach der üblichen Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von 65—85°. 50% hiervon gehen nach weiterer Reinigung mit rauchender Schwefelsäure bei der Destillation über Natrium von 64—66° über.

0,0826 g gaben 24,35 cm Luft bei 22° und 739 mm.

C_6H_{14} : Ber. M 86,11. Gef. 86,7.

Sdp. 64—66°. — $d_4^{20} = 0,6582$. — $d_4^{20} = 0,659$. — $n_a = 1,37146$, $n_{\text{H}_0} = 1,37836$, $n_\beta = 1,37800$, $n_\gamma = 1,38194$ bei 20,9°. — $n_{\text{H}_0}^{20} = 1,3738$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C_6H_{14} :	29,77	29,91	0,47	0,74
Gef.:	29,70	29,83	0,46	0,74

	Sdp.	d_4^{20}	$n_{\text{H}_0}^{20}$	n_D^{20}
2-Methylpentan	60,5—61 ¹⁾	0,657*	—	1,3709*
„	61—61,5 ²⁾	0,658*	—	1,3735
3-Methylpentan	63—65 ³⁾	0,668*	—	1,3805*
„	64—67 ⁴⁾	0,685*	—	1,3867
„	63,2 ⁵⁾	0,666*	—	—
Methylpentan an den Gasbenzinen	64—66°	0,659	1,3738	—

* Diese Werte sind auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet

Den physikalischen Konstanten nach liegt hier also das 2-Methylpentan vor.

Ungesättigter Anteil der Fraktion 63—67°:

1,0448 g verbrauchten 1,5144 g Br, davon addiert: 1,5095 g Br. Bromzahl = 144,5.

Während der Bromierung schieden sich trotz sehr guter Kühlung wesentlich mehr schmierige Zersetzungsprodukte an

¹⁾ Zelinsky, Ber. 40, 4743 (1907).

²⁾ Kishner-Klarvikordow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43, 595 (1911).

³⁾ Zelinsky-Zelikow, Ber. 34, 2864 (1901).

⁴⁾ Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 45, 973 (1913).

⁵⁾ v. Risseghem, Bull. Soc. Chim. de Belgique 30, 8 (1921).

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 151

der Kolbenwand ab als in den sonst untersuchten Fraktionen. Nach mehrfacher Rektifikation im Vakuum gingen bei Verarbeitung von 200 g Ausgangsmaterial schließlich 95 g Dibromid unter 24 mm von 98—103° über. Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten verwandte man den aus dieser Fraktion herausdestillierten Hauptanteil vom Sdp.₂₄ 100—101°.

0,2967 g gaben 0,4567 g AgBr.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ Br ₂ :	Gefunden:
Br 65,58	65,68 %

Sdp.₂₄ = 100—101°. — d_4^{20} = 1,6173. — d_4^{25} = 1,615. — $n_D^{20} = 1,50791$, $n_{H_0}^{20} = 1,51188$, $n_D^{25} = 1,51979$, $n_D^{30} = 1,52691$ bei 18,1°. — $n_{H_0}^{25} = 1,5105$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C ₆ H ₁₂ Br ₂ :	44,95	45,19	0,82	1,33
Gef.:	44,95	45,21	0,89	1,41

Die Behandlung von 90 g des Dibromids vom Sdp.₂₄ 98 bis 103° mit Zinkstaub und Eisessig lieferte schließlich 15 g ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 63,8—65°.

Sdp. 63,8—65°. — d_4^{20} = 0,6929. — d_4^{25} = 0,693. — $n_D^{20} = 1,39805$, $n_{H_0}^{20} = 1,39558$, $n_D^{25} = 1,40160$, $n_D^{30} = 1,40698$ bei 20,1°. — $n_{H_0}^{25} = 1,3956$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C ₆ H ₁₀ F:	29,27	29,44	0,56	0,89
Gef.:	28,97	29,14	0,56	0,90

Die Werte der physikalischen Konstanten fallen fast mit denen des Hexens der Gasbenzinfraction 67—70° zusammen. Beim Ozonabbau erhielt man neben nicht trennbaren Gemischen von p-Nitrophenylhydrazonen als einzige durch ihr Anilid wohl zu charakterisierende Substanz Essigsäure, durch deren Nachweis zwar die Lage der Doppelbindung, nicht aber die restliche Kette bestimmt ist.

Gasbenzinfraction 79—82°

Anteil an den Gesamtgasbenzinen etwa 1,6%. Bromzahl = 105,8. $d_4^{20} = 0,785$, $n_{H_0}^{20} = 1,4367$.

Beim Abkühlen mit Äther-Kohlensäureschnee froren aus 100 g dieser Fraktion 22 g Benzol aus. Das nach dem Auftauen über Chlorcalcium getrocknete Produkt lieferte bei der Destillation über Natrium 17,5 g vom Sdp. 77,5—79,5° und

1,4 g vom Sdp. 79—80,3°. Nach Behandlung der Hauptmenge mit konzentrierter Schwefelsäure siedeten 12 g von 78,6—80,8°.

$$d_4^{20} = 0,866, n_D^{20} = 1,4928.$$

$$\text{Reines Benzol}^1): d_4^{20} = 0,880, n_D^{20} = 1,502.$$

Der Erstarrungspunkt des so gewonnenen Benzols lag noch bei -6° . Zur Identifizierung führte man es in das von 91—92° schmelzende m-Dinitrobenzol über. Zur Bestimmung des in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Benzols benutzte man die Methode von Pritzker und Jungkuz.²⁾ Bei Nachprüfung der Methode unter Verwendung von reinem Benzol bekam man in Übereinstimmung mit den Autoren etwa 5—7% zu niedrige Werte.

Benzolbestimmungen

Substanz	Angew. Menge in g	Erhaltene Menge $\text{Ni(CN)}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in g	Gefundene Menge Benzol in g	Gef. %-Gehalt Benzol	Wahrscheinlicher %-Gehalt Benzol ³⁾
Reines Benzol	1,1665	2,8982	1,0974	94,1	100
„ „	1,0904	2,6792	1,0162	93,2	100
Fraktion 78,6—80,8° des ausgefrorenen Benzols . . .	1,0139	2,3060	0,8746	86,3	etwa 92
Nicht-erstarrender Anteil der Gasbenzinfraction 79—82°	3,1611	1,3281	0,5088	15,9	„ 22
Gasbenzinfraction 70—74° .	3,3881	2,2319	0,8466	9,1	„ 15
„ 74—79° .	3,0275	1,8650	0,7074	23,4	„ 29
„ 79—82° .	2,7582	2,3523	0,8922	82,4	„ 38
„ 82—86° .	3,8300	1,5678	0,5947	15,5	„ 21
„ 10—100° .	9,0567	1,6220	0,6158	6,8	„ 12
„ 10—100° .	5,2963	0,8839	0,3858	4,4	„ 11

Unter Berücksichtigung, daß der von 10—100° siedende Anteil der Gasbenzine etwa 40% der Gesamtgasbenzine aus-

¹⁾ v. Auwers, Ann. Chem. 419, 90 (1919).

²⁾ Chem.-Ztg. 48, 455 (1924).

³⁾ Bei diesen Werten ist der etwa 5—7% betragende Fehler in Rechnung gezogen.

Gasbenzin der Schwelanlage Gelsenkirchen 153

macht und unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der angewandten Methode, kann man als Gehalt an Benzol etwa 4–5% der Gesamtbenzine annehmen.

Bei Behandlung der von 79–82° siedenden Fraktion der Gasbenzine mit konzentrierter und rauchender Schwefelsäure erhielt man schließlich 3–4% der Gesamtfraktion eines gesättigten Anteils vom Sdp. 83–87°. Der Dampfdichte und den optischen Konstanten, auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei, nach scheint hier ein Gemisch von Hexan und Heptan vorzuliegen, dessen Aufarbeitung der geringen Menge wegen nicht durchgeführt wurde.

Die vorsichtige Bromierung der Fraktion 79–82° lieferte kein einheitliches Produkt. Nach zehnmaliger Fraktionierung siedeten etwa 13% des rohen Dibromids unter 14 mm von 88–91°. Die Analyse lieferte zwar auf ein Dibromhexan stimmende Halogenwerte, die physikalischen Konstanten waren aber wesentlich höher als die für Dibromhexan bekannten Werte.

Cyclopentadien

Der Nachweis des Cyclopentadiens geschah durch Isolierung als Dimethylfulven. Nach der von Thiele¹⁾ gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Dimethylfulvens aus Aceton und Cyclopentadien versetzte man eine lauwarme Lösung von 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol unter Vermeidung stärkerer Erwärmung mit einem Gemisch von 33 g der Gasbenzinfraction 36–40° und 3,9 g Aceton. Der Ansatz färbte sich sofort dunkelrot. Bei Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation erhielt man schließlich 1 g orange gefärbtes Öl vom Sdp. 52–57° bei 16 mm Druck. Das charakteristisch gefärbte Produkt konnte sowohl durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure²⁾ als auch durch das Verhalten seiner Lösung in Eisessig gegen konzentrierte Schwefelsäure³⁾ als Dimethylfulven erkannt werden.

¹⁾ Ber. 83, 671 (1900).

²⁾ Bildung eines tiefroten Harzes, das auf Wasserzusatz in schwarzen Flocken ausfällt.

³⁾ Bildung weißer Flocken, die in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich sind.

In den niedriger siedenden Gasbenzinfractionen konnte Cyclopentadien lediglich in der Fraktion 33—36° nachgewiesen werden. 33 g dieser Fraktion lieferten 0,7 g Dimethylfulven. In den höher siedenden Gasbenzinfractionen war es nur in der Fraktion 40—44° nachweisbar. (0,6 g Dimethylfulven aus 33 g der Fraktion.)

Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff ließ sich in den von 40—50° siedenden Gasbenzinen durch Isolierung seines schwer löslichen Reaktionsproduktes mit Phenylhydrazin nachweisen, nach welcher Methode schon früher Liebermann und Seyewetz¹⁾ die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol sichergestellt haben.

100 g von 40—50° siedende Gasbenzine wurden in der üblichen Weise durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure von den ungesättigten Verbindungen befreit.²⁾ Die nach der Destillation des gesättigten Rückstandes hinterbleibenden 25 g (Sdp. 40—65°) versetzte man mit Phenylhydrazin. Der nach längerem Stehen abgesaugten festen Ausscheidung entzog man durch Waschen mit Äther das überschüssige Phenylhydrazin. Das hierbei erhaltene phenylsulfocarbazinsäure Phenylhydrazin schmolz bei 96° und zeigte in der Mischprobe mit einem bei 97° schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression. Ausbeute: 3,5 g. Dieser Menge entsprechen etwa 0,9 g Schwefelkohlenstoff. Bei einem Gehalt der Gasbenzine von 1% der Fraktion 40—50° beträgt also der Gehalt an Schwefelkohlenstoff in grober Annäherung etwa 0,01% der Gesamtgasbenzine.

Aceton und Methyl-äthyl-keton

Zur orientierenden Prüfung auf etwa vorhandene Aldehyde oder Ketone schüttelte man zunächst 10 g der verschiedenen Gasbenzinfractionen mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin so lange durch, bis kein Niederschlag mehr entstand. Die Resultate dieser Versuche zeigt die nachstehende Tabelle:

¹⁾ Ber. 24, 788 (1891).

²⁾ Vgl. hierzu F. Schütz, Ber. 56, 874 (1923).

Gasbenzin- fraktion	Menge des aus- geschiedenen p-Nitrophenyl- hydrazons	Schmelzpunkte	
		nach dreimaligem Umkristallisieren	nach fünfmaligem Umkristallisieren
40—44°	0,5 g	123° unscharf	—
44—50°	1,1 g	124° „	—
50—55°	1,6 g	126°	128°
55—59°	3,0 g	125°	128°
59—63°	1,8 g	126°	128°
63—67°	0,2 g	124° unscharf	—
74—79°	0,1 g	116°	—
79—82°	0,2 g	—	127°

Es wurde sowohl aus 50prozent. Alkohol als auch aus Benzol umkristallisiert. Ein Vergleichspräparat des p-Nitrophenylhydrazons von Methyl-äthyl-keton schmolz bei 128°, eine Mischprobe mit dem bei 128° schmelzenden, aus Gasbenzin erhaltenen p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 125—126°. Nur das aus der Fraktion 79—82° erhaltene p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 127°) schmolz in der Mischprobe bei der gleichen Temperatur. Das aus der Fraktion 55—59° isolierte p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 128°) lieferte bei der Verbrennung einen auf das Methyl-äthyl-keton stimmenden Stickstoffwert.

0,2161 g gaben 23,00 ccm N bei 19° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_2O_2$:

N 20,24

Gefunden:

20,5%

Zur Feststellung des Gehaltes der Gesamtgasbenzine an Ketonen schüttelte man 1 kg rohes Gasbenzin so lange mit Bisulfitlauge durch, bis beim Durchschütteln einer Probe mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazon kein Niederschlag mehr entstand. Den mit Soda zersetzten Bisulfitauszug unterwarf man der Wasserdampfdestillation, bis das übergehende Wasser nicht mehr mit p-Nitrophenylhydrazin reagierte. Das Wasserdampfdestillat rektifizierte man an der Kolonne, wobei man die nicht kondensierten Anteile durch eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin hindurchleitete. Aus den nicht kondensierten Anteilen gewann man so 1,5 g eines roh bei 102—109° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und dreimaligem Umkristallisieren aus

156 F. Krollpfeiffer u. H. Seebaum: Gasbenzin

Benzol immer noch sehr unscharf bei 118° schmolz. An Destillat fielen 11 g zwischen 66 und 100° übergehendes Produkt an, das zur Abscheidung des noch gelösten Wassers mit Chlorcalcium übersättigt wurde. Die hinterbleibenden 8,5 g gaben bei der Destillation am Hempelaufsatz folgende Fraktionen: 66—75° = 3,7 g (I); 75—85° = 2 g (II); 85—110° = 2,5 g (III).

p-Nitrophenylhydrazon aus	Schmelzpunkt roh	Schmelzpunkt konstant
I.	128—136°	147—148° ¹⁾
II.	112—115°	144—146° ²⁾
III.	102—107°	127—128° ³⁾

Die p-Nitrophenylhydrazone (I u. II) zeigten in der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat des p-Nitrophenylhydrazons vom Aceton keine Depression, das Hydrazon (III) erwies sich durch Mischprobe identisch mit dem des Methyl-äthyl-ketons. Der Gehalt der Gesamtgasbenzine an Aceton und Methyl-äthylketon zusammen beträgt also etwa 0,8—1,0%. Dieses Resultat bestätigt die Ausführungen von Schütz ³⁾, daß seine Gasbenzine im Gegensatz zu den Teerbenzinen nur sehr wenig Aceton enthalten, da es „wegen seiner großen Löslichkeit so gut wie völlig in die öligen und wäßrigen Destillate eingeht“.

¹⁾ Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent. Alkohol und viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

²⁾ Nach viermaligem Umkrystallisieren aus 50 Prozent. Alkohol und viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol.

³⁾ Ber. 57, 621 (1924).

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut
der Universität InnsbruckÜber die Kondensation der α -Cyanzimtsäure
durch Cyankalium

Von

M. Henze

(Eingegangen am 17. März 1926)

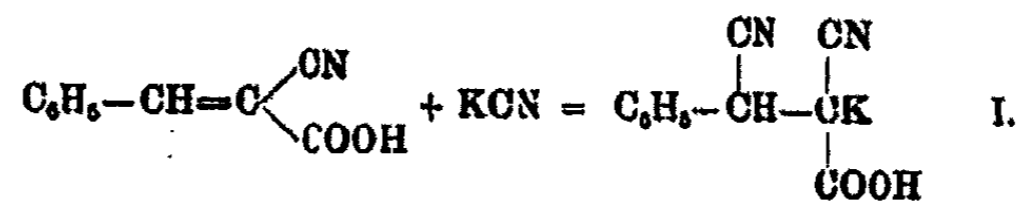
In der Absicht, α -Cyanzimtsäure nach dem Verfahren von Clarke und Francis¹⁾ herzustellen, wonach Bromessigsäure, Benzaldehyd und Cyankalium gleichzeitig in Reaktion gebracht werden, machten wir seinerzeit²⁾ die Beobachtung, daß dabei keine Spur dieser Säure entsteht, sobald man an Stelle der Bromessigsäure die billigere Chloressigsäure anwenden will. Wir erhielten in der Hauptsache eine Verbindung, der wir die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}O_2N_3$ beilegte. Wir sind heute imstande, eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes zu geben.

Durch Änderung der Versuchsbedingungen und Variation in den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien kamen wir zur Überzeugung, daß als Intermediärprodukt zwar die Bildung von α -Cyanzimtsäure anzunehmen sein müsse, daß diese aber sofort eine weitere Umwandlung erfährt. Tatsächlich zeigte sich, daß α -Cyanzimtsäure, in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Cyankalium geschüttelt, ohne kaum wahrnehmbare Erwärmung eine Verwandlung erfährt, wobei ein Vorläufer der Verbindung $C_{20}H_{17}O_2N_3$ entsteht, der unter Kohlensäureverlust in letztere selbst übergeht.

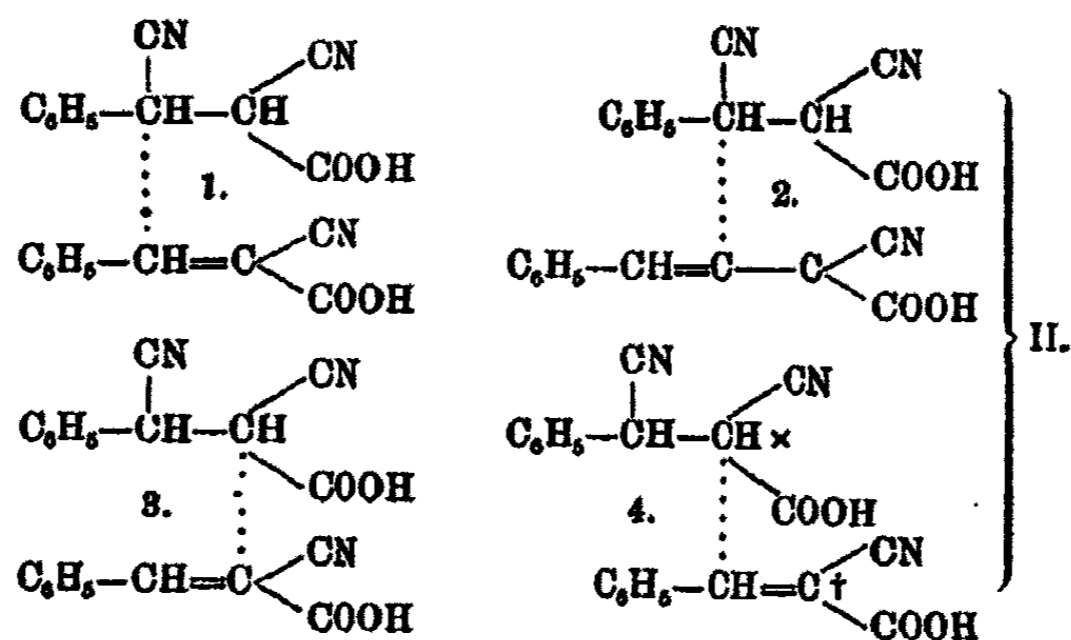
¹⁾ Soc. 121, 1699 (1922).²⁾ Dies. Journ. [2] 113, 212 (1926).

Den Verlauf der Reaktion haben wir uns folgendermaßen vorzustellen:

Beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen α -Cyanzimsäure und Cyankalium lagert sich letzteres zum Teil an diese an:



Schon Lapworth¹⁾ zeigte, daß freie Blausäure sich an Cyanzimsäure anlagert. Zwar ließ sich das Additionsprodukt nicht isolieren, sondern nur die daraus durch Kohlensäureabspaltung und Verseifung entstehende Phenylbernsteinsäure. Die Anlagerung geht jedoch nur mit freier Cyanwasserstoffsäure vor sich. Unter unseren Bedingungen, d. h. mit Cyankalium, also bei neutraler bzw. schwach alkalischer Reaktion, tritt sofort eine weitere Kondensation ein und es addiert sich das Intermediärprodukt von Gleichung I sofort an ein zweites noch unverändertes Mol. Cyanzimsäure. Theoretisch sind für einen solchen Additionsverlauf vier Möglichkeiten gegeben:

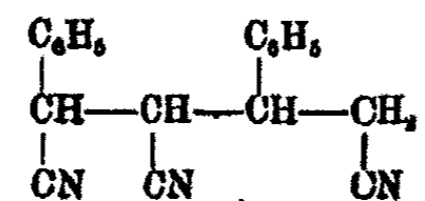


Dem Michaelischen Satze zufolge war zu erwarten, daß die Anlagerung in der Hauptsache im Sinne der Formel 4 erfolgen sollte und tatsächlich geht sie auch, wie die weitere Untersuchung beweist, überwiegend in diesem Sinne vor sich.

¹⁾ Soc. 121, 1704 (1922).

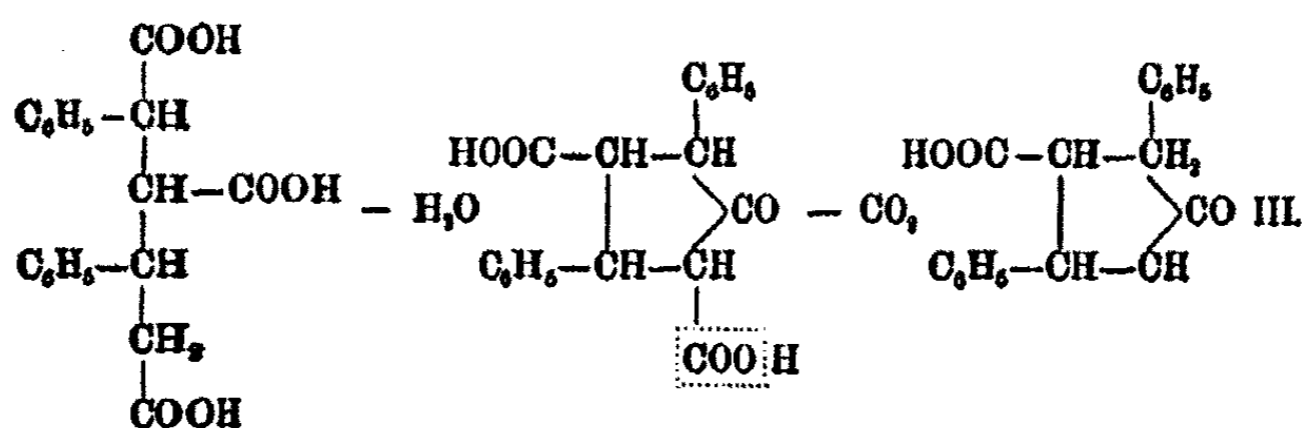
Wir haben die Verbindung 4 selbst nicht gefaßt, da sie spontan Kohlensäure abspaltet und zwar sehr wahrscheinlich an dem mit \times bezeichneten C-Atom. Dabei entsteht die Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N_3$, die wir in der ersten Arbeit vorläufig mit A bezeichneten und ihr damals die Formel $C_{20}H_{17}O_2N_3$ beilegten. Da diese Verbindung weder beim Kochen mit Säuren noch mit Kalilauge definierbare Umwandlungsprodukte gab, hatten wir ihre Konstitution nicht aufzuklären vermocht. Sie ist als β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyanvaleriansäure zu bezeichnen.

Es gelang dies erst, als wir feststellen konnten, daß sie auf verschiedene Weise nochmals Kohlensäure abspaltet, und dabei das in zwei isomeren Formen auftretende Nitril $C_{19}H_{15}N_3$ liefert, in dem ein 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vorliegt:



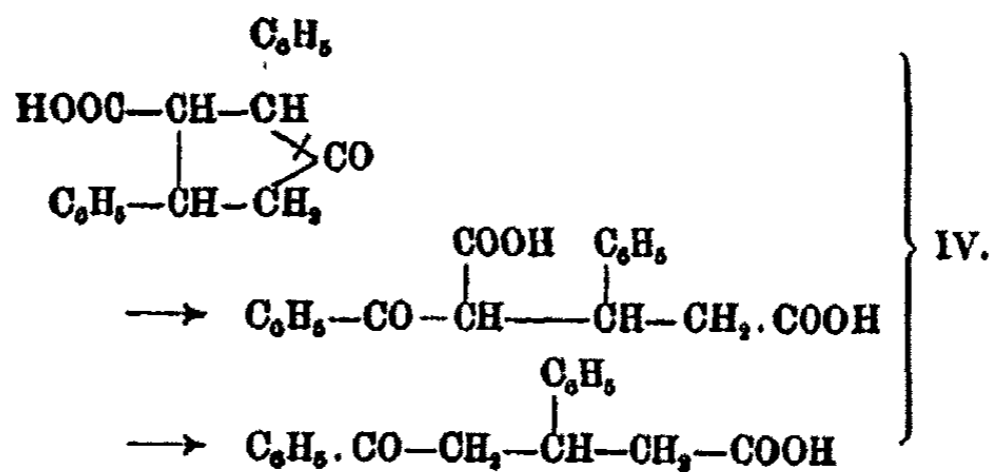
Wir nehmen, wie oben gesagt, an, daß der Zwischenkörper (Formelbild II, Nr. 4) an dem mit \times markierten C-Atom CO_2 verliert. Es scheint aber, daß die spontane Kohlensäure Abspaltung auch zum Teil an dem mit \dagger bezeichneten C-Atom stattfinden kann. Es entsteht dabei natürlich ebenfalls eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_2N_3$. Wir konnten diese nicht fassen, wohl aber in Form einer Anilinverbindung isolieren, wenn wir die Mutterlauge, aus der Verbindung A auskrystallisiert war, mit Anilin aufkochten. Es ist das die in der ersten Arbeit mit B bezeichnete Anilinverbindung (S. 222). Wir müssen dies annehmen, da diese Verbindung beim Kochen mit Eisessig und Zinkacetat unter Abspaltung von Anilin und von CO_2 in die gleichen isomeren Nitrile $C_{19}H_{15}N_3$ übergeht.

Bei der Verseifung der Nitrile, die aber nur mit Barytlauge glatt erfolgt, erhält man die β,δ -Diphenyl- γ -carboxy-adipinsäure $C_{19}H_{15}O_6$ (vgl. Formel III). Erhitzt man diese Säure über ihren Schmelzpunkt, so erfolgt unter Wasserabspaltung zunächst ein Ringschluß zu einer Keto-cyclopentamethylen-dicarbon-säure, die als β -Ketonsäure sofort weiter CO_2 verliert und die 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure liefert:



Nach dem Clemensschen Verfahren konnten wir diese Ketosäure zur entsprechenden 2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure reduzieren.

Der Beweis, daß die Reaktion in der im Formelbild III angegebenen Weise verläuft, folgt aus der Tatsache, daß die genannte Ketocyclopentamethylensäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt unter Aufspaltung des Ringes und unter Verlust von Kohlensäure in die bekannte β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure übergeht.

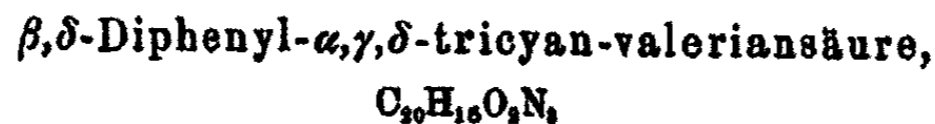


Die Kondensation der Cyanzimtsäure mit Cyankalium scheint außer in der nach Formel II, Nr. 4 skizzierten und oben erörterten Weise zu geringem Betrage auch noch in anderer Richtung zu verlaufen. Wir konnten (vgl. Anfang des experimentellen Teils) als konstantes Nebenprodukt immer eine Verbindung vom Schmp. 198° isolieren, die, wie die Analyse ergab, aus dem ersten Anlagerungsprodukt durch zweimalige CO_2 -Abspaltung entstanden sein muß, und demnach dieselbe Zusammensetzung wie das 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan, d. h. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$ hat. Wir kommen am Schluß des experimentellen Teils noch darauf zurück.

Experimenteller Teil

Nachdem ein Einblick in die Vorgänge gewonnen war, die sich beim Zusammenbringen von Chloressigsäure, Benzaldehyd und Cyankalium abspielen, kam es uns darauf an, in erster Linie eine ergiebige Darstellungsmethode der beiden isomeren 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butane zu finden, also der früher mit R₁ und R₂ bezeichneten Verbindungen.

Als Ausgangsmaterial diente die nach Lapworth¹⁾ leicht herstellbare α -Cyanzimtsäure. Wir suspendierten 50 g dieser Säure in etwa 300 g Eiswasser und neutralisierten genau mit 1 Mol. (11,5 g) Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser. Hierzu gaben wir 1 Mol. (37,6 g) grob gepulvertes Cyankalium und schüttelten auf der Maschine. Vorübergehend erstarrt anfangs der gesamte Flascheninhalt zu einem steifen Brei (Kaliumsalz), der sich aber bald wieder vollkommen verflüssigt, wobei eine sehr geringe Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Ist diese abgeklungen, so wird die klare Lösung vorsichtig mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Das gelblichweiß ausfallende Produkt wird mit Wasser gewaschen. Es wiegt lufttrocken zwischen 36—43 g. Es wird in Methylalkohol gelöst und erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine Verbindung C₁₉H₁₅N₃ vom Schmp. 198° ab, die am Ende des theoretischen Teils erwähnt wurde und unserer ersten Arbeit zufolge damals immer nur in ganz geringer Menge isoliert werden konnte. Werden die Mutterlaugen hiervon in die Kälte gestellt, eventuell etwas Äther zugegeben und geimpft, so krystallisiert langsam die in unserer ersten Arbeit mit A bezeichnete Verbindung aus, in der vorliegt die



Unserer früheren Beschreibung haben wir nichts weiteres zuzufügen außer einigen analytischen Belegen. Die Substanz krystallisiert mit Krystallalkohol, den sie im Vakuum verliert.

¹⁾ Soc. 121, 1700 (1922).

0,1908 g gaben 0,5098 g CO₂ und 0,0807 g H₂O.
 0,1787 g „ 0,4782 g CO₂ „ 0,0787 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:	
C	72,9	72,8	72,97%
H	4,6	4,7	4,9 „

2,1110 g verbrauchten 6,2 ccm n/10-NaOH. Berechnet: 6,4 ccm.
 0,4179 g „ 12,57 ccm n/10-Ba(OH)₂. „ : 12,7 ccm.

Alle Versuche, die Nitrilgruppen dieser Valeriansäure zu verseifen, sind mißlungen. Sowohl beim Kochen mit Säuren als Alkalien erhielten wir Schmierer oder so geringe Mengen krystalliner Säuregemische, daß wir sie nicht charakterisieren konnten. Zwei Beobachtungen möchten wir jedoch noch kurz erwähnen:

1. Sucht man die Verbindung mit Barytlauge zu verseifen, so scheiden sich mit der Zeit neben Bariumcarbonat ein flockiger, violett gefärbter Körper ab. Durch Behandlung der abfiltrierten Abscheidung mit Salzsäure trennt man ihn vom Bariumcarbonat. Man nimmt ihn in heißem Alkohol auf. Aus der tiefviolett gefärbten Lösung krystallisiert beim Erkalten eine Verbindung aus, die nach völliger Reinigung silberglänzende, an Fluoren erinnernde Blättchen bildet. In Säuren und Alkalien ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 112°. Konzentrierte Schwefelsäure verändert sie nicht. Aus der Elementaranalyse berechnet sich die Formel C₁₈H₁₀O.

0,4955 mg gaben 15,825 mg CO₂ und 2,775 mg H₂O.
 0,2170 g „ 0,6922 g CO₂ „ 0,1200 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ O:		Gefunden:	
C	87,1	87,1	87,0%
H	6,4	6,2	6,2 „

Die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz entfärbt zutropftes Brom unter bald eintretender Bromwasserstoffentwicklung. Bei der Weiterverarbeitung gewinnt man eine aus Äther in feinsten Nadelchen krystallisierende Bromverbindung, die bei 119° schmilzt. Der Analyse zufolge hat sich Brom nicht an eine ungesättigte Bindung addiert, sondern hat substituierend gewirkt.

8,020 mg gaben 1,150 mg AgBr.
 4,878 mg „ 2,500 mg AgBr.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₀ OBr:		Gefunden:	
Br	24,4	24,2	24,8%

Die Konstitution und den Vorgang, der zur Entstehung dieser Verbindung führt, können wir zurzeit noch nicht angeben.

2. Wird die β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure kurze Zeit mit einer alkoholischen 10 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so nimmt die Lösung einen tiefvioletten Farbton an und am Boden des Gefäßes scheidet sich etwas Natriumcarbonat ab. Versetzt man mit Wasser, so fällt zunächst eine violett gefärbte Substanz aus, die sich als das unten beschriebene 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vom Schmelzpunkt 183° erwies. Nach Ansäuern der restierenden alkalischen Flüssigkeit fällt eine Säure aus. Sie krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden Prismen, die bei 188° schmelzen.

0,8102 g gaben 0,7897 g CO_2 und 0,1403 g H_2O .
0,1809 g „ 0,4644 g CO_2 „ 0,0802 g H_2O .
0,2168 g „ 0,5500 g CO_2 „ 0,0952 g H_2O .
4,687 mg „ 0,484 ccm N bei 15° und 709,5 mm.
4,809 mg „ 0,466 ccm N bei 18° „ 709 mm.

Gef.: C = 69,48; 70,08; 69,20 %. H = 5,06; 4,96; 4,98 %.
N = 11,48 und 11,83 %.

Die Säure liefert ein gut krystallisierendes Natriumsalz, aus dessen Lösung mittels Calciumchlorid das Calciumsalz in schönen Krystallnadeln ausfällt. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° und zieht dann sehr leicht Wasser an.

0,8027 g gaben 0,0557 g CaSO_4 . Gef.: Ca = 5,4 %.

Wir vermögen vorläufig nicht zu sagen, was bei der Behandlung der β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure (unserem alten Körper A) mit alkoholischer Natronlauge vor sich gegangen ist. Tiefergreifende Umlagerungen können nicht eingetreten sein, denn die resultierende Verbindung vom Schmp. 183° liefert mit Eisessig und Zinkacetat gekocht glatt das 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan vom Schmp. 183° , also genau unter den gleichen Bedingungen, wie wir dies von der unveränderten Valeriansäure zu beschreiben haben.

2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan,
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$

Dieses Nitril entsteht in zwei stereoisomeren Formen durch CO_2 -Abspaltung aus der Valeriansäure $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ und

zwar sowohl durch Erhitzen derselben auf etwa 170° (vgl. S. 217 der ersten Arbeit), als auch am bequemsten durch Kochen derselben in Eisessig unter etwas Zusatz von Zinkacetat. In unserer ersten Arbeit glaubten wir, es handele sich, da wir mit Zinkstaub und Eisessig gekocht hatten, um einen Reduktionsvorgang (vgl. S. 218). Die CO_2 -Abspaltung kann übrigens auch durch Kochen in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Amylacetat, erfolgen. In der ersten Arbeit war also nicht erkannt worden, daß die Verbindungen P_1 und P_2 mit den Verbindungen R_1 und R_2 identisch sind. Die Substanzen sind sehr schwer verbrennlich und besonders die tiefer schmelzende schwer ganz rein zu bekommen.

Weitere Mengen dieser Nitrile gewinnt man aus der bereits im theoretischen Teil erwähnten Anilinverbindung. Präparativ verfährt man so, daß man die Mutterlaugen von $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ (der β,δ -Diphenyl- α,γ,δ -tricyan-valeriansäure) stark mit Alkohol verdünnt und nach Zusatz von Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze scheidet sich die Anilinverbindung fast vollständig ab. Analytische Belege finden sich in unserer ersten Arbeit (dort als Verbindung B bezeichnet). Kocht man diese in Eisessig unter Zusatz von Zinkacetat, so krystallisiert beim Erkalten das Nitrilmisch aus. Ausbeute etwa 10 g.

Die Mutterlaugen der Anilinverbindung werden im Vakuum weitgehend vom Alkohol befreit und dann mit viel verdünnter Salzsäure verrührt. Es scheidet sich ein anfangs schmieriges, später fest werdendes Produkt ab, während überschüssiges Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht. Dieses Produkt besteht in der Hauptsache noch aus der Valeriansäure $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, die am Anfang nicht zur Auskrystallisation gekommen ist. Kochen mit Eisessig und Zinkacetat verwandelt das Produkt zum größten Teil in das Nitrilmisch in einer Ausbeute von 13—15 g.

Das Nitrilmisch läßt sich infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Isomeren trennen.

a) 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan

Dieses Isomere ist in den meisten Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich. Wir verwandten zunächst Essigester,

dann Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in derben glänzenden Prismen, die bei 228° schmelzen. Den früheren Analysen fügen wir eine weitere an:

4,370 mg gaben 12,815 mg CO₂ und 2,080 mg H₂O.
6,088 mg „ 0,880 ccm N bei 25° und 714 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ :		Gefunden:
C	80,0	79,98 %
H	5,8	5,88 „
N	14,7	14,8 „

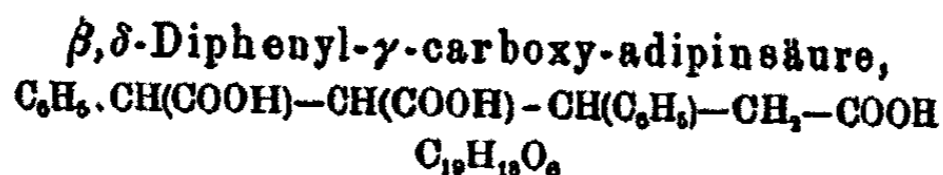
b) 2,4-Diphenyl-1,3,4-tricyan-n-butan

Durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Methylalkohol und eventuell aus Äther, in dem dieses Isomere äußerst schwer löslich ist, gewinnt man es rein in Form feiner, verfilzter Nadelchen. Ganz rein liegt deren Schmelzpunkt bei 183°. Die früheren Schmelzpunktangaben sind zu korrigieren.

4,115 mg gaben 12,040 mg CO₂ und 1,895 mg H₂O.
5,876 mg „ 0,758 ccm N bei 24° und 710 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ :		Gefunden:
C	80,0	79,8 %
H	5,8	5,2 „
N	14,7	15,0 „

Wir haben bisher nicht versucht, die beiden Isomeren ineinander umzulagern.



Bei dem Versuche, die Nitrile mit Säuren zu verseifen, kamen wir zu keinem Resultat. Beim Kochen mit Kalilauge konnten wir mitunter sehr geringe Mengen einer Säure isolieren, die bereits in unserer ersten Arbeit auf diese Weise erhalten und als Ketonsäure (S. 220) erkannt wurde. Es ist das die unten beschriebene Ketocyclopentamethylencarbonsäure vom Schmp. 158°. Glatt verläuft die Verseifung der Nitrile nur mit etwa 20 Prozent. Barytlauge. Nach etwa 30 stündigem Kochen entweicht kein Ammoniak mehr. Oftmals scheidet sich dabei neben etwas Bariumcarbonat ein sehr schwer lösliches Bariumsalz ab, in dem offenbar das Salz einer isomeren Adipinsäure vorliegt (vgl. unten). Säuert man nach dem Ab-

filtrieren des eben genannten Bariums Salzes die Zersetzungsflüssigkeit an, so fällt die rohe Adipinsäure aus. Man trocknet dieselbe gut und kocht sie sodann mit Chloroform aus. In das Chloroform gehen sehr geringe Mengen der eben erwähnten Ketocyclopentamethylensäure. Der Ringschluß erfolgt also offenbar äußerst leicht. Die mit Chloroform ausgezogene Rohsäure wird aus verdünntem Alkohol oder wäßrigem Aceton umkrystallisiert. In wasserfreien Lösungsmitteln löst sich die Säure nicht. Das aufgenommene Krystallwasser geht bereits an der Luft durch Verwittern weg. Die Säure scheidet sich sehr langsam beim Abdunsten des Lösungsmittels in kleinen glänzenden, rautenförmigen Platten aus. Schmp. 220° unter Aufschäumen. In anderen wasserfreien Lösungsmitteln löst sich die Säure nicht.

0,1851 g gaben 0,6678 g CO_2 und 0,1845 g H_2O .
 0,2745 g „ 0,6688 g CO_2 „ 0,1851 g H_2O .
 0,2887 g „ 0,5702 g CO_2 „ 0,1188 g H_2O .
 4,285 mg „ 10,575 mg CO_2 „ 2,190 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$:		Gefunden:			
C	66,7	66,9	66,5	66,5	67,8%
H	5,2	5,5	5,5	5,4	5,7 „

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich und bleiben als Sirup beim Eindunsten ihrer Lösungen zurück. Bei der Titration der Säure verbrauchten

0,4480 g Substanz 39,18 ccm $n/10\text{-Ba(OH)}_2$. Ber. 39,3 ccm.
 0,3438 g „ 30,37 ccm $n/10\text{-Ba(OH)}_2$. Ber. 30,6 ccm.

Methylester

Wir bereiteten ihn durch Kochen des Silbersalzes der Säure, das sich als äußerst voluminöser Niederschlag beim Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat ausscheidet, mit Jodmethyl. Der Ester krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 61° .

Methoxybestimmung: 3,455 mg gaben 6,100 mg AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$:		Gefunden:
Methoxyl	24,2	24,02%

Mol.-Gew. nach Rast: 0,277 mg gaben 6,557 mg Campher. $d = 5$.
 0,201 mg „ 4,832 mg „ $d = 4$.

Berechnet:		Gefunden:	
Mol.-Gew.	384	321	395

Isomere β, δ -Diphenyl- γ -carboxy-adipinsäure

Wir bemerken, daß wir beim Verseifen der beiden isomeren Nitrile stets fast ausschließlich die soeben beschriebene, bei 220° schmelzende Säure erhielten. Es scheint aber in dem oben erwähnten, bei der Verseifung sich abscheidenden Bariumsalz das Salz einer isomeren Säure in kleiner Menge vorzuliegen. Die daraus frei gemachte Säure ist bedeutend leichter in verdünntem Alkohol löslich. Sie löst sich auch in Wasser und krystallisiert daraus in Form kleiner Prismen. Sie zersetzt sich ebenfalls unter CO₂-Entwicklung, jedoch bei 195—198°. Ob dabei die gleiche Ketonsäure entsteht, konnten wir wegen der geringen Ausbeuten noch nicht feststellen.

4,560 mg gaben 11,230 mg CO₂ und 2,340 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₃ :		Gefunden:
C	66,7	67,1 %
H	5,2	5,9 „

0,228 g verbrauchten 20,14 ccm n/10-Ba(OH)₂.

C₁₉H₁₈O₃: Ber. 20,0 ccm n/10-Ba(OH)₂.

3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, C₁₉H₁₆O₃

Diese Säure entsteht sehr glatt, wenn die soeben beschriebene Adipinsäure einige Zeit auf 220—230° erhitzt wird. Sobald in der Schmelze keine Gasblasen mehr aufsteigen, wird das glasig erstarrte Produkt in warmem Äther gelöst. Bei Verarbeitung größerer Mengen krystallisiert die Ketonsäure direkt fast rein aus, sonst wird sie am besten zunächst aus Chloroform gereinigt. Aus Äther bildet sie lange verfilzte Nadelchen. Schmp. 158°. Ist sie ganz rein, so läßt sie sich auch aus Wasser umkrystallisieren. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt sie keine Färbung. Brom wird nicht von ihr entfärbt.

Nach sehr mühsamem Reinigungsverfahren haben wir diese Säure bereits früher erhalten (vgl. erste Arbeit S. 220), und zwar in sehr schlechter Ausbeute beim Kochen des Nitrils mit Kalilauge. Wir glaubten ihr damals die Zusammensetzung C₁₇H₁₆O₃ zulegen zu müssen.

0,2053 g gaben 0,5808 g CO₂ und 0,1077 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ :		Gefunden:
C	77,1	77,1 %
H	5,7	5,7 „

Titration: 0,1248 g verbrauchten 4,82 ccm n/10-NaOH. Ber. 4,4 ccm.
 0,1707 g „ 5,68 ccm n/10-NaOH. 6,0 ccm.
 0,8212 g „ 11,79 ccm n/10-Ba(OH)₂. 11,5 ccm.

Mol.-Gew. nach Rast: 0,215 mg gaben 3,160 mg Campher. $\Delta = 8$.
 Mol.-Gew.: Ber. 280. Gef. 328.

Das Oxim der Säure bildet sich, wenn man sie mit freiem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zersetzt sich unter Rotfärbung bei 183°, indem es schon vorher sintert.

5,121 mg gaben 0,209 ccm N bei 18° und 715 mm.
 5,204 mg „ 0,217 ccm N bei 14° „ 715 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ .NOH:		Gefunden:
N	4,7	4,66 4,58 %

Den Methyl ester der Säure bereiteten wir durch Kochen ihres Natriumsalzes mit Jodmethyl. Das Silbersalz eignet sich nicht, da es sehr leicht zersetzlich ist. Der Ester krystallisiert leicht aus Methylalkohol und schmilzt bei 99°.

2,5-Diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure, C₁₈H₁₆O₂

Kocht man die Keton säure nach Clemensen mit amalgamiertem Zink und konzentrierter Salzsäure, so verwandelt sie sich nach und nach in ein Öl. Man nimmt dieses mit Äther auf und schüttelt es mit Sodalösung aus. Die aus letzterer in Freiheit gesetzte Säure wurde zuerst aus Essigester, dann aus Petroläther umkrystallisiert. Die glasglänzenden, großen Krystalle schmelzen bei 119—120°. Die Analyse und das sonstige Verhalten der Säure zeigen, daß eine vollständige Reduktion der Ketongruppe eingetreten ist.

0,3429 g gaben 0,7114 g CO₂ und 0,1505 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:
C	81,2	79,9 %
H	6,8	6,9 „

Titration: 0,3550 g verbrauchten 18,50 ccm n/10-NaOH. Ber. 18,4.

Das in der gewöhnlichen Weise hergestellte Bariumsalz krystallisiert sehr schön aus verdünntem Alkohol. Bei der Analyse gaben:

2,825 g Substanz 1,008 g BaSO₄.

Berechnet für (C₁₈H₁₇O₂)Ba:
Ba 20,6

Gefunden:
20,9 %

Oxydation der 3-Keto-2,5-diphenyl-cyclopentamethylen-1-carbonsäure

Die Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) liefert unter starker Gelbfärbung ein öliges Produkt, aus dem sich nach langwieriger Reinigung geringe Mengen einer Säure isolieren ließen, die unscharf bei etwa 225° schmilzt, indem sie zum Teil sublimiert und sich vorher schwarz färbt. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert sie in Nadelchen. Wir vermuteten in ihr eine α,β -Diphenylglutarsäure. Die Keto-diphenylcyclopentamethylensäure hätte dann eine andere Konstitution haben müssen, als ihr tatsächlich zukommt. Wir stellten uns die α,β -Diphenylglutarsäure nach Borsche¹⁾ her und überzeugten uns, daß sie nicht identisch mit unserer durch Oxydation entstandenen Säure war. Die Analyse der letzteren zeigt auch, daß ihre Zusammensetzung eine ganz andere ist.

0,4090 mg gaben 7,760 mg CO₂ und 1,125 mg H₂O.

Gef.: C = 51,8 %. H = 3,0 %.

C₆H₆O₄ würde erfordern: C = 51,4 „. H = 2,9 „.

Wir vermögen vorläufig nichts über ihre Konstitution auszusagen.

Glatte Oxydation und damit Sicherstellung der Konstitution der Cyclopentamethylensäure erreichten wir durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat. Die Entfärbung des Permanganats erfolgt langsam und es werden rund 2 Atome Sauerstoff pro Mol. Säure verbraucht, was mit der Theorie im Einklang steht. Hat man vom Manganschlamm abgesaugt und eingeeengt, so extrahiert man gründlich mit Äther, vertreibt diesen und behandelt den Rückstand mit der gerade ausreichenden Menge verdünnter Sodalösung. Dabei bleibt eine

¹⁾ Ber. 42, 4497 (1909).

kleine Menge eines nicht sauren Bestandteils zurück. Man fällt die Säure mit Salzsäure aus und krystallisiert sie aus Essigester um. Sie schmilzt bei 152° und erwies sich als β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure.

4,200 mg gaben 4,725 mg CO₂ und 2,340 mg H₂O.
0,2065 g „ 0,5712 g CO₂ „ 0,1189 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ :		Gefunden:	
C	76,1	76,1	75,4 %
H	6,0	6,2	6,2 „

Mol.-Gew. nach Rast: 0,181 mg gaben 4,789 mg Campher. $\Delta = 7$.
Mol.-Gew.: Ber. 268. Gef. 208.

Nach Stobbe¹⁾ schmilzt die Säure bei 152—153,5°; nach Vorländer²⁾ bei 155—156°.

Das in gewöhnlicher Weise hergestellte Semicarbazon, das gut aus wäbrigem Alkohol krystallisiert, zersetzte sich bei etwa 205°, Stobbe gibt einen etwas höheren Schmp. 212 bis 213° an.

3,024 mg gaben 0,875 ccm N bei 24° und 708 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	12,9	13,3 %

Verbindung C₁₉H₁₅N₃, Schmp. 198°

Am Schluß des allgemeinen Teiles wurde diese Verbindung kurz erwähnt. Sie krystallisiert als erste Verbindung aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt aus (S. 161). In Alkohol oder Essigester ist diese Substanz ziemlich schwer löslich. Sie bildet perlmutterglänzende Plättchen vom Schmp. 198°.

0,1607 g gaben 0,4871 g CO₂ und 0,0827 g H₂O.
3,710 mg „ 0,484 ccm N bei 20° und 714 mm.
3,614 mg „ 9,478 ccm N bei 21° „ 715 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ N ₃ :		Gefunden:	
C	80,0	79,7	— %
H	5,8	5,6	— „
N	14,7	14,8	14,5 „

Mol.-Gew. nach Rast: 1,306 mg gaben 0,091 mg Campher. $\Delta = 9$.
1,441 mg „ 0,067 mg „ $\Delta = 6$.

Berechnet:		Gefunden:	
Mol.-Gew.	285	294	294

¹⁾ Ber. 34, 655 (1901).

²⁾ Ann. Chem. 294, 832.

Die bisher angestellten Versuche zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung haben noch zu keinem Resultat geführt. Beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Verbindung violett, bei Gegenwart von Alkohol erhält man eine tief indigoblaue Lösung, die an der Luft sich rotbraun verfärbt. Beim Ansäuern dieser Lösung zeigt sich, daß Blausäure abgespalten worden ist. Weniger eingreifend wirkt Kochen mit Barytwasser. Entweicht dabei fast kein Ammoniak mehr, so findet man in der Flüssigkeit eine neue Verbindung suspendiert. Etwas Bariumcarbonat wird mit Salzsäure entfernt. Der Rückstand löst sich tiefbraun in Alkohol, aus dem eine schwach grünlichblau gefärbt Verbindung in verfilzten Nadelchen auskrystallisiert. Sie färbt sich bei etwa 165° rot und zersetzt sich bei 194—197°.

0,1562 g gaben 0,4752 g CO₂ und 0,0795 g H₂O.
6,382 mg „ 0,588 ccm N bei 23° und 715 mm.
7,440 mg „ 0,715 ccm N bei 22° „ 714 mm.

Gef.: C = 83,51 % H = 5,78 % N = 10,07? und 10,42 %
daraus C₁₈H₁₅N₂ berechnet, soll:
C = 83,4 % H = 5,7 % N = 10,8 %.

Die Analyse stimmt gut auf die Formel C₁₈H₁₅N₂, wonach die Verbindung lediglich durch Verlust einer CN- bzw. HCN-Gruppe entstanden wäre.

Kocht man die Verbindung 198° mit konzentrierter Salzsäure oder besser mit Schwefelsäure (1 Teil konz. H₂SO₄ + 2 Tle. Wasser) unter Zufügung von etwas Alkohol, so verwandelt sie sich in ein Öl, das in der Kälte erstarrt und nur schwer in Soda löslich ist. Da hierbei keine Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist, dürfte es sich nicht um eine Säure handeln. Man krystallisiert aus Methylalkohol, dann aus Äther um, und erhält daraus glasglänzende Prismen vom Schmp. 156°.

0,1900 g gaben 0,5567 g CO₂ und 0,0823 g H₂O.
8,168 mg „ 0,284 ccm N bei 19° und 710 mm.
8,220 mg „ 0,299 ccm N bei 19° „ 710 mm.

Gef.: C = 79,9 % H = 4,84 % N = 9,79 und 10,10 %.

Erwärmt man eine Lösung dieser Verbindung in Natronlauge kurze Zeit, so färbt sich die Lösung rotbraun. Beim Ansäuern entwickelt sich Blausäure und es fällt eine Ver-

172 M. Henze: α -Zimtsäure und Cyankalium

bindung aus, die aus verdünntem Methylalkohol in tafelförmigen Plättchen kristallisiert und bei 156° schmilzt.

0,1597 g gaben 0,4886 g CO_2 und 0,0714 g H_2O .

4,000 mg „ 0,286 ccm N bei 18° und 711 mm.

8,200 mg „ 0,4626 ccm N bei 20° und 710 mm.

Gef: C = 88,44 %. H = 5,0 %. N = 6,64 und 6,64 %.

Meinem Assistenten, Dr. Airoidi, danke ich auch hier für seine Unterstützung, besonders für die Ausführung der Analysen.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der
Universität Heidelberg

189. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. I

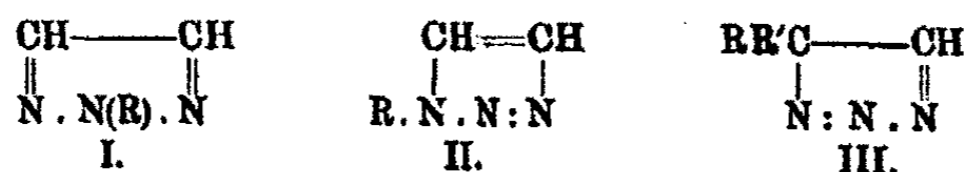
Über die Vorgänge bei der Verkochung von Arylaziden
in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole

Von

Alfred Bertho und Fritz Hölder

(Eingegangen am 8. April 1928)

Von dem an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom substituierten 1,2,3-Triazol liegen folgende Formelmöglichkeiten vor:



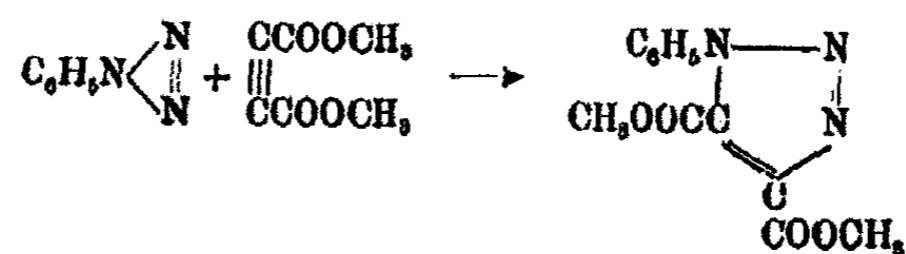
Zu Körpern vom Typus I gelangte als erster H. v. Pechmann¹⁾ durch Oxydation der Phenylsazone von 1,2-Dicarbonylverbindungen zu den entsprechenden Osotetrazinen. Diese gehen beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}<$ und Verengung ihres Sechsrings zu einem Fünfring in die 2-Phenylderivate des 1,2,3-Triazols über, die nach ihrer Darstellung aus den Osazonen Osotriazole benannt wurden. Diese Gewinnungsweise der Osotriazole ist bis heute die wichtigste geblieben.

Auf einfacheren Wegen gelangte man jeweils von den Arylaziden ausgehend zu 1,2,3-Triazolen, die an einem äußeren Stickstoffatom aryliert waren (Formel II).

So fanden Michael, Lühn und Higbee²⁾, daß Acetylen-dicarbonsäureester mit Phenylazid unter Triazolbildung reagiert.

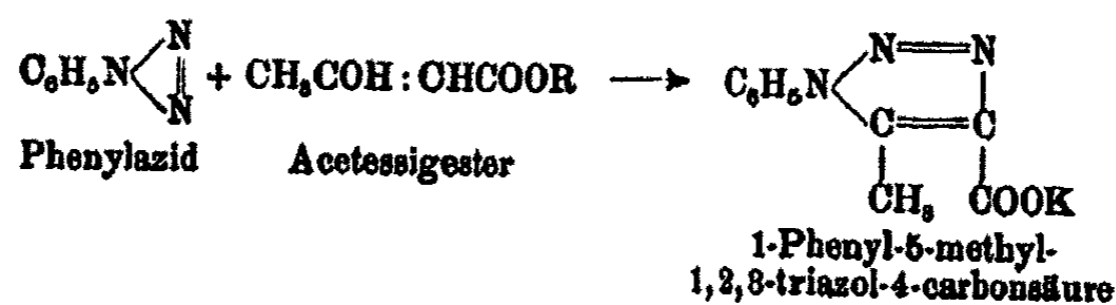
¹⁾ H. v. Pechmann, Ber. 21, 2756 (1888); Ann. Chem. 262, 265 (1890).

²⁾ Michael, Lühn u. Higbee, Am. 20, 877 (1899).



Weiterhin erhielt O. Dimroth¹⁾ durch Einwirkung von Acetylen auf Phenylazid unter Druck 1-Phenyl-1,2,3-triazol. In gleichem Sinne reagiert Stickstoffwasserstoffsäure.

Schließlich beobachtete O. Dimroth²⁾, daß man durch Kondensation des Phenylazids mit β -Ketosäureestern, einfachen Säureestern und Malonestern in Gegenwart von Natriumäthylat ebenfalls zu 1-Aryltriazolen gelangen kann. Die Ester reagieren in diesem Falle als Enolate.



Die Bildungsweisen von Körpern der Formelbilder I und II sind damit noch nicht erschöpft, wenn auch die wesentlichsten geschildert wurden. Verbindungen der Formel III sind bislang noch nicht bekannt geworden.

Im Verlauf der nachfolgenden Untersuchungen sind nur Körper von dem obengenannten Typus II bearbeitet worden.

Vor kurzem hat A. Bertho³⁾ eine weitere, wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit interessante Darstellungsmethode für 1-Aryl-1,2,3-triazole und 1-Aryl-4-Alkyl-1,2,3-triazole angegeben, die letzten Endes auf die Kondensation von Enolat mit Arylazid hinausläuft, wobei allerdings das Enolat in eigenartiger Weise erst bei der Reaktion selbst erzeugt wird. Ursprünglich lag diesen Untersuchungen der Gedanke zugrunde, zwei Azidgruppen in alkalischem Medium ohne Stickstoffverlust zur Aufrollung⁴⁾ und eventuell unter Bildung eines

¹⁾ O. Dimroth u. G. Fester, Ber. 43, 2222 (1910).

²⁾ Ber. 35, 1029, 4041 (1902).

³⁾ A. Bertho, Ber. 58, 859 (1925).

⁴⁾ Die Curtiusche Ringformel bringt im Gegensatz zur Thiele'schen offenen Formel unseres Erachtens die Eigenschaften und das Ver-

Stickstoffisocyclus zu gegenseitiger Vereinigung zu bringen, um dadurch ein Analogon zu den bimolekularen Reaktionsprodukten des Diazoessigesters zu schaffen. Es ist dieses letztere Verhalten des Diazoessigesters eine der wenigen seiner Reaktionsweisen größeren Stils, die in der Reihe der Azidokörper ein Analogon nicht besitzen.¹⁾ Bekanntlich nimmt diese Reaktion beim Diazoessigester einen glatten Verlauf.²⁾

Behandelt man diesen in der Kälte mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so tritt normale Verseifung zum Alkalisalz der Diazoessigsäure ein.

Mit konzentrierter Kalilauge jedoch erfolgt in der Kälte ohne weiteres eine Kondensation. Man erhält in diesem Falle eine Verbindung von der Formel:



die C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure, bzw. deren Trikaliumsalz.

Erhitzt man den Diazoessigester mit konzentrierten Alkalien, so entstehen, ohne daß die beiden geschilderten Zwischenstufen in Erscheinung treten, direkt die Alkalisalze der „Bisdiazoessigsäure“ oder N,1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure,



die sich bei fortgesetzter Einwirkung stärksten Alkalis in der Wärme in Triazolkörper und zwar in die Dicarbonsäure des N-Amidotriazols und die Monocarbonsäure des C-Amidotriazols umwandeln kann.

Bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten in der Kälte entstehen gelbe, äußerst unbeständige und daher noch nicht aufgeklärte Estersalze der bimolekularen C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure.

Analoge Versuche in der Reihe der Azidokörper mit Phenylazid, das wegen seiner schweren Verseifbarkeit

halten der aliphatischen Diazokörper und der Azidverbindungen am besten zum Ausdruck. Vgl. auch H. Wieland, Die Hydrazine 1918, S. 116.

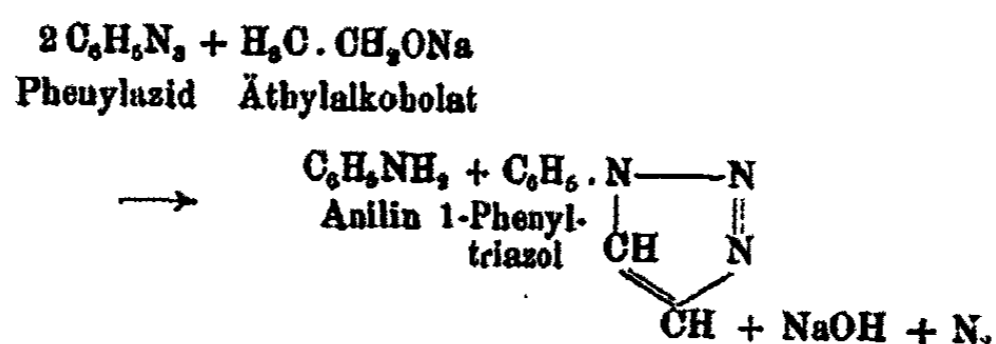
¹⁾ Die Bildung von Derivaten des Hydrasinmethylens aus Azokörpern und den durch Stickstoffverlust entstandenen Molekülresten aliphatischer Diazoverbindungen stellt in der Hauptsache den zweiten wichtigsten Fall dar. Vgl. E. Müller, Ber. 47, 3001 (1914).

²⁾ Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, Ber. 41, 3161 (1908). Zusammenfassende Abhandlung.

und des stabilisierenden Einflusses der Phenylgruppe zu solchen Untersuchungen in allererster Linie geeignet schien, lieferten durchaus von diesen abweichende Ergebnisse.

Als alkalische Kondensationsmittel wurden verdünnte und konzentrierte Natronlauge, alkoholisches Kali und Natriumalkoholat in Alkohol verwendet. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen, die unterhalb derjenigen lagen, bei der das Azid seinen Stickstoff abzugeben beginnt (etwa 90°), überhaupt keine Reaktion statthatte. Die im Vakuum siedenden Reaktionsgemische wiesen selbst nach stundenlangem Kochen keine Veränderung, von geringer Verharzung abgesehen, auf. Als jedoch Phenylazid in alkoholischem Äthylat bei normalem Druck verkocht wurde (Temp. 94°), zeigte die langsame Stickstoffentwicklung und die starke Verfärbung der Lösung, daß eine Reaktion, wenn auch in anderem Sinne als beabsichtigt, in Gang gekommen war. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung konnte aus der tiefbraunen Flüssigkeit Anilin, eine schwache, niedrig schmelzende Base, sowie in geringer Menge ein bei 282° schmelzender, anscheinend äußerst stabiler Körper isoliert werden. Die Base wurde als 1-Phenyl-1,2,3-triazol erkannt, während das hochschmelzende Produkt nicht zuletzt wegen der geringen vorhandenen Menge und seiner schlechten Löslichkeit einer Konstitutionsermittlung nicht ohne weiteres zugänglich war.

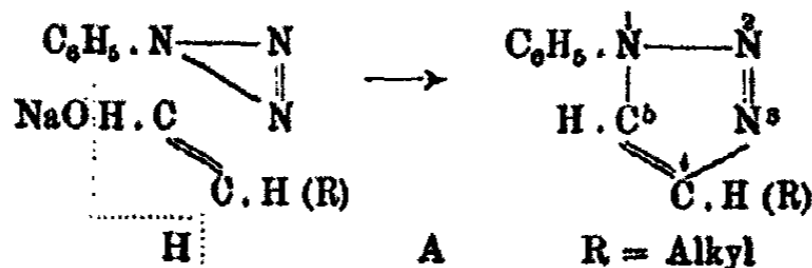
Die Reaktion gehorcht folgendem Schema¹⁾:



Der Versuch zeigte, daß Anilin, Phenyltriazol und Stickstoff nahezu in molarem Verhältnis entstanden waren. Der bei der Verkochung entstandene starre Azidrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$, für dessen Bildung die eine Hälfte des angewandten Azids in Be-

¹⁾ Vgl. auch A. Bertho, a. a. O.

tracht kommt, hydriert sich zu Anilin, indem er dem Äthylatmolekül zwei Wasserstoffatome entzieht. Das direkt oder etwa über ein intermediär auftretendes Zwischenprodukt $\text{CH}_3 \text{C} \cdots \text{NaO}$ entstehende Dehydrierungsprodukt¹⁾, Vinylalkoholat, das Enolat des Acetaldehyds $\text{CH}_2=\text{CHONa}$, kondensiert sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Natronlauge mit einem zweiten Molekül des angewandten Azids zum 1-Phenyl-1,2,3-triazol.



Diese Annahme muß wegen der gleichartigen Kondensationen von Arylaziden mit anderen Enolaten und der Versuchsergebnisse mit den homologen Alkoholaten als unbedingt gesichert betrachtet werden.²⁾

Dieser Versuch führte somit in der Hauptsache sicher nicht zu einem Kondensationsprodukt zweier Azidmoleküle. Ob in dem als Nebenprodukt vorliegenden Körper vom Schmelzpunkt 282° die ursprüngliche Absicht realisiert war, schien, da eine Reaktion nur unter Stickstoffentwicklung stattfand, zwar nicht wahrscheinlich, bedurfte aber noch genauere Untersuchung.

Durch Übertragung der erwähnten Reaktion, die trotz des anderweitigen Ergebnisses Interesse beansprucht, auf die verschiedenen primären aliphatischen Alkohole gelang es außerdem allgemein das am 4-Kohlenstoffatom sitzende Wasserstoffatom im Triazolring durch einen Alkylrest in 4-Stellung zu ersetzen (A). Man sieht leicht, daß allgemein ein Alkoholatmolekül:



¹⁾ Die ursprünglich gewählte Bezeichnung „Antikörper“ für derartige Dehydrierungsprodukte, die durch Wirkung von Azidresten entstehen, erscheint im Hinblick auf die Verwendung der Bezeichnung in der Serologie nicht zweckmäßig. Vgl. hierzu die Bildung von symm. Ditolyäthan bei der Dehydrierung von p-Xylol durch Phenylstickstoff. A. Bertho, Ber. 57, 1188 (1924).

²⁾ O. Dimroth, Ber. 35, 1029, 4041 (1902).

unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das kondensationsfähige Enolat:



übergehen kann. Daß das Alkyl R tatsächlich in 4-Stellung sitzt, konnte, vom allgemein gültigen Kondensationsschema der Enolate mit Arylaziden abgesehen, durch Vergleich des gewonnenen Methyl-phenyltriazols mit dem von O. Dimroth dargestellten 5-Methyl-1-phenyltriazol¹⁾, die untereinander nicht identisch sind, festgestellt werden.

Die Zeit, in der die Reaktion zu Ende kommt, kann an dem Aufhören der volumetrisch zu erfolgenden Stickstoffentwicklung ermittelt werden und richtet sich jeweils nach der Siedetemperatur der angewandten Alkoholatlösung. Sie war für die am höchsten siedenden Alkoholatlösungen am kürzesten, weil in diesem Fall das Azid am ehesten seinen Stickstoff abgibt.

Nachdem man so unter Verwendung von Athyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und i-Amylalkohol zum 1-Phenyl-1,2,3-triazol, zum 1-Phenyl-4-methyl-1,2,3-triazol, zum 1-Phenyl-4-äthyl-1,2,3-triazol, sowie zum 1-Phenyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol gekommen war, schien es sowohl im Hinblick auf die Triazolbildung, als auch hinsichtlich der Entstehungsweise des hochschmelzenden Körpers (282°), der in allen beschriebenen Fällen entstand, von Interesse, das Verhalten eines anderen Arylazids gegenüber Alkoholaten primärer Alkohole zu untersuchen. Es wurde hierzu das noch wenig untersuchte p-Xylylazid²⁾ gewählt, womit, was die Triazolbildung anbelangt, im wesentlichen analoge Ergebnisse wie beim Phenylazid erzielt wurden. Während das Phenylazid durch das Alkoholat nur äußerst schwer verseift wurde, zeigte sich in diesem Fall aber, daß das p-Xylylazid infolge des Vorhandenseins der beiden Methylgruppen im Benzolring der Verseifung viel leichter zugänglich ist.³⁾ Damit waren gegenüber

¹⁾ O. Dimroth, Ber. 35, 1088 (1902).

²⁾ E. Bamberger, Ann. Chem. 424, 258 (1922).

³⁾ Am ausgeprägtesten zeigen sich diesen Verhältnissen ähnliche bei den Di- und Trinitrophenylaziden, deren Verseifung bekanntlich in glatter Reaktion zu Stickstoffwasserstoff führt. E. Nölting, E. Grandmougin u. O. Michel, Ber. 25, 3328, 3339 (1892); V. Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 575 (1894).

dem äußerst schwer verseifbaren Phenylazid etwas veränderte Verhältnisse gegeben.

Wie die Versuche zeigten, kann hier die Triazolbildung im ungünstigsten Fall praktisch ganz unterbleiben und eine weitgehende Verseifung des p-Xylylazids zu p-Xylenol sowie Verharzung von Azidresten ausschließlich in Erscheinung treten.

Der Grad der Verseifung richtet sich naturgemäß nach der zur Beendigung der Stickstoffentwicklung notwendigen Zeit, die ja bei Anwendung der verschiedenen Alkoholate wegen der verschieden hohen Siedetemperatur der Lösungen eine wechselnde ist, wobei eine Temperaturerhöhung von einigen Graden wesentlich für die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung aus dem Azid, aber in geringerem Maße für die Geschwindigkeit der Verseifung ausschlaggebend ist. Man darf somit annehmen, daß bei Xylylazid die Ausbeuten dann am besten sind, wenn die Reaktionsdauer eine möglichst kurze ist, weil dann eine Verseifung nach Möglichkeit vermieden wird. Diese kurze Reaktionszeit wird wie erwähnt, durch eine genügend hohe Temperatur, die die Bildung des Azidrestes beschleunigt, begünstigt.

Die Triazolansbeuten sind aber außerdem vor allem davon abhängig, ob die Ablösung der Wasserstoffatome aus dem betreffenden Alkoholat leichter oder schwerer verläuft. Überschüssig gebildete Azidreste, die keine Möglichkeit zur Hydrierung haben, verharzen.

Es ist durchaus wahrscheinlich, daß das in β -Stellung



zur Abtrennung gelangende Wasserstoffatom die Verhältnisse bedingt. Das Verhalten der in α -Stellung gebundenen Wasserstoffatome kann, gleichgültig ob das Enolat direkt entsteht oder über ein intermediäres Dehydrierungsprodukt, bei der Dehydrierung nicht ausschlaggebend sein, weil die primäre Alkoholatgruppe infolge der außerordentlich großen Valenzbeanspruchung der NaO-Gruppe bekanntlich äußerst leicht dehydrierbar ist. Der dominierende Faktor bei der Enolatbildung ist somit in dem Verhalten des β -Wasserstoffatoms zu suchen. In der Größe von dessen Haftfestig-

keit wird, da im übrigen die Verhältnisse im Molekül in allen Fällen dieselben sind, die Valenzbeanspruchung des schließlich in 4-Stellung im Triazolring auftretenden Restes R zum Ausdruck kommen und umgekehrt. Die Kondensation Azid plus Enolat gleich Triazol verläuft in exothermer Reaktion, mit großer Geschwindigkeit und erfahrungsgemäß mit guten Ausbeuten.

Nach diesen Überlegungen müßten aus der Größe der Triazolbildung, die der Größe der Enolatbildung im großen und ganzen entsprechen wird, Schlüsse auf den Valenzanspruch der Radikale R gezogen werden können. Bei exakter Vereinheitlichung der Reaktionsbedingungen, vor allem der Reaktionstemperatur und bei Verwendung von Phenylazid, wo die Verhältnisse nicht durch Verseifung kompliziert werden, erscheint es durchaus möglich, daß das Studium der Reaktionskinetik in quantitativer Hinsicht brauchbare Resultate zeitigt. Voraussetzung scheint uns dabei zu sein, daß der hydrierbare Azidrest durch Verwendung genügend hoher Verkochungstemperatur in überschüssiger Menge gebildet wird.

Der Valenzanspruch steigt nach Untersuchungen von Meerwein¹⁾ u. a. bekanntlich in der Reihe



Diese Reihenfolge stimmt selbst mit den Befunden der vorliegenden Arbeit, die aus anderen Gesichtspunkten heraus unternommen wurde, überein. Sie steht in Parallelität zur Größe der Triazolausbeuten.

Würden z. B. die Triazolausbeuten nur von der notwendigen Reaktionszeit, m. a. W. von der Siedetemperatur der Alkoholatlösung abhängig sein, dann wäre es nicht verständlich, daß die Propylalkoholatlösung beim Verkochen des p-Xylylazids eine sehr gute Ausbeute an Methyltriazol ergibt, während die höher siedende Butylalkoholatlösung ein praktisch negatives Ergebnis liefert und die noch höher siedende i-Amylatlösung nur eine geringe Ausbeute an Triazol ergibt. Diese Ergebnisse müssen vielmehr auf den wechselnden Valenzanspruch von Methyl, Äthyl und i-Propyl zurückgeführt werden.

¹⁾ H. Meerwein, Ann. Chem. 419, 121 (1919).

Während somit Butylatlösung nur solch geringe Ausbeuten an Triazol aus eben diesem Grunde zu liefern schien, daß eine Isolierung nicht in Frage kam, lieferte die *i*-Amylat-, Propylat- und Phenyläthylatlösung entsprechend der zunehmenden Valenzbeanspruchung der 4-Substituenten in steigender Ausbeute glatt die erwarteten Triazole: 1-*p*-Xylyl-4-isopropyl-¹⁾, 1-*p*-Xylyl-4-methyl- und 1-*p*-Xylyl-4-phenyltriazol.

Die Ausbeuten an 4-substituierten *p*-Xylyltriazolen betragen auf das angewandte *p*-Xylylazid berechnet in Prozenten:

Äthyltriazol	<i>i</i> -Propyltriazol	Methyltriazol	Phenyltriazol
0	2,5	10	26

In dieser Reihe kommt die Richtigkeit der valenzchemischen Betrachtungen ohne Zweifel sehr gut zum Ausdruck.²⁾

Die Gewinnung des letztgenannten Körpers bedeutet eine Erweiterung der Synthese auf 1,4-Diaryltriazole.

Die Bildung des 1-*p*-Xylyltriazols war bei der infolge der notwendigen langen Verkochungszeit eintretenden weitgehenden Verseifung kaum zu erwarten.

Die einzelnen Agenzien gelangten in der Hauptsache in folgenden molaren Verhältnissen zur Anwendung:

Asid : Natrium : Alkohol = 1 : 8 : 18,6.

Das Phenyläthylalkoholat wurde aus praktischen Gründen unter Zusatz von *p*-Xylol (138°) in Anwendung gebracht. Eine Reaktionstemperatur von 120° erwies sich in diesem Falle als geeignet, während in allen anderen Fällen die Siedetemperaturen gewählt wurden. Die Versuche wurden jeweils dann abgebrochen, wenn die Stickstoffentwicklung, die volumetrisch

¹⁾ Für Isopropyl ist der Platz in der Reihe der Radikale auf S. 180 noch nicht bekannt. Er dürfte in nächster Nähe von *n*-Propyl liegen. S. auch v. Auwers, Ann. Chem. 462, 112 (1928) (Anm. während der Korr.):

²⁾ Auch bei der Triazolbildung (vgl. S. 177) aus Phenylazid ergibt sich, obwohl auch hier eine Untersuchung zu einem anderen Zweck angestrebt war, die Reihenfolge: Äthyl, Isopropyl, Methyl. Betrachtungen über die Bildung der unsubstituierten 1-Aryltriazole sind wegen der abnorm langen Verkochungszeiten auszuschließen.

verfolgt wurde, zu Ende gekommen war. Die Reaktionstemperaturen betragen:

Äthylalkohol	n-Propylalk.	n-Butylalk.	i-Amylalk.	Phenyläthylalk.
94°	108°	118°	180°	120°

Die ermittelten Gasmengen waren aus bereits erwähnten Gründen (vgl. S. 179) oft wesentlich größer als diejenigen, die aus dem für die Verkochung des Phenylazids in Äthylat¹⁾ annähernd gültigen Schema errechnet werden können.

Die bei den Verkochungen entstehenden Produkte p-Xylidin, p-Xylenol und die verschiedenen Triazole lassen sich nach gebräuchlichen Methoden, hauptsächlich durch Wasserdampfdestillation und fraktionierte Destillation im Vakuum, voneinander trennen.

Der entstandene Stickstoffwasserstoff wurde jeweils nachgewiesen.

Bei den geschilderten Verkochungen des p-Xylylazids wurde ein Körper von der Art, wie ihn das hochschmelzende Produkt, das aus den Verkochungen des Phenylazids in allen Fällen erhalten wurde, nicht aufgefunden. Irgendwelche Anhaltspunkte hinsichtlich der Konstitution dieses letzteren Körpers waren damit von dieser Seite nicht gegeben. Daher wurde das erwähnte hochschmelzende Produkt, dessen Konstitution bisher noch in keiner Weise aufgeklärt war, eingehend untersucht, um wenigstens die Frage entscheiden zu können, ob in ihm Phenylazidmoleküle ohne Stickstoffverlust in beabsichtigtem Sinne (vgl. S. 174 ff.) zusammengetreten waren.

Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig in reiner Form erhalten und schmolz gegenüber der früheren Angabe um 10° höher bei 282° u. Z.

Zahlreiche übereinstimmende Analysen lieferten Resultate, die den Formeln:

- I. $C_{11}H_{10}N_4O_2$ (290,18)
- II. $C_{22}H_{18}N_8O_4$ (458,88)
- III. $C_{30}H_{26}N_{11}O_6$ (635,45)

entsprechen.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode, deren Anwendung allein möglich war, er-

¹⁾ A. Bertho, a. a. O.

gaben Werte von 122 und 129, die mit dem Analysenergebnis durchaus nicht in Einklang gebracht werden konnten. Die Reduktion mit Natriumamalgam lieferte neben Harzen nur geringe Mengen Phenol. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Körper selbst nach vierstündigem Kochen nicht wesentlich verändert. Er ist auch der Hydrierung selbst unter Verwendung wirksamster Katalysatoren nur äußerst schwer zugänglich. Die Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure ergab neben verharzten Anteilen: Ammoniak, Anilin, Stickstoff und einmal einen niedrig schmelzenden Körper in sehr geringer Menge, die zur Identifizierung nicht ausreichte. Da der Körper (282°) in allen Fällen aus Phenylazid entsteht, gleichgültig in welchem Alkoholat die Verkohlung durchgeführt wird, können bei seiner Bildung nur Phenylazidmoleküle bzw. Phenylazidreste beteiligt sein. Als niederste Formel kommt daher nur (III) in Betracht. Eine weitere Konstitutionsermittlung verlor damit an Interesse, weil nach diesem Befund eine Kondensation nach S. 174ff. nicht in Frage kam. Das Fehlen des entsprechenden Körpers bei den Versuchen mit p-Xylylazid dürfte auf das Vorhandensein der Methylgruppen zurückzuführen sein, die anscheinend der Bildung der homologen Verbindung hinderlich sind.

Praktischer Teil

p-Xylylazid

Das nach Angabe von G. Plancher und A. Cararaggi¹⁾ hergestellte p-Xylylhydrazinchlorhydrat (ausgehend von 44 g p-Xylidin) wird mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 ccm Wasser versetzt und unter guter Kühlung bis zur Jodstärke-reaktion diazotiert. Hierzu sind etwa 25 g Natriumnitrit nötig. Das Chlorhydrat geht dabei in Lösung, und p-Xylylazid scheidet sich ab. Es wird mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und aus dem Destillat ausgeäthert. Der Ätherauszug wird getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum geht das reine p-Xylylazid bei 90°/15 mm als gelbes Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte des angewandten p-Xylidins.

¹⁾ G. Plancher u. A. Cararaggi, Chem. Zentralbl. 1905, I, 1154.

1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol

Das molare Verhältnis der verwendeten Agenzien war sowohl bei dieser, wie bei der nachfolgenden Verkoehung

Azid : Natrium : Alkohol = 2 : 8 : 18,6.

14,7 g p-Xylylazid ($\frac{1}{10}$ Mol) werden mit einer Lösung von 6,9 g Natrium ($\frac{8}{10}$ Mol) in 111 g n-Propylalkohol in der Verdrängungsapparatur zum Sieden erhitzt, wobei die Innentemperatur 108° beträgt. Nach 65 Stunden sind 1100 ccm Stickstoff entwickelt, und die Reaktion ist beendet. Das tiefbraun gefärbte Reaktionsgemisch wird vom überschüssigen n-Propylalkohol weitgehend durch Wegdestillieren befreit, mit etwas Wasser versetzt und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Triazol, wenig nicht umgesetztes p-Xylylazid, p-Xylidin und p-Xylenol gehen in den Ätherauszug, der nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz im Vakuum fraktioniert wird, über. Bei 15 mm gehen zunächst p-Xylylazid, p-Xylidin, p-Xylenol (0,5 g) und schließlich bei $165-170^\circ$ das erwartete 1-p-Xylyl-4-methyl-1,2,3-triazol über.

Das Triazol erstarrt bereits in der Vorlage und wird nach dem Umkrystallisieren aus niedersiedendem Ligroin in gut krystallisierten Blättchen vom Schmp. $57,5^\circ$ erhalten. Es ist eine schwache, mit Wasserdämpfen flüchtige Base, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in konzentrierter Salzsäure erst nach längerem Stehen löst.

Die Ausbeute beträgt 10% (1,9 g), auf das angewandte Azid bezogen.

20,670 mg gaben 58,270 mg CO_2 und 12,860 mg H_2O .
4,946 mg „ 0,955 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (187,19):		Gefunden:
C	70,54	70,29%
H	6,99	6,96 „
N	22,45	22,28 „

1-p-Xylyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol

10 g p-Xylylazid werden in einer aus 4,7 g Natrium und 110 g i-Amylalkohol hergestellten Alkoholatlösung bis zum Auf-

hören der Gasentwicklung verkocht. Nach 7 Stunden sind 950 ccm Stickstoff entwickelt. Aus dem tiefbraunen Reaktionsgemisch wird nicht umgesetztes Azid, p-Xylidin und Alkohol durch Dampf entfernt. Das 1-p-Xylyl-4-i-propyl-1,2,3-triazol wird mit einem überhitzten Dampfstrom (etwa 220°) übergetrieben und aus dem Destillat ausgeäthert. Aus Petroläther krystallisiert der Körper in weißen Nadelchen vom Schmp. 118°. Ausbeute an reinem Triazol 2,5% (0,85 g).

0,3065 g gaben 0,5479 g CO₂ und 0,1498 g H₂O.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N ₃ (215,24):		Gefunden:
C	72,58	72,88 %
H	7,96	8,11 „

1-p-Xylyl-4-phenyl-1,2,3-triazol

Da sich Natrium in β-Phenyläthylalkohol nur sehr schwer unter Alkoholatbildung löst, mußte dessen Alkoholat durch Umsetzung mit einer Lösung von Äthylalkoholat hergestellt werden. Man löst die berechnete Menge Natrium in Äthylalkohol und gibt zu der Lösung den Phenyläthylalkohol hinzu. Nachdem man den Äthylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert hat, bleibt das Phenyläthylalkoholat als fester Körper zurück.

Bei der Verkochung ist zwecks besserer Verteilung des Alkoholats ein Zusatz von 100 g p-Xylol notwendig.

Verkocht werden 9,2 g Natrium ($\frac{4}{10}$ Mol) in 73,2 g Phenyläthylalkohol ($\frac{6}{10}$ Mol) mit 14,7 g p-Xylylazid ($\frac{1}{10}$ Mol) an der Verdrängungsapparatur. Nach fünfständigem Erhitzen bei 120° sind 850 ccm Stickstoff entwickelt, und die Reaktion ist beendet.

Das Reaktionsgemisch wird in das gleiche Volumen Wasser gegossen, die obere aus p-Xylol, Phenyläthylalkohol und Triazol bestehende Schicht abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Nach dem Trocknen der das Triazol enthaltenden Flüssigkeiten über Glaubersalz wird das p-Xylol, sowie der Phenyläthylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das als Rückstand hinterbleibende unreine Triazol erstarrt alsbald krystallinisch, wird auf dem Tonteller abgepreßt und aus Ligroin umkrystallisiert. Der Versuch verläuft ohne jede Verharzung.

Das Triazol krystallisiert in schönen, weißen Prismen, die bei 129° schmelzen. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute 26% (6,5 g).

20,620 mg gaben 58,810 mg CO₂ und 11,050 mg H₂O.
8,250 mg „ 0,508 ccm N bei 22° und 726 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ (240,23):		Gefunden:
C	77,08	77,12%
H	6,07	6,00 „
N	16,87	17,11 „

Versuche zur Gewinnung von 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol und 1-p-Xylyl-4-Äthyl-1,2,3-triazol

Es wird unter Beibehaltung der obenerwähnten Mengenverhältnisse p-Xylylazid in Äthyl- bzw. n-Butylalkohol bis zum Aufhören der Gasentwicklung verkocht. Die Stickstoffabspaltung geht hier im Vergleich zu den obengenannten Versuchen viel langsamer vor sich. Weder durch Einleiten von Dampf noch durch Ausäthern des Reaktionsgemisches und Fraktionieren des Auszugs im Vakuum ist es möglich, die erwarteten Triazole zu isolieren. In beiden Fällen kann lediglich die infolge der langen Reaktionsdauer reichliche Bildung von p-Xylenol festgestellt werden.

Versuche zur Konstitutionsermittlung des aus Phenylazid in Alkoholatlösungen entstehenden hochschmelzenden Körpers¹⁾

Dieser Körper, der bei der Verkochung von 100 g Phenylazid in einer Lösung von 58 g Natrium in 722 g absolutem Äthylalkohol in einer Ausbeute von 2,5 g entsteht, schmilzt in reinem Zustand bei 282° (unter Zersetzung). Er ist durch wiederholtes und sorgfältiges Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitrobenzol, worin er in der Hitze genügend löslich ist, in Form von verfilzten, farblosen Nadelchen bzw. derben Prismen analysenrein zu erhalten. Außerdem löst er sich in geringem Maße in Alkohol und Aceton, ferner sehr gut in Alkalien, woraus er beim Ansäuern sofort ausfällt. Selbst durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird diese Substanz nicht wesentlich angegriffen.

¹⁾ A. Bertho, Ber. 58, 859 (1925).

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 9,725 mg gaben 20,405 mg CO₂ und 3,600 mg H₂O.
3,862 mg „ 0,785 ccm N bei 22° und 727 mm.

Gefunden: C 57,24 %
H 4,14 „
N 24,20 „

II. 5,171 mg gaben 10,865 mg CO₂ und 1,84 mg H₂O.
3,495 mg „ 0,750 ccm N bei 15° und 784 mm.

Gefunden: C 57,80 %
H 3,98 „
N 24,57 „

Dies entspricht den empirischen Formeln:

C₁₁H₁₀N₄O₂ (280,18)
C₂₂H₁₈N₈O₄ (458,33)
C₃₃H₂₈N₁₁O₆ (635,45)

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts versagen sämtlich.

Kryoskopische Bestimmung und die Rastache Methode kommen wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht in Frage. Eine Mikrobestimmung nach Pregl auf ebullioskopischem Wege in Nitrobenzol scheiterte daran, daß die Substanz sich über der Flüssigkeit an der Glaswand absetzte und nicht mehr in Lösung ging.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann durch Siedepunkterhöhung in Eisessig lieferten Werte, die zwar unter sich übereinstimmen, aber mit den Analyseergebnissen nicht in Einklang zu bringen sind:

0,1920 g Substanz in 36,85 g Eisessig: $\Delta = 0,121^\circ$.

Gef.: Mol.-Gew. = 128,9 (korr.)

0,2380 g Substanz in 34,950 g Eisessig: $\Delta = 0,165^\circ$.

Gef.: Mol.-Gew. = 121,8 (korr.)

1. Reduktion. Eine Lösung von 0,5 g Substanz in 50 ccm Alkohol wird 8 Stunden mit 60 g Natriumamalgam auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch können nur geringe Mengen Phenol isoliert werden.

2. Katalytische Hydrierung. a) 0,5 g Substanz werden in 80 ccm Eisessig gelöst und in der Schüttelbirne zu hydrieren versucht. Als Katalysator werden 5 ccm einer 10 prozent. Palladiumchlorürlösung unter Zusatz von 0,5 g trockenem Bariumsulfat verwendet.¹⁾ Selbst nach tagelangem Schütteln hat die in Lösung befindliche Substanz keine wesentliche Veränderung erlitten.

¹⁾ K. Rosenmund, Ber. 51, 585 (1918).

188 A. Bertho u. F. Hölder: 1,2,3-Triazole

b) Eine Lösung von 0,4 g Substanz in 80 ccm Eisessig wurde unter Verwendung von 0,2 g Platinoxid¹⁾ als Katalysator zu hydrieren versucht. Auch bei diesem Versuch, der unter gelindem Erwärmen ausgeführt wird, läßt sich eine wesentliche Veränderung des Körpers nicht feststellen.

3. Hydrolyse. 0,55 g reinste Substanz und 10 ccm konzentrierte Salzsäure werden 4 Stunden in der Bombe auf 170—180° erhitzt. Nach einer Stunde Erhitzungsdauer ist eine Hydrolyse erst eben eingeleitet. Das tiefbraune Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und vom schwarzen Humus (0,1 g) abfiltriert. Der Ätherauszug enthält nur geringe Schmierer. Beim Alkalischnachen der salzsauren Flüssigkeit tritt Ammoniakgeruch auf. Durch Ausäthern wird in geringer Menge ein gelbbraunes, teilweise erstarrendes Öl isoliert, das aus Anilin und sehr geringen Mengen einer niedrig schmelzenden Base besteht, die infolgedessen nicht zu identifizieren ist.

¹⁾ V. Voorhees u. R. Adams, Am. Chem. Soc. 44, 1897 (1922).

190. Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II

Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
nach Curtius

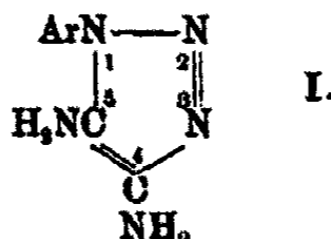
Von

Alfred Bertho und Fritz Hölder

(Eingegangen am 8. April 1928)

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, läßt sich die Curtius'sche Reaktion bei ein- und mehrbasischen Säuren der aliphatischen und aromatischen Reihe glatt durchführen.

Den nachfolgenden Untersuchungen lag der Gedanke zugrunde, durch einen solchen Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure zu einem hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten neuartigen Triazoldiamin (I) zu gelangen, um dadurch die Reihe der C-Amino-1,2,3-triazole in systematischer Hinsicht zu vervollständigen.



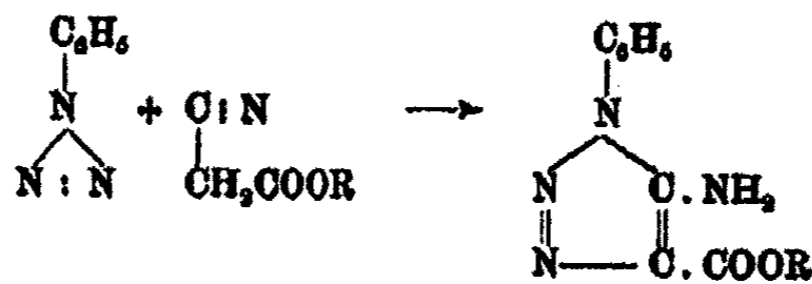
Von diesen waren bisher nur nachfolgende Vertreter eingehender untersucht worden:

O. Dimroth¹⁾ gelangte durch Abbau der 1-Phenyl-triazol-5-carbonsäure nach Curtius zum 1-Phenyl-5-amino-triazol (II).



Eine zweite Methode zur Darstellung dieses Körpers beruht auf der Einwirkung des Phenylazids auf Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

¹⁾ O. Dimroth, Ann. Chem. 364, 188 (1908).



Man erhält so den 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester, dessen zugehörige Säure leicht decarboxyliert werden kann. Bemerkenswert ist hierbei die Isomerisation, die das 5-Aminotriazol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet, wobei 5-Anilintriazol gebildet wird.



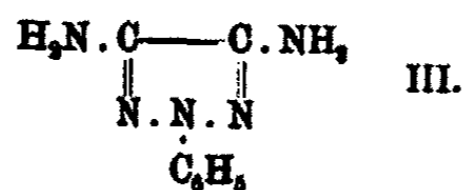
W. Thiele¹⁾ stellte das 2-Phenyl-4,5-diaminotriazol (Diamidophenylosotriazol) aus Phenylhydrazin auf folgende Weise dar:



Durch Anlagerung von Hydroxylamin an Dicyanphenylhydrazin kommt man zunächst zum Oxalenphenylhydrazidamidoxim:



das durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in das Diaminotriazol (III) übergeht:



Ein doppelter Curtiusscher Abbau in der Triazolreihe ist somit bisher noch nicht durchgeführt worden. In der nahe verwandten Pyrazolreihe haben Th. Curtius²⁾ und Mitarbeiter und H. Knorr³⁾ derartige Abbaureaktionen mehrere Male mit Erfolg an Di- und selbst Tricarbonsäuren vorgenommen.

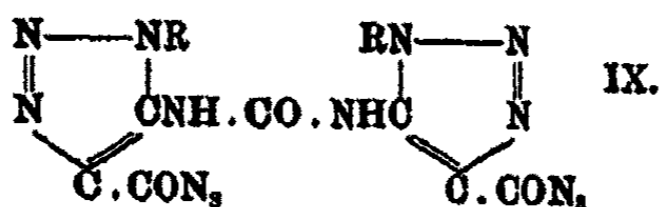
¹⁾ W. Thiele u. K. Schlessner, Ann. Chem. 295, 129 (1897).

²⁾ Th. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 89 (1915).

³⁾ H. Knorr, Ber. 37, 3520 (1904).

Wir haben dieses Azidoisocyanat der Verkochung in absolutem Methyl- und Äthylalkohol unterworfen, in der Annahme, daß beide Male in normaler Reaktion die Diurethane entstehen würden. Das war jedoch nicht der Fall. Nachdem jeweils etwa die berechneten Mengen Stickstoff entstanden und die Versuche abgebrochen worden waren, gestatteten die rotbraun gefärbten Reaktionsgemische nicht, den Diurethanen entsprechende Körper zu isolieren.

Die Verkochung mit Äthylalkohol lieferte nur Harze, während aus der Verkochung mit Methylalkohol neben dem in der Hauptsache entstandenen Harz als einziges kristallisiertes Produkt ein symmetrischer Harnstoff von der Formel (IX):



entstanden war. Der Harnstoff enthält die unveränderte 4-Carbonazidogruppe, die sich bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure leicht als Stickstoffwasserstoff nachweisen läßt. Er entsteht nicht aus dem Azidoisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Wasser und verdankt seine Entstehung dem Umstand, daß seine Carbonazidogruppen bei der Siedetemperatur des Methylalkohols nur äußerst schwer angegriffen werden.

Die Hydrolyse der bei den beiden Verkochungen in der Hauptsache entstandenen Harze, in denen immerhin geringe Mengen der Urethane vorliegen konnten, führte bei wechselnden und gelindesten Bedingungen nicht zum Diamin.

Die zur Ermittlung der Konstitution des erwähnten symmetrischen Harnstoffs, in dem ursprünglich ein Urethan vermutet wurde, durchgeführten Hydrolysierversuche führten übrigens nur zu dessen völliger Zersetzung. Dies weist darauf hin, daß unter den Bedingungen einer Hydrolyse der Triazolring leicht zerstört werden kann, und daß, selbst wenn in den beiden Verkochungsrückständen die Urethane vorgelegen hätten, die Hydrolyse das Triazoldiamin, dessen Ring durch seine beiden Aminogruppen erheblich an Stabilität verliert, um so leichter zerstören konnte.

Praktischer Teil

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-
dimethylester

In 5 g im Wasserbade auf 75° erwärmten Acetylen-dicarbonsäuredimethylester werden 5 g p-Xylylazid allmählich mittels Tropftrichters eingetragen. Bei der erwähnten Temperatur kommt die Reaktion unter starker Selbsterwärmung in Gang; Kühlung unter 90° ist notwendig. Die Heftigkeit, mit der diese Kondensation vor sich geht, läßt es ratsam erscheinen, nur mit kleinen Mengen der genannten Substanzen zu arbeiten. Nachdem die Reaktion beendet ist, erwärmt man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, gibt dann etwa 50 ccm Wasser hinzu und leitet 10 Minuten Wasserdampf ein. Der Destillationsrückstand wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über entw. Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester in Form von schönen, farblosen Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86° schmelzen. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute: 8 g (82%).

4,728 mg gaben 10,055 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O.

3,820 mg „ 0,492 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₃ O ₄ (289,22):		Gefunden:
C	58,11	58,04 %
H	5,23	5,10 „
N	14,58	14,77 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure¹⁾

1 g Ester wird mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm 70 prozent. Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in schönen Krystallen ab. Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern der Lösung ergibt die freie 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, die durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser rein erhalten wird. Sie ist in Äther, sowie in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur schwer löslich und schmilzt unter Kohlensäureabgabe bei 151°.

¹⁾ S. Michael, Lühn u. Higbee, Am. 20, 877 (1899).

Die Ausbeute ist theoretisch. Mit Silbernitratlösung bildet die Säure ein schwer lösliches Silbersalz.

4,858 mg gaben 9,120 mg CO₂ und 1,97 mg H₂O.

Ber. für C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄ + H ₂ O (279,19):		Gefunden:
C	51,60	51,21%
H	4,69	4,54 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbon säuredihydrazid

20g (etwa $\frac{1}{50}$ Mol) Triazoldicarbon säuredimethylester werden mit 19g (etwa $\frac{12}{50}$ Mol) Hydrazinhydrat und 38g Äthylalkohol 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbon säuredihydrazid sofort ab und wird nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in weißen glänzenden Blättchen vom Schmp. 183,5° erhalten. Es löst sich in Salzsäure und in heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol hingegen nur schwer.

Ausbeute: 16g (80%).

3,878 mg gaben 6,680 mg CO₂ und 1,690 mg H₂O.
2,460 mg „ 0,746 ccm N bei 20° und 715 mm.

Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ (289,25):		Gefunden:
C	49,79	49,55%
H	5,28	5,14 „
N	38,90	38,24 „

Die Substanz bildet eine Diacetyl- und eine Dibenzalverbindung.

Diacetylverbindung des 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbon säuredihydrazids

Eine Probe des Dihydrazids wird 10 Minuten mit wenig Aceton gekocht. Es findet zuerst Lösung statt; bei weiterem Kochen erstarrt dann plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinen Brei. Die Diacetylverbindung bildet weiße Blättchen, die am besten aus Aceton rein erhalten werden. Schmp. 207°.

5,060 mg gaben 10,820 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ (369,34):		Gefunden:
C	58,51	58,84%
H	6,28	6,19 „

Dibenzalverbindung des 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbon säuredihydrazids

Die wäßrige Lösung des Dihydrazids wird mit Benzaldehydwasser kurze Zeit geschüttelt, worauf die Dibenzalverbindung in weißen Flocken ausfällt. Sie wird abgesaugt und mit reichlich Wasser nach-

gewaschen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und wurde aus Methylalkohol rein erhalten. Schmp. 186°.

4,76 mg gaben 11,600 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₁ N ₇ O ₂ (465,88):		Gefunden:
C	87,08	86,49 %
H	4,98	5,38 „

Sekundäres Hydrazid der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonensäure

Trennt man das sich beim Erkalten sofort abscheidende Dihydrazid von der Mutterlauge und dampft diese zur Trockne, so bleibt das als Nebenprodukt entstandene sekundäre Hydrazid zurück. Es wird aus Eisessig rein erhalten und krystallisiert mit 1 Mol des Lösungsmittels in weißen Nadelchen vom Schmp. 286° (u. Z.). Außerdem ist es in Methylalkohol, Aceton und Alkalien löslich, löst sich hingegen nicht in Benzol, Xylol sowie in verdünnter und konzentrierter Salzsäure. Die Verbindung ist weder diazotierbar, noch gibt sie eine Benzalverbindung und reduziert selbst beim Kochen eine ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Auch spaltet sie bei kurzem Kochen mit Alkalien kein Hydrazin ab, sondern wird vielmehr beim Ansäuern unverändert zurückerhalten. Sie gibt mit Silbernitratlösung ein Silbersalz.

- I. 4,860 mg gaben 8,520 mg CO₂ und 1,985 mg H₂O.
 2,452 mg „ 0,487 ccm N bei 22,5° und 729 mm.
 II. 4,900 mg „ 9,500 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O.
 2,695 mg „ 0,545 ccm N bei 22,5° und 726 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₃ N ₈ H ₁₁ O ₂ + CH ₃ COOH (317,24):		I.	II.
C	52,99	53,31	52,89 %
H	4,77	4,97	5,02 „
N	22,08	22,01	22,36 „

1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4-carbonazid-5-isocyanat

5 g Dihydrazid werden in 50 ccm Wasser und 13,5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Hierbei scheidet sich eine plastische, weiße Masse ab, die auf einer gekühlten Nutsche rasch abgesaugt und durch Kneten mit Eiswasser gereinigt wird. Die im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird fest und hat einen ungefähren Zersetzungspunkt von 150°. Sie löst sich

in der Kälte leicht in Chloroform, Ligroin; ist ferner in Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol und schwer in Äther löslich. Unlöslich in Ligroin. Ausbeute 92%.

Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_9N_7O_2$ und entspricht einem gegenüber dem Diazid um zwei Stickstoffatome ärmeren Körper. Es ist somit anzunehmen, daß aus einer Azidogruppe des Diazids bereits bei dessen Entstehung unter spontanem Verlust von einem Molekül Stickstoff eine Isocyanatgruppe entsteht. Die Bildung eines symmetrischen Harnstoffs bleibt trotz der Gegenwart von Wasser aus.

3,860 mg gaben 6,270 mg CO_2 und 1,28 mg H_2O .
 1,835 mg „ 0,581 ccm N bei 23,5° und 726 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9N_7O_2$ (293,2):		Gefunden:
C	50,87	50,91 %
H	3,20	4,26 „
N	34,63	34,82 „

Die Werte für das Diazid sind:

Berechnet für $C_{13}H_9N_9O_2$ (311,22): C = 46,29, H = 2,92, N = 40,52%.

Verkochung des Azidoisocyanats in Methylalkohol

7 g Azidoisocyanat werden in 40 ccm absolutem Methylalkohol verkocht. Nach 9 Stunden ist die Gasentwicklung (720 ccm) beendet. Aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten sofort weiße Nadelchen ab (1,4 g). Dieser Körper wird aus absolutem Methylalkohol umkristallisiert und zeigt den Schmp. 164° unter spontaner Zersetzung. Er löst sich in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol, Äther und Chloroform schwerer und ist in Wasser unlöslich.

Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze spaltet er Stickstoffwasserstoff ab, der im Destillat als Silberazid nachgewiesen werden kann. Der Körper stellt somit nicht das erwartete Diurethan dar, ist vielmehr ein Nebenprodukt der Verkochung, das noch unzerstörte Azidgruppen enthält, die in siedendem Methylalkohol nur äußerst langsam verändert werden. Er verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel. Beim Umkristallisieren aus siedendem Methylalkohol tritt stets langsame Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung ein. Dementsprechend sind die Analysenwerte nicht besonders

198 A. Bertho u. F. Hölder: 1,2,3-Triazole

scharf. Sie entsprechen einem symmetrischen Harnstoff der Formel (IX).

I.	3,035 mg	gaben	5,725 mg	CO ₂	und	1,170 mg	H ₂ O.
	1,874 mg	„	0,685 ccm	N	bei	28°	und 729 mm.
II.	3,020 mg	„	5,760 mg	CO ₂	und	1,177 mg	H ₂ O.
	2,785 mg	„	0,920 ccm	N	bei	22°	und 738 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₂ (540,88):	I.	II.
C	51,10	51,46	52,08 %
H	3,73	4,81	4,86 „
N	38,29	37,48	37,54 „

Durch Einengen der Mutterlauge können keine weiteren Mengen Substanz erhalten werden. Schließlich bleibt ein zähes rotbraunes Harz zurück, das nach einiger Zeit zu einer glasigen Masse erstarrt (4,85 g), aus der sich nichts isolieren läßt.

Dieses Harz, das möglicherweise das Diurethan darstellte, wurde zwecks Hydrolyse 4 Stunden mit konzentrierter Barytlauge gekocht. Bei der Aufarbeitung des Versuchs zeigte sich, daß das Diamin nicht entstanden war.

Die Hydrolyse des symmetrischen Harnstoffs unter wechselnden Bedingungen und bei verschiedenen Temperaturen förderte ebenfalls kein positives Ergebnis.

Verkochung des Azidoisocyanats in Äthylalkohol

Während bei der Verkochung in absolutem Methylalkohol aus der rotbraun gefärbten Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten ein gut krystallisierter Körper erhalten werden kann, gelingt es in diesem Falle selbst nach dem Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nicht eine entsprechende Substanz aufzufinden. In der Lösung sind nur Harze vorhanden.

2 g des nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibenden verharzten Rückstandes aus der Äthylalkoholverkochung werden 3 Stunden mit 100 ccm konzentrierter Barytlösung gekocht und in die Flüssigkeit in der Hitze Kohlensäure eingeleitet. Der Bariumcarbonatniederschlag wird abfiltriert und nochmals mit Wasser ausgekocht. Die beiden Filtrate werden ausgeäthert, der Äther getrocknet und weggenommen. Es bleibt ein sehr geringer, öliger Rückstand, der in der Hauptsache aus etwas p-Xylidin besteht. Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

Mitteilung aus dem Labor. für Lebensmittel- und
Gärungschemie der Techn. Hochschule in Dresden

Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II

Von

A. Heiduschka und B. Bienert

(Eingegangen am 6. April 1928)

Anschließend an unsere erste Mitteilung über das Kakaorot¹⁾ wollen wir im folgenden noch einige Ergänzungen dazu machen.

Um bei der Darstellung des Kakaorotes die Arbeitsweise etwas abzukürzen, wurde der Bleiniederschlag nicht mit schwefliger Säure, sondern gleich mit alkoholischer Salzsäure (50 ccm 25 prozent. Salzsäure und 950 ccm Alkohol) zersetzt, die abgeheberte und filtrierte Lösung im Vakuum eingeengt und durch Zufügen von neuer starker Salzsäure gefällt. Das Kakaorot wurde auf diese Weise mit derselben Ausbeute wie früher (1,2—1,6 %) und nahezu dem gleichen Reinheitsgrade erhalten.

Nachdem schon vorher festgestellt worden war, daß Zinkstaub bei erhöhter Temperatur auf Kakaorot einwirkt, wurden nochmals 8,8 g des letzteren mit einem sehr großen Überschuß von Zinkstaub vermischt und im Kohlensäurestrom vorsichtig trocken destilliert. Die Dauer des Erhitzens, während welcher die Temperatur nur allmählich bis zur Rotglut gesteigert wurde, betrug 3¹/₂ Stunden. Es wurden zwei Fraktionen erhalten. Die zuerst übergehende Fraktion, etwa ¹/₂ ccm, besaß einen Siedepunkt von 98° und bestand aus unreinem Wasser:

0,2087 g gaben 0,0168 g CO₂ und 0,2088 g H₂O.

C = 2,19 %, H = 11,19 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 117, 262 (1927).

Die zweite Fraktion, 0,25 ccm, stellte ein dunkelgelbes, schmutziges Öl dar, welches bei 174—178° zu sieden anfangt, aber bis 250° keinen konstanten Siedepunkt zeigte und sich beim Stehen oder Erhitzen dunkler färbte.

0,1212 g gaben 0,3848 g CO₂ und 0,1250 g H₂O.
C = 86,47 %, H = 11,54 %.

Wahrscheinlich bestand der größte Teil des Öles aus Mesitylen, das aus Kakaorot ähnlich entstehen kann, wie Benzol aus Catechinen.

Obgleich das Kakaorot gegen Oxydationsmittel äußerst empfindlich ist und von den gebräuchlichsten Reduktionsmitteln nicht angegriffen zu werden scheint, wird es in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Wasserstoff (in statu nascendi) langsam entfärbt.

Wider Erwarten war der mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung gebildete, schon früher erwähnte¹⁾ und durch Ansäuern ausgefällte gelbe, flockige Niederschlag nicht identisch mit dem durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Kakaorot in alkoholischer Lösung entstehenden, durch Säure gleichfalls fällbaren, braunen Körper.

Man sollte eigentlich glauben, daß das Wasserstoffsperoxyd zu sauerstoffreicheren Verbindungen führt, doch zeigt die Verbrennungsanalyse dieses Stoffes, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsaurem Wasser gereinigt wurde, gerade das Gegenteil:

0,1608 g gaben 0,3945 g CO₂ und 0,1046 g H₂O.
C = 66,91 %, H = 7,28 %.

Eine nach 8 Wochen ausgeführte Analyse zeigte, daß diese Substanz nicht beständig ist, sondern wieder langsam Sauerstoff aufnimmt.

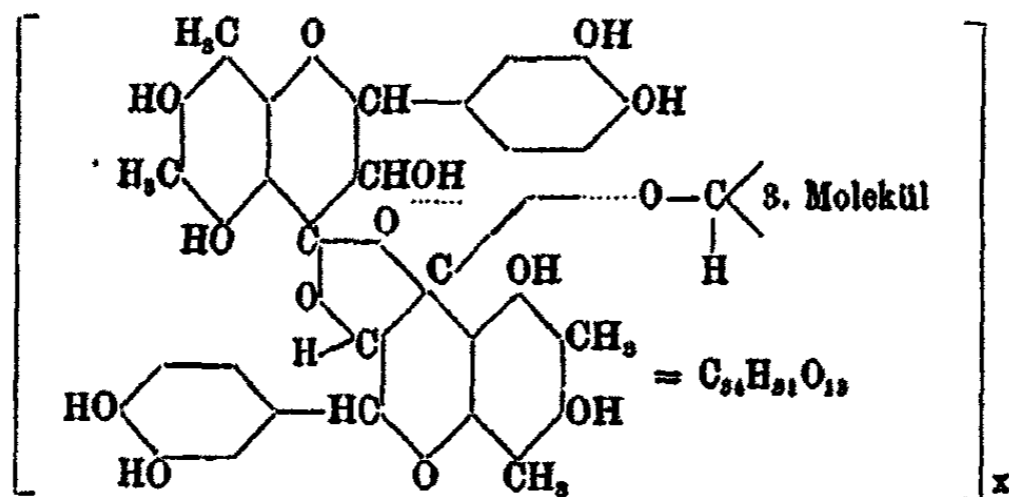
0,1940 g gaben 0,4710 g CO₂ und 0,1204 g H₂O.
C = 66,21 %, H = 6,94 %.

Dieser im frischen Zustande gelbbraune, in Alkohol leicht mit gelbbrauner Farbe lösliche Stoff, dessen Zersetzungspunkt bei 170—180° liegt, ist in heißem Wasser nur spurenweise löslich und wird von kalter Kalilauge langsam mit rotbrauner

¹⁾ Dies. Journ. [2] 117, 271 (1927).

bis dunkelroter Farbe aufgenommen. Die erhitzte alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern einen rotbraunen Niederschlag aus.

Da die weiter unten näher beschriebenen Derivate Analysenresultate geben, die darauf hindeuten, daß dem Kakaorot eine wasserärmere Formel als die früher angeführte zukommt, schlagen wir jetzt für das Kakaorot folgende abgeänderte Konstitutionsformel vor:



Die Formel gibt das Verhalten des Kakaorotes, das kein Farbstoff im gebräuchlichen Sinne ist, gegen Kalilauge sehr gut wieder.

Die rasche Veränderung, welche die grüne Lösung des Kakaorotes in verdünnter Kalilauge erfährt, wäre dann darauf zurückzuführen, daß der die zwei Sauerstoffatome enthaltende, voraussichtlich sehr labile Fünfring rasch hydrolytisch aufgespalten wird, denn beim Ansäuern fällt nicht mehr Kakaorot, sondern eine braune Substanz von der Zusammensetzung des Kakaorotes, bezogen auf die frühere wasserreichere Formel, aus.

Eine sehr starke Stütze erhält, wie oben erwähnt, die neu aufgestellte Kakaorotformel durch das Acetyl-, Benzoyl- und Methylderivat, die alle drei unter Bedingungen dargestellt wurden, die bei größter Schonung des Kakaorotes eine möglichst vollkommene Acetylierung, Benzoylierung und Methylierung gewährleisteten.

Zur Acetylierung des Kakaorotes wurden 4,8 g desselben in 250 g Pyridin gelöst, unter Abkühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit etwas mehr als der berechneten, in Chloroform gelösten Menge von Acetylchlorid versetzt und 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde in viel überschüssige, verdünnte Schwefelsäure gegossen, das Acetylderivat aus der abgetrennten, konzentrierten Chloroformlösung mit Äther gefällt und nach dem Abfiltrieren mit Äther und etwas Alkohol ausgewaschen. Es wurde mit Alkohol, Essigsäure und Aceton gereinigt; um Schmierbildung dabei zu vermeiden, löst man zweckmäßig in heißem Aceton und fügt ein heißes Gemisch von Alkohol und Eisessig zu. Das gereinigte Acetylderivat bildet ein amorphes, schwach bräunlichgelbes Pulver, welches in Aceton, heißem Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin leicht löslich ist. In Anilin, Äthylalkohol, Benzol, Essigäther, Methylalkohol, Nitrobenzol, Toluol und Xylol ist es weniger gut löslich.

Von Kalilauge wird das Acetylkakaorot, das sich beim Erhitzen auf 210—215° zersetzt, schon in der Kälte angegriffen und in der Hitze sofort unter Dunkelfärbung zerstört. In dem Destillat der angesäuerten Lösung läßt sich leicht mit Hilfe der Kakodylreaktion die entstandene Essigsäure nachweisen. Schwefelsäure (2:1) verseift rasch in der Wärme unter Ausscheidung von unlöslichen dunkelroten Flocken.

Bei der Verbrennung des über konzentrierter H_2SO_4 und Ätzkali getrockneten Acetylderivats gaben:

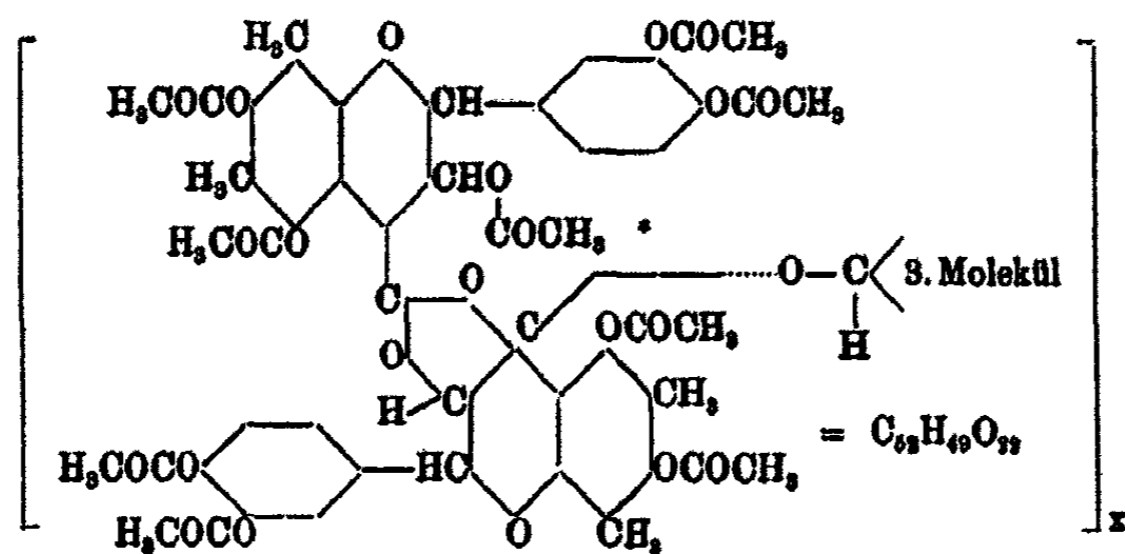
I.	0,1888 g Substanz	0,4205 g CO_2	und	0,0798 g H_2O .
II.	0,2088 g	0,4553 g CO_2	„	0,0869 g H_2O .
	I.	C = 60,91 %	,	H = 4,71 %
	II.	C = 60,98 %	„	H = 4,77 %
	Im Mittel:	C = 60,92 %	„	H = 4,74 %

Die Bestimmung der Acetylzahl wurde nach der Methode von Wenzel ausgeführt:

I.	0,2981 g	verbrauchten	24,25 ccm	n/10-KOH = 0,1456 g	Essigsäure.
II.	0,2898 g	verbrauchten	19,52 ccm	n/10-KOH = 0,1171 g	Essigsäure.
	Acetylzahl ¹⁾ :	I.	49,64 %	,	II. 48,94 %
		Im Mittel:	= 49,29 %		

Dem vollständig acetylierten Kakaorot soll erwartungsgemäß folgende Formel zukommen:

¹⁾ = g Essigsäure aus 100 g Substanz.



Berücksichtigt man den Faktor x , der ein teilweises Verschwinden der mit * bezeichneten acetylierten Hydroxylgruppe verursachen muß, so müssen die gefundenen Werte zwischen den aus der Formel berechneten Werten und den Werten eines Oktaacetylderivats liegen, was tatsächlich der Fall ist.

Berechnet aus dem

Octaacetylderivat: Acetylzahl = 48,88 %, C = 61,04 %, H = 4,78 %.
 Nonanacetylderivat: „ = 52,68 „, C = 60,88 „, H = 4,78 „.

Das Benzoylderivat wurde in derselben Weise wie das Acetylderivat hergestellt, indem 2 g Kakaorot mit überschüssigem, in Chloroform gelöstem Benzoylchlorid mit Pyridin als Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden benzoiliert wurden. Das Reaktionsgemisch wurde nun genau wie beim Acetylderivat aufgearbeitet. Es wurde durch wiederholtes Lösen in Aceton und Fällen mit Alkohol gereinigt. Der erhaltene Körper stellte ein fast weißes, schwach gelbliches, leichtes amorphes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung und Zusammensintern bei 219—220° C zersetzte. Durch den Eintritt der Benzoylgruppe wurde die Löslichkeit ähnlich beeinflusst wie durch den Eintritt der Acetylgruppe. Das Benzoylderivat ist leicht löslich in Aceton, Anilin, Benzol, Chloroform, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Phenol, Pyridin, gut oder wenig löslich in Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Xylol. Es war zum Unterschied vom Acetylderivat in kalter Kalilauge unlöslich, ließ sich aber durch heiße Kalilauge glatt verseifen. Nach dem Verseifen wurde die Benzoesäure durch Ausäthern der angesäuerten rotgelben, von den rotbraunen Flocken abfiltrierten Lösung isoliert

und durch den Schmelzpunkt von 120° (statt 121°), sowie durch den charakteristischen Geruch des Benzoesäureäthylesters einwandfrei nachgewiesen.

I.	0,1118 g Benzoylderivat gaben	0,2982 g CO_2	und	0,0450 g H_2O .
II.	0,1800 g	"	"	0,8478 g CO_2 „ 0,0518 g H_2O .
	I.	C = 78,07 %	,	H = 4,52 %
	II.	C = 79,97 „	,	H = 4,46 „
	Im Mittel:	C = 78,02 „	,	H = 4,49 „ .

Berechnet wurden für

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2$:	C = 78,24 %	,	H = 4,22 %
Nonanbenzoylkakaorot:	C = 78,53 „	,	H = 4,28 „
Octabenzoylkakaorot:	C = 78,02 „	,	H = 4,26 „ .

Obgleich aus den Werten der Verbrennungsanalyse kein sicherer Schluß gezogen werden kann und es leider praktisch nicht möglich war, die Benzoylzahl zu bestimmen, wird man trotzdem die dem Acetylderivate analoge Formel für das Benzoylderivat annehmen können.

Die Methylierung des Kakaorotes wurde mit Dimethylsulfat vorgenommen. 6 g Kakaorot und 13,4 g Dimethylsulfat wurden mit überschüssiger 10 prozent. Natronlauge zwei Tage stehen gelassen. Es hatte sich ein gelbbrauner Niederschlag abgeschieden, den wir als Methylderivat I (2,74 g) bezeichneten. Nachdem festgestellt worden war, daß das in Chloroform gelöste Methylderivat I durch Verdunsten des Lösungsmittels nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde es durch häufiges Lösen in Eisessig und Fällen mit heißem Wasser so lange gereinigt, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich gefärbt blieb. Das mit einer Ausbeute von $1,68 \text{ g} = 25\%$ erhaltene Methylderivat I bildete ein hellbraunes, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen auf $218\text{--}216^{\circ}$ zersetzte. In Aceton, heißem Amylalkohol, Anilin, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Phenol und Pyridin war es leicht, in Äthylalkohol, Essigäther und Methylalkohol weniger leicht löslich.

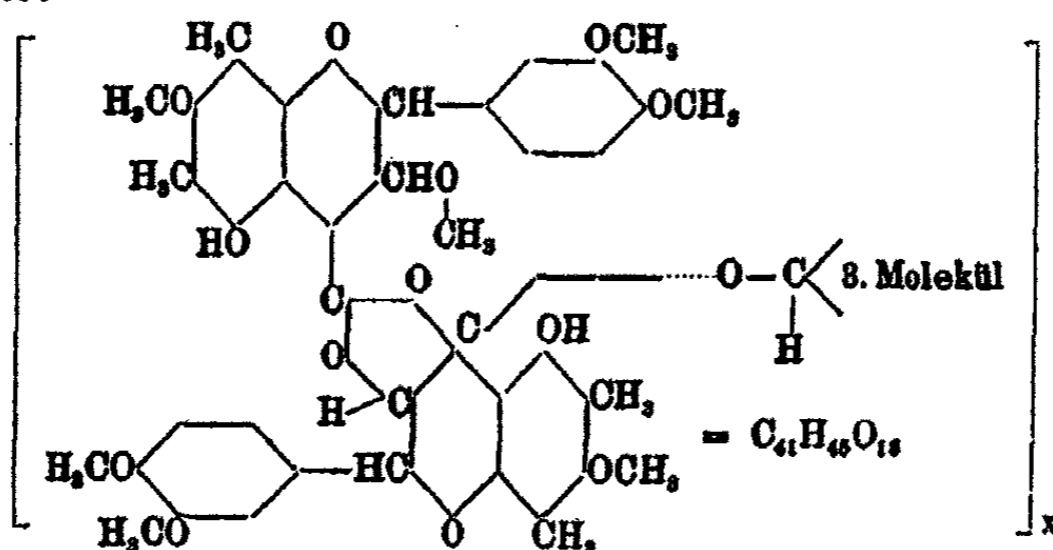
I.	0,1404 g gaben	0,8398 g CO_2	und	0,0767 g H_2O .
II.	0,1559 g	"	"	0,8767 g CO_2 „ 0,0886 g H_2O .
	I.	C = 66,00 %	,	H = 6,11 %
	II.	C = 65,90 „	,	H = 6,00 „
	Im Mittel:	C = 65,95 „	,	H = 6,06 „ .

Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II 205

Die Methoxybestimmung wurde nach Zeisel in dem von Stritar modifizierten Apparate ausgeführt:

- I. 0,2719 g gaben 0,8090 g AgJ = 0,0804 g CH₃O.
 II. 0,2570 g „ 0,5572 g AgJ = 0,0766 g CH₃O.
 CH₃O: I. 29,57 %, II. 29,78 %.
 Im Mittel: CH₃O = 29,68 %.

Während durch das Acetylderivat 9 OH-Gruppen im Kakaorot nachgewiesen werden können, entspricht das mit Dimethylsulfat gewonnene Methylprodukt I einem Heptamethyläther:



Den obigen gefundenen Werten stehen nachfolgende berechnete gegenüber:

$$\text{CH}_3\text{O} = 29,18 \%, \quad \text{C} = 66,04 \%, \quad \text{H} = 6,04 \%$$

Der aus der ersten Mutterlauge von Methylderivat durch Ausäuern ausgefallene Niederschlag wurde in einen in Aceton leicht, und in einen darin schwer löslichen Teil zerlegt.

Der leicht lösliche Teil wurde nach dem Verdunsten des Acetons mit Eisessig ausgekocht, wobei ein rotbrauner Rückstand, wahrscheinlich zersetztes Kakaorot, zurückblieb und durch Fällen mit Wasser gereinigt. Das auf diese Art mit einer Ausbeute von 0,75 g gewonnene Methylderivat II war ein braunes, amorphes Pulver, das einen Zersetzungspunkt von 215° besaß.

- I. 0,1780 g gaben 0,4223 g CO₂ und 0,0849 g H₂O.
 II. 0,1674 g „ 0,3974 g CO₂ „ 0,0790 g H₂O.
 I. C = 64,71 %, H = 5,88 %
 II. C = 64,74 „ „ H = 5,28 „
 Im Mittel: C = 64,72 „ „ H = 5,80 „.

I. 0,1864 g gaben 0,1974 g AgJ = 0,0271 g CH₃O.
 II. 0,2158 g „ 0,2092 g AgJ = 0,0424 g CH₃O.

CH₃O: I. 19,88%, II. 19,87%.

Im Mittel: CH₃O = 19,875%.

Das Methylderivat II stellt vermutlich ein Gemisch von einem Trimethyläther mit einem Pentamethyläther des Kakaorotes vor.

Der in Aceton schwer lösliche Teil wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, wobei er in einer in Aceton wieder etwas leichter löslichen Form fiel, durch Behandeln mit Eisessig und Wasser gereinigt und dadurch von dem dunkelbraunen, in Eisessig unlöslichen Körper getrennt. Dieses Methylderivat III wurde in einer Menge von 0,06 g erhalten und war ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, das nicht näher untersucht wurde.

Bei den Methylderivaten ist der Einfluß auf die Farbe der Substanz, den die steigende Zahl der Methylgruppen im Molekül ausübt, sehr schön zu erkennen. Methylderivat I ist hellbraun, Methylderivat II braun und Methylderivat III, das wohl sicher noch schwächer methyliert ist, dunkelbraun gefärbt.

Wurde lufttrockenes Kakaorot mit Phenylhydrazin verrieben und damit 1—2 Tage stehen gelassen, dann konnte aus der rotbraunen Schmiere durch Auswaschen mit kalter verdünnter Salzsäure oder Essigsäure ein brauner Körper gewonnen werden, welcher sich beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure wieder in Kakaorot verwandeln ließ und deshalb vermutlich ein Phenylhydrazinderivat des Kakaorotes ist. Die Substanz konnte noch nicht genügend rein erhalten und weiter untersucht werden.

Mit Kaliumäthylat versetzt, gab die alkoholische Lösung des Kakaorotes einen dunkelbraunroten, mit Natriumäthylat einen dunkelbraungrünen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat fällte das Kakaorot aus alkoholischer Lösung zum Teil als bräunlichen Niederschlag aus, doch blieb der größte Teil des Kakaorotes infolge der Einstellung des Gleichgewichtes in Lösung.

Ist durch das Acetylderivat das Vorhandensein von neun Sauerstoffatomen in Form von Hydroxylgruppen nachgewiesen,

so bleiben, abgesehen von der aufgestellten Formel, immer noch vier Sauerstoffatome im Molekül Kakaorot übrig, über deren Funktionen man zurzeit keine genaueren Angaben machen kann. Die Gegenwart einer Carboxylgruppe im Kakaorot ist nicht anzunehmen, da es sich in Natriumbicarbonatlösung nicht auflöst, trotzdem es mit Sodalösung fast augenblicklich mit schön roter, beständiger Farbe in Lösung geht. Die Sauerstoffatome müssen daher entweder ätherartig gebunden oder in Form von Carbonylgruppen vorhanden sein. Der Nachweis der letzteren Form konnte trotz des oben beschriebenen Phenylhydrazinderivats noch nicht mit genügender Genauigkeit erbracht werden. Im ersten Augenblick scheint dieses Verhalten gegen die angenommene Formel zu sprechen, da keine Carbonylgruppe darin enthalten ist. Es liegt aber auf der Hand, daß der sauerstoffhaltige Fünfring sicher ein gegen alkalische Stoffe sehr instabiles Gebilde ist und unter Aufnahme von Wasser sehr leicht unter Bildung von zwei Carbonylgruppen aufgespalten werden kann.

Für das Kakaorot wurde als Muttersubstanz das 3',4',8,5,7-Pentaoxy-6,8-dimethyl-2,3-dihydroflavon angenommen, wobei unwillkürlich die Frage auftaucht, ob das Kakaorot als Flavonabkömmling noch einige der für die Flavonderivate charakteristischen Eigenschaften besitzt. Diese Frage ist aus folgenden Gründen zu bejahen.

1. Das Kakaorot gibt in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kaliumacetat einen Niederschlag.

2. Das Kakaorot gibt mit Dimethylsulfat und Alkali nur einen Heptamethyläther, da die fünfständige Hydroxylgruppe durch den Einfluß der maskierten Carbonylgruppe der Methylierung entzogen wird.

3. Der Heptamethyläther des Kakaorotes ist in Alkalilauge unlöslich, liefert aber wahrscheinlich in alkoholischer Lösung mit Kaliumäthylat eine durch Wasser leicht zersetzliche Kaliumverbindung.

4. Das Kakaorot bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung, die sich durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure wieder spalten läßt, ein Merkmal, das die Annahme eines hydrischen Flavonkernes berechtigt, da die Flavone und Xanthone nicht mit Hydroxylamin reagieren, Flavanone jedoch

208 A. Heiduschka u. B. Bienert: Beitrag usw.

mit größter Leichtigkeit Oxime bilden, die beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure die Flavanone wieder zurückbilden.

Die für die Flavone typischen Säurederivate, wie Quercetinsulfat, Quercetinhydrochlorid usw., konnten nicht dargestellt werden.

Der Farbstoffcharakter der Flavone, die kräftige Beizenfarbstoffe sind, ist wohl von vornherein nicht zu erwarten, da hier ein hydriertes Flavonderivat vorliegt.

Weitere Untersuchungen werden uns einen immer größeren Einblick in die Konstitution dieses interessanten Stoffes geben.

Dresden, am 4. April 1928.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Universitäts-
Laboratorium Wien

Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl

Von

Karl Fuchs

(Eingegangen am 29. März 1928)

Zur präparativen Darstellung von Quecksilberdimethyl sind in der Literatur mehrere Vorschriften bekannt. Neben den schon lange benutzten Methoden aus Natriumamalgam und Methyljodid¹⁾, oder aus einer Grignardlösung von Methylmagnesiumjodid und trockenem Mercurichlorid²⁾, läßt sich Quecksilberdimethyl auch durch Elektrolyse von Methylquecksilberacetat³⁾, sowie durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf eine salzsaure Mercurichloridlösung⁴⁾ darstellen.

An Stelle des kostspieligen Jodmethyls, bei dessen niedrigem Siedepunkt, auch noch Verluste durch Verdampfen schwer zu vermeiden sind, kann man zur Darstellung von Quecksilberdimethyl Dimethylsulfat verwenden.

Beim Schütteln eines Gemisches von Dimethylsulfat und Essigsäuremethylester mit 0,5—0,8 Prozent Natriumamalgam erhält man Quecksilberdimethyl leicht in 60—65 Prozent Ausbeute, berechnet auf das angewandte Natrium. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung so rasch, daß man nach der unten angegebenen Vorschrift bequem in einem halben Tage eine größere Menge reines Quecksilberdimethyl herstellen kann. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß bei den angewandten Versuchsbedingungen nur eine Methylgruppe des Dimethylsulfats methylierend wirkt.

¹⁾ Frankland u. Duppa, Ann. Chem. 130, 105; L. W. Jones u. L. Werner, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1257.

²⁾ C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 153.

³⁾ J. L. Maynard u. H. C. Howard, Journ. Chem. Soc. London 128, 980.

⁴⁾ S. Hilpert u. M. Ditmar, Ber. 46, 3740 (1913).

210 K. Fuchs: Darst. von Quecksilberdimethyl

Bei Anwendung von Diäthylsulfat erhält man ebenfalls Quecksilberdiäthyl, doch sind hierbei die Ausbeuten nicht besser als bei Verwendung von Äthylbromid.

Es wurde auch versucht, an Stelle von Essigsäuremethylester, Acetessigsäuremethylester als Katalysator zu verwenden. Hierbei entstand fast gar kein Quecksilberdimethyl, hingegen reichliche Mengen gasförmiger Produkte, so daß anzunehmen ist, daß hierbei in der Hauptsache eine Wurtzsche Reaktion eintrat. Versuche, die Ausbeute an Quecksilberdimethyl durch Zusatz von trockenem, fein pulverisiertem Mercurichlorid und einem entsprechenden Überschuß an Dimethylsulfat zu erhöhen, lieferten kein befriedigendes Ergebnis. Neben einer etwa 55 prozent. Ausbeute an Quecksilberdimethyl hatten sich nur etwa 5% vom Gewicht des zugefügten Quecksilberchlorids in Methylquecksilberchlorid vom Schmp. 170° verwandelt.

Darstellung von Quecksilberdimethyl

2 kg 0,5 prozent., frisch bereitetes Natriumamalgam (1 Mol Natrium) werden in einer 1 Liter fassenden Druckflasche mit 55 g säurefreiem Dimethylsulfat (1 Mol) und 10 g Essigsäuremethylester geschüttelt. Es ist ratsam, anfangs nur sehr langsam zu schütteln, da die Reaktion unter Selbsterwärmung auf 60—70° schnell verläuft. Die zu Beginn breiartige Emulsion von Natriumamalgam entmischt sich nach beendeter Reaktion zu Quecksilber, auf welchem ein kugeliges Gemisch des Reaktionsproduktes mit methylschwefelsaurem Salz schwimmt. Man schüttelt noch bis zum völligen Erkalten der Masse, öffnet vorsichtig (wenig Druck) die Flasche, fügt etwa 200 ccm Wasser hinzu und schüttelt bis zur Lösung der Salze. Hierauf destilliert man mit einem schwachen Wasserdampfstrom unter guter Kühlung das Quecksilberdimethyl ab und fängt es unter Eiswasser auf.

Ausbeute an rohem Produkt 38 g

Zur Reinigung mischt man mit etwa gleichen Gewichtsteilen 10 prozent. alkoholischer Kalilauge, läßt einige Stunden bei etwa 36° stehen, und fällt hierauf das Quecksilberdimethyl mit Wasser aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat, erhält man beim Destillieren 32 g reines Quecksilberdimethyl vom Sdp. 91,5—92,5° bei 745 mm Hg.

Mitteilung aus dem Laboratorium
von Prof. Dr. S. S. Nametkin, Moskau

Über die Oxydation
von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

II. Mitteilung

Von

L. N. Lewin

(Eingegangen am 28. April 1928)

Eine präparative Methode zur Darstellung von Sulfoxyden und Sulfonen, sowie eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Sulfoxyden

Wie ich in der ersten Mitteilung¹⁾ geschrieben habe, beabsichtigte ich die Darstellung von Sulfoxyden. In der vorliegenden Arbeit habe ich auch die Herstellung von Sulfonen mit einbegriffen; sie mußten, wie aus den Resultaten der ersten Mitteilung ersichtlich ist, ohne Schwierigkeiten in quantitativer Ausbeute zu erhalten sein.

Was die Bildung von Sulfoxyden anbetrifft, so ergibt sich aus anderen Untersuchungen, daß die Oxydation von Sulfid zu Sulfoxyd verhältnismäßig leicht schon mit schwächeren Oxydationsmitteln vor sich geht, während zur Bildung von Sulfon die Sulfoxyde mit starken Oxydationsmitteln behandelt werden. Wie aus den Oxydationstabellen von α, α' -Dichlormethylsulfid und von β, β' -Dichloräthylsulfid (1. Mitteilung) ersichtlich ist, wird ungefähr die Hälfte des gesamten benötigten Sauerstoffs sehr rasch verbraucht (beim S $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ in wenigen Minuten), während die andere Hälfte im Verlauf von vielen Stunden in Reaktion tritt. Zusammen mit dem oben Gesagten schien

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 282 (1928).

dies für die Annahme zu sprechen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfoxydbildung eine viel größere als die der Sulfonbildung ist.

Um die Bildung von Sulfonen in der ersten Phase möglichst vollkommen auszuschalten, wählte ich die folgenden Reaktionsbedingungen: 1. Es wird zum Sulfid nur die theoretische Menge Benzoylhydroperoxyd zugegeben. 2. Die Reaktion wird unter Kühlung und in verdünnter Lösung durchgeführt. — Die fast quantitative Ausbeute an Sulfoxyd zeigt, daß die richtigen Reaktionsbedingungen getroffen waren. Es war nun naheliegend, auch die Sulfoxyde, ähnlich wie die Sulfide, mittels Benzoylhydroperoxyd in Sulfone überzuführen, und sie auf diese Art quantitativ auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

β, β -Dichloräthylsulfoxyd $\text{OS} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ und Phenylsulfoxyd $\text{OS} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ oxydieren sich, wie zu erwarten war, quantitativ zu Sulfon. Eine Ausnahme bildet das Benzylsulfoxyd $\text{OS} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$; hier geht die Oxydation auch nach 20 Stunden nicht weiter als bis etwa 80% an Sulfon.

Diese sehr interessante, aber vorläufig wenig erklärbare Tatsache — das Benzylsulfid selbst oxydiert sich äußerst leicht quantitativ zum Sulfon — bedarf einer besonderen Untersuchung.

Da vorläufig die Frage einer Sulfoxyd- und Sulfonbildung mittels Benzoylhydroperoxyd prinzipiell zu lösen war, wurde die Bildung bereits bekannter Verbindungen untersucht. Es wurden die Sulfoxyde und Sulfone folgender Sulfide dargestellt: 1. β, β -Dichloräthylsulfid, 2. Phenylsulfid und 3. Benzylsulfid.

Die Analyse der Sulfoxyde wurde mittels Benzoylhydroperoxyd titrimetrisch ausgeführt. Beim Benzylsulfoxyd, wo dies nicht möglich war, wurde der S-Gehalt durch Verbrennung festgestellt. Was die Sulfone anbetrifft, so glaubte ich sowohl auf Grund der Resultate der ersten Mitteilung, sowie der erhaltenen physikalischen Konstanten, von einer weiteren Analyse absehen zu dürfen.

Experimenteller Teil

A. β,β' -Dichloräthylsulfoxyd. 2,52 g Sulfid werden in 50 ccm Chloroform gelöst und in Eis-Kochsalzlösung auf -10° abgekühlt. Dazu wird ebenfalls auf -10° abgekühlte theoretische Menge 0,9-normale Benzoylhydroperoxydlösung in Chloroform zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch in geschlossenem Kolben so lange unter Kühlung stehen, bis eine Probe aus angesäuerter KJ-Lösung kein J mehr ausscheidet. Nach Entfernung des Chloroforms wird das Sulfoxyd von der Benzoesäure auf Grund verschiedener Löslichkeit in Alkohol getrennt; aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: $108,5-110,5^\circ$.

Analyse von $\text{OS} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Abgewogene Menge in g	Benzoylhydroperoxyd in ccm	Zeitraum in Stdn.	Sulfon in %	Normalität des Benzoylhydroperoxyds
1	0,1048	10	4	100,31	0,2415
2	0,1573	10	20	99,71	0,3549

B. Phenylsulfoxyd. 2 g Sulfid werden wie bei A behandelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird das Gemisch von Sulfoxyd und Benzoesäure mittels 5 prozent. Kalilauge behandelt. Benzoesäure geht in Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp.: $70-71,8^\circ$.

Analyse von $\text{OS} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Abgewogene Menge in g	Benzoylhydroperoxyd in ccm	Zeitraum in Stdn.	Sulfon in %	Normalität des Benzoylhydroperoxyds
1	0,0868	10	3	100,11	0,2480
2	0,1021	10	21	99,81	0,2511

C. Benzylsulfoxyd. 2,4 g Sulfid werden wie bei A behandelt. Die Benzoesäure kann mittels 5 prozent. Kalilauge

214 L. N. Lewin: Sulfide u. Benzoylhydroperoxyd

oder kaltem Alkohol entfernt werden. Aus Alkohol umkry-
stallisiert. Schmp.: 133—134,6°.

Analyse:			
Berechnet für	OS	$\begin{matrix} \text{OH, C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH, C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden:
S	15,82		15,74 %

D. β, β' -Dichloräthylsulfon. 1,5 g Sulfid werden in 40 com CHCl_3 gelöst, dazu wird 0,9-normale Benzoylhydroperoxydlösung in einem Überschuß von 15% zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang im geschlossenen Kolben stehen, und verjagt daraufhin im Vakuum das Chloroform. Auf Grund verschiedener Löslichkeit in Äther wird das Sulfon von der Benzoesäure getrennt. Aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 55—56°.

E. Phenylsulfon. 1,2 g Sulfid werden wie bei D behandelt. Die Trennung von der Benzoesäure kann mittels 5 prozent. Kalilauge oder kaltem Alkohol vorgenommen werden. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 123,5—125°.

F. Benzylsulfon. 1,8 g Sulfid wie bei D behandelt. Die Trennung kann auch hier mittels 5 prozent. Kalilauge oder kaltem Alkohol vorgenommen werden. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp.: 149,5—151°.

Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Nametkin für seine Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, 18. Januar 1928.

175 B 48

Zur Technik der Glanzgoldfabrikation

Von

F. Chemnitius

(Eingegangen am 5. März 1928)

Die Herstellung eines brauchbaren Glanzgoldes ist bereits in der Literatur¹⁾ so eingehend dargelegt worden, daß dem nichts mehr hinzuzufügen wäre, wenn nicht bei der ganzen Fabrikation eine Erhöhung der Rentabilität wünschenswert erschiene. Gewiß läßt sich mit gereinigten Resinaten sehr gut arbeiten, aber der hauptsächlich durch die Reinigung des Goldharzes verursachte hohe Chloroform- und Methylalkoholverbrauch, der vermehrte Arbeits- und Energieaufwand, die durch Filtrieren und Umgießen der goldhaltigen Lösungen verursachten, wenn auch stets kleinen Goldverluste und schließlich der beträchtliche Zinsverlust, der bei dem auf der langen Dauer des Verfahrens und auf der Umständlichkeit der einzelnen Operationen beruhenden entsprechend langen Verweilen des teuren Metalles im Fabrikationsprozeß nicht zu umgehen ist, müssen ihren nachteiligen Einfluß geltend machen. Es lag daher nahe, eine Vereinfachung der ganzen Arbeitsmethode anzustreben, welche die ungünstigen Faktoren auf ein Mindestmaß herabsetzt. Da außer einer Neutralisation eine Reinigung des Resinats für die Qualität des fertigen Glanzgoldes bedeutungslos ist, so kann eine Entfernung der nicht an das Metall gebundenen harzigen Bestandteile unterbleiben. Allerdings muß die Bereitung des Schwefelbalsams genau wie angegeben durchgeführt werden, weil sonst Sulfurierungs- oder Oxydationsprodukte darin entstehen, die eine Schleierbildung auf dem eingebrannten Metallüberzug hervorrufen. Als Vor-

¹⁾ P. P. Budnikoff, Ber. des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk Nr. 6, 211; F. Chemnitius, Sprechsaal 1927, 182; dies. Journ. [2] 117, 245 (1927).

bedingung für die nachstehende Darstellungsweise gilt die Verwendung von nur ganz reinem, auch nicht die geringsten Spuren Silber enthaltenden Goldmetall, da dessen Abscheidung über eine methylalkoholische Chlorgoldkaliumlösung in Fortfall kommt.

Die Umsetzung des Metalls bis zur Lösung des Harzes in Chloroform erfolgt in einem 7 Liter fassenden Kolben aus Jenaer Glas auf einem Wasserbade, das Abdestillieren des Chloroforms und die Mischung zum fertigen Produkt in einem zweiten Kolben von etwa 5 Liter Inhalt, so daß also nur ein einmaliger Gefäßwechsel nötig wird. Eine Isolierung des Harzes findet nicht statt. Innerhalb der Kolben läuft ein Rührwerk mit ungefähr 200 Touren in der Minute, damit erstens eine möglichst innige Berührung der wäßrigen Chlorgoldlösung mit dem Schwefelbalsam stattfindet, weiterhin die Neutralisation des Chloroforms beschleunigt und endlich die Lösung des Resinats in den Ölen erleichtert wird.

Nachdem das Metall unter Vermeidung eines größeren Überschusses von Säure aufgelöst worden ist, versetzt man die mit Hilfe von Wasserkühlung erkaltete Lösung unter beständigem Rühren mit der entsprechenden Menge Schwefelbalsam. Seine Darstellung geschieht, wie bereits erläutert, nur mit dem Unterschiede, daß zur weitestgehenden Entfernung des darin enthaltenen Terpentinöles bis auf ein Nettogewicht von 9,5 kg abdestilliert wird. Die Gewichtsmengen des angewandten Goldes zum erforderlichen Schwefelbalsam verhalten sich dabei wie 1:2. Gewöhnlich setzt die Reaktion unmittelbar nach dem Zusatz des letzteren ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei etwa 70° innerhalb einer Stunde beendet. Dann gießt man die über dem gebildeten Resinat stehende, stark saure, manchmal noch etwas Gold enthaltende Lauge ab, wäscht das am Boden des Gefäßes befindliche Harz mit lauwarmem destilliertem Wasser einmal nach, nimmt mit Chloroform auf und neutralisiert diese Lösung mit vollkommen trockener, am besten vorher ausgeglühter, reiner calcinierter Soda, wobei gleichzeitig eine Trocknung der Flüssigkeit stattfindet. Nach deren Filtration in den zweiten Kolben wird mit Bezug auf das angewandte Gold dessen doppelte Menge an Ölgemisch zugegeben, und zwar besteht dasselbe aus 70%

Rosmarin- und 80 % Fenchelöl. Dann destilliert man das Chloroform ab und bestimmt durch Glühen einer abgewogenen Menge den Goldgehalt der Lösung, der im Durchschnitt etwa 20 % beträgt. Zur Herstellung von 1 kg fertigen Glanzgoldes mischt man dann mit den übrigen Zusätzen, die sich folgendermaßen berechnen:

591 g Goldbarzlösung (20,82 % = 120 g Gold)
12 g Rhodidlösung (8,5 % Rhodium)
65 g Wismutlösung (6 % Wismutoxyd)
12 g Chromlösung (4 % Chromoxyd)
320 g Kolophoniumlösung (50 % Kolophonium)

Die Bereitung der Zwischenprodukte geschieht in der bereits beschriebenen Weise ohne jede Änderung, die Menge der erforderlichen Kolophoniumlösung richtet sich nach dem Feingehalt der Goldlösung und schwankt infolgedessen innerhalb kleiner Grenzen. Eine Zugabe von Asphaltlösung ist nicht nötig, da die Konsistenz der zusammengesetzten Metallresinatlösung schon an sich zähflüssig genug ist, um nach dem Auftragen nicht auszulaufen. Sollte die Viscosität des Präparats noch zu hoch sein, was man an der Hand einer kleinen Probe leicht erkennt, so kann man dies korrigieren, indem man bei der Zusammensetzung weniger Kolophoniumlösung zusetzt und die Gewichts Differenz durch die oben angeführte Ölkomposition ausgleicht.

Gegenüber der früher beschriebenen Darstellungsweise beansprucht diese Methode nur zwei Arbeitstage, vorausgesetzt, daß alle Zwischenprodukte vorhanden sind, die Produktion kann also mit der gleichen Anzahl von Arbeitskräften ganz wesentlich gesteigert werden.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin

Von

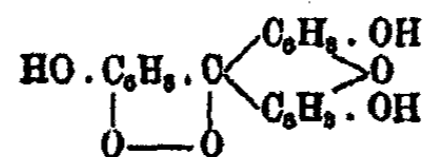
Josip Mikšić

[Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb]

(Eingegangen am 19. Mai 1928)

(Hierzu Tafel I)

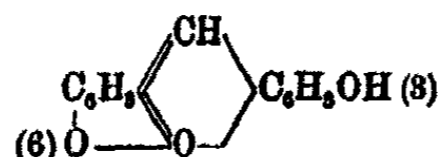
Die Reaktion zwischen freier Oxalsäure und Resorcin ist schon mehrmals studiert worden, so hat z. B. Georgievics¹⁾ durch Erhitzen des Resorcins mit der doppelten Menge Oxalsäure eine gelbe, in Alkalien lösliche Substanz der Struktur:



erhalten. Beim Destillieren dieser Substanz mit Zinkpulver bildete sich Xanthen; während beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd einerseits das Resorcin abgespalten wird, bildet sich andererseits eine braune, amorphe Substanz von der Zusammensetzung des Dioxyxanthons.

Eine analoge Reaktion wäre die Bildung des Farbstoffs Aurin²⁾, der bei dem Erhitzen von Phenol und wasserfreier Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Sandmeyer (1889) und N. Caro (1892) erhielten Aurin aus Phenol und Formaldehyd unter Mitwirkung von Zinkchlorid.

Eine vollkommen analoge Reaktion findet zwischen Formaldehyd und Resorcin statt, wobei sich nach Möhlau³⁾ Formo-fluorescein:



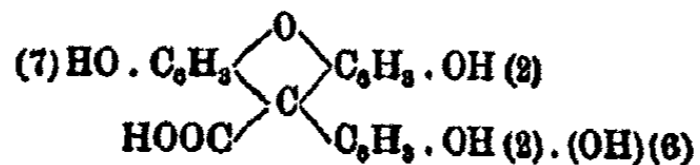
bildet.

¹⁾ R. Meyer, *Jahrb. der Chemie* 1899, S. 401.

²⁾ Möhlau u. Bucherer, *Farbenchem. Prakt.* S. 186 (1908).

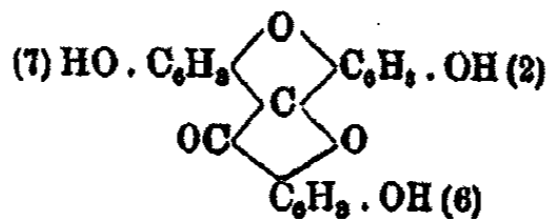
³⁾ Möhlau u. Bucherer, *Farbenchem. Prakt.* S. 186 (1908).

Gukassianz¹⁾ hat durch Erhitzen von 2 Mol Resorcin mit 1 Mol. kryst. Oxalsäure und konzentrierter Schwefelsäure zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_{14}H_8O_6$ erhalten. Die α -Verbindung ist gelb, amorph und die alkalische Lösung fluoresciert, während die braune β -Verbindung keine Fluorescenz in Alkalien zeigt. Später fanden J. Th. Hewitt und A. E. Pitt²⁾, daß die β -Verbindung von Gukassianz die Formel $C_{20}H_{14}O_7$ und folgende Struktur hat:



Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sie sich in ein Triacetylacton³⁾, das braune Krystalle bildet.

Erwähnenswert ist noch die Reaktion, welche Claus⁴⁾ durch Erhitzen der wasserfreien Oxalsäure mit Resorcin im zugeschmolzenen Rohre auf 200° ausgeführt hat. Das dabei gewonnene rote, sehr hygroskopische Pulver verliert beim Erhitzen an der Luft auf 150° 1 Mol Wasser und es resultiert ein in Alkalien stark grün fluorescierendes Produkt von dieser Struktur:



Beim Schmelzen mit KOH entstehen Resorcin und Oxalsäure. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

Damit wären die bisher bekannten Reaktionen zwischen Oxalsäure und Resorcin im allgemeinen erschöpft. Im folgenden werden die Reaktionen beschrieben, die ich mit dem Resorcin und Oxalylchlorid in feucht-ätherischer Lösung — und zwar unter Mitwirkung von metallischem Natrium oder Kalium — ausgeführt habe. Vor allem sind zwei Tatsachen wichtig, die bei dem Studium dieser Reaktionen besonders

¹⁾ Ber. 11, 1184 (1878).

²⁾ Soc. 75, 520 (1899).

³⁾ Soc. 75, 522, 527 (1899).

⁴⁾ Ber. 10, 1905 (1877); 14, 2563 (1881).

hervorzuheben wären: nämlich die Reduktion des Oxalylchlorids zum Glyoxal, das sich gleich weiter mit dem Resorcin kuppelt und dann die Möglichkeit einer Reduktion des entstandenen Produktes. Merling¹⁾ hat Resorcin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Dihydroresorcin übergeführt. Eine ähnliche Reaktion findet unter geeigneten Bedingungen auch diesmal statt (Beispiel: Resjankin). Die entstehenden Substanzen sind, was die Fluoreszenzerscheinung anbetrifft, analog den früher angegebenen, da sie gleichfalls Derivate des Pyrons darstellen, die in geeigneter Stellung Hydroxylgruppen besitzen. Der Hauptunterschied ist jedoch der, daß sie beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd niemals Oxalsäure als Zersetzungsprodukt, sondern Resorcylsäuren liefern. Der Umstand deutet schon daraufhin, daß die Strukturen dieser Produkte etwas anders sein müssen, als es bei den bisher beschriebenen Substanzen der Fall ist.

Beschreibung der Versuche

A. Die Reaktion mit metallischem Natrium; Bildung des β -Resemins

Der Lösung von 50 g Resorcin in 250 g feuchtem Äther wurden 7 g Natriumdraht und 20 g Oxalylchlorid unter Kühlen zugesetzt. Nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurden weitere 20 g Oxalylchlorid und schließlich nach zweitägigem Kochen noch 20 g Oxalylchlorid zugesetzt. In absolutem Äther geht die Reaktion überhaupt nicht weiter, darum ist es notwendig, einige Tropfen Wasser oder noch besser sehr feuchten Äther zuzusetzen, falls die Reaktion infolge Verbrauches des anwesenden Wassers erlahmt. In etlichen Tagen ist die Reaktion beendet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der rötlich gefärbte Rückstand mit heißem absoluten Aceton ausgezogen und die rote Acetonlösung mit Tierkohle behandelt. Das zuerst reingelb abfließende Filtrat schlägt infolge Oxydation bald nach Rot um. Nun wird der acetonischen Lösung heißes Wasser (etwas Schwefeldioxyd enthaltend) bis zur starken Trübung zugesetzt.

¹⁾ Merling, Ann. Chem. 278, 28 (1894).

Das Aceton wird dann aus der noch heißen Mischung unter Evakuieren ausgetrieben. Die Substanz fällt dabei allmählich in reingelben Flocken aus; sie ist sehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Nach mehrmaligem Dekantieren des Wassers wird die gelbe Masse nochmals in Aceton gelöst und die Fällung wiederholt. Erst nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator bildeten sich ziemlich lange, gelbe Nadeln. Ausbeute 30 g.

Der Schmelzpunkt liegt bei 155—160° unter Zersetzung und Braunwerden.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, während sie in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist. In Wasser ist sie kaum löslich, dagegen leicht in Alkalien, und solche Lösungen zeigen schwache grüne Fluorescenz. Beim Verdampfen der Natriumhydroxydlösung hinterbleiben sehr schöne rote, büschelförmige Krystalle, während die Kalilösung lange violette Nadeln hinterläßt. Das Produkt löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösung schlägt die Farbe ins Tiefrote um. Schon die kleinsten Mengen der Substanz zeigen diese charakteristische Reaktion.

Die wäßrige Lösung des β -Resemins, wie ich dies Produkt nannte, wird zuerst mit Eiweißlösung getrübt, bald aber verschwindet die Trübung und nach längerem Stehen fluoresciert diese Lösung rötlichgrün.

Wird die methylalkoholische Lösung langsam verdampft, so bleibt Methylalkohol an die Substanz gebunden, was ich durch die Bestimmung des Mehrgewichts (nach vorherigem Erwärmen auf 70°) und die Bestimmung des Methylalkohols konstatierte: 0,1951 g Subst. wogen nach dem Verdampfen des Alkohols 0,2124 g: Gewichtszuwachs 0,0173 g (oder 8,86%). Wird angenommen, daß sich 1 Mol Methylalkohol mit 1 Mol Substanz vereinigt, so ließe sich daraus das Molekulargewicht berechnen: $X : 32 (\text{CH}_3\text{OH}) = 0,1951 : 0,0173 = 361$, ein Resultat, das mit den unten angegebenen Analysen gut übereinstimmt.

Das Schmelzen mit festem Natriumhydroxyd wurde bei 200° ausgeführt, dabei bildete sich β -Resorcylsäure (daher β -Resemin genannt). Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen mit Zinkpulver an der Luft destilliert ein

schwach gelbliches Produkt, das als identisch mit Xanthon erwiesen wurde; außerdem bildete sich Resorcin.

Auf Grund der Zersetzungsprodukte (Xanthon und β -Resorcyssäure) wie der alkalischen Fluorescenz¹⁾ läßt sich für die Substanz die folgende Struktur aufstellen:



oder $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_8 = 552$, ein Molekulargewicht, das mit dem durch Addition von Methylalkohol an das β -Resemin gewonnenen Werte von 561 gut übereinstimmt. Die Bestimmung des Molekulargewichts im Eisessig hat aber etwas mehr als den doppelten Wert ergeben:

0,2855 g Substanz in 17,8188 g Eisessig (16° Schmelzpunkt) gelöst, zeigten $d = 0,082^\circ$, woraus $M = 762$.

0,1846 g gaben 0,4614 g CO_2 und 0,0776 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (552):		Gefunden:
C	68,18	68,16 %
H	4,54	4,70 „

Acetylieren und Acetylbestimmung. Das β -Resemin läßt sich mit Acetanhydrid und Pyridin gut acetylieren: Der Lösung von 20 g Substanz in 80 ccm Anhydrid wurden langsam unter Köhlen 80 ccm Pyridin zugefügt. Am nächsten Tage wurde die schwach braun gewordene Mischung auf Eis gegossen, die ausgefallene farblose Masse abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als man noch Pyridingeruch wahrnahm. Die trockene Substanz (27 g) wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie beim Abkühlen sehr rasch feinkörnig und farblos ausfiel.

Der Schmelzpunkt des Acetylderivats liegt bei 197° (unkorr.). Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Äthylacetat, sehr wenig in kaltem Alkohol.

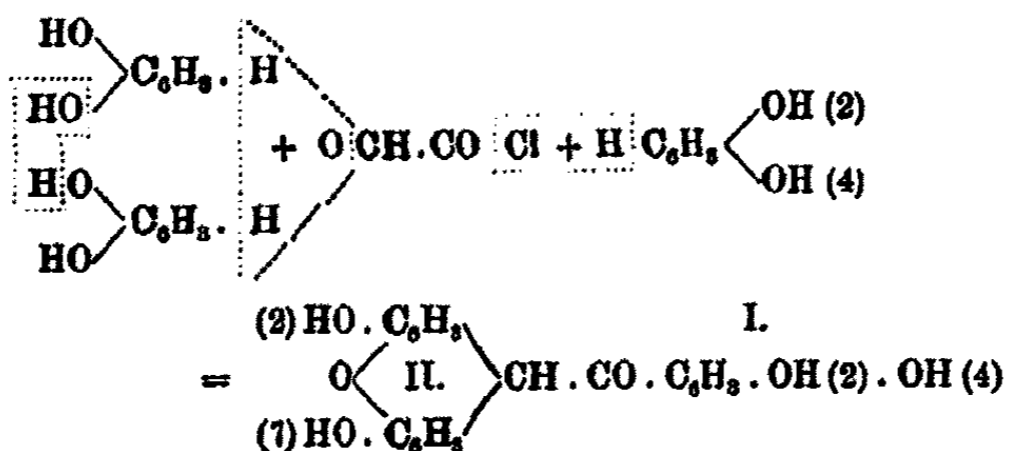
0,2854 g gaben 0,6684 g CO_2 und 0,1190 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ (562):		Gefunden:
C	64,05	63,87 %
H	4,82	4,66 „

¹⁾ R. Meyer, Jahrb. der Chemie 1891, S. 451.

Zur Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Sisley¹⁾ verfahren: 0,4119 g Substanz wurden mit 5 ccm Alkohol und 1 g NaOH in 5 ccm Wasser 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt; hiernach der Alkohol verdunstet und mit Phosphorsäure angesäuert. Nach dem Austreiben der Kohlensäure am Rückflußkühler wurde die Essigsäure mit Wasserdampf in 50 ccm n/10-NaOH übergetrieben. Bei dem Rücktitrieren mit n/10-HCl mit Phenolphthalein als Indicator wurden 0,2184 g Essigsäure oder 58,02% gefunden, während die Theorie für das pentaacetylierte Resemin 58,88% Essigsäure verlangt.

Nach Aufstellung der Struktur auf Grund der Analysen und Zersetzungsprodukte könnte man folgenden Verlauf der Reaktion formulieren: Natrium reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff, der das $\text{COCl} \cdot \text{COCl}$ zu $\text{COCl} \cdot \text{CHO}$ reduziert. Das Chlorglyoxal reagiert dann analog wie Formaldehyd mit Phenol bei der Bildung des Aurins nach Sandmeyer und Caro, oder wie Formaldehyd mit Resorcin bei der Bildung des Formofluoresceins nach Möhlau.



Das Keton wird weiter durch naszierenden Wasserstoff zu dem entsprechenden Alkohol reduziert. Die Stellung der OH-Gruppen im Kern I wird durch die Bildung von β -Resorcylsäure beim Schmelzen mit Natron festgestellt, während die Stellung im Kern II durch die grüne Fluorescenz der Substanz in alkalischer Lösung und besonders durch die Messung des Absorptionsspektrums der Lösungen des β -Resemins gestützt wird: das Absorptionsspektrum dieser Substanz liegt am selben Platze des Lichtfeldes wie dasjenige des Fluoresceins, dessen

¹⁾ Bull. soc. chim. [8] 11, 582 (1894).

Struktur ja bekannt ist, nämlich bei etwa 500 $\mu\mu$ (vgl. Tafel I). Die Meta-Stellungen der OH-Gruppen zum Äthersauerstoff im Pyronkerne sind eben als fluorophore Stellungen zu bezeichnen.¹⁾

B. Reaktion von metallischem Kalium: Bildung von Resjankin und Resperin

Bei der Bildung des β -Resemins wurde Oxalylchlorid im Überschusse angewandt. Etwas anders verläuft die Reaktion, wenn sie folgendermaßen ausgeführt wird: 1 Mol Oxalylchlorid und 2 Mol Resorcin mit 2 At. Kalium.

Zu einer feuchtätherischen Lösung von 33 g Resorcin wurden auf einmal 20 g Oxalylchlorid ohne Kühlen und nachher 12 g dünner Kaliumscheibchen zugefügt. Beim Zusatz des Oxalylchlorids kocht die ätherische Lösung stark auf. Nach Abflauen der heftigen Reaktion wurde sie auf dem Wasserbade am Rückflußkühler fortgeführt. Die anfangs gelbliche Lösung geht bald über Grün in Dunkelblau über. Bei neuerlichem Zusatz von feuchtem Äther am nächsten Tage schlägt die blaue Farbe bald ins Orangerötliche um. Nach zweitägigem Erwärmen war das Kalium verbraucht und die Reaktion beendet. Der Äther wurde nun verdampft und der rote Rückstand mit trockenem Aceton behandelt. Die Lösung wurde mehrmals mit Tierkohle bis zur Gewinnung eines klar gelben Filtrats gereinigt. Aus dieser Lösung wurde nun langsam mit heißem Wasser (Schwefeldioxyd enthaltend) eine Substanz — Resjankin genannt —, die bei dieser Reaktion vorwiegend gebildet wird, in schwach rosagefärbten Flocken ausgefällt. Als sich aus der Lösung trotz des genügenden Wasserzusatzes nichts mehr ausschied, wurde das Aceton aus heißer Lösung so lange durch Evakuieren entfernt, als noch Flocken niederfielen. Das wäßrige Filtrat wurde im Dunkeln aufbewahrt; es diente zur Gewinnung des Resperins, wie später beschrieben werden wird.

Die aus Aceton abgesonderte Masse wurde mehrmals gut mit Wasser verrieben. Das Lösen der trockenen Substanz in Aceton, Fällen mit Wasser und Evakuieren des Acetons wurde noch zweimal wiederholt. Schließlich erhielt man eine schwach

¹⁾ R. Meyer, *Jahrb. der Chemie* 1892, S. 461 und 1896, S. 451.

rosa gefärbte Substanz, die auch nach dem Trocknen und längerem Stehen zuerst im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, dann 8 Tage über Phosphorpentoxyd keine krystallinische Struktur zeigte. Ausbeute 20 g.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Alkoholen mit schwach gelber Farbe. Dagegen löst sie sich in Äther sehr wenig, ebenso in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. In heißem Wasser ist das Resjankin bedeutend löslicher als β -Resemin, und diese Lösung zeigt, gegen einen schwarzen Hintergrund gehalten, eine grünliche Fluorescenz. Bei allmählichem Zusatz von Kaliumchlorid bis zur Sättigung verschwindet die Fluorescenz bald und die Substanz fällt aus. Ebenso verschwindet die Fluorescenz nach Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure oder Oxalsäure. In Kaliumhydroxyd löst sich das Resjankin zuerst mit violetter Farbe, welche in konzentrierter Lauge bestehen bleibt, während sie in verdünnter ins intensiv Rote umschlägt. Solche Lösung fluoresciert anfangs äußerst schwach. Nach längerem Stehen verwandelt sich die rote Farbe in Gelb und die Fluorescenz kommt zum Vorschein. Kaliumpermanganat entfärbt sich in der alkalischen Lösung der Substanz rasch, und gleichzeitig entsteht eine starke grüne Fluorescenz. Daraus ist ersichtlich, daß diesmal der Fluorescenzerscheinung eine Oxydation der Substanz vorausgeht. Die alkalische Lösung läßt sich durch Zinkstaub entfärben. Kaliumsalze des Resjankins sind sehr lange prächtige, violette Nadeln.

Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren nicht. In konzentrierter H_2SO_4 löst sich die Substanz mit blauer Farbe.

Zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde etwa 1 g Substanz mit 5 g zerstoßenem Natriumhydroxyd im Paraffinbade auf 280° erhitzt. Aus der wäßrigen Lösung der Schmelze wurden β -Resorcyssäure und Resorcin, aber keine Oxalsäure isoliert.

Destillieren mit Zinkstaub unter Zutritt von Luft ergibt Xanthon, das sich an kälteren Stellen in gelblichen Nadeln kondensiert, neben viel Resorcin.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0,3871 g Substanz in 15,8456 g Eisessig (Schmp. 16°) aufgelöst, zeigte das $d = 0,222^\circ$, woraus $M = 440,2$. Eine zweite Bestimmung mit 0,2715 g Substanz ergab $M = 436,2$.

0,2228 g gaben 0,5840 g CO₂ und 0,1229 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₄ O ₆ (484):		Gefunden:
C	71,89	71,64 %
H	5,99	6,18 "

Acetylieren und Acetylbestimmung wurde gleicherweise, wie es bei β -Resemin beschrieben, ausgeführt. Aus 10 g Substanz erhielt man 12 g acetylierten Produktes.

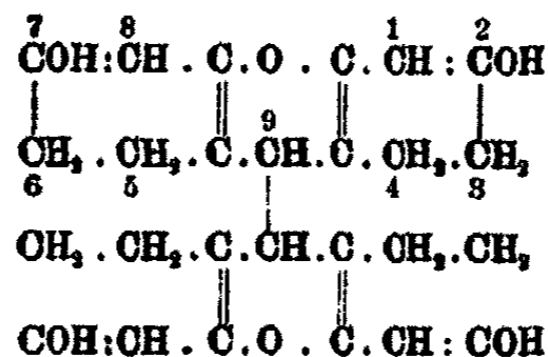
Der Schmelzpunkt des acetylierten Produktes wurde bei 170—172° (unkorr.) gefunden. Es löst sich leicht in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol; weiter ist es löslich in heißem Essigester, aus welchem es beim Abkühlen dickflüssig ausfällt.

Bei der Acetylbestimmung wurden mit 0,2808 g Substanz 0,1184 g Essigsäure oder 40,88% gefunden.

0,2450 g gaben 0,6068 g CO₂ und 0,1224 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₄ O ₁₀ (602):		Gefunden:
C	67,77	67,54 %
H	5,64	5,58 "

Werden alle diese Daten berücksichtigt, so kann man für Resjankin die folgende Struktur als die vorläufig einzig mögliche aufstellen:

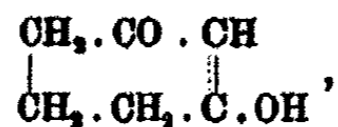


Dafür sprechen in erster Reihe die aufgetretenen Zeretzungsprodukte: β -Resorcylsäure, Xanthon und Resorcin; dann die vier OH-Gruppen, deren Vorhandensein eben durch das Acetylieren der Substanz bestätigt werden: ein tetraacetyliertes Resjankin besäße 39,88% Essigsäure, was mit dem oben gefundenen Werte von 40,88% Essigsäure gut im Einklange steht. Gleichfalls bestätigen es die beiden Elementaranalysen. Für das Vorhandensein der Doppelbindungen spricht vorläufig nur das rasche Entfärben des Kaliumpermanganats durch die alkalische Lösung der Substanz, wobei sich eine ziemlich starke grüne Fluorescenz zeigt, während die anfangs bereitete Lösung fast gar nicht fluoresciert. Es ist möglich, daß das Resjankin

dabei dehydriert wird, so daß sich ein doppeltes Dioxyxanthon-derivat bildet, das nach der Struktur grün fluorescieren und ein Absorptionsspektrum an derjenigen Stelle des Lichtfeldes besitzen muß, wie es dem Fluorescein entspricht. Tatsächlich wurde das durch die Messung erwiesen: das Absorptionsspektrum des Resjankins liegt in alkalischer Lösung bei $500 \mu\mu$ (vgl. Tafel I).

Außer der leichten Oxydierbarkeit des Resjankins mit Kaliumpermanganat soll noch hervorgehoben werden, daß es sich schon an der Luft, insbesondere in feuchtem Zustande, teilweise oxydiert. Das Oxydationsprodukt wie auch sein acetyliertes Derivat entsprechen der Formel $C_{26}H_{26}O_7$ bzw. $C_{26}H_{26}O_{13}$. Dabei tritt wahrscheinlich das Sauerstoffatom an das β -C-Atom an.

Aus der aufgestellten Struktur für Resjankin ist weiter ersichtlich, daß es ein teilweise hydriertes Resorcinderivat darstellt. Wie schon erwähnt, läßt sich tatsächlich das Resorcin nach Merling¹⁾ in Alkohol mit Natriumamalgam in das Dihydroresorcin überführen:



das mit Alkoholen einen Monoalkyläther und mit einem Äquivalent Lauge ein neutrales Salz bildet. Vorländer und Schilling²⁾ fanden, daß sich das Dihydroresorcin wie eine Säure gegen den elektrischen Strom verhält. Auch in dieser Beziehung befriedigt die angegebene Struktur des Resjankins, da es, wie schon bemerkt, mit Eiweißstoffen reagiert und diese Lösungen fluorescieren violett.

Die Bildung des Resjankins wäre so zu deuten, daß sich das Oxalylchlorid durch naszierenden Wasserstoff in monomolekulares Glyoxal verwandelt, das dann analog der Bildung des Formofluoresceins nach Möhlau³⁾ mit 4 Mol Resorcin weiter reagiert; das Resjankin wäre demnach als ein octahydriertes Di-formofluorescein aufzufassen.

Weiteres Studium der Substanz behalte ich mir vor.

¹⁾ Merling, Ann. Chem. 278, 28 (1894).

²⁾ Vorländer u. Schilling, Ann. Chem. 308, 184 (1899).

³⁾ Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Prakt. 8. 196 (1908).

Resperin

Die nach der Ausflockung des Resjankins erhaltene wäßrige Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen sternartige Krystalle ab, die sich teilweise an den Wänden des Becherglases, teilweise auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; sie wurden nach einigen Tagen auf einem Filter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen. Dabei röteten sich die Krystalle etwas. Sie wurden im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 2 g.

0,1185 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,0471 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (368):		Gefunden:
C	65,22	65,08 %
H	4,84	4,44 „

Acetylieren und Acetylbestimmung: 1,5 g Substanz wurden mit einer Mischung von 5 ccm Anhydrid und 5 ccm Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Die Substanz wurde, wie oben beschrieben, isoliert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Wird der Alkohol rasch verdunstet, so bleibt die Substanz in quadratischen Krystallen zurück. Ausbeute 2 g.

Der Schmelzpunkt liegt konstant bei $159-159,5^\circ$ (unkorr.).

Zur Acetylbestimmung wurden 0,2088 g Substanz, analog wie bei β -Resemin und Resjankin beschrieben, hydrolysiert. Es wurden 0,1200 g Essigsäure oder 58,88% gefunden. Das Resperin geht teilweise mit Wasserdämpfen über, was die früher angegebenen Substanzen nicht tun. Das erkennt man an der grünen Fluorescenz des Destillats, dem etwas Lauge zugefügt wird.

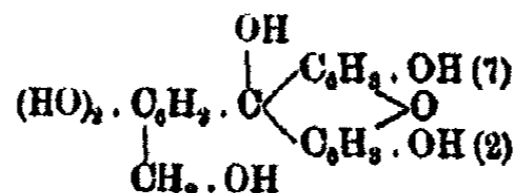
Beim Schmelzen mit festem Natriumhydroxyd treten hauptsächlich als Zersetzungsprodukte Resorcylsäuren und Dioxyxanthon, aber keine Oxalsäure auf.

Analyse des acetylierten Resperins:

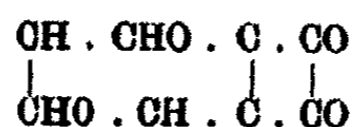
0,1583 g gaben 0,8481 g CO_2 und 0,0608 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ (620):		Gefunden:
C	61,93	61,93 %
H	4,51	4,44 „

Auf Grund der Analysen und der starken grünen Fluorescenz in Alkalien könnte man dem Resperin folgende Struktur zuerteilen:



Die Zahl der Acetylgruppen stimmt auf diese Struktur, nach welcher 58,06% Essigsäure zu erwarten wären, während 58,88% gefunden wurden, ziemlich gut. Ein Plus von etwa 0,8% Essigsäure wurde darum gefunden, weil das Resperin selbst mit etwas Wasserdämpfen übergeht. Die Bildung der Substanz ist aus der Struktur leicht zu ersehen: Die Reaktion verläuft analog der Fluoresceinbildung. Als erstes Produkt zwischen Oxalylchlorid und Resorcin tritt dabei wahrscheinlich:



auf, das sich weiter mit 2 Mol Resorcin kuppelt. Dabei wird gleichzeitig der Vierring gesprengt und infolge des nascierenden Wasserstoffs bildet sich zuerst die Leukoform der Substanz, welche die farblosen, sternartigen Krystalle darstellt, die sich aber in feuchtem Zustande an der Luft sehr leicht oxydieren. Der Sauerstoff tritt an das Kohlenstoffatom des Pyronkerns, der noch ein Wasserstoffatom besitzt. Für die Pyronstruktur sprechen auch die starke grüne Fluorescenz der alkalischen Lösungen wie das Absorptionsspektrum in Alkalien: bei 500 $\mu\mu$ (vgl. Tafel I). Das Resperin schmilzt bei 210° (unkorr.) unter Zersetzung.

Schlußbemerkung

In der Tafel I sind die Absorptionsspektren der beschriebenen Produkte in den alkalischen und acetonischen Lösungen wie auch in konzentrierter Schwefelsäure angegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß das Spektrum des Phenolphthaleins, das keinen Pyronring enthält, mehr nach links verschoben ist, während die Spektren aller übrigen, Pyronringe enthaltenden Substanzen mehr in das Gebiet kürzerer Wellen — bei etwa 500 $\mu\mu$ in Alkalien — verlegt sind. Was die Spektren in Aceton anbelangt, ist nur dasjenige des Resjankins mehr nach links verschoben.

Zusammenfassung

Durch die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin entstehen im allgemeinen Pyronderivate, oder besser: Derivate des 2,7-Dioxyxanthons. Für alle diese Produkte ist ihr grünes Fluoreszenzvermögen wie auch ein bestimmtes, bei etwa 500 $\mu\mu$ absorbierendes Spektrum kennzeichnend. Die bisher ausgeführten Reaktionen verliefen in zwei Richtungen: entweder zersetzte sich die Oxalsäure, und das entstandene CO_2 reagierte mit 8 Mol Resorcin, oder es trat keine Zersetzung der Oxalsäure ein. In beiden Fällen entstanden jedoch Dioxyxanthonderivate. Im letzten Falle regeneriert sich beim Schmelzen der Produkte mit NaOH die Oxalsäure.

Dagegen bin ich bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin in feuchtätherischer Lösung in Gegenwart von metallischem Natrium oder Kalium zu solchen Produkten gelangt, die beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd keine Oxalsäure, sondern die Resorcylsäuren als Zersetzungsprodukte geben. So entstand durch Zusammenwirken von Oxalylchlorid, Resorcin und Natrium das β -Resemin, während unter Einwirkung von Kalium zwei neue Derivate entstehen, und zwar Resjankin in vorwiegender Menge und Resperin in sehr kleiner Ausbeute. Die betreffenden Substanzen sind mit einem Gemisch von gleichen Volumen Pyridin und Essigsäureanhydrid sehr leicht acetylierbar. Dabei gewann ich pentacetyliertes β -Resemin, tetraacetyliertes Resjankin und hexaacetyliertes Resperin. Die Messung der Absorptionsspektren bestätigte die von mir aus chemischen Gründen angenommene Pyronstruktur dieser Produkte, auf die schon aus ihrem grünen Fluoreszenzvermögen geschlossen wurde.

Für die Ratschläge, welche mir Herr Prof. Bubanović bei der Ausführung der Arbeit erteilte, spreche ich hier den aufrichtigsten Dank aus.

Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester

Von

Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović

[Aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb]

(Eingegangen am 19. Mai 1928)

C. A. Bischoff und A. von Hedenström¹⁾ haben verschiedene Oxalsäurediarylester in der Weise hergestellt, daß sie die wasserfreie Oxalsäure mit Phenolen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid als Wasserentziehungsmittel im Ölbad erhitzen. Roger Adams und H. Gilman²⁾ bereiteten teilweise dieselben, teilweise auch andere Arylester; sie benutzten aber nicht die freie Oxalsäure als Ausgangsmaterial, sondern das zuerst von Fauconnier³⁾ in unreinem und dann von Staudinger⁴⁾ (1908) in reinem Zustande hergestellte Oxalylchlorid. Als HCl-bindendes Mittel wandten die letzteren Autoren das Pyridin an.

Bei unserem Studium der Reaktionen des Oxalylchlorids mit verschiedenen Phenolen unter Mitwirkung von metallischem Natrium oder Kalium in ätherischer Lösung sind wir zu den gleichen Oxalestern der Kresole gelangt, wie sie die genannten Autoren auf anderen Wegen erzielten. Die Ausführung der Reaktion war in allen Fällen die gleiche: die bestimmte Menge des Phenols wurde in fast absolutem Äther aufgelöst, der Lösung die nötige Menge Oxalylchlorid — vorher mit Äther verdünnt — (1 Mol Oxalylchlorid auf 2 Mole Phenol) und dann die dem Oxalylchlorid entsprechende Menge Natriumdraht zu-

¹⁾ Ber. 35, 3448 (1902).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2716—2720 (1915).

³⁾ Fauconnier, Compt. rend. 114, 122 (1892).

⁴⁾ Ber. 41, 3558, 3562 (1908).

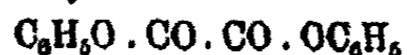
gesetzt. Das Reaktionsgefäß wird zuerst in Eismischung und dann bei Zimmertemperatur gehalten. Nach mehrstündigem Stehen, wobei die Gefäße lose geschlossen sind, beginnt die Reaktion, und zwar gewöhnlich zuerst beim p-Kresol (nach 3—4 Stunden), dann beim m-Kresol (nach 7—8 Stunden), dagegen beim o-Kresol und Phenol erst am nächsten Tage. Da die Reaktion infolge Temperaturerhöhung immer stürmischer wird, ist es unbedingt nötig, den Reaktionskolben zeitweise in Eis-Kältemischung zu stellen; sie läßt dann bald nach. Es scheint, daß der Beginn der Esterbildung nicht nur von den chemischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Kresole abhängig ist, sondern daß auch das im Äther sowie in den Kresolen anhaftende Wasser auf die Reaktionsbeschleunigung eine bedeutende Rolle ausübt, indem die getrockneten und frisch destillierten Kresole in absolutem Äther mit erwähnten Reagenzien auch nach längerer Zeit nicht reagieren. Wird die nichtreagierende Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, so setzt gewöhnlich eine so starke Reaktion ein, daß eine schwarze, pechartige Masse resultiert, aus der nichts zu gewinnen ist. Der Reaktionsverlauf selbst ist leicht erklärlich: Natrium reagiert mit den Phenolen unter Bildung von Phenolaten, die sich dann mit dem Oxalylchlorid umsetzen. Dafür ist unbedingt die Anwesenheit einer, wenn auch sehr kleinen Menge von Wasser notwendig.

Das metallische Kalium (in Form dünner Scheibchen) reagiert ähnlich, jedoch sind die Ausbeuten mit Hilfe von Natrium etwas besser. Kalium gibt im Anfange der Reaktion noch blaue bis grüne Produkte, die bis zur Vollendung der Reaktion verblassen.

Die Oxalsäure wurde als Ca-Oxalat oder CaO bestimmt. Die Ester wurden folgenderweise hydrolysiert: etwa 0,2 g Substanz wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 20 ccm 2/n-KOH zugesetzt. Die vollständige Aufspaltung erfolgte nach 6—7 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung.

Beschreibung der Versuche

a) Diphenylester der Oxalsäure,



Zu einer Lösung von 37 g Phenol in 200 ccm Äther wurden zuerst portionsweise unter Kühlung 25 g Oxalylchlorid in 50 ccm Äther, dann 9 g Natriumdraht zugesetzt. Als am nächsten Tage das metallische Natrium verschwunden war, wurde der Äther langsam verdunstet und der fast farblose Rückstand mit Wasser mehrmals geschüttelt, um Nebenprodukte zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Ester wurde zweimal aus Alkohol, nach vorherigem Reinigen durch Kohle, mit Wasser, in Form feiner Nadeln gefällt. Ausbeute etwa 10 g; Schmp. 134° (unkorr.) ohne Zersetzung. Nencki¹⁾ fand ihn bei 130° und Bischoff und v. Hedenström²⁾ bei 136°.

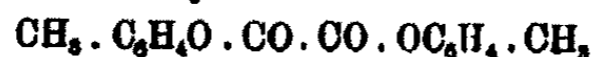
Diphenyloxalester löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, während er in Wasser unlöslich ist.

0,1080 g gaben 0,2750 g CO₂ und 0,0400 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ (242,08):		Gefunden:
C	69,42	69,44 %
H	4,26	4,15 „

Hydrolyse: 0,2556 g gaben 0,0590 g CaO. Ber. 0,0592 g CaO.

b) Di-o-kresylester der Oxalsäure,



Die Darstellung erfolgte wie zuvor, und zwar mit 20 g o-Kresol, 20 g Oxalylchlorid und 4,3 g Natriumdraht. Die Löslichkeit der Substanz wie bei a.

Der Schmp. 90—91° (unkorr.); Bischoff und v. Hedenström fanden ihn bei 91°.

0,1151 g gaben 0,2997 g CO₂ und 0,0553 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,01 %
H	5,22	5,87 „

Hydrolyse: 0,2768 g gaben 0,0573 g CaO. Ber. 0,0575 g CaO.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 282 (1882).

²⁾ Ber. 35, 3437 (1902).

c) Di-m-kresylester der Oxalsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

Die Darstellung sowie die Löslichkeit wie zuvor. Der Schmp. 105° (unkorr.); Bischoff und Hedenström fanden ihn bei 106° .

0,1174 g gaben 0,8068 g CO_2 und 0,0567 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,16 %
H	5,22	5,40 „

Hydrolyse: 0,1921 g gaben 0,0875 g CaO. Ber. 0,0878 g CaO.

d) Di-p-kresylester der Oxalsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

Die Darstellung und die Löslichkeit im allgemeinen wie vorher angegeben.

Der Schmp. 148° ; Bischoff und Hedenström bestimmten ihn bei 149° .

0,1882 g gaben 0,8603 g CO_2 und 0,0641 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270,1):		Gefunden:
C	71,08	71,10 %
H	5,22	5,19 „

Hydrolyse: 0,1911 g gaben 0,0894 g CaO. Ber. 0,0897 g CaO.

Zusammenfassung

Die Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol und Kresole mit Hilfe des Phosphoroxchlorids als Wasserentziehungsmittel führte die Autoren Bischoff und Hedenström zur Isolierung von Oxalestern der betreffenden Phenole. Einige dieser Produkte haben Roger Adams und H. Gilman aus Oxalylchlorid und Phenolen unter Mitwirkung von Pyridin bereitet.

An Stelle des Pyridins haben wir metallisches Natrium und Kalium in Anwendung gebracht, wobei die folgenden Substanzen: Diphenyloxalester, Di-o-kresyloxalester, Di-m-kresyloxalester und Di-p-kresyloxalester in reinem Zustande dargestellt wurden.

		rot	orange	gelb	grün	blau	indigo	violett	
		Na K Sr Ba Li	7702		5893		4808	4046	
Phenolphthalein (318)	1. In 2 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,003125-n (0,01 %)								In alkalischer Lösung ist die Struktur:
Fluorescein (332)	2. In 2 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,003125-n								In alkalischer Lösung ist die Struktur:
	Acetonlösung 0,003125-n								
	In konz. H ₂ SO ₄ ; Subst. löst sich m. gelber Farbe und grüner Fluorescenz								
β-Rosemin (352)	3. In 6 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,0125-n								In alkalischer Lösung ist die Struktur:
	Acetonlösung 0,0125-n								
	In konz. H ₂ SO ₄ ; Subst. löst sich tiefblau								
Resperin (368)	4. In 6 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,003125-n								In alkalischer Lösung ist die Struktur:
	Acetonlösung 0,1-n								
	In konz. H ₂ SO ₄ ; Subst. löst s. langsam m. blauer, gegen Licht viol. Farbe								
Resjankin (434)	5. In 4 Mol NaOH gelöst. Lösung 0,00625-n								In alkalischer Lösung ist die Struktur:
	Acetonlösung 0,1-n								
	In konz. H ₂ SO ₄ ; Subst. löst sich mit tief blau-grüner Farbe								

Sämtliche Lösungen in NaOH und Aceton besaßen die Schichtdicken von 5 mm, die in konz. H₂SO₄ von 10 mm.

Josip Mikšić



Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium
der Universität Münster i. W.

Zur Synthese der Isomeren der Piperinsäure¹⁾

Von

Hermann Lohaus

(Eingegangen am 25. Mai 1928)

Im Hinblick auf die früheren Untersuchungen E. Otts²⁾ war es von Interesse, die Chavicinsäure und Isochavicinsäure, die beiden Isomeren der Piperinsäure, bei denen die γ, δ -Doppelbindung die beiden H-Atome in cis-Stellung trägt, synthetisch zu gewinnen, zumal die Chavicinsäure aus dem Naturprodukt nicht erhalten worden war. Sie in gleicher Weise aufzubauen wie die Piperinsäure³⁾ und Isopiperinsäure⁴⁾ gelingt nicht, da nach Beobachtungen von G. Maas⁵⁾ und eigenen in der Zimtaldehydreihe die cis-Form des Zimtaldehyds so unbeständig ist, daß man an ihrer Stelle stets die trans-Form erhält; denn der Phenylpropargylaldehyd, sowie sein Acetal liefern bei der katalytischen Halbreduktion nur den gewöhnlichen Zimtaldehyd. Nach Versuchen von G. Maas läßt sich auch die von A. Sonn und E. Müller⁶⁾ ausgearbeitete Zimtaldehydsynthese nicht zur Gewinnung der cis-Form durchführen, da die Allozimsäure mit Thionylchlorid trotz Einhaltens niedriger Reaktionstemperatur trans-Zimtsäurechlorid lieferte. Dieser Beobachtung der Umlagerung von cis- in trans-Anordnung unter gleichen Bedingungen gesellte sich eine zweite in dem Versuche zu, das Chlorid der Isopiperinsäure

¹⁾ Dissertation, Münster 1928.

²⁾ Ber. 55, 2658 (1922); 57, 214 (1924).

³⁾ Ladenburg u. Scholtz, Ber. 27, 2958 (1894).

⁴⁾ H. Heimann, Dissertation, Münster 1923.

⁵⁾ Promotionsarbeit, die infolge des frühzeitigen Todes von G. Maas nicht zum Abschluß gelangte.

⁶⁾ Ber. 52, 1930 (1919).

darzustellen, bei der sich ebenso die cis-Stellung in Nachbarschaft der Carboxylgruppe befindet. Diese Anordnung ist von wesentlicher Bedeutung, da die Isochavicinsäure, bei der die trans-Figuration der Carboxylgruppe benachbart ist, keine Umlagerung erfährt. Das ist zugleich eine Bestätigung der Stabilität der γ, δ -cis-Anordnung, die sich schon in der Isolierung der Isochavicinsäure kund getan hatte. Die cis-Stellung der γ, δ -Doppelbindung ist nämlich so stabil, daß sie selbst durch tagelanges Kochen mit alkoholischem Kali nicht nach trans umgelagert wird. Diese Tatsache zeigte den Ausweg aus den Schwierigkeiten, die die Synthese des cis-Zimtaldehyds machten, indem sie es nahe legte, die Doppelbindung erst dann durch katalytische Reduktion aus einer Acetylenbindung entstehen zu lassen, wenn sie durch die Kette mit Säuregruppe genügend in der cis-Stellung stabilisiert und dadurch vor Umlagerung geschützt war. Nach den von E. Ott und R. Schröter¹⁾ gemachten Beobachtungen, welche die Gültigkeit der Ostwaldschen Stufenregel für die Reduktion der Acetylenverbindungen erweisen, müssen bei genügend großer Reaktionsgeschwindigkeit, die von der Aktivität des Katalysators abhängt, zunächst die labilen, energiereichen Verbindungen entstehen. Da die Nichtexistenz des cis-Zimtaldehyds den Schluß zuließ, daß auch in diesen Fällen die cis-Verbindungen die energiereicheren sind, durfte ihr Entstehen bei der katalytischen Hydrierung erwartet werden. Das Ziel wurde auf folgende Weise zu verwirklichen versucht: Der Piperonylpropargylaldehyd wurde mit Malonsäure zur Piperonylpropargylidenmalonsäure kondensiert. Nach dem Hydrieren zur cis-Piperonylenmalonsäure bot diese die Möglichkeit, durch CO_2 -Abspaltung mit Chinolin²⁾ sowohl zur Chavicinsäure wie zur Isochavicinsäure zu kommen. Die CO_2 -Abspaltung schon vor der Hydrierung vorzunehmen ist nicht ratsam, weil die entstehenden Essigsäuren unerfreuliche, nicht krystallisierende Verbindungen sind. Da in der Phenylreihe im Gegensatz zur Piperonylreihe das notwendige Ausgangsmaterial viel leichter zugänglich ist, dienten diese Materialien zur Ausarbeitung des Weges. Claisen und Driessen³⁾ erhielten aus dem Phenyl-

¹⁾ Ber. 60, 624 (1927).

²⁾ Nach Liebermann, Ber. 28, 1441 (1895).

³⁾ Driessen, Dissertation, Kiel 1898.

propargylaldehyd und Malonsäure die Phenylpropargylidenmalonsäure. Es läßt sich jedoch das Acetal des Aldehyds in Eisessig mit Malonsäure direkt kondensieren, wenn man kleine Mengen konzentrierte Schwefelsäure zufügt. In der Piperonylreihe erfolgt die Kondensation ohne Schwefelsäurezusatz, der in diesem Falle zu unterlassen ist. Zur Durchführung der analogen Synthese in der Piperonylreihe ging ich vom Piperonylacetylen aus, das bereits auf sehr mühsamem und verlustreichem Wege von Manchot¹⁾ vom Piperonal aus aufgebaut ist. Dieses führte ich durch Behandlung mit Äthylmagnesiumbromid in die Magnesiumverbindung über, eine Reaktion, die wie im einfachsten Falle des Acetylen unter Äthanentwicklung vor sich geht. Die Magnesiumverbindung ergibt beim Umsetzen mit Ameisenester in mäßigen Ausbeuten Piperonylpropargylaldehyd vom Schmp. 76°, beim Umsetzen mit Orthoameisenester in guten Ausbeuten Piperonylpropargylaldehyd-acetal vom Sdp. 190° bei 16 mm. Das letztere wird am vorteilhaftesten direkt in rohem Zustand, d. h. ohne Vakuumdestillation, bei der sich stets ein Teil zersetzt, mit Malonsäure zur Piperonylpropargylidenmalonsäure kondensiert. Ihr neutrales Pyridinsalz, das in Äthanol im Gegensatz zum Piperidinsalz schwer löslich ist, zeigt ein eigentümliches Verhalten gegenüber verdünnter Salzsäure. Während einem Teil des Salzes das gesamte Pyridin entzogen wird, wie es bei der schwachen Acidität dieser Säure für das Salz erwartet worden war, löste sich der Rest in der Salzsäure auf und krystallisierte aus ihr in hellgelben und rötlichen Krystallen, deren Zersetzungspunkt bei 204° und 237° liegt, und die, wie die Analyse ergab, noch 1 Mol Pyridin enthalten. Die rötliche, höher schmelzende Form entsteht aus der gelben, tiefer schmelzenden bei längerem Stehen mit H₂O. In welcher Weise das Pyridin gebunden ist, wurde nicht untersucht; doch ist es ausgeschlossen, daß Salzbildung mit einer Carboxylgruppe vorliegt, da dieses gegen Salzsäure nicht beständig sein könnte. Eine Stütze findet dieser Schluß in dem Verhalten des Pyridinsalzes der Phenylpropargylidenmalonsäure, das bei 114—116° sich zersetzt. Mit verdünnter Salzsäure regeneriert es quanti-

¹⁾ Ann. Chem. 387, 287 (1912); 399, 150 (1913).

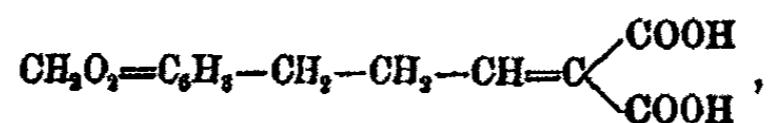
tativ die freie Säure; ja es dissoziiert so leicht, daß schon beim offenen Liegen an der Luft das Pyridin vollständig abgespalten wird. Das piperonylenmalonsaure Pyridin zeigt ebenso ein durchaus normales Verhalten in seiner leichten Zersetzbarkeit. Es schmilzt bei 191—192° unter Zersetzung. Mit dem Übergange von der dreifachen zur doppelten Bindung ist also die Bildung der eigentümlichen säurebeständigen Pyridinverbindungen unmöglich geworden.

Die bei der Darstellung der Phenyl- und Piperonylpropargyldenmalonsäure erprobte Kondensationsfähigkeit der Acetale wurde noch in weiteren Fällen bestätigt gefunden. Das Zimtaldehyddiäthylacetal ließ sich in Eisessig sowohl mit Malonsäure wie mit Nitrophenylhydrazin (mit letzterem schon in der Kälte) kondensieren. Sie besitzt also eine allgemeinere Gültigkeit und läßt sich überall da vorteilhaft ausnutzen, wo die Isolierung der Aldehyde Schwierigkeiten bereitet und ihre Acetale leichter zugänglich sind wie im vorliegenden Falle.

Die Hydrierung der beiden Acetylsäuren wurde unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, da die Piperonylpropargyldenmalonsäure ihr bei weitem größere Hindernisse in den Weg legt als die Phenylpropargyldenmalonsäure, bei der sie in allen Fällen ohne Schwierigkeit verläuft. Die Reduktion dieser Säure mit auf Tierkohle niedergeschlagenem Palladium und Bombenwasserstoff in Methylalkohol und Eisessig lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum eine ölige, angenehm riechende Säure, die als die α, β -cis-, γ, δ -cis-Cinnamylidenessigsäure angesehen wurde, aber auch die α, β -trans-, γ, δ -cis-Säure sein könnte, und aus der cis-Cinnamylidenmalonsäure durch CO_2 -Abspaltung entstanden ist. Die CO_2 -Abspaltung, die aus der bei der Hydrierung der Phenylpropionsäure von C. Paal und Hartmann¹⁾ beobachteten CO_2 -Abspaltung gefolgert wurde, war bei einer Malonsäure mit langer Seitenkette noch eher zu erwarten, zumal die lange Erhitzung im Vakuum — wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung mußte eine große Menge Lösungsmittel angewendet werden — die völlige CO_2 -Abspaltung begünstigt und verständlich macht. Als Beweis für das Vorhandensein

¹⁾ Ber. 42, 3931 (1909).

nur eines Carboxyls dient die Titration mit n/10-Natronlauge, bei der nahezu die theoretische Menge NaOH verbraucht wurde. Als eine ölige Säure war ihre Reinigung sehr schwierig und bis zur Analysenreinheit nicht durchführbar. Die Hydrierung hatte, wie erwartet, zur cis-Konfiguration der γ, δ -Doppelbindung geführt, die in diesem Falle, wie in der Regel, die labile Form ist. Das beweist auch eine zweite Reduktion in Eisessig mit dem einmal gebrauchten Katalysator, die ein Gemisch von krystallisierter γ, δ -trans-Cinnamylidenmalonsäure und der öligen Säure lieferte. Zugleich ergibt sich daraus, daß die Aktivität des Katalysators, wie es auch von E. Ott und R. Schröter (l. c.) beobachtet wurde, durch die Verunreinigungen des Bombenwasserstoffes oder durch die Acetylenverbindung selbst herabgesetzt war und die dadurch bewirkte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit die H_2 -Anlagerung zum Teil in trans-Stellung erfolgen läßt. Dabei wirkt sich die verringerte Aktivität nicht gegen alle Verbindungen aus, da eine Hydrierung von Phenylpropionsäure mit dem gleichen Katalysator nur cis-Zimtsäure lieferte. Auch eine Hydrierung des Natriumsalzes der Phenylpropargylidenmalonsäure, jetzt mit elektrolytischem Wasserstoff, der bei allen folgenden Versuchen gebraucht wurde, ergab die ölige Säure. Die Hydrierung der Piperonylpropargylidenmalonsäure sowohl in Eisessig wie als Natriumsalz verlief in ganz anderer Weise, indem die Säure weiter hydriert wurde zur Dihydropiperonylenmalonsäure und beim Eisessigversuch etwa die Hälfte der unveränderten Piperonylpropargylidenmalonsäure zurückgewonnen wurde, während bei den Reduktionen des Natriumsalzes, weil kein Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, sondern nur die tetrahydrierte Säure und ölige Bestandteile resultierten, eine hydrolytische Aufspaltung der Piperonylpropargylidenmalonsäure mindestens zur Hälfte erfolgt sein muß. Die Dihydropiperonylenmalonsäure,



ist eine in Sternchen krystallisierende hellbraune Säure vom Zersetzungsp. 173°. Mithin führten die Hydrierungen unter diesen Bedingungen in der Piperonylreihe nicht zum Ziel. Daher wurde zunächst die Phenylpropargylidenmalonsäure als

Pyridinsalz in Pyridinlösung und in wäßriger Lösung mit auf Tierkohle niedergeschlagenem Palladium und als Piperidinsalz in alkoholischer Lösung mit auf Bariumsulfat niedergeschlagenem Pd hydriert. Alle Reduktionen führten trotz sehr verschieden langer Reduktionszeit, die zwischen 25 und 280 Minuten schwankte, zur cis-Cinnamylidenmalonsäure. Das ist ein neuer Beweis dafür, daß in einem heterogenen System die Reaktionsdauer der Hydrierung nicht als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden darf. Die cis-Cinnamylidenmalonsäure ist im Gegensatz zu der intensiv farbigen, gelben trans-Cinnamylidenmalonsäure nur schwach gelblich, fast weiß und zersetzt sich als Rohprodukt unscharf bei 106—108°. Obwohl die Empfindlichkeit der Säure eine völlige Reinigung nicht möglich machte, so ist doch der Schluß berechtigt, daß die erhaltene Säure tatsächlich die cis-Cinnamylidenmalonsäure vorstellt, da weder unveränderte Säure noch trans-Cinnamylidenmalonsäure, die beide schwer löslich sind und gut krystallisieren, aufgefunden wurden.

Die Hydrierung der Piperonylpropargylidenmalonsäure als Pyridinsalz in Pyridinlösung hatte keinen besseren Erfolg als die in Eisessig, da die Hälfte unverändert blieb. Die Hydrierung des Piperidinsalzes in äthylalkoholischer Lösung mit Pd-Tierkohlekatalysator lieferte aber neben einem rotbraunen Öl eine Säure von gelblich-bräunlicher Farbe und vom Zers.-P. 117—119° bei vorheriger Sinterung, die cis-Piperonylenmalonsäure. Die Hydrierung von roher Piperonylpropargylidenmalonsäure, wie sie aus der Kondensationsreaktion erhalten war, und die, wie eine Titration mit n/10-Natronlauge ergab, 95 Prozent war, ergab insofern interessante Resultate, als sie bei ungebrauchtem Katalysator keine oder nur kleine Mengen krystallisierender trans-Piperonylenmalonsäure (z. B. 9%), bei einmal gebrauchtem Katalysator dagegen schon 64% trans-Form neben öligiger Säure ergab. Die Verunreinigungen der Piperonylpropargylidenmalonsäure müssen die Verminderung der Aktivität des Katalysators und damit der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen, die nach den von E. Ott gemachten Beobachtungen über die Hydrierung von Acetylenbindungen statt der energiereicheren labilen Formen sofort die stabileren, energieärmeren entstehen lassen. Dieses Ergebnis läßt sich wiederum als Beweis dafür anführen, daß

die Hydrierung in den ersten Versuchen zur labilen Form, der *cis*-Piperonylmalonsäure, geführt hat.

Versuche, aus den *cis*-Malonsäuren zu den α,β -*trans*-, γ,δ -*cis*-Essigsäuren durch CO_2 -Abspaltung vermittelt Chinolin zu gelangen, schlugen fehl, da die Säuren bei der angewandten Temperatur, trotzdem sie möglichst niedrig gehalten wurde, ohne erkennbare Verlangsamung der Reaktion so weit CO_2 abspalteten, daß neutrale Körper entstanden. Eine CO_2 -Abspaltung aus 0,46 g *cis*-Piperonylmalonsäure, die durch Schmelzen der Säure bis zum Nachlassen der CO_2 -Entwicklung bewirkt wurde, ergab nach umständlicher Reinigung ein Säuregemisch von harzigem Öl und gelber Säure, die sich durch Benzol einigermaßen trennen ließen, indem beim Verdunsten des Benzols sich die gelbe Säure zunächst abschied. Die gelbe Säure schmolz in der für amorphe Körper und für die Isochavicansäure charakteristischen Weise bei 160° , so daß diese entstanden sein könnte, wie es auch möglich ist, daß die ölige Säure die Chavicansäure wäre, wengleich weitere Charakterisierung ausgeschlossen war.

Die Arbeit zeigt, daß die Synthese der Chavicin- und Isochavicansäure auf dem angestrebten Wege möglich ist, da die erhaltenen hydrierten Malonsäuren als die *cis*-Säuren anzusprechen sind, wenn auch der Beweis für ihre Isomerie mit den *trans*-Säuren noch nicht einwandfrei geführt werden konnte.

Zu den Versuchen zur Darstellung der Piperidide der Isopiperin- und Isochavicansäure

Im Hinblick auf die im Pfeffer vorkommenden Piperidide der Piperin- und Chavicansäure war es von Interesse, auch die Piperidide der Isopiperin- und Isochavicansäure kennen zu lernen. Dabei konnte die Synthese der Isopiperinsäure in ihren Einzelheiten wiederholt werden.¹⁾ Die Versuche ergaben neue Stützen für die Argumentation E. Otts, daß dem Chavicin die Chavicansäure und nicht die Isochavicansäure trotz ihrer Isolierung aus dem Chavicin zugrunde liegt, indem sich die größere Umlagerungsfähigkeit der α,β -*cis*-Doppelbindung und die größere Stabilität der γ,δ -*cis*-Doppelbindung bestätigen.

¹⁾ Vgl. E. Ott, Ber. 55, 2663 (1922).

Das Chlorid der Isopiperinsäure ist nicht beständig, sondern lagert sich in statu nascendi zum Piperinsäurechlorid um, obwohl die Reaktion unter sehr milden Bedingungen [Thionylchlorid bei Zimmertemperatur¹⁾] vorgenommen wurde. Das spricht für die Annahme E. Otts, daß die Isochavicinsäure durch Umlagerung der α, β -Doppelbindung aus der Chavicinsäure entstanden ist, insbesondere da die Isochavicinsäure sich unter den gleichen Bedingungen in ihr Chlorid überführen läßt. Trotzdem ist ihr Piperidid, das Isochavicin, nicht mehr beständig, da nach dem Umsetzen des Isochavicinsäurechlorids mit Piperidin die γ, δ -cis-Doppelbindung in die trans-Bindung übergeht und Piperin resultiert. Diese Tatsache fügt der Beweisführung E. Otts ein gewichtiges Argument zu, indem sie beweist, daß dem durchaus beständigen Chavicin nicht die Isochavicinsäure zugrunde liegen kann. Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich bei dem Vergleich der Formelbilder der vier Isomeren. Die α, β -trans-, γ, δ -cis-Stellung bedingt es, daß die Carboxylgruppe in größere Nachbarschaft des Benzolkernes gebracht wird als bei den übrigen Isomeren. Dadurch wird es möglich, daß nach der amidartigen Verknüpfung des Piperidinkernes mit der Carboxylgruppe die Nähe zweier umfangreicher Kerne die beobachtete Stabilität der Isochavicinsäure selbst aufhebt und die Umlagerung bewirkt. Dieser Schluß erfährt eine Bestätigung durch die Beständigkeit des Piperins und Chavicins, die beide infolge der doppelten trans-, bzw. cis-Anordnung die Carboxylgruppe abgewandt vom Benzolkern tragen.

Beschreibung der Versuche

Phenylpropargyldenmalonsäure

G. Maas hatte schon die direkte Kondensation des Phenylpropargylaldehyddiäthylacetals in Eisessig mit Malonsäure versucht, kam aber über 49% der theoretischen Ausbeute nicht hinaus. Kondensiert man das Acetal zunächst auf diese Weise unter Erwärmen auf dem Wasserbade und trennt die abgeschiedene Säure, so ergibt die Mutterlauge nach Zusatz

¹⁾ Darstellungsmethode nach H. Meyer, Monatsb. 22, 800 (1901).

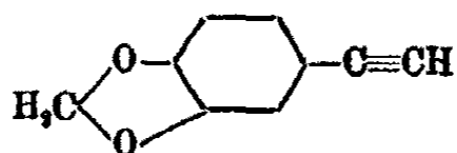
einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nach längerem Stehen und Erwärmen, eventuell Einengen der Lösung, noch weitere Krystallisationen. Im ganzen erhielt ich aus 5 g Acetal 3,5 g Malonsäure = 66% der Theorie. Die Schwefelsäure schon zu Beginn der Reaktion zuzusetzen, empfiehlt sich nicht, da sie nicht nur verseifend, sondern auch zersetzend wirkt.

Nach den Angaben Driessens ist die Phenylpropargylidenmalonsäure nicht unzersetzt in Natronlauge löslich. In der berechneten Menge und auch in geringem Überschuß verdünnter Natronlauge löst sie sich nach meinen Beobachtungen unzersetzt. Auch ihr Pyridinsalz löst sich in Wasser, das noch überschüssiges Pyridin enthält, ziemlich leicht und läßt sich aus Äthanol in schönen Nadelchen vom unscharfen Zersetzungsp. 114—116° erhalten. Es ist sehr leicht dissoziierbar und gibt schon bei längerem Liegen an der Luft das Pyridin restlos wieder ab, mit verdünnter Salzsäure natürlich augenblicklich. Darin liegt es begründet, daß die Analyse einen zu niedrigen N-Wert gibt.

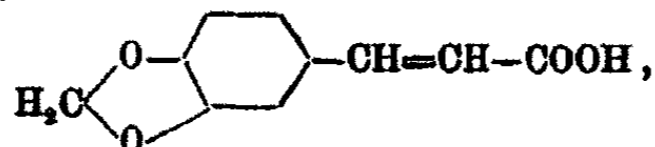
5,96 mg gaben 0,855 ccm N ($p = 746$ mm, $t = 20^\circ$).

Daraus berechnet: 6,81%, $C_{22}H_{18}O_4N_2$: 7,49% N.

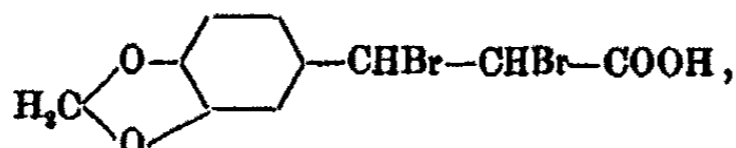
Methylen-8,4-dioxyphenylacetylen (Piperonylacetylen),



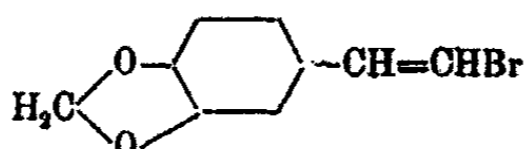
Der Weg zum Piperonylacetylen geht über die Methylen-dioxyzimtsäure



ihr Dibromadditionsprodukt



und Methylendioxy- ω -bromstyrol



A. Methylendioxyzimtsäure

Nach Knoevenagel¹⁾ wurde die Piperonylacrylsäure durch Kondensation von Piperonal und Malonsäure vermittelt alkoholischen Ammoniaks dargestellt. Wenn es auch gelang, gegenüber Manchot²⁾, der eine Ausbeute von 40–50% erreichte, diese auf 60–70% zu erhöhen, so wurde die Ausbeute von 85%, die Knoevenagel angibt, nie erzielt. Manchot vermutet, daß die schlechteren Ausbeuten auf die Anwendung größerer Mengen zurückzuführen sei. Auch bei meinen Versuchen wurde das 10-, 20- und 40-fache der von Knoevenagel gebrauchten Mengen angewandt. Ohne Einfluß auf das Ergebnis ist die Konzentration des angewandten methylalkoholischen Ammoniaks. Bei Versuchen, die mit 8 Prozent Ammoniak angesetzt wurden, war die Ausbeute die gleiche, wie bei Versuchen mit 14–16 Prozent alkoholischem Ammoniak. Bei allen Versuchen wurde die CO₂-Abspaltung im Vakuum vorgenommen und so lange im Wasserbad erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung aufgehört hatte. Knoevenagel und Manchot nehmen diese Operation ohne Zuhilfenahme des Vakuums vor, so daß vielleicht damit das bessere Resultat gegenüber Manchot zu erklären ist.

B. Methylendioxyzimtsäuredibromid

Es wurden an die Piperonylacrylsäure ohne weitere Reinigung nach den Angaben von Feuerstein und Heilmann³⁾ zwei Atome Brom angelagert und auch diese Säure ohne Umkrystallisation zur folgenden Reaktion gebraucht.

C. Methylendioxy- α -bromstyrol

Das Methylendioxybromstyrol wurde nach einer Vorschrift von Paul Hoering⁴⁾ durch Erhitzen des Methylendioxyzimtsäuredibromids mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig dargestellt. Durch Eingießen in Eiswasser fiel das Methylendioxybromstyrol gewöhnlich sofort fest aus. Da Manchot das Methylendioxybromstyrol nur in ganz reinem Zustande, wie er es durch Vakuumdestillation mit nachfolgender Krystallisation

¹⁾ Ber. 31, 2808 (1898).

²⁾ Ann. Chem. 387, 286 (1912).

³⁾ Ber. 34, 1470 (1901).

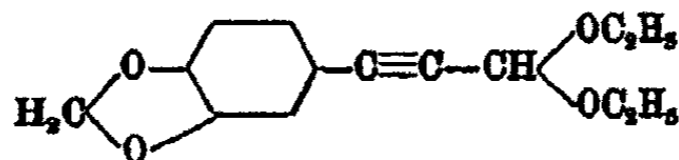
⁴⁾ Ber. 40, 2181 (1907).

erhielt, zur Darstellung des Piperonylacetylen verwandte, wurde auch von mir dieser Reinigungsweg beschrrieben, und um die bei der Destillation unvermeidlichen Verluste zu verringern, die Substanz im Vakuum von 2 mm destilliert. Doch hatte dieses keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis. Später wurde auf jede weitere Reinigung verzichtet und aus dem rohen Bromstyrol Bromwasserstoff abgespalten.

D. Methylendioxyphenylacetylen

Die HBr-Abspaltung wurde nach der von Manchot und seinen Mitarbeitern (a. a. O.) ausgearbeiteten Vorschrift vorgenommen. Soweit ich reines Methylendioxybromstyrol verwandte, stimmten meine Ausbeuten mit ihren Angaben überein. Bei Verwendung des rohen Methylendioxybromstyrols wurde eine Ausbeute von 41% erzielt. Das Piperonylacetylen war für gewöhnlich nach der Destillation aus dem Reaktionsgemisch, bei der es bei 16 mm Druck zwischen 106—110° überging, so rein, daß es in der Vorlage während der Destillation oder kurz darauf krystallisierte, während Manchot und Haas das zweimal destillierte nur durch Abkühlen mit Eiskochsalzmischung zur Krystallisation bringen konnten. Als Siedepunkt wurde bei einer nochmaligen Destillation unter 11 mm Druck 103° gefunden. Nach Manchot und Haas siedet es bei 105—115° unter 13 mm Druck. Diese Inkonstanz des Siedepunktes erklärt wohl auch die schlechte Krystallisationsfähigkeit des Manchotschen Präparates.

Methylendioxyphenylpropargylaldehyddiäthylacetal,



Zur Darstellung dieser Substanz ließ ich Orthoameisenäthylester auf die magnesiumorganische Verbindung des Piperonylacetylen einwirken. Diese Methode wurde von Bodroux¹⁾, Tschitschibabin²⁾, Ch. Moreau und K. Derange³⁾ für eine

¹⁾ Compt. rend. 138, 92 (1904).

²⁾ Ber. 37, 187 (1904).

³⁾ Compt. rend. 138, 1339 (1904).

ganze Reihe von Acetylenacetalen erprobt. Im vorliegenden Falle wurde folgendermaßen verfahren: Zu der Magnesiumverbindung von 7 g Bromäthyl, einem Überschuß von etwa 88 % wurden 7 g Piperonylacetylen in absolutem Äther gegeben. Die Reaktion setzt sofort ein, erkenntlich an der Entwicklung von Äthan. Nach ein paar Stunden beginnt das Piperonylacetylenmagnesiumbromid, das in Äther unlöslich ist, sich abzuscheiden.

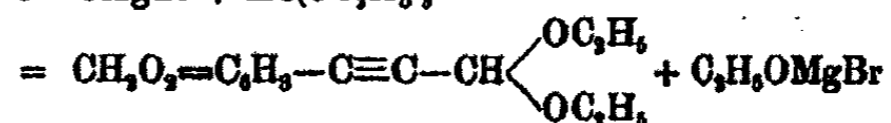
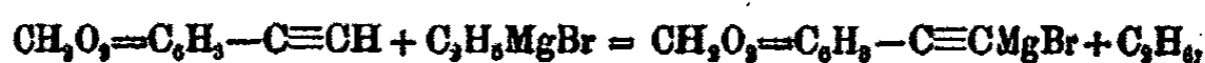
Nachdem die Reaktion 24 Stunden sich selbst überlassen war, wurde soviel absoluten Benzols zugesetzt, daß sich die Magnesiumverbindung löste, und 10—12 g Orthoameisenester hinzugefügt, einem Überschuß von 50—70%. Nach 24stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit sehr verdünnter, eisgekühlter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. An Vorlauf, der bis 180° abgefangen wurde, wurde 1 g gewonnen, wenig Piperonylacetylen, das übrige schon Acetal. Die Hauptfraktion siedete bei 188—190° unter 16 mm Druck und war das Piperonylpropargylaldehyddiäthylacetal, eine fast wasserklare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3,6 g = 30% der Theorie. Es verbleibt im Kolben ein erheblicher Rückstand, der auf nicht unbeträchtliche Verharzung hinwies. Diese Beobachtung fand ihre Bestätigung, als das rohe Acetal mit Malonsäure zur Piperonylpropargylidenmalonsäure kondensiert wurde, und die Ausbeute bei dieser Operation eine 76 prozent. Ausbeute an Acetal zur Voraussetzung hatte. Somit war mehr als die Hälfte des Acetals während der Destillation zerstört worden.

0,0877 g gaben 0,2171 g CO₂ und 0,0512 g H₂O.

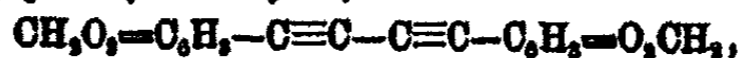
Daraus berechnet: 67,58 % C; 6,58 % H

C₁₄H₁₆O₄: 67,71 „ C; 6,49 „ H

Die Reaktion läßt sich in folgenden Gleichungen veranschaulichen:

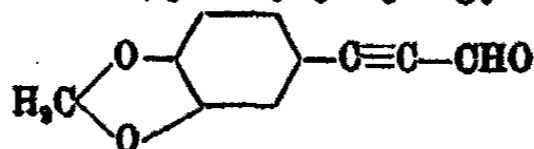


Bei einzelnen Versuchen wurde als Nebenprodukt in kleinen Mengen Dipiperonyldiacetylen,



gewonnen, wahrscheinlich durch Autoxydation entstanden.

Methylenedioxyphenylpropargylaldehyd,



Die Grignardsche Reaktion mit Säureestern wurde zur Herstellung dieser Verbindung benutzt.

1. Versuch. Zu dem Vierfachen der erforderlichen Menge Ameisenäthylester, der in ätherischer Lösung im Kohlensäure-ätherbad abgekühlt wurde, wurde allmählich die aus 5 g Piperonylacetylen hergestellte und durch Benzolzusatz in Lösung gebrachte Magnesiumverbindung zugesetzt, kurze Zeit stehen gelassen und darauf mit verdünnter, eisgekühlter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Beim Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum resultierten als Vorlauf, der bis 150° abgefangen wurde, 8 g, in der Hauptsache Piperonylacetylen; darauf destillierte unter schwacher Zersetzung bei 159 bis 160° bei 15 mm Druck etwa 1 g eines Öles, das bald gelblich erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 76° zeigte; es war der gesuchte Aldehyd. Die Ausbeute betrug 33% der Theorie. Bei der Kondensation mit Malonsäure ergab er Piperonylpropargylidenmalonsäure.

2. Versuch. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie oben. Nach dem Vermischen der Grignardverbindung aus 7 g Piperonylacetylen mit dem Ameisenester wurde die Reaktionslösung im Ätherkohlendensäurebad stehen gelassen, bis es verdunstet war, und darauf zersetzt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierte aus dem Reaktionsprodukt eine gelbliche Verbindung vom Schmp. 220°, die nicht weiter untersucht wurde, sodann 1 g des Piperonylpropargylaldehyds. Darauf wurde aus dem Gemisch noch 2 g Piperonylacetylen durch Destillation im Vakuum abgetrennt. Der Rest wurde einer Wasserdampfdestillation im Vakuum unterworfen, um die beim vorigen Versuch bei der Vakuum-

destillation erfolgte Zersetzung zu vermeiden. Es resultierten jedoch nur noch 0,4 g des Aldehyds, zusammen also 1,4 g = 24% der Theorie. Es bleibt wiederum eine beträchtliche Menge des braunen Harzes zurück. Die Methode dieser Aldehydgewinnung liefert also keine befriedigenden Ausbeuten.

9,71 mg gaben 24,55 mg CO₂ und 2,96 mg H₂O.

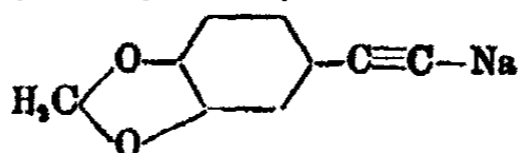
Daraus berechnet: 68,975 % C; 8,41 % H

C₁₀H₈O₃: 68,96 „ C; 8,47 „ H

Verseifung des Piperonylpropargylaldehydacetals

Das auf die beschriebene Weise aus 7 g Piperonylacetylen dargestellte rohe Acetal wurde mit sehr verdünnter Schwefelsäure (200 ccm) auf dem kochenden Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Darauf wurden die Schichten im Scheidetrichter getrennt und das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Zunächst ging ein Gemisch von Acetal und Aldehyd über, 2 g, sodann folgte reiner Piperonylpropargylaldehyd, der seinem Schmelzpunkt von 76° entsprechend sofort fest wurde, 0,9 g. Nach den Kondensationsversuchen mit Malonsäure beträgt der Gehalt an Acetal 7,2 g. Daraus berechnet sich bei Abzug des gewonnenen Acetals (1,7 g) die Ausbeute an Aldehyd (1,2 g) mit 31% der Theorie. Die schlechte Ausbeute beweist, daß die Schwefelsäure trotz der sehr großen Verdünnung die bei der Kondensation mit Malonsäure beobachtete zerstörende Wirkung beibehält.

Piperonylacetylnatrium,



Ch. Moureu und R. Delange¹⁾ beschreiben eine Synthese von Acetylenaldehyden aus den Na-Verbindungen der Acetylene und Ameisenester, u. a. die des Phenylpropargylaldehyds aus Phenylacetylen. Versuche, auch vom Piperonylacetylen aus diese Methode zur Synthese des Piperonylpropargylaldehyds in Anwendung zu bringen, waren erfolglos. Zum Unterschiede von Phenylacetylen, das mit Natriumdraht in absolut ätherischer

¹⁾ Compt. rend. 133, 105 (1901).

Suspension gut reagiert, zeigt das Piperonylacetylen unter denselben Bedingungen keine Reaktion. Zwar bildet sich auf dem Natrium eine rötlichbraune Haut, doch konnte eine regelrechte Reaktion unter H_2 -Entwicklung und Zerfall des Natriums auch beim Erwärmen nicht erzielt werden; daher wurde zu einer anderen Reaktionsanordnung geschritten. Das Natrium wurde in flüssigem Ammoniak, das zuvor durch Kondensieren und Abdestillieren über Natrium getrocknet wurde, gelöst und dieser Lösung das flüssige Piperonylacetylen zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort und nach dem Verdunsten des Ammoniaks blieb die weiße Natriumverbindung des Piperonylacetylen zurück, die mit überschüssigem Ameisensäureäthylester in absolutem Äther überschichtet wurde. Eine Lösung der Natriumverbindung und damit eine Reaktion trat auch bei mehrtägigem Stehen nicht ein, soweit man nach Analogieschlüssen bezüglich der Reaktion Phenylacetylen-Natrium + Ameisenester die Löslichkeit der Additionsverbindung erwarten durfte. Diese Vermutung bestätigte sich, als die ätherische Lösung vom ungelösten Piperonylacetylnatrium abgegossen wurde und mit Essigsäure zersetzt wurde. Der Rückstand bestand nur aus Ameisenester. Das Piperonylacetylnatrium zersetzt sich allmählich an der Luft unter Braunfärbung und gibt den charakteristischen Piperonylacetylgengeruch. Mit Wasser zersetzt es sich nicht sehr heftig. Also läßt sich die Synthese des Piperonylpropargylaldehyds auf diese Weise nicht bewerkstelligen.

Piperonylpropargylidenmalonsäure

Die Piperonylpropargylidenmalonsäure wurde nach der Methode, die bei der Darstellung der Phenylpropargylidenmalonsäure aus dem Phenylpropargylaldehydacetal erprobt wurde, herzustellen versucht.

1. Versuch. 3,3 g Piperonylpropargylaldehydacetal wurden in einer Lösung von 1,8 g Malonsäure in 5 g Eisessig kondensiert. Auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure trat eine tiefrote Färbung ein. Nach ein paar Tagen hatte sich eine kleine Menge von Krystallen abgeschieden. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eisessig lieferte die Mutterlauge noch ein wenig sehr verunreinigter Säure, im ganzen $\frac{1}{2}$ g, vom Schmp. 246° unter Zersetzung. Die Kon-

densation war also mit ungenügendem Ergebnis verlaufen, das daraus zu erklären ist, daß alle Piperonylverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung geben, und somit auch in diesem Falle die Schwefelsäure das Acetal zerstörte.

2. Versuch. Die Kondensation wurde ohne Schwefelsäure durchgeführt. 3,6 g Piperonylpropargylaldehydacetal wurden mit 2 g Malonsäure und 4 g Eisessig etwa $\frac{3}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung erstarrte zu einem Krystallbrei. Nach ein paar Stunden abgesaugt, mit Eisessig und Chloroform nachgewaschen, ergab die Mutterlauge nach dem Erwärmen nochmals eine kleine Menge Reaktionsprodukt, zusammen 3,2 g = 82% der Theorie vom Zersetzungspunkt 246 bis 247°.

3. Versuch. Da es auf eine möglichst hohe Ausbeute an Piperonylpropargylidenmalonsäure ankam, wurde die augenscheinlich mit großen Verlusten verbundene Destillation des Acetals unterlassen und das rohe Produkt aus 7 g Piperonylacetylen in Eisessig kondensiert. Dabei resultierten 6,5—8,5 g Piperonylpropargylidenmalonsäure, die einer Ausbeute von 67 bis 76% an Acetal entsprechen. Aus diesem Versuch geht klar hervor, daß reichlich 50% des Acetals bei der Destillation verloren gehen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt die Säure unter Zersetzung bei 250°. Die Säure hat eine braune Farbe und ist in allen Lösungsmitteln schwer oder sehr schwer löslich, z. B. krystallisiert aus der Lösung von 1,3 g in 600 ccm Eisessig, die durch Erwärmen gewonnen wurde, nach ein paar Stunden noch eine ziemliche Menge Krystalle aus. Mikroanalyse der Säure¹⁾:

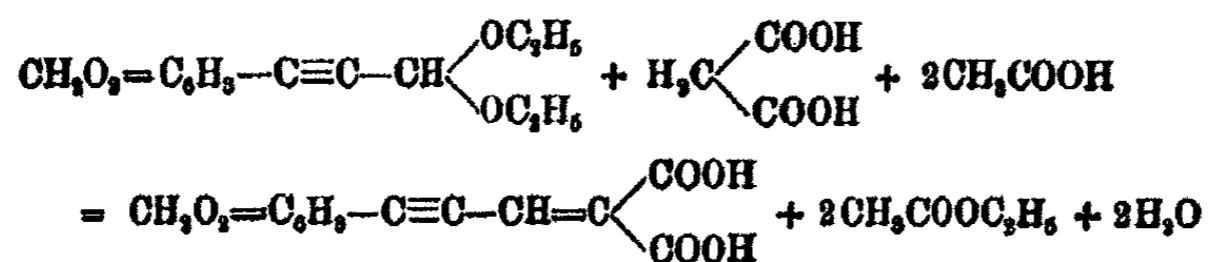
20,0 mg gaben 43,53 mg CO₂ und 6,16 mg H₂O.

Daraus berechnet: 59,36 % C; 3,45 % H
C₁₃H₈O₆: 60,00 „ C; 3,10 „ H

Die Substanz war nur an der Luft getrocknet, enthielt wohl noch etwas Methanol, das die Abweichung von den theoretischen Werten erklären würde. Die Reaktionsgleichung lautet:

¹⁾ Ausgeführt im Labor. des Dr. H. Weil, München.

Synthese von isomeren Piperinsäuren 251



In Äthanol wird die Säure mit überschüssigem Pyridin unter Erwärmen gelöst. Das Pyridinsalz krystallisiert in gelben Nadeln vom Zersetzungsp. 231°. Das Salz verliert schon beim Liegen an der Luft Pyridin. Das nochmals aus Alkohol ohne Pyridinzusatz krystallisierte Salz gibt in der Analyse einen zu niedrigen N-Wert, der auf einen Pyridinverlust des Salzes zurückzuführen ist.

4,48 mg gaben 0,218 ccm N ($p = 764$ mm, $t = 16^\circ$).

Daraus berechnet: 5,81% statt N 6,7% für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$.

Beim Übergießen des Salzes mit verdünnter Salzsäure geht ein Teil des Salzes in Lösung, der andere bleibt ungelöst und erweist sich als zum größten Teile aus Piperonylpropargylidenmalonsäure bestehend. Aus der salzsauren Lösung krystallisiert nach längerem Stehen ein hellgelber Körper vom Zersetzungsp. 204°. Nach mehr als eintägigem Stehen hat sich eine weitere Menge Krystalle ausgeschieden, die etwas tiefere Farbe, Rotgelb, und einen Zersetzungspunkt von 237° besitzen. Sie lassen sich aus Wasser, in dem sie sich schwer lösen, umkrystallisieren. Die gelbe Form vom Schmp. 204° geht bei längerem Stehen mit Wasser in die rötliche über, woraus sich das Entstehen der zweiten Form erklärt. Die Stickstoffbestimmungen ergaben, daß beide Verbindungen 1 Mol Pyridin enthalten.

1. Analyse der Verbindung vom Schmp. 204°: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$:

0,1188 g gaben 8,9 ccm N ($p = 759$ mm, $t = 14^\circ$).

Daraus berechnet: 4,09% N; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$: 4,13%.

2. Analyse: 4,30 mg gaben 0,147 ccm N ($p = 760$ mm, $t = 15^\circ$).

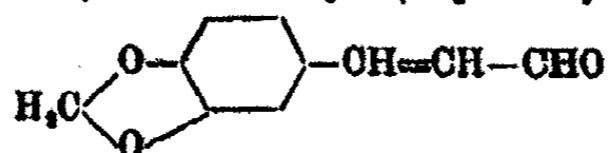
Daraus berechnet: 4,05% N; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$: 4,13%.

Analyse der Verbindung vom Schmp. 237°:

6,58 mg gaben 0,246 ccm N ($p = 768$ mm, $t = 17^\circ$).

Daraus berechnet: 4,41% N; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$: 4,13%.

Methylenedioxyzimtaldehyd (Piperonylacrolein),



Diese Verbindung wurde nach dem von Peine¹⁾ für den Zimtaldehyd angegebenen Verfahren hergestellt, das Ladenburg und Scholtz²⁾ auf das Piperonylacrolein übertrugen und später auch E. Winzheimer³⁾ und H. Heimann⁴⁾ verwandten. Geringer Abweichungen, besonders aber des erheblich geänderten Versuchsergebnisses wegen sei die Darstellung hier beschrieben.

100 g Piperonal + 150 g frisch destillierten Acetaldehyds + 5000 g Wasser + 100 g 10prozent. Natronlauge wurden 5 Tage lang unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur turbiniert. Nach einiger Zeit wurden nochmals 150 g Acetaldehyd zugesetzt, um etwa verflüchtigten zu ersetzen. Allmählich bildete sich aus der Suspension des Piperonals ein dunkelgelbes Öl, das sich zum größten Teil auf dem Wasser abschied. Die Schichten wurden soweit wie möglich im Scheidetrichter getrennt und der Rest ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung, mit der das abgetrennte Öl vereinigt war, mit Chlorcalcium und Abdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt der Vakuum- und Hochvakuumdestillation unterworfen. Zunächst wurde als Vorlauf bei 18 mm Druck bis 155° eine gelbe Flüssigkeit abgefangen, aus der eine kleine Menge Piperonal krystallisierte. Wegen der Angabe Winzheimers, daß das Piperonylacrolein bei 18 mm zwischen 180° und 190° nur langsam und unter anscheinender Zersetzung destillierte, wurde das übrige im Hochvakuum destilliert. Bei der Destillation trat eine beträchtliche Zersetzung ein, so daß es notwendig war, zur Erzielung eines guten Vakuums eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage einzuschalten, in der sich die Zersetzungsprodukte, als die sich Acetaldehyd und Wasser nachweisen ließen, kondensierten. Es wurden, nachdem noch-

¹⁾ Ber. 17, 2117 (1884).

²⁾ Ber. 27, 2958 (1894).

³⁾ Ber. 41, 2378 (1908).

⁴⁾ Dissertation, Münster 1923.

mals ein Vorlauf bis 150° bei 1—2 mm Druck vorweg genommen war, drei Fraktionen aufgefangen.

1. Fraktion: 155—170° bei 1 mm: 12 g einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Abkühlen mit Eiswasser bald erstarrte, jedoch etwas ölig blieb.

2. Fraktion: 175—195° bei 1—2 mm: 18 g einer wiederum gelblichen, dicken Flüssigkeit, die schnell erstarrte und nur durch ganz wenig Öl verunreinigt war.

3. Fraktion: 195—220° unter heftiger Zersetzung, die den Druck trotz der intensiven Kühlung auf 4—5 mm steigen ließ, 10 g einer gelben Flüssigkeit, die zum Teil erstarrte.

Auf Ton abgepreßt, hatte das Piperonylacrolein den Schmp. 77—78°, nach dem Umkrystallisieren 84—85°. Die drei Fraktionen ergaben 32 g Rohaldehyd = 29% der Theorie. Winzheimer erhielt nur 6,5—7,5 g aus 50 g Piperonal, die Menge des zurückgewonnenen Piperonals gibt er nicht an.

Im Kolben verblieb eine große Menge Öls, das zu einem Glas erstarrte. Mit Aceton, das es sehr leicht aufnahm, wurde es herausgelöst. Beim Eingießen dieser Lösung in viel Wasser fiel ein fester, gelber Körper, ein Gemisch von Verbindungen (?) aus, dessen Schmelzpunkt sehr unscharf war: 100—105°. Mit p-Nitrophenylhydrazin ergab er ein dunkelrotes Kondensationsprodukt vom Schmp. 258°. Es wurden reichlich 60 g dieses Körpers gewonnen, der noch nicht weiter untersucht worden ist.

Ladenburg und Scholtz, wie auch Winzheimer gaben als Siedepunkt für das Piperonylacrolein 180—190° bei 18 mm an, während die oben beschriebene Destillation in der reinsten Fraktion einen Siedepunkt von 175—190° bei 1—2 mm ergab. Die Diskrepanz wie überhaupt die Inkonstanz des Siedepunktes findet ihre Erklärung in der gleichzeitigen Zersetzung, welche die Destillation im Acetaldehyd- und Wasserdampfstrom vor sich gehen läßt.

Piperonylenmalonsäure

Diese Verbindung wurde in der hergebrachten Weise durch Kondensation des Piperonylacroleins mit Malonsäure in Eisessig erhalten, wie auch schon Scholtz¹⁾ und H. Heimann (a. a. O.)

¹⁾ Ber. 28, 1190 (1895).

sie darstellten. 11 g Piperonylacrolein wurden mit der gleichen Menge Malonsäure und 80 ccm Eisessig, vor Licht geschützt, mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch erstarrte bald zu einem Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde nochmals 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und ergab eine reichliche Abscheidung von Piperonylenmalonsäure, zusammen 12,8 g vom Zersetzungsp. 225—226°. Die Mutterlauge wurde eingeengt, mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, filtriert und angesäuert. Es fielen noch 2,6 g allerdings unreinerer Säure aus, so daß insgesamt 15,4 g = 94% der Theorie resultierten. H. Heimann bekam aus 5 g Piperonylacrolein 5 g Malonsäure; Scholtz gibt keine Ausbeute an. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt der Piperonylenmalonsäure bei 231—232° unter Zersetzung; Scholtz fand 205—206°, Heimann ohne Umkrystallisieren 223°.

Ihr Pyridinsalz, das aus pyridinhaltigem Alkohol in gelben Nadelchen vom Zersetzungsp. 191—192° krystallisiert, zeigt das normale Verhalten, in dem sich leicht die freie Säure regenerieren läßt.

Isopiperinsäure

Aus den im theoretischen Teil erwähnten Gründen wurde die Synthese dieser Säure wiederholt. Bei der CO₂-Abspaltung aus der Piperonylenmalonsäure wurde auf die Erfahrungen C. Liebermanns¹⁾, die auch schon H. Heimann verwertete, der aber dabei offensichtlich zu hohe Reaktionstemperatur anwandte, zur Darstellung der Allocinnamyldennessigsäure zurückgegriffen. Er wandte auf ein Mol Cinnamyldenmalonsäure ein Mol Chinolin an, so daß nur eine COOH-Gruppe die Salzbildung vollziehen kann, was Liebermann für einen wesentlichen Faktor des Reaktionsverlaufes hält. Da jedoch die Erreichung dieses Zieles wegen der geringen Menge Chinolin, 1,3 g auf 2,6 g Säure, sehr in Frage gestellt war, wurde die zur Salzbildung beider COOH-Gruppen notwendige Menge Chinolin, 2,6 g, zugesetzt. In der Tat scheint der von Liebermann für wesentlich gehaltene Kunstgriff der Salzbildung an nur einer COOH-Gruppe wenigstens bei dieser Verbindung

¹⁾ Ber. 28, 1441 (1895).

nicht von großer Bedeutung zu sein; denn selbst ein Überschuß von 100% Chinolin bewirkte keine Verschlechterung, sondern eine Verbesserung der Ausbeute von 36% der Theorie auf 52%, ohne daß nachweisbare Mengen von Piperinsäure entstanden. Im letzten Falle löst sich die Piperonylenmalonsäure nicht, doch wird ihr Schmelzpunkt herabgesetzt. Wendet man so viel Chinolin an, daß sich die Säure zum Teil löst, ergibt die Reaktion ein Gemisch von Isopiperin- und Piperinsäure, das sich durch kaltes Benzol leicht trennen läßt, da die Piperinsäure darin unlöslich ist.

1. Versuch. 2,6 g Piperonylenmalonsäure + 2,6 g Chinolin wurden im Glycerinbad bis zum Schmelzen des Salzes, das bei einer Badtemperatur von 160° eintrat, erhitzt. Sofort trat eine heftige CO₂-Abspaltung auf, die nach der Verflüssigung bei 140—145° weiter geführt wurde. Nach 1½ Stunde, als die Gasentwicklung erheblich nachgelassen hatte, wurde die Reaktion abgebrochen. Das noch flüssige Salz wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei rötliche Säure, vermengt mit Öl und Harz, ausfiel. Nach dem Filtrieren wurde sie in Ammoniak unter Erwärmen gelöst, filtriert, mit Äther und Benzol ausgeschüttelt und durch Ausfällen gewonnen: 1,2 g rötlich gelber Säure. Durch mehrstündiges Stehen mit kaltem Benzol wurden dem Gemisch 0,6 g Isopiperinsäure = 36% der Theorie entzogen. Die in Benzol ungelöste Säure zeigte den Schmp. 213° unter Zersetzung: verunreinigte Piperonylenmalonsäure. Die nach dem Einengen der Benzollösung krystallisierende Isopiperinsäure schmolz bei 148—149°.

2. Versuch. 4,3 g Piperonylenmalonsäure + 8,6 g Chinolin verflüssigten sich bei 148° (Badtemperatur) und wurden 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung aufgehört hatte. Beim Eingießen des noch flüssigen Salzes in verdünnte Salzsäure blieb das Reaktionsprodukt zäh und ölig und wurde erst nach mehrstündigem Stehen fest. Im übrigen wurde es wie unter 1. behandelt. Es resultierten 1,95 g gelber Säure vom Schmp. 144—145°, also schon verhältnismäßig reiner Isopiperinsäure, die beim Lösen in Benzol nur geringe Mengen Piperonylenmalonsäure (0,05 g) zurückließen. 1,9 g = 52% der Theorie. Beim Einengen der Benzollösung krystallisierten 1,4 g reiner Säure vom Schmp. 149°.

3. Versuch. Nicht gereinigte Reste von der Darstellung der Piperonylmalonsäure (2,3 g) wurden mit 6 g Chinolin, in dem sich die Säure nicht vollständig löste — es resultierte also dem vorigen Versuch gegenüber eine mit festen Bestandteilen durchsetzte Flüssigkeit —, anfänglich auf 155°, sodann auf 140° erhitzt. Die weitere Behandlung wie oben. Die Reaktion lieferte 1,2 g an Monocarbonsäure = 69% der Theorie. Beim Aufnehmen in kaltem Benzol bleiben 0,6 g gelblicher Säure vom Schmp. 208° zurück, die sich als Piperinsäure erwiesen. Die beim Einengen der Benzollösung krystallisierte Isopiperinsäure schmilzt wieder bei 148°.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, aus dem sie in eigenartigen charakteristischen, igelförmigen Drusen herauskommt, schmilzt die Isopiperinsäure bei 155° bei vorheriger Sinterung von 145° ab.

7,81 mg gaben 17,77 mg CO₂ und 2,91 mg H₂O.

Daraus berechnet: 66,82% C; 4,46% H

C₁₃H₁₀O₄: 66,04 „ C; 4,62 „ H

Reduktion von Phenylpropargylaldehyddiäthylacetal

1. Versuch. 0,2 g Pd wurden in Königswasser gelöst und durch zweimaliges Abrauchen mit Salzsäure in Chlorür verwandelt. In einer Schüttelbirne — die Apparatur ist von E. Ott und R. Schröter¹⁾ beschrieben — wurde das Palladium auf 2 g Tierkohle (reinstes Präparat von E. Merck) niedergeschlagen, die Tierkohle filtriert, mit Wasser und Äthanol nachgewaschen und mit wenig Äthanol zum Ausgleich des Wasserstoffdrucks geschüttelt. Das Phenylpropargylaldehyd-acetal war zweimal destilliert worden und besaß den Siedepunkt 150° bei 16 mm. 6,129 g = $\frac{3}{100}$ Mol mit Äthanol verdünnt, nahmen in 27 Minuten 735 ccm H₂ auf: 3' 70, 5' 130, 7' 185, 9' 240, 11' 295, 13' 340, 15' 400, 17' 455, 19' 500, 21' 560, 23' 625, 25' 680, 27' 735 ccm. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vakuum wurde das Reaktionsprodukt unter 16 mm Druck destilliert:

1. Fraktion	bis 125° (Vorlauf)
2. „	125—130°
3. „	130—138°
4. „	140—142°

¹⁾ Ber. 60, 631 (1927).

Zimtaldehyddiäthylacetal siedet unter 12 mm bei 140—142°.) Die erste, zweite und dritte Fraktion ergaben bei der Kondensation mit Malonsäure in Eisessig nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade eine schön krystallisierte, gelbe Säure vom Zersetzungsp. 195—196°, nach dem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Methanol Zersetzungsp. 200°. Mit trans-Cinnamylidenmalonsäure, hergestellt aus Zimtaldehyd, ergab sie keine Schmelzpunktserniedrigung, das Produkt war also identisch mit dieser Säure. Die vierte Fraktion gab zunächst Phenylpropargyldenmalonsäure. Die beiden Säuren unterscheiden sich schon deutlich und charakteristisch durch ihre Krystallform, wurden aber zum zweifellosen Nachweis durch den Mischschmelzpunkt identifiziert.

2. Versuch. Katalysator wie bei 1. hergestellt. 6,129 g = $\frac{3}{100}$ Mol Acetal nahmen in 19 Min. 735 ccm H₂ auf: 4' 150, 9' 345, 14' 545, 19' 735 ccm H₂.

Die Vakuumdestillation ergab bei 16 mm:

1. Fraktion	bis 125° (Vorlauf)
2. „	125—128°
3. „	130—136°
4. „	138—145°

Die erste Fraktion ergab bei der Kondensation mit Malonsäure in Eisessig Cinnamylidenmalonsäure vom Zersetzungspunkt 196°, die vierte Fraktion ein Gemisch von Phenylpropargyldenmalonsäure und ersterer. Die zweite und dritte Fraktion lieferten mit p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig in der Kälte ein rotes Hydrazon vom Schmp. 193°, das durch Mischschmelzpunkt mit aus Zimtaldehyd hergestelltem, vom Schmp. 195°, ohne Erniedrigung als das Hydrazon des Zimtaldehyds identifiziert wurde.

In beiden Versuchen war also trans-Zimtaldehyddiäthylacetal entstanden. Unerklärt bleibt die auffallende Inkonstanz des Siedepunktes, wenn man sie nicht durch nicht nachzuweisendes cis-Zimtaldehydacetal erklären darf, da die zweite Möglichkeit, teilweise gänzliche Hydrierung der dreifachen Bindung zum Hydrozimtaldehydacetal, das nicht nachgewiesen werden konnte, nach den allgemeinen Erfahrungen bei ähn-

¹⁾ Claisen, Ber. 31, 1016 (1898).

lichen Hydrierungen mit abgesaugtem Katalysator¹⁾, dessen Aktivität ein wenig geschwächt ist, als sehr unwahrscheinlich auszuschalten ist. Die geringe Menge unreduzierten Acetals erklärt sich aus der Anwendung der genau theoretischen Menge H_2 , die in der Regel für die Hydrierung nicht ausreicht, sondern einen geringen Überschuß notwendig macht, der in diesem Falle aber nicht zugegeben wurde.

Hydrierung von Phenylpropargylaldehyd

Katalysator vom 2. Versuch der Hydrierung des Acetals. Der Phenylpropargylaldehyd war zweimal destilliert worden und siedete unter 16 mm bei 116°. 5,21 g = $\frac{1}{26}$ Mol nahmen in alkoholischer Verdünnung in 98 Min. 1050 ccm H_2 auf. 5' 90, 10' 175, 15' 245, 25' 365, 35' 480, 45' 580, 55' 680, 65' 770, 70' 815, 80' 900, 90' 985, 98' 1050 ccm.

Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vakuum stieg das Thermometer bei der Destillation schnell auf 125°, so daß nur wenige Tropfen Vorlauf destillierten. Es folgte darauf nur eine Fraktion von 126–128° bei 16 mm, von der der größte Teil sehr konstant bei 127° übergang. Zimtaldehyd siedet bei 20 mm bei 128–130°²⁾; also ist nur trans-Zimtaldehyd entstanden. Diese Hydrierung hatte den Vorteil, daß sowohl die gesättigte Verbindung Hydrozimtaldehyd [Sdp. 104 bis 105°, 13 mm³⁾], als auch Phenylpropargylaldehyd niedriger siedeten als Zimtaldehyd, so daß sie, falls die Hydrierung einheitlich verlaufen wäre, einen Vorlauf hätten liefern müssen. Dieser Versuch bietet gleichzeitig eine Stütze für die Folgerung der vorhergehenden Hydrierungen, indem er zeigt, daß die Anlagerung nicht über die Doppelbindung hinausgegangen ist.

Hydrierung des Piperonylpropargylaldehyds

0,2 g Pd wurden in Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen durch zweimaliges Abrauchen mit Salzsäure in Chlorür überführt, in einigen Kubikzentimeter wenig verdünnten Methanols gelöst und auf 2 g Tierkohle niedergeschlagen. Ohne

¹⁾ E. Ott u. R. Schröter, Ber. 60, 624 (1927).

²⁾ Peine, Ber. 17, 2109 (1884).

³⁾ E. Fischer u. Hoffa, Ber. 31, 1991 (1898).

die salzsaure Lösung zu entfernen, wurden 0,76 g Piperonylpropargylaldehyd in methylalkoholischer Lösung reduziert. Die Wasserstoffaufnahme von 110 ccm dauerte 2 Min.: 1' 55, 2' 110 ccm H_2 . Nach dem Abdampfen des Methanols im Vakuum bei etwa 30° blieb ein rötliches Öl zurück, das bei der Kondensation mit Malonsäure Piperonylpropargylidenmalonsäure und Dihydropiperonylenmalonsäure ergibt. Das angenehm riechende Öl, das bei der Kondensation unverändert blieb und nach dem Abdampfen des Eisessigs und Aufnehmen des Rückstandes in Ammoniak, um die Säuren herauszulösen, in Äther aufgenommen wurde, ist wahrscheinlich der Piperonylpropylalkohol. Ein dunkelbrauner fester Körper, der keine Aldehydgruppe besaß, wurde nebenher gewonnen.

Hydrierung des Piperonylacroleins

Um die im vorigen Versuch entstandene Flüssigkeit in etwa identifizieren zu können, wurden 2,64 g = $\frac{3}{200}$ Mol Piperonylacrolein hydriert; Katalysator wie üblich bereitet; sie nahmen in Äthanol gelöst in 45 Minuten 860 ccm H_2 auf; für die Hydrierung der doppelten zur einfachen Bindung waren 375 ccm notwendig. 1' 60, 2' 110, 3' 155, 4' 200, 6' 270, 8' 340, 10' 410, 14' 520, 16' 570, 18' 620, 20' 640, 24' 710, 28' 750, 30' 770, 34' 800, 38' 830, 45' 860 ccm H_2 .

Nach dem Abdampfen des Äthylalkohols lieferte die Hochvakuumdestillation:

1. Fraktion: Sdp. etwa 90° bei 0,5—1 mm 0,5 g,
2. Fraktion: Sdp. etwa 137° wenig Flüssigkeit (0,1 g)

aus der etwas Piperonylacrolein krystallisierte. Der Rest blieb als Harz im Kolben. Die Analyse der ersten Fraktion ergab folgende Werte:

5,42 mg gaben 14,38 mg CO_2 und 8,38 mg H_2O .

Daraus berechnet: 72,38 % C; 6,98 % H.

Für Piperonylpropan $C_{10}H_{12}O_2$ erforderlich: 73,13 % C; 7,37 % H.
 Für Piperonylpropylalkohol $C_{10}H_{12}O_3$ erforderlich: 66,64 „ C; 6,72 „ H.

Somit bestand die erste Fraktion in der Hauptsache aus Piperonylpropan. Da die Hydrierung nach der Aufnahme der für die Absättigung der doppelten Bindung notwendigen H_2 -Menge mit fast unverminderter Geschwindigkeit weiterging, sollte man annehmen, daß die H_2 -Anlagerung bis zum Alkohol

durchgeführt werden könnte. Die Entstehung des Piperonylpropans zeigt jedoch einen gänzlich uneinheitlichen Verlauf an, der beweist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die einzelnen Reduktionsstufen in diesem Falle keine großen Unterschiede aufweist.

Hydrierung der Phenylpropargylydenmalonsäure

1. Versuch. 4,824 g = $\frac{1}{60}$ Mol wurden mit einem Katalysator, der für einen Versuch einer gänzlichen Hydrierung der Acetylenbindung gebraucht war, in methylalkoholischer Lösung mit Bombenwasserstoff hydriert. In $10\frac{3}{4}$ Stunden wurden statt 495 ccm 465 ccm H_2 aufgenommen: 7' 55, 12' 80, 17' 100, 22' 115, 32' 140, 42' 160, 52' 180, 62' 200, 82' 225, 102' 250, 142' 295, 182' 335, 222' 370, 262' 390, 302' 405, 362' 420, 7 Stdn. 37 Min. 445, 10 Stdn. 52 Min. 465 ccm H_2 . Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein im Geruch an Honig erinnerndes Öl zurück, aus dem eine kleine Menge Ausgangsmaterial kristallisierte.

2. Versuch. Der Katalysator wurde auf die hergebrachte Weise vorbereitet. 3,824 g = $\frac{1}{60}$ Mol wurden in Eisessig gelöst in 78 Min. mit Bombenwasserstoff hydriert: 5' 40, 10' 80, 15' 120, 20' 150, 25' 180, 30' 210, 35' 240, 40' 270, 45' 300, 50' 330, 55' 360, 60' 390, 65' 420, 70' 450, 75' 480, 78' 500 ccm. Die H_2 -Aufnahme geschah sehr regelmäßig bis zum Schluß. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt. Es blieb dasselbe Öl, aus dem 0,214 g unveränderte Säure auskristallisierten, die durch Lösen des Öls in absolutem Äther abgetrennt wurden. 0,1414 g des Öls verbrauchten 6,98 ccm n/10-Natronlauge statt 8,1 ccm, die für eine Cinnamylidenessigsäure notwendig wären. Das deutet auf noch weiter gegangene CO_2 -Abspaltung hin. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurde das Öl spröde, beim Liegen an der Luft wieder flüssig. Analyse der nicht getrockneten Substanz:

0,1808 g gaben 0,2988 g CO_2 und 0,0849 g H_2O .

Daraus berechnet: 61,41 % C; 7,29 % H.

Mikroanalyse¹⁾: 6,048 mg gaben 13,61 mg CO_2 und 3,04 mg H_2O .

Daraus berechnet: 61,39 % C; 5,68 % H.

$C_{11}H_{10}O_2$: 75,88 „ C; 5,79 „ H.

¹⁾ Ausgeführt im Labor. von Dr. A. Schöller, Tübingen.

Wegen ihres Verhaltens an der Luft könnte die Vermutung aufkommen, daß die Säure Wasser enthalte. Die Säure mit 2 Mol H_2O müßte $C = 62,75\%$, $H = 6,70\%$ haben. Die Analyse stimmt also auf keinen Wert. Die Säure mit $2H_2O$ kommt den Analysenzahlen am nächsten, auch stimmt die Titration besser auf diese Säure, die für 0,1414 g 6,72 ccm $n/10$ -Natronlauge gebrauchen müßte. Sie wird als cis-cis-Cinnamylidenessigsäure angesehen.

3. Versuch. Katalysator von Versuch 2. 4,324 g Phenylpropargylidenmalonsäure wurden in Eisessig mit Bombenwasserstoff hydriert; Reduktionsdauer 4 Stdn. 45 Min.: 5' 40, 10' 70, 15' 90, 20' 105, 25' 120, 30' 130, 35' 140 usw., 145' 380, 150' 390, 160' 400, 170' 415, 180' 430, 190' 445, 200' 460, 210' 470, 220' 490, 230' 495, 240' 505, 250' 510, 260' 530, 270' 540, 280' 550, 285' 560 ccm. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vakuum bleibt ein zum Teil krystallisiertes Reduktionsprodukt zurück, zum andern Teil das bekannte Öl. In Äther aufgenommen bleibt eine geringe Menge gelber Säure vom Schmp. 213° unter Zersetzung, also Ausgangsmaterial, zurück und 0,444 g gelber Säure vom Zersetzungsp. 188° , die in mehreren Operationen gewonnen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt sie den Zersetzungsp. 195° und gibt mit Cinnamylidenmalonsäure (aus Zimtaldehyd dargestellt) keine Erniedrigung, mit Phenylpropargylidenmalonsäure eine Schmelzpunktserniedrigung von 15° , womit sie als trans-Cinnamylidenmalonsäure charakterisiert ist. Aus dem Öl krystallisiert immer wieder eine nicht unbeträchtliche Menge dieser Säure, die nicht mehr abgetrennt wurde, schätzungsweise aber noch $\frac{1}{3}$ g betrug, so daß man die Ausbeute dieser Säure mit $1\text{ g} = 25\%$ ansetzen darf.

Der 4. und 5. Versuch unter gleichen Bedingungen mußten wegen Aufhörens der Addition von H_2 nach recht kurzer Zeit abgebrochen werden. Da vermutet wurde, daß der Katalysator vergiftet sei, wurde seine Übertragungsfähigkeit nach dem Auskochen mit Alkohol an einer Hydrierung von Phenylpropionssäure geprüft.

1,46 g = $\frac{1}{100}$ Mol Phenylpropionssäure wurden in Alkohol gelöst hydriert. Sie nahmen in 6 Min. 275 ccm H_2 auf. Als

Reduktionsprodukt wurde nur Alloximsäure vom Schmp. 58° gewonnen.

Hydrierung des Na-Salzes der Phenylpropargyldenmalonsäure

0,2 g Pd wurden wie gewöhnlich auf 2 g Tierkohle niedergeschlagen. Nach dem Absaugen des Katalysators, Nachwaschen mit H₂O und nochmaligem Schütteln mit Wasserstoff nahm das Natriumsalz aus 2,16 g Säure = $\frac{1}{100}$ Mol, das durch Schütteln der Säure mit sehr verdünnter Natronlauge (berechnete Menge) in Lösung gebracht war, in 45 Min. 220 ccm H₂ auf. Die H₂-Addition blieb unter dem theoretischen Wert. Nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum resultierte nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Äther das gleiche Öl mit etwas Ausgangsmaterial.

Hydrierung der Phenylpropargyldenmalonsäure als Pyridinsalz

1. Versuch. Der Katalysator von der Acetalreduktion, der während 4 Wochen im CaCl₂-Exsiccator gestanden hatte, wurde mit Alkohol ausgekocht und mit Pyridin nachgewaschen, sodann zum Ausgleich des Drucks mit H₂ geschüttelt. 1,08 g = $\frac{1}{200}$ Mol Säure wurden in Pyridin gelöst und nahmen in 4 Stdn. 50 Min. 130 ccm auf: 5' 15, 10' 25, 15' 35, 20' 40, 25' 45, 30' 50, 40' 59, 50' 68, 60' 72, 70' 75, 80' 80, 90' 85, 100' 90, 110' 94, 120' 98, 150' 105, 175' 110, 200' 115, 225' 120, 255' 125, 290' 130 ccm H₂.

Beim Ansäuern der Lösung fällt eine fast weiße Säure aus vom unexakten Zersetzungsp. 106°, cis-Cinnamylidenmalonsäure.

2. Versuch. Der Katalysator wurde wie üblich hergestellt. 1,08 g = $\frac{1}{200}$ Mol wurden als Pyridinsalz in Wasser mit einem Überschuß von Pyridin gelöst und nahmen in 23' 130 ccm auf. 5' 35, 10' 70, 15' 100, 20' 120, 27' 130 ccm. Beim Ansäuern resultierte die gleiche Säure wie bei 1. Bemerkenswert ist die überaus verschieden lange Reduktionsdauer bei gleichem Ergebnis; der erste Versuch mit einem Katalysator, der trans-Zimtaldehydacetal gegeben hatte bei einer Versuchsdauer von 4 Stdn. 50 Min., lieferte dieselbe cis-Cinnamylidenmalonsäure wie der zweite Versuch mit einer Versuchsdauer von 27 Min.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch in dem ersten Falle groß genug, um die labile Form zu geben.

3. Versuch. Katalysator von Versuch 2, im übrigen gleiche Bedingungen. 2,165 g Säure = $\frac{1}{100}$ Mol nahmen nach einer Addition von 145 ccm in 45 Minuten nichts mehr auf, obwohl 250 ccm erforderlich waren. Beim Ansäuern der Lösung wurden 1,56 g Säure, ein Gemisch vom Ausgangsmaterial und cis-Cinnamylidenmalonsäure gewonnen, die sich durch Lösen in kaltem Methylalkohol leicht trennen ließen. Wegen der befremdenden Erscheinung, daß der Katalysator bei seiner zweiten Verwendung die Übertragungsfähigkeit eingebüßt haben sollte, wurde er mit Alkohol ausgekocht und Phenylpropionsäure hydriert.

1,46 g = $\frac{1}{100}$ Mol nahmen in alkoholischer Lösung in 10' 250 ccm H_2 auf: 2' 50, 4' 100, 6' 150, 8' 200, 10' 250 ccm. Die Reduktion verlief sehr regelmäßig und gab nur Alloximsäure.

4. Versuch. Nach diesem Ergebnis wurde mit demselben Katalysator Phenylpropargylidenmalonsäure reduziert.

1,08 g = $\frac{1}{200}$ Mol in Wasser als Pyridinsalz gelöst, nahmen in 2 Stdn. 47 Min. das notwendige Volumen H_2 , 127 ccm, auf: 3' 10, 5' 20, 8' 30, 10' 40, 13' 50, 18' 60, 23' 70, 38' 80, 65' 90, 90' 100, 115' 110, 145' 120, 167' 127 ccm. Das Reduktionsprodukt war wieder cis-Cinnamylidenmalonsäure.

Die erhaltene cis-Cinnamylidenmalonsäure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Methanol, Äthanol, Chloroform leicht löslich und läßt sich aus ihnen nicht krystallisieren, sondern bleibt aus solchen Versuchen als Öl zurück. Daher wurde sie nicht analysenrein erhalten; die Analysenzahlen für C und H sind zu hoch und sprechen für eine teilweise CO_2 -Abspaltung.

Hydrierung von Phenylpropargylidenmalonsäure mit $BaSO_4$ -Pd-Katalysator als Überträger

1. Versuch. Es wurde versucht, 0,2 g Pd durch Schütteln mit Wasserstoff analog der Darstellungsweise des Tierkohlekatalysators auf 4 g $BaSO_4$ (reinstes für Röntgenuntersuchungen, bezogen von E. Merck) niederzuschlagen. Das Palladium schied sich wenigstens zum größten Teil in metallischen Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen des Katalysators mit Alkohol und Ausgleich des H_2 -Druckes durch nochmaliges

Schütteln in H_2 -Atmosphäre, wurden $1,08\text{ g} = \frac{1}{300}$ Mol als Piperidinsalz in alkoholischer Lösung hydriert. Die Aufnahme von $120\text{ cm} H_2$ dauerte 3 Tage: 30' 15, 60' 35, $3\frac{1}{2}$ Stdn. 50 cm, am 2. Tage 80, am 3. und 4. Tage 120 cm. Beim Ansäuern fiel eine durch ölige Produkte stark verunreinigte Säure aus, so daß mit der Hydrierung eine gleichzeitige CO_2 -Abspaltung in größerem Maße einhergegangen war. Die Anlagerung war aber in cis-Stellung erfolgt.

2. Versuch. Das Palladium wurde nach der Vorschrift von E. Schmidt¹⁾ durch Reduktion mit Formalin in alkalischer Lösung auf dem $BaSO_4$ niedergeschlagen. Nach dem Absaugen usw. wie üblich, nahmen $1,08\text{ g} = \frac{1}{300}$ Mol Säure in 3 Stdn. 15 Min. 120 cm auf: 10' 30, 20' 50, 30' 70, 40' 80, 50' 90, 65' 100, 120' 110, 195' 120 cm. Es wurde nur cis-Cinnamylidenmalonsäure erhalten (0,75 g).

3. Versuch. Katalysator von Versuch 2. $1,08\text{ g}$ nahmen in 2 Stunden 120 cm auf: 10' 30, 30' 60, 75' 100, 120' 120 cm. Wiederum wurde nur cis-Cinnamylidenmalonsäure, durch Öl verunreinigt, erhalten.

Hydrierung der Piperonylpropargylidenmalonsäure als Na-Salz

$0,2\text{ g Pd}$ wurden in der üblichen Weise auf Tierkohle niedergeschlagen und behandelt. $0,653\text{ g} = \frac{1}{400}$ Mol Säure, die durch Schütteln mit der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht waren, nahmen in 8 Minuten die zur Hydrierung der dreifachen zur doppelten Bindung notwendige Menge H_2 , 65 cm , auf: 1' 40, 2' 50, 3' 55, 4' 60, 5' 63, 8' 65 cm. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum fällt beim Ansäuern durch wenig Öl verunreinigte Säure in schönen Sternen vom Zersetzungsp. 169° aus (0,242 g). Das Öl läßt sich durch Äther entfernen. Aus Alkohol kristallisiert die Säure in bräunlich gelben Sternchen vom Zersetzungsp. 173° .

19,80 mg gaben 42,75 mg CO_2 und 8,77 mg H_2O .²⁾

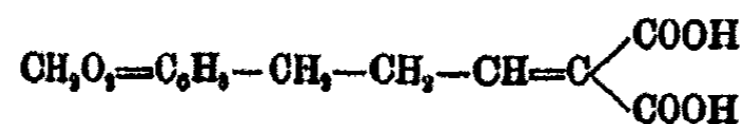
Daraus berechnet: 58,88 % C; 4,95 % H

$C_{13}H_{12}O_6$: 59,08 „ C; 4,58 „ H

¹⁾ Ber. 52, 409 (1919).

²⁾ Ausgeführt im Labor. von Dr. H. Weil, München.

Es ist somit zweifellos die Acetylenbindung völlig hydriert worden zur γ,δ -Dihydropiperonylenmalonsäure:



Da keine Piperonylpropargylydenmalonsäure zurückgewonnen wurde, muß sie hydrolytisch aufgespalten sein und müssen sich die Spaltprodukte größtenteils mit dem Wasserdampf bei der Vakuumdestillation verflüchtigt haben.

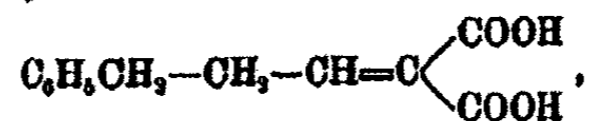
Weitere Versuche zeigten das gleiche Resultat. Beim letzten wurde ein eigentümliches Aufhören der Übertragungsfähigkeit des Katalysators festgestellt. 1,3 g Säure = $\frac{1}{200}$ Mol nahmen die notwendige Wasserstoffmenge von 120 ccm nur in 3 Etappen auf, zwischen denen der Katalysator mit Wasser ausgekocht wurde.

Wegen der Unerklärlichkeit dieses Vorganges wurden mit dem mit Alkohol ausgekochten Katalysator Phenylpropionsäure, 1,46 g = $\frac{1}{100}$ Mol in alkoholischer Lösung, hydriert. Die H_2 -Aufnahme von 250 ccm dauerte $2\frac{1}{2}$ Minuten und lieferte nur Alloximsäure. Der Katalysator war also aktiv genug.

Hydrierung von Piperonylpropargylydenmalonsäure in Eisessig

Der Katalysator wurde wie üblich vorbereitet. 1,3 g Säure = $\frac{1}{200}$ Mol in 600 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, nahmen in 33 Min. die zur Reduktion der Acetylen- zur Olefinbindung notwendige Wasserstoffmenge, 125 ccm, auf: 1' 30, 2' 40, 4' 50, 6' 60, 11' 80, 16' 98, 21' 108, 26' 115, 33' 125 ccm. Beim Einengen der Lösung im Vakuum krystallisierte reine Piperonylpropargylydenmalonsäure, 0,6 g, aus, identifiziert durch Mischschmelzpunkt. Nach dem vollständigen Vertreiben des Eisessigs blieb ein brauner Rückstand, der in Methylalkohol unlöslich ist. Nach dem Aufnehmen in Eisessig fällt beim Versetzen der Lösung mit Äther eine hellbraune Säure aus, die, ähnlich amorphen Körpern, zwischen $190-200^\circ$ schmilzt. Sie ist in Methanol und Benzol schwer löslich. Nach der H_2 -Aufnahme müßte Dihydropiperonylenmalonsäure entstanden sein, die sie aber wegen des Schmelzpunktes und der Unlöslichkeit in Alkohol nicht sein kann. Wahrscheinlich hat diese Säure CO_2 abgespalten, analog dem ähnlichen Fall bei der

cis-Cinnamylidenmalonsäure, obwohl bei dem Verschwinden der einen Doppelbindung größere Stabilität vorhanden sein müßte, da z. B. die entsprechende Phenylverbindung,



beim Kochen mit Lösungsmitteln nur schwer CO_2 abspaltet.¹⁾

Hydrierung der Piperonylpropargylidenmalonsäure als Pyridinsalz

Der Katalysator wie üblich. 1,3 g Säure = $\frac{1}{200}$ Mol wurden in Pyridin gelöst und nahmen in 50 Min. 180 ccm auf: 5' 20, 10' 40, 15' 60, 20' 70, 25' 81, 30' 95, 35' 105, 40' 115, 45' 120, 50' 130 ccm. Beim Ansäuern fiel unveränderte Piperonylpropargylidenmalonsäure aus, identifiziert durch Mischschmelzpunkt, 0,5 g. Der Rest muß weiter hydriert sein, obwohl die entsprechende Säure nicht isoliert werden konnte, da sie beim Einengen der Lösung nicht krystallisierte und beim völligen Verdunsten ein unerfreuliches Gemisch bildete. Der Grund ist in den eigenartigen Verbindungen, welche die Piperonylpropargylidenmalonsäure mit Pyridin eingeht und bei der Ausführung dieses Versuches noch nicht bekannt waren, zu suchen.

Hydrierung der Piperonylpropargylidenmalonsäure als Piperidinsalz

1. Versuch. Der Katalysator vom Pyridinversuch wurde in herkömmlicher Weise durch Auskochen mit Alkohol und Schütteln in H_2 -Atmosphäre vorbereitet. 0,658 g = $\frac{1}{400}$ Mol wurden mit Äthylalkohol übergossen und etwa die doppelte theoretische Menge Piperidin zugegeben. Die Säure löst sich als Salz schon in der Kälte. Die Reduktionsdauer für die Aufnahme von 60 ccm H_2 betrug 36 Minuten: 2' 20, 4' 30, 6' 35, 9' 40, 13' 45, 21' 50, 33' 55, 36' 60 ccm. Das Lösungsmittel wurde größtenteils im Vakuum abgedampft, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel eine gelbliche Säure vom Zersetzungsp. 117—119° aus, 0,456 g. Sie ist in kaltem Äthylalkohol leicht löslich und kommt ölig wieder

¹⁾ C. N. Riiber, Ber. 37, 3123 (1904).

heraus, ebenso aus Methanol und Chloroform; in Benzol ist sie schwer löslich, krystallisiert aber auch daraus nicht. Eine Mikroanalyse der rohen Säure ergab¹⁾:

21,84 mg gaben 49,51 mg CO₂ und 7,71 mg H₂O.

Daraus berechnet: 68,29% C; 4,04% H

C₁₃H₁₀O₆: 69,88 „ C; 3,85 „ H

der Wasserstoffwert ist annehmbar, der Kohlenstoffwert dagegen 8,76% zu hoch, spricht damit für die in vielen Fällen beobachtete CO₂-Abspaltung.

2. Versuch. Der Katalysator wie üblich hergestellt. 0,659 g = $\frac{1}{400}$ Mol Säure nahmen in 8 Min. 65 ccm H₂ auf: 1' 20, 2' 35, 3' 45, 4' 50, 5' 55, 6' 60, 8' 65 ccm. Es wurden 0,462 g Säure mit gleichen Eigenschaften wie bei 1. gewonnen. Sie wird aus den angeführten Gründen als die cis-Piperonylmalonsäure angesehen. Beachtenswert ist das gleiche Resultat trotz der verschieden langen Reduktionszeit.

Hydrierung von roher Piperonylpropargylidenmalonsäure

1. Versuch. 0,15 g Pd wurden in bekannter Weise auf Tierkohle niedergeschlagen und vorbereitet, die Reduktion von 1,3 g = $\frac{1}{200}$ Mol Säure, gelöst als Piperidinsalz in Äthanol, dauerte mit einer H₂-Aufnahme von 120 ccm 6 Min.: 1' 20, 2' 40, 3' 60, 4' 80, 5' 100, 6' 120 ccm. Beim Eingießen in verdünnte Salzsäure fällt eine ölige Substanz in kleiner Menge aus; die Säure ist zu leicht löslich, um sie ohne Abdampfen des Alkohols ausfällen zu können.

2. Versuch. Katalysator von Versuch 1. 1,3 g = $\frac{1}{200}$ Mol wurden als Piperidinsalz in Alkohol gelöst und so weit mit Wasser verdünnt, daß eine Trübung infolge Hydrolyse ausblieb. Die Reduktionszeit betrug 18 Min. bei einer H₂-Aufnahme von 115 ccm: 5' 40, 10' 80, 15' 105, 18' 115 ccm. Beim Eingießen der Lösung in verdünnte Salzsäure fallen 0,85 g Säure vom Zersetzungsp. 205—207° aus, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Zersetzungsp. 223°. Es ist also zu 64,4% trans-Piperonylmalonsäure entstanden. Der Rest muß als cis-Säure in Lösung geblieben sein.

¹⁾ Ausgeführt im Labor. von Dr. H. Weil, München.

8. Versuch. 1,8 g $\approx 1/200$ Mol in Äthanol gelöst, wurden mit neuem Katalysator reduziert und nahmen in $5\frac{1}{2}$ Min. 120 ccm H_2 auf: 1' 25, 2' 50, 3' 75, 4' 95, 5' 115, $5\frac{1}{2}'$ 120 ccm. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum bei etwa 40° eingeeengt und in verdünnte Salzsäure gegossen. Es fällt durch Öl verunreinigte Säure aus, 0,8 g, die beim Aufnehmen in kaltem Alkohol 0,12 g $\approx 9\%$ trans-Piperonylenmalonsäure zurückläßt.

**Hydrierung der Piperonylpropargyldenmalonsäure
als Piperidinsalz in Methanollösung**

Der Katalysator wurde wie üblich bereitet. 0,653 g $\approx 1/400$ Mol nahmen in $2\frac{1}{2}$ Min. die berechnete Menge H_2 , 65 ccm, auf: 1' 30, 2' 55, $2\frac{1}{2}'$ 60 ccm. Beim Ausfällen des Reduktionsproduktes und Wiederaufnehmen in Alkohol bleiben 0,134 g Piperonylpropargyldenmalonsäure (Schmp. 239° , nach dem Umkrystallisieren 245°) zurück. Als hydrierte Säure wurde ein Produkt vom Schmp. $155-157^\circ$, die Dihydropiperonylenmalonsäure (Schmp. 173°) gewonnen. Der Versuch wurde nicht weiter aufgearbeitet, da es aussichtslos war, das Säuregemisch zu trennen; doch beweist er, daß es auch beim Arbeiten mit kleinen Mengen leicht gelingt, unverändertes Ausgangsmaterial und zu weit hydrierte Säure in dem Reaktionsgemisch nachzuweisen.

CO_2 -Abspaltung aus cis-Piperonylenmalonsäure

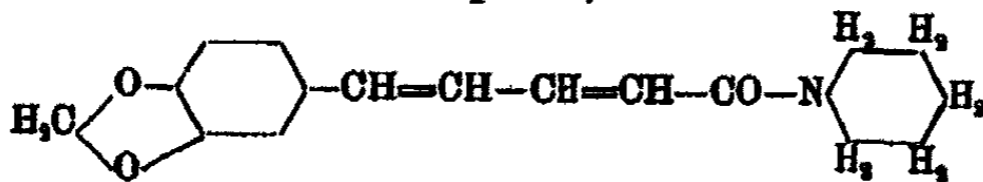
Die Säure, 0,46 g, wurde auf dem kochenden Wasserbad so lange im Schmelzen erhalten, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr auftrat. Das Reaktionsprodukt, ein öliges Harz, wurde in Benzol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, das Benzol verdunstet, der Rückstand in Ammoniak aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, mit Benzol und Äther ausgeschüttelt, die klare Lösung angesäuert und die ausgefallenen Säuren mit Benzol aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich zunächst eine gelbe Säure ab, nicht ganz frei von einer öligen Säure, die dann beim gänzlichen Verdunsten zurückbleibt. Die gelbe Säure, von der ebenso wie von der öligen nur minimale Mengen gewonnen wurden, zeigte bei der Schmelzpunktsbestimmung das typische Verhalten amorpher Verbindungen, wie es auch für die Isochavicansäure (Schmp. 204°) charakteristisch ist, und schmolz bei 160° . Trotz des großen

Unterschiedes im Schmelzpunkt ist es nicht ausgeschlossen, daß sie die Isochavicinsäure ist, da sie von dem Öle natürlich nicht frei war.

Versuche zur Darstellung der Isochavicinsäure und α,β -trans-, γ,δ -cis-Cinnamylidenessigsäure vermittelt Chinolin

Den aus der Reduktion der Piperonylpropargyldenmalonsäure und Phenylpropargyldenmalonsäure als Piperidinsalze in Alkohol erhaltenen Lösungen wurden vor dem Eindampfen im Vakuum bei 40° einige Kubikzentimeter Chinolin zugesetzt. Das nach Verdampfen des Alkohols übrigbleibende Öl wurde im Glycerinbad auf etwa 100° und 120° erhitzt, bei welchen Temperaturen CO₂-Abspaltung einsetzte. Nach Aufhören der CO₂-Entwicklung wurde das Gemisch in verdünnte Salzsäure gegossen. In beiden Fällen resultierten indifferente Verbindungen, so daß die CO₂-Abspaltung zuweit gegangen war und die Reaktion zur Zerstörung der Säuren führte.

Piperin,



Da die Isopiperinsäure und Isochavicinsäure wertvolle Präparate waren, war es zweckmäßig, die Überführung in das Säurechlorid und das Piperidid zunächst an der Piperinsäure zu erproben. Das Piperin ist von Rügheimer¹⁾ durch Herstellung des Piperinsäurechlorids mit PCl₅ synthetisiert worden. Im folgenden wurde die Methode von H. Meyer²⁾ zur Darstellung von Säurechloriden mit Thionylchlorid verwandt, der auch schon das Piperinsäurechlorid darstellte.

2 g Piperinsäure wurden mit 5 ccm = 8 g Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur etwa $\frac{3}{4}$ Stunde stehen gelassen. Die Piperinsäure löste sich unter HCl- und SO₂-Entwicklung auf. Nach Abdampfen des Thionylchlorids im Vakuum, wobei die Temperatur des Bades nicht über 30° gesteigert wurde, blieb das Piperinsäurechlorid in rötlichen Krystallen zurück,

¹⁾ Ber. 15, 139 (1882).

²⁾ Monatsh. 20, 800 (1901).

die sich leicht in absolutem Benzol lösen und aus ihm in gelben Nadeln vom Schmp. 180° krystallisieren. Zur Identifizierung wurde es in den Methylester überführt vom Schmp. 142° , der noch durch Mischschmelzpunkt charakterisiert wurde.

Das erhaltene rohe Chlorid war schon in gut ausgebildeten Krystallen zurückgeblieben und schien nicht sehr verunreinigt, weshalb eine direkte Überführung in das Piperidid vorgenommen wurde.

2 g Piperinsäure wurden wie oben umgesetzt zum Chlorid. Das rohe Chlorid wurde mit 4 ccm = 3,4 g Piperidin, gleich der doppelten theoretischen Menge, umgesetzt. Das Gemisch erwärmt sich stark und scheidet momentan Piperidinchlorhydrat ab. Nach 14 stündigem Stehen haben sich dicke Prismen von Piperin ausgeschieden. Nach Abfiltrieren des Chlorhydrats ergibt die benzolische Lösung beim Einengen eine Krystallisation von 1,3 g Piperin vom Schmp. $126-127^{\circ}$. Der Rest liefert nach dem Verdunsten des Benzols verunreinigtes Piperin, nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Abpressen auf Ton 1,1 g; zusammen also 2,4 g = 92% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren der ersten Fraktion schmolz das Piperin bei 130° . Die Reaktion geht also in sehr guter Ausbeute ohne größere Verluste vor sich.

Piperin aus Isopiperinsäure

1 g Isopiperinsäure + 3 ccm = 5 g Thionylchlorid = der achtfachen Menge wurden etwa $\frac{3}{4}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Reaktion setzt sofort ein. Im Vakuum wurde das überschüssige Thionylchlorid bei 30° Badtemperatur abgesaugt. Das Chlorid, das gut krystallisierte, war Piperinsäurechlorid, da es nach dem Abpressen auf Ton, bei dem es die freie Säure regenerierte, den Schmp. 210° , also den der Piperinsäure (217°) zeigte (Isopiperinsäure, Schmp. 155°). Das Chlorid ergab dann auch beim Umsetzen mit Piperidin und Behandeln wie oben als erste Krystallisation 0,4 g reines Piperin mit Schmp. 123° . Der Rest war verunreinigt wie oben, die Rohausbeute war die gleiche. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz auch dieses bei 130° und krystallisierte in stark lichtbrechenden prismatischen Säulen.

Isochavicinsäurechlorid und Isochavicin

1. Versuch. 0,5 g Isochavicinsäure vom Schmp. 192° aus Pfeffer lösten sich in 2 1/2 ccm Thionylchlorid bei Zimmertemperatur allmählich auf. Die Reaktion geht sehr viel langsamer vonstatten als in den vorigen Fällen. Nach dem Abdampfen des Thionylchlorides bei 30° im Vakuum bleibt ein festes, durch Öl verunreinigtes Produkt zurück, das amorph ist; es waren wenigstens keine Krystalle wie bei den vorherbeschriebenen Versuchen gebildet worden. Nach dem Abpressen einer kleinen Menge auf Ton, bei dem sich ebenso wie vorhin die freie Säure regeneriert, schmilzt das Produkt wie ein amorpher Körper, wie Isochavicinsäure, bei etwa 190°. Es ist also Isochavicinsäure zurückgebildet und keine Umlagerung eingetreten.

Nach dem Umsetzen mit 1 ccm Piperidin, wobei es sich erwärmt und momentan Piperidinchlorhydrat abscheidet, krystallisiert aus der eingeengten Lösung und auch nach dem Verdunsten des Benzolrestes an der Luft sogar bei zweitägigem Stehen nichts aus, sondern es blieb ein braunes halbfestes Öl zurück. Nach Aufnehmen in Benzol, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, um etwa noch eingeschlossenes Piperidin zu entfernen, Einengen der benzolischen Lösung und Trocknen im Vakuum krystallisierten aus dem zähen Öl allmählich und langsam im Verlauf mehrerer Tage Piperinkrystalle aus.

2. Versuch. 0,9 g Isochavicinsäure wurden wie Versuch 1 behandelt und mit Piperidin umgesetzt. Die benzolische Lösung wurde sofort mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum eingeengt. Das Resultat war das gleiche wie unter 1.

Da nun bei der Chloridherstellung keine Umlagerung eingetreten war, muß sie beim Umsatz des Chlorids mit Piperidin zum Teil eingetreten sein.

Kondensation des Heptanals mit Benzaldehyd

Die Kondensation wurde in üblicher Weise ausgeführt, wobei als Medium wäßriger Alkohol diente. 10,6 g Benzaldehyd (0,1 Mol) und 11,4 g (0,1 Mol) Heptanal wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und 500 ccm Wasser beigemischt. Als Kondensation bewirkendes Reagens wurde 10 prozent. Natronlauge angewandt, von der 7 ccm zur Reaktionsmasse beigefügt wurden. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die ölige Schicht abgetrennt. Der Rest wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Das abgetrennte Produkt, zusammen mit dem Ätherauszug, wurde getrocknet und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei den Versuchen konnte festgestellt werden, daß auch die Wasserdampfdestillation gute Dienste leistet, da das erhaltene Produkt viel schwerer mit dem Wasserdampf flüchtig ist, als die Ausgangsstoffe. Bei guter Mischung, z. B. auf einer kräftig arbeitenden Schüttelmaschine, verläuft die Kondensation auch ohne Alkoholzusatz.

Das erhaltene Produkt — α -n-Amyl- β -phenyl-acrolein — besaß folgende Eigenschaften. Die Substanz ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit anhaftendem Geruch, der beim Verdünnen als angenehm bezeichnet werden kann. Sdp_{30} 174 bis 175°; spezifisches Gewicht d_{20}^{20} : 0,97108; Brechungsexponent $n_{20}^{20} = 1,5381$. Eine Bisulfitverbindung entsteht nur schwierig.

Das Oxim des α -n-Amyl- β -phenyl-acroleins wurde auf übliche Weise erhalten und bildete schöne durchsichtige, farblose prismatische Kristalle, die, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 72,5—73° schmolzen.

0,14947 g gaben 0,42886 g CO_2 und 0,12075 g H_2O .
 1,7510 mg „ 1,038 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{19}ON$:		Gefunden:
C	77,41	77,84 %
H	8,75	9,04 „
N	6,45	6,59 „

Das Semicarbazon wurde durch Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat im wäßrigen Alkohol und unter Zugabe von Natriumacetat erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden gut ausgebildete farblose Krystalle erhalten, die

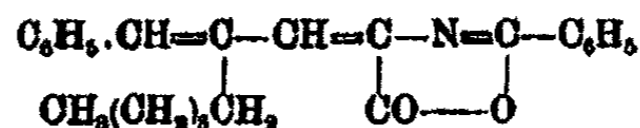
274 B. N. Rutowski u. A. I. Korolew: Heptanal

bei 117,5—118° schmolzen. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde α -n-Amyl- β -phenyl-acrolein regeneriert.

0,6659 mg gaben 0,980 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}ON_2$:		Gefunden:
N	16,21	16,15 %

Zur weiteren Identifikation wurde die Kondensation des α -n-Amyl- β -phenyl-acrolein mit Benzoylglycin durchgeführt, wobei die Bildung des 4-(Benzyliden-2-heptyliden)-2-phenyl-oxazolons-5



zu erwarten war. Fein zerkleinertes Benzoylglycin (1 Mol) und entwässertes Natriumacetat wurden mit α -n-Amyl- β -phenyl-acrolein (1 Mol) gemischt, in einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid verteilt und auf heftig siedendem Wasserbade in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenem Rundkolben 8 bis 10 Minuten erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten in Alkohol ausgegossen und der ausgeschiedene Niederschlag filtriert. Nach Auswaschen mit wäbrigem Alkohol und Äther wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert. Seidenglänzende goldgelbe, nadelförmig gebildete Krystalle, Schmelzpunkt 97—98°. Beim Eintragen der Krystalle in konzentrierter Schwefelsäure entstand eine blutrote Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser wieder verschwand.

1,4917 mg gaben 0,588 ccm N bei 23° und 768 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{29}O_2N$:		Gefunden:
N	4,06	4,09 %

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Kondensation mit anderen Aldehyden ausgedehnt.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der
Universität Heidelberg

191. Über die Curtius'sche Umlagerung
bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen
und dimolekularen Carbonylhydrazinen¹⁾

Von

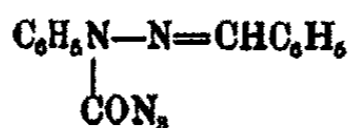
R. Stollé

(Nach Versuchen von M. Merkle²⁾)

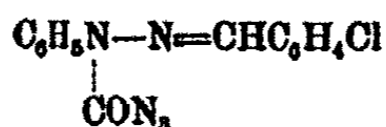
(Fortsetzung)

(Eingegangen am 24. Mai 1928)

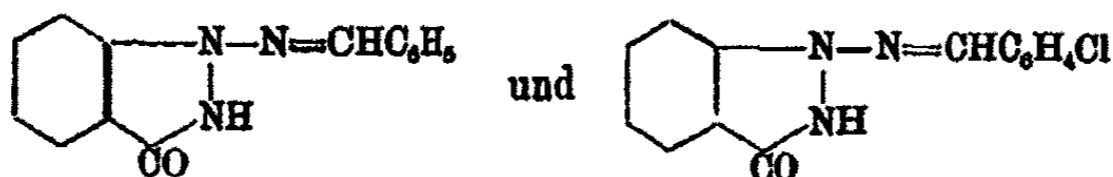
Für die bei der Verkochung von α -Phenyl- β -benzyliden-
hydrazin- α -carbonsäureazid



und α -Phenyl- β -*o*-chlorbenzylidenhydrazin- α -carbonsäureazid



entstehenden alkalilöslichen Produkte mußten die Formeln als
Aminoindazolonabkömmlinge

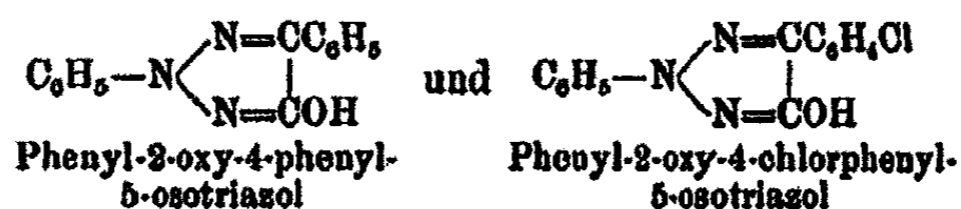


abgelehnt werden, da es nicht gelang, auch bei Anwendung
stärkster Spaltungsmittel die Benzylidenreste abzuspalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 116, 192; 117, 185 (1927).

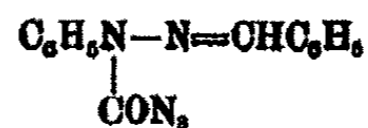
²⁾ M. Merkle, „Über Carbonylhydrazine und Versuche zur Dar-
stellung von Amino-1-indazolonen. Inaug.-Diss., Heidelberg 1928.

Es wurden daher zunächst die Formeln

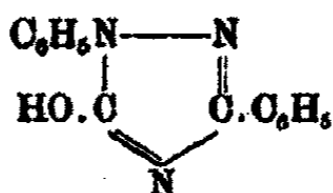


in Betracht gezogen.

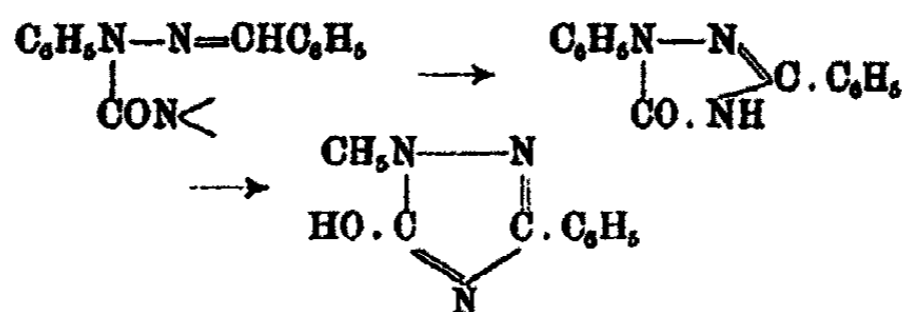
Die Fortsetzung der Untersuchung hat nun ergeben, daß bei der Verkochung von α -Phenyl- β -benzyliden-hydrazin- α -carbonsäureazid



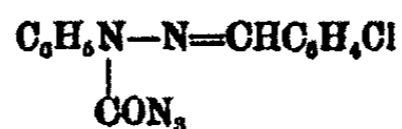
Curtiusche Umlagerung nicht statthat, sondern Diphenyl-1,3-oxy-5-triazol-1,2,4



unter Anlagerung des nach Th. Curtius als starr zu bezeichnenden Restes an die Benzylidengruppe und Wanderung des Wasserstoffs der Methingruppe an den Stickstoff bzw. Sauerstoff entsteht:



Das Triazol ist identisch mit dem zuerst von Wheeler und Statiropoulos¹⁾, dann auch von H. J. Backer und H. K. Mulder²⁾ dargestellten Produkt, wie der Schmelzpunkt einer Mischprobe und die Übereinstimmung der Eigenschaften erwiesen. Der durch Verkochung von α -Phenyl- β -o-chlorbenzylidenhydrazin- α -carbonsäureazid



¹⁾ Amer. Chem. J. 34, 128 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, 1081.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 1118—1117 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2472.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn.
Hochschule Braunschweig

Zur Kenntnis der Cyanverbindungen
der Platinmetalle. III¹⁾

Über die Cyanverbindungen des Osmiums

Von

F. Krauss und G. Schrader

(Eingegangen am 29. Mai 1928)

Ähnlich wie die Cyanverbindungen des Rutheniums gewann Claus²⁾ auch die analogen Verbindungen des Osmiums, indem er Kalium-hexachlor-osmeat mit Kaliumcyanid zusammenschmolz. Er erhielt ein weißes, in quadratischen Tafeln krystallisierendes Salz von der Zusammensetzung



das nach seinen Angaben dem entsprechenden Rutheniumsalz im Aussehen ähnlich ist. Auch die freie Säure stellte der Genannte her.

C. A. Martius³⁾ prüft einige Jahre später die Ergebnisse von Claus nach. Er erhält die Verbindung



als er wäßrige Lösungen von Kaliumosmiat und Kaliumcyanid in molaren Mengen zusammenbringt, dann zur Trockne eindampft, „calciniert“, mit heißem Wasser auszieht und die Lösung zur Krystallisation bringt. Nach seinen Angaben ist das Kalium-hexacyano-osmoat gelb und gibt mit Cu^{II}-Ionen einen rotbraunen und mit Pb-, Zn-, Cd-Ionen einen weißen Niederschlag.

¹⁾ II. Abhandlung: Z. f. anorg. u. allg. Chem. 173, 68 (1928).

²⁾ Claus, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854; dies. Journ. 85, 160 (1862).

³⁾ C. A. Martius, Dissertation Göttingen 1860; Ann. Chem. 117, 361 (1861).

Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit konzentrierter Salzsäure erhält Martius einen dunkelblauen Niederschlag, den er als Osmium(II)-cyanid anspricht.

Wir haben zuerst die älteren Versuche nachgearbeitet und hierbei unser Augenmerk auf die Frage gerichtet, ob es den Tatsachen entspricht, daß sich die Cyanide und Doppelcyanide vom zweiwertigen Osmium ableiten, dessen Verbindungen sonst kaum bekannt sind, da die meisten Osmiumsalze vierwertiges Metall enthalten.

Nach den Angaben von Martius stellten wir das Kalium-Osmium-cyanid aus reinstem Kaliumosmiat und Kaliumcyanid her. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung



doch ist die Verbindung nicht gelb, sondern weiß. Die gelbe Farbe, die Martius dem Salze zuschreibt, ist wohl auf einen Gehalt an Eisen zurückzuführen. Mit Cu^{II} -Ionen haben wir beim Hinzufügen zu der Lösung des Salzes eine gelbbraune Fällung erhalten; wenn Martius angibt, in diesem Falle einen rotbraunen Niederschlag erhalten zu haben, so spricht dies wiederum für die Anwesenheit von Eisen.

Da die Schwermetallsalze der Reihe $Me^I[Os(CN)_6]$ bisher noch nicht in reiner Form dargestellt und analysiert worden sind, untersuchten wir das entsprechende Kupfer- und Nickelsalz.

Der durch doppelte Umsetzung aus Lösungen von Kaliumhexacyano-osmoat und $Cu(II)$ -sulfat entstandene gelbbraune Niederschlag wurde bei $130^\circ C$ getrocknet. Wasserfrei ließ sich die Substanz, ebenso wie die entsprechende Rutheniumverbindung, nicht gewinnen, so daß wir nur das atomare Verhältnis der Bestandteile bestimmen konnten, das durch die Formel



wiedergegeben wird.

Diese Verbindung ging in wäßrigem Ammoniak in Lösung, aus der wir das grüne Ammoniakat



gewannen, das der entsprechenden Rutheniumverbindung zum Verwechseln ähnlich sieht.

Der mit Nickelsulfat entsprechend hergestellte Niederschlag war hellblau und hatte die Zusammensetzung



aus der ammoniakalischen Lösung erhielten wir auch in diesem Falle ein Ammoniakat



Auch das Anion $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ bildet wie das Ion $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit organischen Basen von hohem Molekulargewicht schwer lösliche, krystalline Niederschläge. Um einen Vergleich mit dem Ruthenium zu bekommen, haben wir das entsprechende Strychninsalz näher untersucht, das als weiße, mikrokristalline Substanz von der Formel



erhalten wurde, die beständiger ist, als die entsprechende Rutheniumverbindung.

Was die Konstitution der dargestellten Verbindungen anbetrifft, so weisen wir auf unsere Ausführungen bei den Rutheniumverbindungen hin¹⁾; auch hier kann wohl angenommen werden, daß sich bei den Ammoniakaten des Kupfer- und Nickelsalzes ein Atom des Metalles innerhalb des Komplexes im Anion befindet, die Verbindungen also die Form



haben.

Allgemein kann gesagt werden, daß die Cyanverbindungen des Osmiums und Rutheniums weitgehend übereinstimmen.

Ein Osmiumcyanid erster Ordnung, das Martius beim Behandeln des Kaliumsalzes mit konzentrierter Salzsäure als tief violetten Niederschlag gewonnen haben will, konnten wir, ebenso wie Moraht und Wischin²⁾, nicht erhalten. Wir vermuten, daß die Substanz, die Martius nicht analysiert hat, ihr Entstehen einer Verunreinigung des Osmiumsalzes mit Eisen und Ruthenium verdankt; dies ist um so wahrscheinlicher, als Martius die Platinmetallsalze für seine Versuche aus Erzen selbst hergestellt hat und die Trennungsmethoden damals (1860) sehr unvollkommen waren.

Endlich sei noch erwähnt, daß es nicht gelang, komplexe Cyanide des dreiwertigen Osmiums zu gewinnen. Durch

¹⁾ F. Krauss u. G. Schrader, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 165, 62 (1927).

²⁾ Moraht u. Wischin, Z. f. anorg. Chem. 3, 179 (1893).

Oxydation einer Lösung des Kalium-hexacyano-osmoats wurde eine rote Lösung erhalten, aus der es aber nicht möglich war, analysenreine Verbindungen herzustellen. Ebensowenig konnten wir Rhodanide des Osmiums rein darstellen.

Hinweisen möchten wir noch auf die Tatsache, daß metallisches Osmium im Gegensatz zum Ruthenium schnell und quantitativ verflüchtigt werden kann, und zwar als OsO_4 , wenn man es mit Ammoniumnitrat mischt und das Gemenge im Sauerstoffstrom glüht.

Für die Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung; wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle unseren Dank für die Förderung zum Ausdruck zu bringen.

Versuche

1. $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kalium-hexacyano-osmoats verwendeten wir reinstes Kaliumosmiat, das wir entweder aus metallischem Osmium, geliefert von der Firma W. C. Heraeus, Hanau/Main oder aus Rückständen gewannen. Wir gaben dann zu einer wäßrigen Lösung von 4 g Kaliumosmiat 8 g reinstes Kaliumcyanid und dampften die durch Spuren reduzierten Osmiums schwarz gefärbte Lösung vorsichtig zur Trockne ein. Nach den Angaben von Martius¹⁾ glühten wir den grün-schwarzen Rückstand schwach in einer bedeckten Porzellanschale, wobei das Reaktionsprodukt weiß wurde. Nach dem Erkalten wurde mit heißem Wasser aufgenommen. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weiße, tafelförmige Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt und nach dem Abfiltrieren bei Zimmertemperatur über Calciumchlorid getrocknet wurden.

Die Analyse bot Schwierigkeiten, da eine direkte Osmiumbestimmung nicht möglich war, denn das Kalium-osmiumcyanid zersetzte sich beim Glühen im Wasserstoffstrom nicht völlig. Wir wandten daher eine indirekte Methode an, bei der wir uns die Erfahrung zunutze machten, daß aus einer Kalium-

¹⁾ Martius, a. a. O.

hexacyano-osmoatlösung durch Cu^{II} -Ionen das Osmium quantitativ gefällt wird.

Wir lösten also eine abgewogene Menge des Kaliumsalzes in Wasser und gaben tropfenweise eine 10 prozent. Kupfersulfatlösung hinzu, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das entstandene Doppelcyanid wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen im Wasserstoffstrom reduziert, das Metallgemisch nach dem Wägen im Sauerstoffstrom geglüht, bis keine Dämpfe von OsO_4 mehr übergingen. Das zurückgebliebene Kupferoxyd haben wir reduziert und gewogen; die Differenz der Wägungen gab den Wert für Osmium.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

0,0872 g gaben 11,21 cem Stickstoff; $t = 19^\circ$, $b = 756$ mm.
 0,0981 g " 12,22 cem " ; $t = 19^\circ$, $b = 753$ mm.
 0,3053 g " bei 130° 0,0801 g H_2O .
 0,2488 g " bei 130° 0,0238 g H_2O .
 0,1105 g " 0,0621 g (Cu + Os).
 0,1259 g " 0,0717 g (Cu + Os).
 0,0621 g (Cu + Os) gaben 0,0246 g Cu und 0,0876 g Os.
 0,0717 g (Cu + Os) " 0,0290 g Cu " 0,0427 g Os.

Berechnet für $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
N	15,08	14,94	15,20 %
H_2O	9,69	9,81	9,76 "
Os	84,25	83,90	83,88 "

Die weißen, seidenglänzenden Krystalle des Kalium-hexacyano-osmoats verwittern an trockener Luft und lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion; die Lösung gibt mit Schwermetallionen charakteristische Niederschläge.

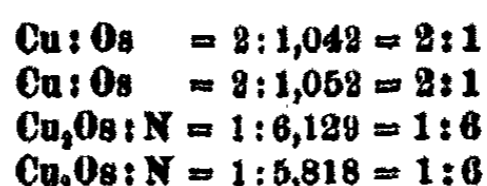
2. $\text{Cu}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Beim Zusammenbringen einer schwach schwefelsauren Lösung der Verbindung 1 mit einer siedenden 10 proz. Kupfersulfatlösung entsteht ein flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der auf einen Membranfilter filtriert und auf diesem mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Die gewonnene Substanz wurde bei 130°C im Vakuum getrocknet und analysiert.

Es ergaben sich folgende Werte:

0,0638 g gaben 7,40 cem Stickstoff; $t = 18^\circ$, $b = 759$ mm.
 0,0769 g " 8,45 cem " ; $t = 19^\circ$, $b = 759$ mm.
 0,2004 g " 0,0996 g (Os + Cu).
 0,3878 g " 0,1188 g (Os + Cu).
 0,0996 g " 0,0415 g Cu.
 0,1188 g " 0,0477 g Cu.

Es verhält sich:



Das Kupfer-hexacyano-osmoat ist eine gelbbraune, amorphe Substanz, die nicht völlig entwässert werden kann, ohne daß Zersetzung eintritt.

3. $\text{Cu}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{NH}_3$

Die in Mineralsäuren praktisch unlösliche Verbindung 2 wird leicht von konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,910) gelöst. Beim Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum-exsiccator über Kaliumhydroxyd hinterblieb ein dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver, das bei Zimmertemperatur getrocknet und dann analysiert wurde.

Wir erhielten die folgenden Werte:

0,0886 g	gaben	19,70 ccm	Stickstoff;	$t = 20^\circ$,	$b = 750$ mm.
0,0765 g	"	16,92 ccm	"	$t = 19^\circ$,	$b = 753$ mm.
0,1687 g	"	0,0998 g	(Cu + Os).		
0,1498 g	"	0,0844 g	(Cu + Os).		

Berechnet für $\text{Cu}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{NH}_3$:		Gefunden:	
N	25,88	25,56	25,62 %
(Cu + Os)	58,85	58,86	58,74 "

Die Verbindung ist an der Luft recht beständig. In Farbe und Löslichkeit ist sie dem entsprechenden Rutheniumsalz sehr ähnlich.

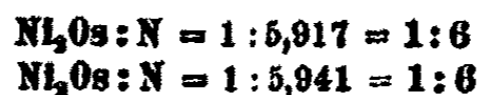
4. $\text{Ni}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung wird analog hergestellt, wie das Kupfersalz. Der ausfallende graublaue, flockige Niederschlag wird mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Sulfationen im Filtrat ausgewaschen und dann bei 130°C getrocknet.

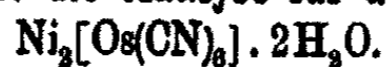
Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

0,0852 g	gaben	12,01 ccm	Stickstoff;	$t = 19,5^\circ$,	$b = 772$ mm.
0,0698 g	"	9,82 ccm	"	$t = 19^\circ$,	$b = 770$ mm.
0,0930 g	"	0,0578 g	(Ni + Os).		
0,1158 g	"	0,0715 g	(Ni + Os).		

Es verhält sich:



Prozentual stimmt die Analyse für das 2-Hydrat:



Berechnet für $\text{Ni}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:	
(Ni + Os)	61,61	61,91	62,15 %
N	16,80	16,71	16,66 „

Das Nickel-hexacyano-osmoat ist nach dem Trocknen hellblau. Mineralsäuren wirken auf die Verbindung nicht ein, Alkalien greifen nur das frisch bereitete Salz an.

5. $\text{Ni}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{NH}_3$

Die Verbindung 4 löst sich, wenn sie frisch hergestellt ist, in konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,910). Aus der schwach violetten Lösung schied sich beim Einengen ein krystallines, violettblaues Ammoniakat ab, das nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur analysiert wurde.

Die folgenden Werte wurden erhalten:

0,0615 g	gaben	15,12 ccm	Stickstoff;	$t = 19^\circ$,	$b = 765$ mm.
0,0701 g	„	17,51 ccm	„	$t = 20^\circ$,	$b = 761$ mm.
0,1289 g	„	0,0679 g	(Ni + Os).		
0,1098 g	„	0,0597 g	(Ni + Os).		

Berechnet für $\text{Ni}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{NH}_3$:		Gefunden:	
(Ni + Os)	54,42	54,79	54,08 %
N	29,67	29,14	28,93 „

Das Hexammin verliert an der Luft langsam Ammoniak und nimmt hierbei eine hellblaue Färbung an.

6. $[\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2][\text{H}_2\text{Os}(\text{CN})_6]$

Zur Reindarstellung der Strychninverbindung stellten wir nach den Angaben von Martius¹⁾ aus dem Kaliumsalz, $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$, die freie Säure her und versetzten deren wäßrige Lösung so lange tropfenweise mit einer Lösung von Strychninphosphat, bis kein Niederschlag mehr entstand.

Die ausgefällte Substanz ließen wir mehrere Stunden unter der Mutterlauge stehen, filtrierten mit Hilfe eines Glasfilters, wuschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des Phosphates im Filtrate und trockneten im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei Zimmertemperatur.

Bei der Analyse der weißen Krystalle wurden die folgenden Werte erhalten:

¹⁾ Martius, Ann. Chem. 117, 361 (1861).

286 F. Krauss u. G. Schrader: Cyanverbindungen

0,0974 g gaben 14,0 ccm Stickstoff; $t = 21^\circ$, $b = 752$ mm.
 0,1992 g „ 0,0552 g Os.

Berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}_4\text{H}_7][\text{H}_2\text{Os}(\text{CN})_6]$:	Gefunden:
N 16,38	16,51 %
Os 27,86	27,71 „

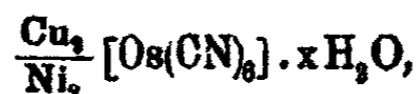
Die Lösung des Salzes war beim Kochen beständiger als die des analogen Rutheniumsalzes.

Zusammenfassung

1. In Bestätigung der älteren Literaturangaben wird festgestellt, daß die Doppelcyanide des Osmiums sich von der Säure $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ ableiten, das Osmium in diesen Verbindungen also zweiwertig ist.

2. Das bereits bekannte Kalium-osmium-cyanid, die Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wird noch einmal hergestellt und beschrieben. Es zeigt sich, daß sie nicht gelb ist, sondern daß sie bei Verwendung von sorgfältig gereinigten Ausgangsmaterialien in Form von weißen, seiden-glänzenden Krystallen erscheint.

3. Da die der Kaliumverbindung entsprechenden Schwermetallsalze noch nicht rein gewonnen worden sind, stellten wir das Kupfer und das Nickelsalz her, Verbindungen der Zusammensetzung



die sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, vollständig entwässern ließen.

4. Aus den beiden zuletzt genannten Verbindungen gewannen wir die Ammoniakate



5. Das Strychninsalz der Säure $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ wurde in Form von kleinen weißen Krystallen hergestellt.

6. Ein Osmiumcyanid erster Ordnung konnten wir in Gegensatz zu den Angaben von Martius und in Übereinstimmung mit Moraht und Wischin nicht darstellen.

7. Es gelang uns nicht, durch Oxydation Doppelcyanide mit einer höheren Wertigkeitsstufe des Osmiums als der zweiwertigen zu erhalten.

Braunschweig, April 1928.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie
der Universität Erlangen

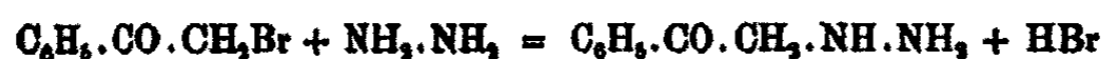
Über Phenacylhydrazin

Von

M. Busch und Wilh. Foerst

(Eingegangen am 5. Juni 1928)

Unter den zahlreichen Abkömmlingen des Hydrazins fehlt bisher das Phenacylhydrazin, $C_6H_5.CO.CH_2.NH.NH_2$, obwohl ein derartiges Hydrazinoketon eine besondere Reaktionsfähigkeit voraussehen ließ. Über die Einwirkung von Phenacylbromid auf Hydrazin finden sich, soviel wir sehen, keine Angaben in der Literatur, vermutlich, weil man die unerfreuliche Beobachtung gemacht hat, daß unter der reduzierenden Wirkung des Hydrazins das Bromid weitgehend zu Acetophenon zurückgeführt wird. Wenn dieser Vorgang sich auch nicht ganz vermeiden läßt, so gelingt es doch, das in normaler Umsetzung



sich bildende Hydrazinoketon zu fassen, sofern man der labilen Natur der Verbindung Rechnung trägt. Die Bedingungen bei der Darstellung sind so zu wählen, daß die Base sofort zur Abscheidung kommt und isoliert wird. Das in farblosen Blättchen anfallende Phenacylhydrazin läßt sich bei 0° längere Zeit unverändert erhalten, während es bei Zimmertemperatur eine tiefer greifende Zersetzung erleidet, wobei schließlich ein dunkles, harziges Produkt zurückbleibt. Aus Benzol kann man es bei einiger Vorsicht umkrystallisieren, in den meisten anderen Lösungsmitteln erweist es sich — namentlich beim Erwärmen — als sehr unbeständig. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet die Base in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze; das Oxalat läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht isolieren.

Nachdem wir im p-Bromphenacylhydrazin ein etwas beständigeres Derivat kennengelernt, haben wir dieses vorwiegend zum Studium des Hydrazinoketons herangezogen.

Wie zu erwarten stand, zeigt die Molekel des Hydrazinoketons mit ihren beiden reaktiven Gruppen ein lebhaftes Bestreben zu Kondensationsreaktionen. Da eine innere Kondensation zum ungünstigen Gebilde eines Vierrings führen würde, so vereinigen sich 2 Molekeln miteinander. Dieser Vorgang setzt unter Abspaltung von Ammoniak ein, sobald man die Base unter gelindem Erwärmen in Alkohol löst. Aus der braunen Reaktionsflüssigkeit kommen beim Erkalten goldgelbe, glänzende Blättchen zur Abscheidung, die nach wiederholtem Umkrystallisieren nur mehr gelblich erscheinen. Das Produkt hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}ON_2$ und erwies sich identisch mit einer Verbindung, die von einer ganzen Reihe von Forschern auf verschiedenen Wegen erhalten worden ist¹⁾ und für deren Konstitution man nach manchen Wandlungen heute mit einiger Sicherheit die Formel eines



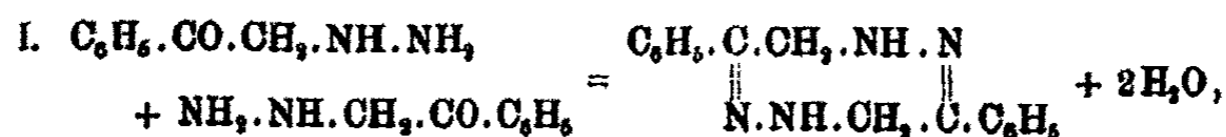
2,5-Diphenyl-3-oxo-3,4-dihydro-pyrazins annehmen darf.²⁾ Eine zum Vergleich nach Engler und Hassenkamp a. a. O. aus Dibromacetophenon und Ammoniak dargestellte Probe der von den Entdeckern „Isoindileucin“ genannten Verbindung zeigte die gleichen Eigenschaften wie unser Reaktionsprodukt, lieferte auch die gleichen Derivate.

Was den Mechanismus der hier in Frage stehenden Kondensationsreaktion anbetrifft, so könnte man daran denken, daß der Prozeß über das Imid des Phenylglyoxals $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NH$ führt, nachdem Müller und v. Pechmann a. a. O. die Synthese aus Phenylglyoxal und Ammoniak gefunden haben. Da aber

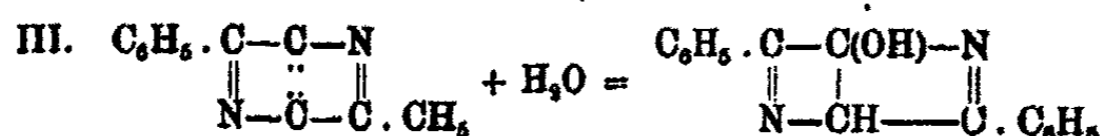
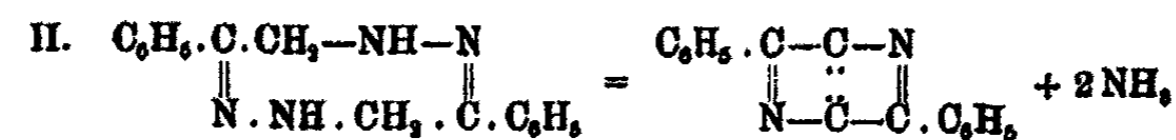
¹⁾ Engler u. Hassenkamp, Ber. 18, 2242 (1885); Müller u. H. v. Pechmann, Ber. 22, 2559 (1889); Minovici, Ber. 32, 2206 (1899); Pinner, Ber. 35, 4131 (1902); Japp u. Miller, Ber. 51, 29 (1918); Japp u. Knox, Chem. Zentralbl. 1905, II, 236.

²⁾ Gastaldi, Chem. Zentralbl. 1921, III, 654.

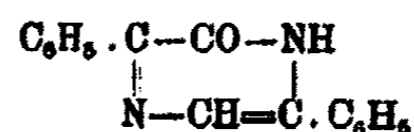
die Bildung eines Aldimids aus einer Hydrazinverbindung bisher ohne Analogie dasteht, so möchten wir einen durch folgende Gleichungen dargelegten Reaktionsverlauf annehmen:



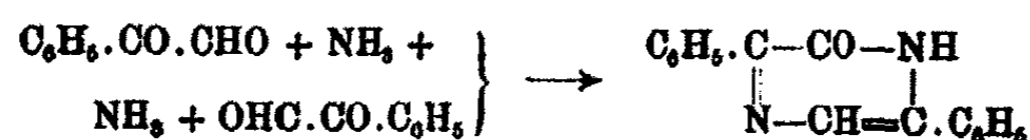
darauf Ringverengung unter Abspaltung von Ammoniak¹⁾



↓



Die nach der Angabe Pinners a. a. O. ziemlich glatt verlaufende Synthese aus Phenylglyoxal und Ammoniak könnte sich ähnlich vollziehen:

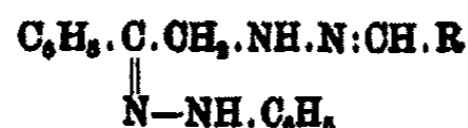


Mit Aldehyden vereinigt sich Phenacylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung leicht und schnell zu den entsprechenden Hydrazonen. Die Ausbeute an Hydrazon läßt zwar zu wünschen übrig, da unter den Bedingungen der Reaktion ein Teil des Hydrazins der Zersetzung anheimfällt, immerhin erhält man 60—70% der berechneten Menge. Die Hydrazone sind relativ beständiger Natur; Isomerieerscheinung wurde bei den von uns dargestellten Verbindungen nicht beobachtet.

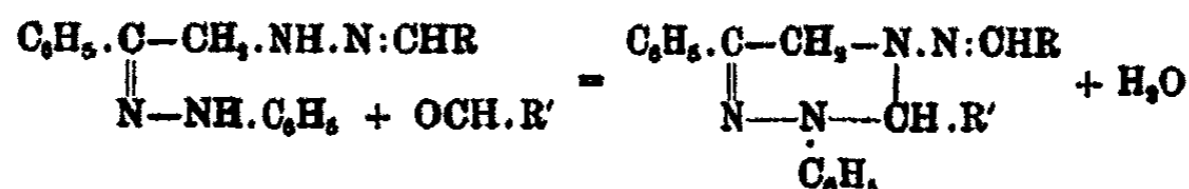
Die Carbonylgruppe kommt im Verhalten des Phenacylhydrazins gegen Phenylhydrazin zum Ausdruck, allerdings wollte es nicht gelingen, das erwartete Hydrazon aus dem öligen Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren, dagegen bot die Kondensation der oben erwähnten Hydrazone mit Phenyl-

¹⁾ Vgl. P. Neber, Chem.-Ztg. 1925, 709.

hydrazin keine Schwierigkeit, wir erhielten so Dihydrazone der Form



Von den theoretisch möglichen 4 Stereoisomeren dieses Dihydrazone konnte einstweilen nur eines gefaßt werden und zwar dürfte dieses der oben verzeichneten Synform entsprechen, dem es läßt sich in glatt verlaufender Reaktion nochmals mit Aldehyden kondensieren, wobei Abkömmlinge des 1,2,4-Tetrahydrotriazins entstehen:



Wir sehen also hier den analogen Vorgang wie bei den Synformen der Hydrazone von Phenacylaminen.¹⁾

Schließlich haben wir noch das *m*-Nitrophenacylhydrazin dargestellt, das bei der Einwirkung von *m*-Nitroacetophenonbromid auf Hydrazin als gelbes, mikrokrySTALLINES Pulver anfällt; in ihm erscheint der Phenacylrest recht locker an die Hydrazinmolekel gebunden. So wurde beim Versuch zur Herstellung eines Hydrazone der Phenacylrest abgespalten und als einziges Reaktionsprodukt das Azin des betreffenden Aldehyds $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} - \text{N} : \text{CH} \cdot \text{R}$ erhalten.

Versuche

Phenacylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$

Die Lösung von 24 g Bromacetophenon in 180 ccm absolutem Alkohol wird in Eismischung gekühlt, bis das Keton wieder auszukristallisieren beginnt. Alsdann werden sofort 15,2 g Hydrazinhydrat (2 Mol) unter stetem Bewegen der Flüssigkeit allmählich zugegeben, worauf bald wieder klare Lösung erfolgt. Man hält die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei -5° , wobei die Krystallisation des Reaktionsproduktes bereits

¹⁾ Busch, Friedenberger u. Tischbein, Ber. 57, 1785 (1924).

einsetzt, läßt nun zur Vollendung der Reaktion die Temperatur in einigen Minuten bis auf $+5^{\circ}$ steigen und kühlt wieder stark ab. Nachdem der Kolben etwa eine Stunde in der Kältemischung gelegen hat, hat sich die nunmehr stark nach Acetophenon riechende Flüssigkeit mit einem weißen Krystallbrei erfüllt; diesen saugt man ab und wäscht mit gekühltem Alkohol-Äther nach. Das erhaltene Gemenge von Phenacylhydrazin und Hydrazinhydrobromid wird zur Entfernung des letzteren mit etwa 300 ccm Eiswasser kräftig durchgeschüttelt, das zurückbleibende Phenacylhydrazin abgesaugt, zunächst mit Eiswasser, dann mit stark gekühltem Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Wir erhielten auf diese Weise 11 g Phenacylhydrazin (60% Ausbeute) als farbloses, mehr oder weniger glänzendes Krystallpulver (Blättchen), das unscharf gegen 84° unter lebhaftem Aufschäumen (Abspaltung von NH_3) schmolz und sich für die weiteren Versuche als hinlänglich rein erwies. Bei einiger Vorsicht läßt sich die Substanz aus warmem Benzol umkrystallisieren und wird dann in lebhaft glänzenden Blättchen erhalten, die bei $85-86^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

0,0925 g gaben 15,8 ccm N bei 24° und 739 mm.

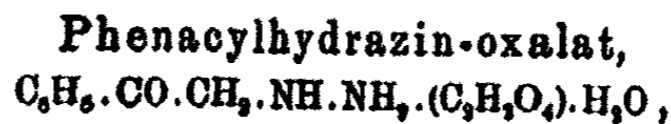
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2$:	Gefunden:
N 18,66	19,09 %

Phenacylhydrazin ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform leichter in warmem Benzol. Bei Zimmertemperatur ist die Substanz nur kurze Zeit haltbar, sonderlich wenn sie noch unverändertes Bromacetophenon enthält; sie färbt sich schon nach wenigen Stunden braun und verwandelt sich schließlich in eine klebrige, harzige braune Masse. Im Eisschrank hält sie sich einige Tage unverändert und zwar um so länger, je reiner das Präparat. Beim Erwärmen setzt gegen 50° die Abspaltung von Ammoniak ein; hält man die Temperatur bei 60° , bis kein Ammoniak mehr entweicht, so resultiert eine dunkelbraune, harzige Masse, aus der sich ein einheitliches Produkt nicht isolieren ließ.

Von verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) wird Phenacylhydrazin leicht und klar gelöst; fügt man dagegen zur alkoholischen Suspension der Base

alkoholische Salzsäure, so erhält man sofort eine dunkelgelbe bis braune Lösung, aus der durch Äther eine mehr oder weniger schleimige Masse gefällt wird, die sich teilweise in Wasser löst unter Zurücklassung eines amorphen, braunen Niederschlages. Die wäßrige Lösung enthält Salmiak, ein Zeichen, daß das Hydrazin unter den angegebenen Bedingungen zerlegt worden ist.

Von den Salzen des Phenacylhydrazins läßt sich das



infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht in reinem Zustande erhalten. Versetzt man nämlich die durch mäßige Erwärmung in Alkohol erhaltene Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure im Überschuß, so beginnt das Oxalat sofort als leicht rötlich gefärbtes Produkt auszukristallisieren. Das trockene Salz schmilzt bei 149—150° unter Zersetzung, ist sehr schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Benzol, Chloroform und Äther, dagegen wird es von Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht aufgenommen. Läßt man die konzentrierte wäßrige Lösung gefrieren, dann vorsichtig wieder auftauen, so bleibt das Salz als farbloses, mikrokristallines Pulver zurück, das wieder den Schmp. 150° aufweist. Das Oxalat hält sich längere Zeit unverändert.

0,1077 g gaben 0,1882 g CO_2 und 0,0554 g H_2O .
 0,0977 g „ 9,8 ccm N bei 25° und 739 mm.

Berachnet für $C_{10}H_{14}O_6N_2$:	Gefunden:
C	46,51
H	5,42
N	10,85
	46,41 % 5,75 „ 11,21 „

Umwandlung des Phenacylhydrazins in alkoholischer Lösung
 (Bearbeitet von Wilh. Stengel)

Erwärmt man Phenacylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbade — auf 1 g Base etwa 15 ccm Alkohol —, so geht es bei etwa 60° in Lösung; die Flüssigkeit färbt sich weinrot, während zugleich Ammoniakgeruch deutlich wahrnehmbar wird. Man erwärmt noch kurze Zeit weiter, wobei die Flüssigkeit eine braunrote Farbe annimmt; beim Erkalten beginnt die Ab-

scheidung von braungelben, glänzenden Blättchen, die zu etwa 35% des Ausgangsmaterials anfallen. Das Produkt besitzt basische Natur und ist schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Eisessig, leicht in Pyridin. Beim Auflösen in Benzol hinterbleibt ein Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren gelbe Blättchen vom Schmp. 250—268° lieferte, seiner geringen Menge wegen aber nicht weiter untersucht wurde, während aus der Benzollösung goldgelbe Blättchen vom Schmp. 190—198° krystallisierten. Die letzteren wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Alkohol als hellgelbes Produkt erhalten.

Mikroanalyse:

- I. 2,1665 mg gaben 0,39886 ccm N bei 16° und 736 mm.
 II. 2,7544 mg „ 0,38024 ccm N bei 20° „ 736 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ :		I.	II.
N	11,29	11,51	11,48 %

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab den Wert M = 234; berechnet für obige Formel: 248.

Wie eingangs erwähnt, ist das vorliegende Produkt zweifellos identisch mit der auf verschiedenen Wegen — aus Dibromacetophenon und Ammoniak, aus Phenylglyoxal und Ammoniak, aus Mandelsäurenitril, wie aus Benzil und Blausäure mit Salzsäure — erhaltenen Verbindung C₁₆H₁₂ON₂, für welche nach den letzten Untersuchungen die Konstitution:



anzunehmen ist; die Angaben der verschiedenen Autoren über den Schmelzpunkt dieser Verbindung schwankten zwischen 190—200°. Wir fanden, daß eine über das salzsaure Salz geführte, dann wiederholt umkrystallisierte Probe bei 198° zu sintern begann und bei 200° zu einem klaren, gelben Öl geschmolzen war. Das gleiche Verhalten zeigte ein nach Engler und Hassenkamp a. a. O. aus Dibromacetophenon und Ammoniak hergestelltes Präparat; auch der Mischschmelzpunkt

wies keine Depression auf. Ferner trafen die Angaben von Engler und Hassenkamp über das Pikrat und die Methylverbindung auch für die genannten Derivate unseres Produktes zu.

Durch Einengen der ursprünglichen alkoholischen Reaktionsflüssigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ fiel nach längerem Stehen eine braungraue Krystallmasse an; durch Ausziehen mit Alkohol, Aufkochen mit Tierkohle und wiederholtes Umkrystallisieren konnte daraus eine Verbindung in fast farblosen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 193—195° erhalten werden, die nicht identisch mit dem oben beschriebenen Pyrazin ist; ihre Menge, etwa 5% des angewandten Phenacylhydrazins, war so gering, daß von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

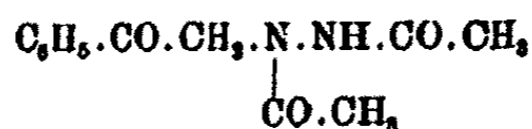
Diacetyl-phenacylhydrazin

Die Hydrazinbase wird in wenig Eisessig aufgenommen und zu der braunen Lösung das gleiche Volumen Essigsäureanhydrid gegeben, wobei die Reaktion sofort unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit einsetzt. Man erhitzt noch kurz bis nahe zum Sieden und fügt nun Sodalösung hinzu. Von dem zunächst sich abscheidenden braunen, schmierigen Produkt wird abgossen und nun mit calcinierter Soda neutralisiert; dabei scheidet sich die Acetylverbindung als bald erstarrendes Öl ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man wasserhelle, glasglänzende Prismen vom Schmp. 128°. Leicht löslich in Alkohol; in Benzol und Wasser löslich in der Wärme, schwer löslich in Petroläther.

4,6875 mg gaben 0,5042 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N 11,96	12,09 %

Nach dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung liegt die Diacetylverbindung vor, der die Formel



zukommen dürfte.

Hydrazone entstehen in normaler Weise, wenn man Phenacylhydrazin mit Aldehyden in schwach essigsaurer, alko-

holischer Lösung zusammenbringt. Angesichts der empfindlichen Natur des Phenacylhydrazins hat man natürlich bei allen Operationen Sorge zu tragen, daß die Base nicht für sich allein in Solventien erwärmt wird. Die Ausbeuten an Hydrazon schwanken zwischen 60 und 70%. Der Verlust ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß ein partieller Zerfall des Phenacylhydrazins nicht ganz zu vermeiden ist. Gutes Krystallisationsvermögen zeigten die Hydrazone des o-Nitrobenzal- und des Salicylaldehyds.

o-Nitrobenzal-phenacylhydrazon

Phenacylhydrazin wird in wenig Alkohol suspendiert und die alkoholische Lösung der äquimolaren Menge o-Nitrobenzaldehyd hinzugefügt. Säuert man mit wenigen Tropfen Essigsäure an, so setzt die Reaktion alsbald ein, wobei sich die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung dunkelgelb färbt und das entstandene Hydrazon bald in gelben Nadeln anschießt. Nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther wurden glänzende, gelbe Nadelchen vom Schmp. 156° (unter Zersetzung) erhalten; leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther. Der Körper ist aus Alkohol schlecht zu krystallisieren.

0,1382 g gaben 17,8 ccm N bei 21° und 781 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_2$:		Gefunden:
N	14,84	14,92 %

m-Nitrobenzal-phenacylhydrazon,



aus m-Nitrobenzaldehyd und Phenacylhydrazin. Das Hydrazon fällt infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort als gelber Krystallbrei an, wenn man die alkoholische Lösung des Aldehyds zur Suspension des Hydrazins in essigsauerm Alkohol gibt. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wird das Produkt in kurzen, kanariengelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 146—147° erhalten; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; löslich in Äther und Benzol.

0,1068 g gaben 14,6 ccm N bei 24° und 799 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_2$:		Gefunden:
N	14,84	14,93 %

o-Oxybenzal-phenacylhydrazon,
 $C_6H_5COCH_2.NH.N=CHC_6H_4.OH$,

wird unter den gleichen Bedingungen wie die oben beschriebenen Hydrazone in bräunlichen Blättchen erhalten, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol fast farblos werden und bei 110° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

0,1824 g gaben 18,6 ccm N bei 22° und 781 mm.

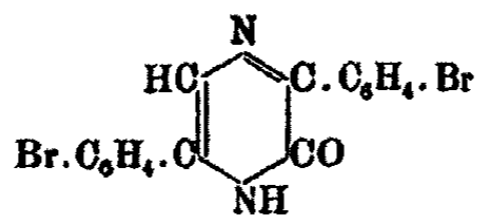
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,4 %
11,02	

p-Bromphenacylhydrazin,
 $Br.C_6H_4.CO.CH_2.NHNH_2$

6 g p-Bromphenacylbromid werden in 50 ccm absolutem Alkohol warm gelöst und unter Schütteln der Lösung in einer Eismischung schnell abgekühlt, so daß das Bromid als Krystallmehl in feinsten Verteilung zur Abscheidung kommt. Dann läßt man die berechnete Menge Hydrazinhydrat (2 Mol.) einfließen mit der Maßgabe, daß die Reaktionswärme gerade hinreicht, um sämtliches Bromid in Lösung zu halten; ungelöstes Bromid läßt sich später nur schwer aus dem Reaktionsprodukt entfernen und bedingt dessen baldige Zersetzung. Steigt die Temperatur bei der Operation zu hoch, so erhält man eine braunrote Flüssigkeit, aus der sich ein reines p-Bromphenacylhydrazin nicht mehr isolieren läßt. Sobald die letzten Anteile Bromid gelöst sind, kühlt man möglichst schnell ab, läßt die hellgelbe Reaktionsflüssigkeit noch $\frac{1}{2}$ Stunde in der Eismischung stehen und saugt die abgeschiedene Krystallmasse ab. Zur Entfernung des bromwasserstoffsäuren Hydrazins wird das Reaktionsprodukt mit Eiswasser durchgeschüttelt, wieder abgesaugt und mit gekühltem Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Bei gut geleiteter Operation erhält man das p-Bromphenacylhydrazin vollkommen rein als farbloses Krystallpulver in einer Ausbeute von etwa 50 % der berechneten. Der Verlust ist auch hier durch die reduzierende Wirkung des Hydrazins auf das Ketonbromid, d. h. auf die Rückbildung des p-Bromacetophenon zurückzuführen. Die neue Hydrazinbase schmilzt bei $135-136^\circ$ unter Aufschäumen (Entweichen von Ammoniak) zu einem dunkelbraunen Öl; im verschlossenen

Gefäß — sonderlich im Eisschrank — läßt sie sich tagelang unverändert aufbewahren; jedoch hängt auch hier die Beständigkeit wesentlich von der Reinheit ab. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Solventien in der Kälte kaum löslich; in der Wärme macht sich die beginnende Zersetzung sofort durch Braunfärbung der Lösung bemerkbar.

Beim Erwärmen des p-Bromphenacylhydrazin in Alkohol findet ein ähnlicher Vorgang wie bei dem nicht bromierten Hydrazinoketon statt. 2 g p-Bromphenacylhydrazin werden in etwa 40 ccm Alkohol bis zur Lösung gekocht, dann die weinrot gefärbte Flüssigkeit sich selbst überlassen. Nach langem Stehen hatte sich eine braune Krystallmasse — etwa 30 % vom Gewicht des angewandten p-Bromphenacylhydrazins — abgesetzt, die nur von Eisessig und Pyridin in größerer Menge aufgenommen wurde, und sich als nicht einheitlich erwies. Durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren konnten als Hauptprodukt leicht orangegelbe, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 240—245°, daneben etwas schwerer lösliche, ähnliche Krystalle vom Schmp. 252—254° erhalten werden. Das Hauptprodukt 240—245° ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, auch schwer in Benzol; leicht löslich in Pyridin in der Wärme. Eine aus Pyridin-Alkohol umkrystallisierte Probe erweichte bei 245°, schmolz bei 248—249°. Dieses Produkt besitzt, nach einer Stickstoffbestimmung zu urteilen, eine analoge Zusammensetzung wie die aus Phenacylhydrazin erhaltene Verbindung, also $C_6H_{10}ON_2Br_2$; in ihr dürfte deshalb das Dibrom-diphenyl-oxodihydropyrazin



vorliegen.

4,5871 mg gaben 0,2842 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$: Gefunden:

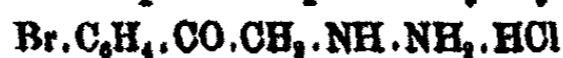
N 6,9 6,99 %

Übrigens zeigt auch die Substanz vom Schmp. 252—254° einen ähnlichen Gehalt an Stickstoff.

4,2340 mg gaben 0,26852 ccm N bei 20° und 733 mm.

N = 7,18 %

Salzsaures p-Bromphenacylhydrazin



Fügt man zur alkoholischen Suspension des p-Bromphenacylhydrazin alkoholische Salzsäure, so geht die Base unter Braunfärbung der Flüssigkeit in Lösung und bald beginnt das salzsaure Salz auszukristallisieren. Zur vollständigen Abscheidung fügt man etwas Äther hinzu. Durch Umkrystallisieren aus 96% Alkohol erhält man schwach rosa gefärbte, feine verfilzte Nadelchen, die gegen 170° sich zu bräunen beginnen und bei 210° zusammensintern. Sie sind ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol; in Wasser lösen sie sich nicht klar auf, was auf Zersetzung deuten läßt, denn die nach einiger Zeit entstehende flockige Abscheidung geht auf Zusatz von Säure nicht wieder in Lösung.

0,1828 g gaben 0,100 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br} \cdot \text{HCl}$:

Cl 18,85

Gefunden:

18,57%

Perchlorat des p-Bromphenacylhydrazin,



Das Perchlorat läßt sich ohne Mühe auf Zusatz von Perchlorsäure zur alkoholischen Suspension des Hydrazins gewinnen. Man kann das Salz aus siedendem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisieren und gewinnt es so in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 270°; das Salz ist in Wasser klar löslich.

5,884 mg gaben 0,426 ccm N bei 22° und 735 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{BrCl}$:

N 8,52

Gefunden:

8,86%

Erwärmt man das p-Bromphenacylhydrazin in alkoholischer Oxalsäure, so scheidet sich das Oxalat alsbald als weißer, mikrokrySTALLINER Niederschlag ab, der in Alkohol so gut wie unlöslich ist. In Wasser löst sich das Salz trübe unter Zersetzung.

o-Oxybenzal-p-bromphenacylhydrazon,



Die Hydrazone werden, wie beim Phenacylhydrazin, auch hier am besten in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung

gewonnen. Zur alkoholischen Suspension des p-Bromphenacylhydrazin wird Salizylaldehyd in geringem Überschuß, sowie 1—2 Tropfen Eisessig gefügt und die Mischung bis nahe zum Sieden erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich bald in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol vollkommen farblos erscheinen und bei 125° unter Aufschäumen schmelzen; löslich in siedendem Benzol, kaum löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. In alkoholischer Suspension geht die Substanz auf Zusatz von Lauge mit rotbrauner Farbe in Lösung und wird durch Säure wieder farblos gefällt; der Phenolcharakter kommt also deutlich zum Ausdruck.

0,0744 g	gaben	0,1481 g CO ₂	und	0,0265 g H ₂ O.
0,1103 g	„	8,2 ccm N	bei	19,5° und 782 mm.
Berechnet für		C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Br:	Gefunden:	
C	54,04		54,81	%
H	3,93		3,99	„
N	8,43		8,36	„

m-Nitrobenzal-p-bromphenacylhydrazon,



Das in ähnlicher Weise wie die o-Oxybenzalverbindung gewonnene Hydrazon bildet gelbe, verfilzte Nadelchen (aus Benzol), die bei 136° unter Zersetzung zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen. Sie sind sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Benzol.

0,1011 g	gaben	10,4 ccm N	bei	18,5° und 781 mm.
Berechnet für		C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br:	Gefunden:	
N	11,62		11,61	%

p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon,



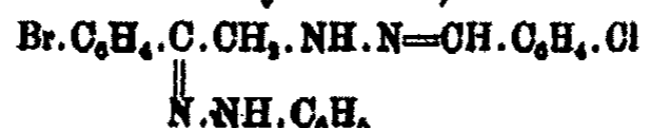
p-Bromphenacylhydrazin wird in der etwa 10fachen Menge Methylalkohol suspendiert, die noch heiße Lösung der äquimolaren Menge p-Chlorbenzaldehyd in Methylalkohol, sowie 1—2 Tr. Eisessig hinzugefügt und kräftig durchgeschüttelt, wobei das Hydrazin gelöst wird und das Hydrazon alsbald zur Abscheidung kommt. Da das Kondensationsprodukt bei längerem Sieden in Alkohol Zersetzung erleidet — die Lösung färbt sich dabei dunkel braunrot — so hat man beim Umkrystallisieren entsprechende Vorsicht walten zu lassen. Das gereinigte

Hydrazon (aus Alkohol) stellt schwach orangefarbene, verfilzte Nadeln dar, die sich gegen 128° bräunen und bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in siedendem Äthylalkohol und in siedendem Benzol.

0,184 g gaben 9,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_2BrCl$:		Gefunden:
N	7,98	8,02 %

Phenylhydrazon des p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon,

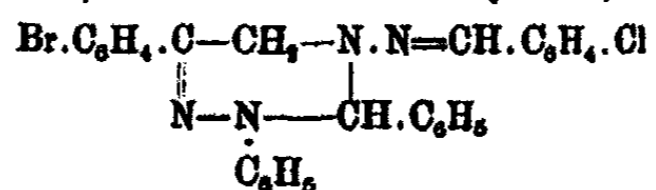


aus p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon und Phenylhydrazin in mit wenig Eisessig versetztem Alkohol. Nach gelindem Erwärmen erstarrt die Reaktionsflüssigkeit bald zu einem Brei von feinen verfilzten, gelblichen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 214° unter Aufschäumen zu einem rotgelben Öl schmelzen. Sie sind sehr schwer löslich in Äther und Methylalkohol, schwer in Alkohol und leicht löslich in siedendem Benzol. Das Hydrazon ist recht beständiger Natur und verträgt die Behandlung in siedenden Solventien gut.

3,686 mg gaben 0,48 ccm N bei 20° und 781 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{18}N_4ClBr$:		Gefunden:
N	12,88	13,07 %

2,3-Diphenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-1,3,4-triazin-tetrahydrid,



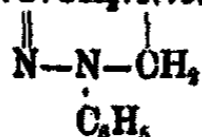
aus dem Phenylhydrazon des p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon und Benzaldehyd. Die Kondensation vollzieht sich in Alkohol auch bei Erwärmen nicht, setzt auf Zusatz von 1 Tropfen alkoholischer Salzsäure aber sofort ein — Essigsäure vermag diese katalytische Beschleunigung der Reaktion nicht auszuüben — und das Kondensationsprodukt kommt bald krystallinisch zur Abscheidung. Zur Reinigung wurde das Produkt in wenig Chloroform gelöst und das doppelte Volumen

Methylalkohol zugegeben, worauf bald gelbe Krystallbüschel in der Lösung erscheinen. Schmp. 163—164°. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, auch löslich in Petroläther; in Äthyl-, namentlich in Methylalkohol löst sie sich ziemlich schwer.

I. 4,67 mg gaben 0,421 ccm N bei 16° und 784 mm.
 II. 7,678 mg „ 0,710 ccm N „ 17° „ 784 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₉ H ₁₂ N ₄ BrCl:		I.	II.
N	10,56	10,29	10,80 %

3-Phenyl-5-bromphenyl-1-chlorbenzalamino-
 tetrahydro-1,3,4-triazin,



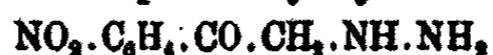
aus dem Phenylhydrazon des p-Chlorbenzal-p-bromphenacylhydrazon und Formaldehyd. Auch hier vollzieht sich die Kondensation erst, wenn die alkoholische Lösung des Hydrazons mit überschüssiger Formalinlösung 1 Tropfen alkoholische Salzsäure empfängt, — größere Mengen Salzsäure wirken ungünstig — und zwar verläuft sie nahezu quantitativ. Das in verfilzten Nadeln anfallende Triazin wird zweckmäßig wieder aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält haarfeine, farblose Nadeln, die bei 180° unter Zersetzung zu einem gelben Öl schmelzen; löslich in Äthyl-, schwer in Methylalkohol; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, auch löslich in Petroläther.

1,884 mg gaben 0,152 ccm N bei 26° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₂ N ₄ BrCl:		Gefunden:
N	12,35	12,75 %

Das analoge Kondensationsprodukt mit Acetaldehyd fällt ebenfalls fast quantitativ an und bildete farblose Nadeln vom Schmp. 166°.

m-Nitrophenacylhydrazin,



8 g m-Nitrophenacylbromid werden in 20—25 ccm Methylalkohol gelöst und feinst verteilt wieder zur Ausscheidung ge-

302 M. Busch u. W. Foerst: Über Phenacylhydrazin

bracht. Auf tropfenweise Zugabe der berechneten Menge Hydrazinhydrat löst sich das m-Nitrophenacylbromid infolge der Reaktionswärme, worauf man das Kölbchen sofort in eine Kältemischung taucht. Falls jetzt keine Krystallisation erfolgt, gibt man Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und läßt noch etwa 24 Stunden in Eis stehen. Das m-Nitrophenacylhydrazin fällt als gelbes Krystallpulver an und wird zur Entfernung des bromwasserstoffsäuren Hydrazins in Wasser suspendiert, abgesaugt und getrocknet. Das auf diese Weise fast rein erhaltene Produkt schmilzt bei 100° unter Zersetzung, ist ziemlich wärmeempfindlich, aber etwas haltbarer als Phenacylhydrazin. Da es beim Erwärmen in Lösungsmitteln unter Braunfärbung zerfällt, konnte es nicht umkrystallisiert werden. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Methylalkohol, leicht in Pyridin.

0,1847 g gaben 25,78 ccm N bei 17° und 788 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_2N_2$:	Gefunden:
N	21,69 %
21,54	

Bei dem Versuch, das m-Nitrophenacylhydrazin mit p-Chlorbenzaldehyd zu dem entsprechenden Hydrazon zu kondensieren, zeigte sich, daß das Hydrazinoketon leicht unter Abspaltung von Hydrazin zerfällt; als Reaktionsprodukt wurde nur p-Dichlorbenzalazin,



erhalten.

Mitteilung aus dem Techn. Laboratorium der
Universität Moskau

Über sp-Dijoddiphenylmethan

Von

A. M. Nastukoff und V. W. Scheljagin

(Eingegangen am 31. Mai 1928)

Unter den halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen der Diphenylmethanreihe sind die Jodderivate am wenigstens bekannt; außer dem o,o'-Dijod-p,p'-dichlordiphenylmethan von Mascarelli und Toschi¹⁾ vermögen wir keine anderen aufzuführen. Von den entsprechenden Ketonen, d. h. Halogenderivaten des Benzophenons und seiner Homologen, kennt man eine größere Zahl; darunter wurden auch Dijodbenzophenone, nämlich sp-Dijoddiphenylketon²⁾ und o,o'-Dijoddiphenylketon³⁾, beschrieben. Ihre Reduktion zu den entsprechenden halogenisierten Kohlenwasserstoffen gelingt aber nicht. Wir haben versucht, sie durch direkte Kondensation von Jodbenzol mit Formalin in Gegenwart von Schwefelsäure darzustellen. Diese Methode wurde von Nastukoff⁴⁾ zur Herstellung von Diphenylmethan und Ditolylmethan benutzt und später von ihm auf ihre Chlor- und Bromderivate erweitert.⁵⁾ Die auf diese Weise von uns bereitete farblose, krystallinische Substanz, Schmp. 92—93°, erwies sich als p,p'-Dijoddiphenylmethan. Seine Konstitution wurde mittels Überführung in entsprechendes Keton, Schmp. 284° (Hoffmann, a. a. O., Montagne, a. a. O.), und sein Oxim, Schmp. 172—173° (Hoffmann, a. a. O.), festgestellt.

¹⁾ Mascarelli u. Toschi, Atti R. Acad. Linc. [5] 21, I, 145.

²⁾ Hoffmann, Ann. Chem. 264, 160; vgl. auch Montagne, Ber. 51, 1479 (1918).

³⁾ G. Heyl, dies. Journ. [2] 59, 447 (1899).

⁴⁾ Nastukoff, Ж. 40, 1876.

⁵⁾ Nastukoff u. Andreeff, Ж. 47, 552.

Beschreibung der Versuche

100 ccm Formalin mischt man in der Kälte mit 100 ccm Vitriolöl; man fügt 200 ccm Jodbenzol hinzu und erhitzt am Rückflußkühler 2 Stunden lang, wobei man die Mischung jede dritte Minute durchschüttelt. Dann gießt man das Gemenge in viel Wasser und zieht mit Äther aus. Nach dem Waschen mit 3 prozentiger Natronlauge, schwacher Bisulfidlösung und Wasser und dem Trocknen mit Chlorcalcium treibt man den Äther und das überschüssige Jodbenzol ab, wobei man etwa 80 ccm Jodbenzol zurückgewinnt. Das zurückbleibende schwere Öl wird wiederum in Äther gelöst und mit viel Petroläther versetzt. Nach dem Abfiltrieren des dabei entstehenden amorphen Niederschlages und Abtreiben der Lösungsmittel wurde das gereinigte Öl (etwa 86 g) in der Kälte stehen gelassen. Nach einem Monat schieden sich daraus große farblose, prismatische Krystalle ab, Schmelzpunkt 92—93° (nach Krystallisation aus Benzol oder heißem Alkohol). Wenn man impft, scheiden sich die Krystalle schon nach 2—3 Tagen aus. Die Mutterlauge wurde bei vermindertem Druck (40 mm) fraktioniert. Nach Abtrennen der niedrig siedenden Fraktionen (bis 225°) gab die Hauptfraktion, 238—241°, die gleiche Menge Krystalle wie das rohe Öl, Schmp. 92—93°. Ausbeute im ganzen: 16 g.

0,2083 g gaben 0,2826 g CO₂ und 0,0466 g H₂O.

0,1208 g „ 0,1828 g AgJ.

0,1747 g Substanz in 19,87 g Benzol gaben 0,108° Gefrierpunkts-erniedrigung.

0,3661 g Substanz in 19,87 g Benzol gaben 0,228° Gefrierpunkts-erniedrigung.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₀ J ₂ :		Gefunden:
C	87,17	87,01 %
H	2,40	2,49 „
J	60,48	60,55 „
Mol.-Gew.	420	407 und 404

sp-Dijodbenzophenon

Es wurden 2 g Dijoddiphenylmethan, nach Weiler, in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in der Kälte 1,53 g Chromylchlorid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff im Laufe einer

halben Stunde nach und nach hinzugefügt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde der Schwefelkohlenstoff zusammen mit dem überschüssigen Chromylchlorid auf dem Wasserbade abgetrieben, die hinterbleibende Doppelverbindung wurde mit Äther gewaschen, mit Wasser zersetzt und das gebildete Keton aus dem Niederschlage nach dem Filtrieren und Trocknen mit heißem Alkohol, oder noch besser mit heißem Toluol, extrahiert. Schmp. 234° (umkrystallisiert aus heißem Alkohol). Ausbeute bis zu 70% der Theorie.

0,1112 g gaben 0,1197 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{10}J_2O$:
J 58,50

Gefunden:
58,18 %

sp-Dijodbenzophenonoxim

Wir nahmen für 1 Mol. Keton nicht, wie v. Auwers vorschreibt, 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 9 Mol. Ätzkali, sondern, um die Reaktion zu beschleunigen, etwas mehr und zwar 4 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 12 Mol. Ätzkali. 1,9 g Keton wurden in 500 ccm absolutem Alkohol mit der entsprechenden Menge Hydroxylamin und Ätzkali auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 20 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und unter ständigem Rühren allmählich in Wasser gegossen. Es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag von gelblicher Farbe, nach dem Trocknen, vom Schmp. 150 bis 160°. Nach mehrmaligem langsamen Umkrystallisieren aus Alkohol bekommt man farblose kleine Nadeln vom Schmp. 172 bis 173°. Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

0,8297 g gaben 8,8 ccm N bei 18° und 747,6 mm = 3,08% N.

Berechnet für $C_{18}H_{10}ONJ_2$:
N 3,12

Gefunden:
3,08 %

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der
Universität Budapest

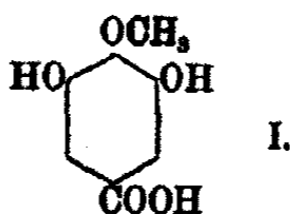
Die Synthese eines neuen Gallusaldehyds

Von

F. Mauthner

(Eingegangen am 5. Juni 1926)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der vom Pyrogallol sich ableitenden interessanten Gallusaldehyde, die beim Abbau von verschiedenen Pflanzenstoffen erhalten wurden. So ist der von mir synthetisch dargestellte Trimethylgallusaldehyd¹⁾ beim Abbau des Elemicins nach der Ozonmethode erhalten worden. Aus dem Dimethylpyrogallol durch Kondensation mit Mesoxalsäurediäthylester und darauffolgenden Oxydation entstehender Syringaaldehyd²⁾ wurde bei der oxydativen Spaltung des Glucosids Syringin erhalten. Die Muttersubstanz aller dieser Verbindungen des Gallusaldehyds³⁾ wurde von Rosenmund nach seiner Methode durch katalytische Reduktion des Tricarbomethoxygallussäurechlorids erhalten. Unbekannt ist noch der 4-Monomethylgallusaldehyd. Zu seiner Synthese ging ich von der 4-Methylgallussäure (I)



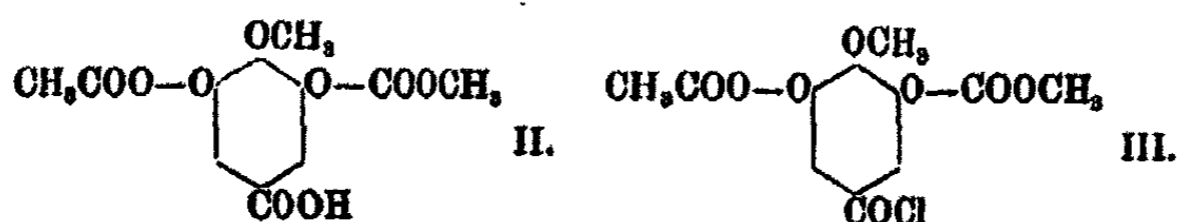
aus, einer Verbindung, die von Herzig und Pollak durch Einwirkung von Diazomethan auf Gallussäuremethylester erhalten wurde. Die Monomethylgallussäure geht in alkoholischer Lösung durch Chlorkohlensäuremethylester in die

¹⁾ F. Mauthner, Ber. 41, 920 (1908).

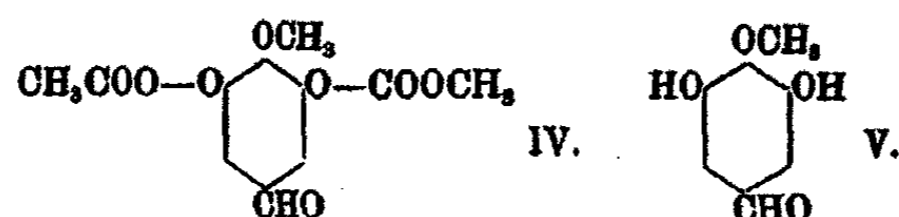
²⁾ F. Mauthner, Ann. Chem. 395, 273 (1918); vgl. auch Iridinaldehyd Ann. Chem. 449, 102 (1926).

³⁾ Rosenmund, Ber. 51, 594 (1918).

Dicarbomethoxymonomethylgallussäure (II) über. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht daraus das Chlorid der Dicarbomethoxymonomethylgallussäure (III). Bei der kata-



lytischen Reduktion im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von metallischem Palladium entsteht aus dem Chlorid der Dicarbomethoxymonomethylgallusaldehyd (IV). Durch verdünnte



Natronlauge im Wasserstoffstrom wird die Dicarbomethoxyverbindung zum 4-Monomethylgallusaldehyd (V) verseift.

Experimenteller Teil

3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallussäure

Die zur Gewinnung dieser Verbindung nötige 4-Monomethylgallussäure stellte ich zunächst nach den Angaben von Graebe und Martz¹⁾ durch Methylierung des Gallussäuremethylesters mittels Dimethylsulfat dar, mußte aber dieses Verfahren wegen den sehr schlechten Ausbeuten aufgeben. Viel bessere Resultate lieferte die Alkylierung des Gallussäuremethylesters mittels Diazomethan nach Herzig und Pollak.²⁾ Der so erhaltene Ester wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol umkristallisiert. Durch Verseifen des Esters mit verdünnter Natronlauge daraus gewonnene Säure wurde zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert und schmolz dann bei 241—242°.

Man löst 4,7 g Monomethylgallussäure in 77 ccm n-Natronlauge und kühlt in einer Kältemischung bis zum Gefrieren der

¹⁾ Ber. 36, 215 (1904).

²⁾ Monatsb. 28, 702 (1902).

Lösung. Dann fügt man 4,7 g chlorkohlensaures Methyl in drei Portionen innerhalb 15 Minuten unter jedesmaligem kräftigen Schütteln und guter Kühlung hinzu. Um die Carbo-methoxylierung sicher durchzuführen, setzt man nochmals unter guter Kühlung 12,8 ccm 2/n-Natronlauge und dann 2,4 g chlorkohlensaures Methyl hinzu und schüttelt wiederum 15 Min. lang. Dann säuert man mit 55 ccm 2/n-Schwefelsäure an. Durch starkes Reiben mit einem Glasstabe erstarrt die Säure sogleich; sie wird nach kurzem Stehen in Eiswasser abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Man löst die Verbindung in wenig heißem Aceton, entfärbt mit Tierkohle und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation.

4,055 mg gaben 7,185 mg CO₂ und 1,540 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₆ :		Gefunden:
C	48,00	47,96 %
H	4,00	4,21 "

Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 120—121° schmelzen. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Alkohol.

3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallussäurechlorid

15 g fein gepulverte Dicarbomethoxymonomethylgallussäure wurden mit 50 ccm wasserfreiem Chloroform übergossen, mit 11,5 g gepulvertem Phosphorpentachlorid zunächst in der Kälte versetzt und dann 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Abzugsrohr des Fraktionierkolbens war mit einem Chlorcalciumrohr zum Schutze des Reaktionsproduktes gegen äußere Feuchtigkeit versehen. Dann wurden die flüchtigen Produkte im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur abgesaugt und der Rückstand aus 300 ccm heißem Ligroin umkrystallisiert. Nach kurzem Stehen in Eiswasser erstarrt das Chlorid. Ausbeute 13,5 g.

0,2105 g gaben 0,0938 g AgCl.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	11,14	11,02 %

Aus Ligroin nochmals umkrystallisiert, bildet das Chlorid farblose Nadeln, die bei 58—59° schmelzen.

3,5-Dicarbomethoxy-4-monomethylgallusaldehyd

5 g des Chlorids wurden in 15 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, mit 2 g Palladiumbariumsulfat-Katalysator versetzt und 7 Stunden lang ein kräftiger Strom trockenen Wasserstoffs hindurchgeleitet, wobei die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit durch ein Ölbad auf 110° gehalten wurde. Dann wurde der Katalysator durch ein Faltenfilter von der Flüssigkeit getrennt und das Filter öfter mit warmem Benzol ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum bei 40° abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 70%. Die Carbomethoxyverbindung wurde nicht weiter gereinigt, sondern wie folgt verseift.

3,5-Dioxy-4-monomethylbenzaldehyd

12,3 g Dicarbomethoxymonomethylgallusaldehyd wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einer dreifach tubulierten Woulfschen Flasche, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, 86,5 ccm 2/n-Natronlauge unter Kühlung vorsichtig zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wurde. Dann wurden unter Kühlung 90 ccm 2/n-Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit im Vakuum bei 40° auf ungefähr das halbe Volumen eingedampft. Die erkaltete Lösung wurde mit Äther öfter extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte im Vakuumexsiccator bald und wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 6 g.

4,540 mg gaben 9,471 mg CO₂ und 2,285 mg H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄ :		Gefunden:
C	57,1	56,89 %
H	4,8	4,72 „

Der 4-Monomethylgallusaldehyd bildet farblose Nadeln, die bei 139—140° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in der Kälte; leicht löslich in Alkohol und Äther.

310 F. Mauthner: Synth. eines neuen Gallusaldehyds

Zur weiteren Charakterisierung des Aldehyds wurde noch das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und warm mit 1 g p-Nitrophenylhydrazin, in 20 ccm Essigsäure (50%) gelöst, versetzt. Bald scheidet sich das Hydrazon aus und wird zur weiteren Reinigung aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert.

3,655 mg gaben 0,465 ccm N bei 19° und 727 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_5$:	Gefunden:	
N	18,86	14,05 %

Rote Nadeln, die bei 222—223° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Eisessig; schwer löslich in warmem Benzol.

**Über den Verlauf der Friedel und Craftsschen
Ketonsynthese bei den Dialkylresorcinen**

Von

F. Mauthner

(Eingegangen am 5. Juni 1928)

Über den Verlauf der Friedel und Craftsschen Ketonsynthese bei Dialkylresorcinen sind sehr widersprechende Angaben in der Literatur vorhanden. So haben Claus und Huth¹⁾ angegeben, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diäthylresorcin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein neues Resacetophenon entsteht. Von den nach der Theorie möglichen drei isomeren Monoacetoresorcinen sind bisher zwei bekannt geworden: die von Nencki und Sieber²⁾ entdeckte asymmetrische Verbindung, die bei der Einwirkung von Eisessig und Zinkchlorid auf Resorcin entsteht, und vor kurzem habe ich die Synthese der symmetrischen Verbindung³⁾ durchgeführt. Eijkman⁴⁾ gab schon an, daß die Verbindung von Claus und Huth kein Monoacetoresorcin ist, sondern daß sie identisch ist mit dem Diacetoresorcin, das er bei der Umlagerung des Diacetylresorcins durch Zinkchlorid erhielt. Veranlassung zur Nachprüfung der Angaben von Claus und Huth gab mir ein Versuch, bei dem ich für synthetische Zwecke den Dimethyläther des asymmetrischen Resacetophenons benötigte. Sachs und Herold⁵⁾ gaben an, daß diese Verbindung bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dimethylresorcin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht. Nähere experimentelle Angaben sind in dieser Arbeit nicht gemacht. Unter den von

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 39 (1896); Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen II, 318 (1913).

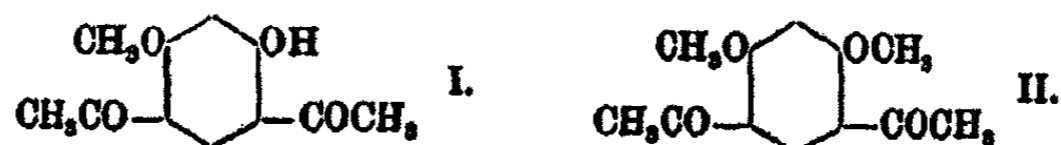
²⁾ Dies. Journ. [2] 23, 147, 597 (1881).

³⁾ Dies. Journ. [2] 115, 274 (1927).

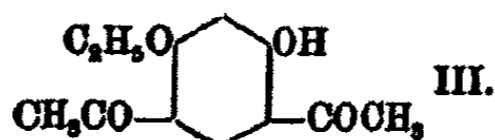
⁴⁾ Chem. Weekblad 2, 59 (1904).

⁵⁾ Ber. 40, 2714 (1907).

mir gewählten Versuchsbedingungen erhielt ich kein Acetodimethylresorcin, sondern zwei andere Verbindungen. Die eingehende Untersuchung der Reaktion zeigte dann, daß bei der Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid und 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Dimethylresorcin das asymmetrische Monoacetodimethylresorcin entsteht. Wendete man je 2 Mol. Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Dimethylresorcin an, so entstanden zwei Verbindungen, eine alkalilösliche und eine alkalionlösliche. Die nähere Untersuchung ergab, daß diese beiden Verbindungen identisch sind mit den von Eijkman¹⁾ dargestellten Diacetoresorcinen. Die alkalilösliche Verbindung (I) ist der Monomethyläther des Diacetoresorcins:



Die alkalionlösliche (II) Verbindung dagegen ist der Dimethyläther des Diacetoresorcins. Da Claus und Huth mit Diäthylresorcin gearbeitet hatten, so wurde die Synthese auch mit Diäthylresorcin durchgeführt. Gattermann, Ehrhardt und Maisch²⁾ haben bei der Einwirkung von molekularen Mengen von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Diäthylresorcin das asymmetrische Monoacetodiäthylresorcin erhalten. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid auf 1 Mol. Diäthylresorcin entstand nur eine alkalilösliche Verbindung, die sich mit dem von Eijkman dargestellten Äthyldiacetoresorcin (III) identisch erwies.



Den Eintritt eines Säurerestes zwischen die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins, also die Bildung der vicinalen Verbindung ist erst kürzlich und zwar nur beim Zimtsäurechlorid und beim Phenylpropionsäurechlorid³⁾ beobachtet worden.

¹⁾ J. F. Eijkman, Chem. Weekblad 2, 59 (1904); Chem. Zentralbl. 1905, I, 817.

²⁾ Ber. 23, 1207 (1890).

³⁾ Simonis u. Lear, Ber. 59, 2908 (1926).

Experimenteller Teil

20 g Resorcindimethyläther wurden in 80 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst und 80 g Acetylchlorid hinzugefügt. Dann trug man im Laufe einer $\frac{1}{2}$ Stunde 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid ein und kühlte unterdessen das Reaktionsgemisch gut mit kaltem Wasser. Der Kolben blieb 1 Stunde lang in kaltem Wasser stehen und wurde dann 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man goß nunmehr den Schwefelkohlenstoff ab und wusch das Reaktionsgemisch mit demselben Lösungsmittel nach. Nachher wurde der Rückstand mit viel Eis zersetzt und dann konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute 19 g.

Das Rohprodukt wurde mit 150 ccm 10prozent. Natronlauge auf 70—80° erwärmt, dann filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8 g. Der in Alkali unlösliche Anteil wurde aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 5 g. Der in Alkali lösliche Anteil schmolz bei 121° bis 122° in Übereinstimmung mit der Angabe von Eijkman.¹⁾

21,520 mg gaben 50,280 mg CO₂ und 11,660 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	63,5	63,69 %
H	5,8	6,01 „

Hiernach ist die alkalilösliche Verbindung der Monomethyläther des Diaceto-resorcins (I).

Der in Alkali unlösliche Anteil schmolz bei 171—172° und zeigte sich identisch mit dem Dimethyläther des Diaceto-resorcins.²⁾

21,450 mg gaben 50,860 mg CO₂ und 12,280 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,8	64,67 %
H	6,8	6,33 „

Zur Darstellung des Dioxims wurde 1 g Keton in 20 ccm Alkohol gelöst und zu dieser Lösung eine aus 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g Natriumbicarbonat bereitete Hydroxylaminlösung hinzugefügt. Die Lösung wurde 3 Stunden

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt und dann in viel Wasser gegossen, wobei das Oxim ausfällt. Die Verbindung wurde filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Dioxim schmolz in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Eijkman¹⁾ bei 255—256°.

7,100 mg gaben 0,72 ccm N bei 17° und 722 mm.		
Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
N	11,1	11,18 %

Bei der Einwirkung von molekularen Mengen von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid entstand hauptsächlich der Dimethyläther des Monoacetoresorcins.

20 g Resorcin, 80 ccm Schwefelkohlenstoff, 18 g Acetylchlorid und 20 g Aluminiumchlorid wurden wie oben beschrieben in Reaktion gebracht und dann das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Dann wurde der Kolbenrückstand mit Äther ausgezogen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt im Vakuum destilliert, wobei der größte Teil bei 12 mm und 163—165° überging. Ausbeute 13 g. Schmp.²⁾ 40°.

Der in Äther unlösliche Anteil wurde mit 10 Prozent. Natronlauge ausgekocht, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,3 g. Die Verbindung schmolz bei 171—172° und erwies sich identisch mit dem Dimethyläther des Diacetoresorcins.

20 g Resorcindiäthyläther, 80 ccm Schwefelkohlenstoff, 30 g Acetylchlorid und 35 g Aluminiumchlorid wurden in gleicher Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das auf dem Tonteller getrocknete Rohprodukt wog 16,4 g. Zur Reinigung wurde die Substanz zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert, sie ist vollkommen löslich in Alkali. Die Verbindung schmolz bei 109° und erwies sich identisch mit dem Monoäthyläther³⁾ des Diacetoresorcins.

3,950 mg gaben 9,360 mg CO ₂ und 2,235 mg H ₂ O.		
Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,8	64,60 %
H	6,3	6,28 „

¹⁾ A. a. O.²⁾ A. a. O.³⁾ A. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Tübingen

Über die Konfiguration
o-substituierter Benzophenonoxime

Von

Jakob Meisenheimer, Rudolf Hanssen und
Alfred Wächterowitz

(Eingegangen am 31. Mai 1928)

I. Über einige Oxy- und Alkoxy-dimethyl-benzophenone
und ihre Oxime (bearbeitet von R. Hanssen)¹⁾

Während die Stabilität stereoisomerer Benzophenonoxime durch einen m- oder p-Substituenten nur in verhältnismäßig geringem Maße beeinflusst wird²⁾, ist die Wirkung eines o-Substituenten im allgemeinen eine sehr starke, derart, daß die meisten o-substituierten Benzophenonoxime nur in einer Form existieren und zwar in der syn-Form³⁾; eine Ausnahme machen das o-Amino-⁴⁾ und das o-Methylbenzophenonoxim⁵⁾, die in beiden Formen bekannt sind, von denen jedoch ebenfalls die syn-Formen die stabileren sind. Die anziehende

¹⁾ Vgl. Inaug.-Diss. von R. Hanssen, Tübingen 1926.

²⁾ A. W. Smith, Ber. 24, 4057 (1891).

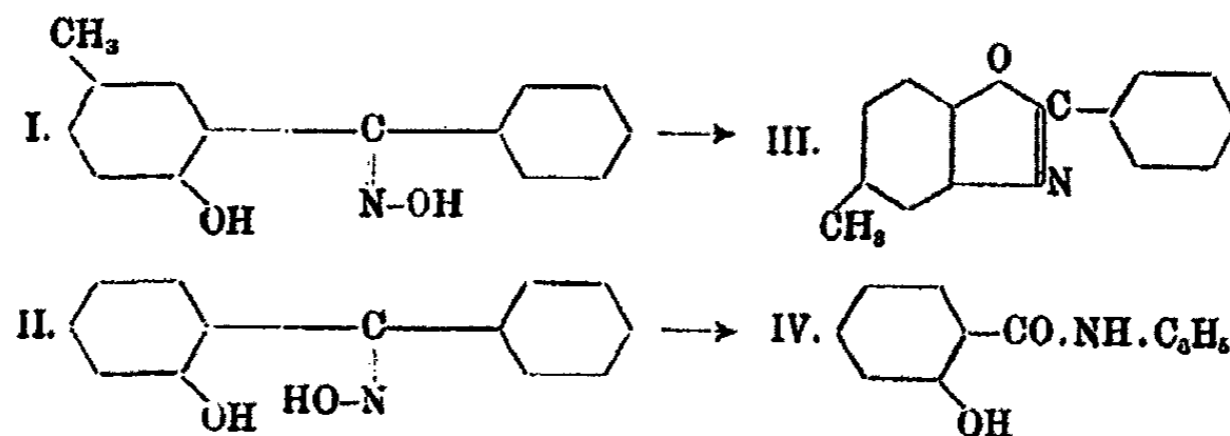
³⁾ Unter dieser Bezeichnung ist im folgenden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, stets das Oxim verstanden, in dem Oximhydroxyl und substituierter Kern benachbart sind; es ist zu beachten, daß gegenüber der älteren Literatur wegen der veränderten Auffassung von dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung die Bezeichnungen syn- und anti- vertauscht sind.

⁴⁾ K. Auwers u. F. v. Meyenburg, Ber. 24, 2882 (1891); F. v. Meyenburg, Ber. 26, 1657 (1898); K. Auwers, Ber. 29, 1264 (1896); J. Meisenheimer u. H. Meis, Ber. 57, 291 (1924); K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. 57, 800 (1924); J. Meisenheimer, O. Senn u. P. Zimmermann, Ber. 60, 1736 (1927).

⁵⁾ A. W. Smith, Ber. 24, 4046 (1891).

Wirkung des *o*-Substituenten äußert sich ferner darin, daß die Einführung eines Substituenten in *o*-Stellung in den Benzolkern des Acetophenonoxims, das selbst nur in der *syn*-Methylform bekannt ist, auch die *syn*-Phenylform, wenschon als labile Modifikation, existenzfähig macht.¹⁾

Im Widerspruch zu dieser allgemeinen Regel über den Einfluß des *o*-Substituenten auf die Konfiguration der Oximido-Gruppe steht die Beobachtung von K. v. Auwers und O. Jordan²⁾, daß das 2-Oxy-5-methyl-benzophenonoxim nur in der *anti*-Form (I) existiert, während für das um die Methylgruppe ärmere und auch nur in einer Modifikation bekannte Oxim, das 2-Oxy-benzophenonoxim (II), die *syn*-Form erwiesen ist. In beiden Fällen ist die Raumformel aus dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung abgeleitet: I liefert das Benzoxazol III, II dagegen Salicylsäureanilid (IV).



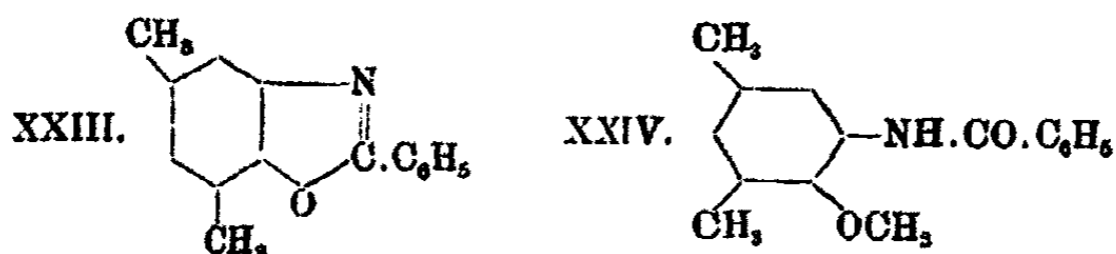
Den entscheidenden Einfluß übt also hier überraschenderweise die *m*-ständige Methylgruppe aus. Die Frage, deren Entscheidung das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit bildete, war, wie die Einführung einer zweiten *m*-ständigen Methylgruppe sich auswirken werde; dazu sollte das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzophenonoxim untersucht werden. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Gewinnung des zugehörigen Ketons ergaben, zwangen uns indessen dazu, diese Darstellung selbst zum Gegenstand eines eingehenden Studiums zu machen und neben dem bereits genannten Keton auch das 3-Oxy-4,6-dimethylbenzophenon in den Kreis unserer Untersuchung einzubeziehen.

¹⁾ J. Meisenheimer, P. Zimmermann u. U. v. Kummer, Ann. Chem. 446, 205 (1926); K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. 58, 26 (1925).

²⁾ Ber. 58, 29 (1925).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 317

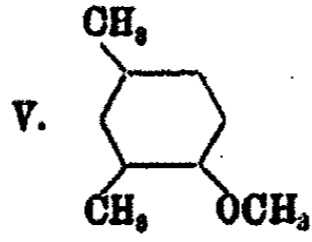
1. 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyl-äther (V) nach Friedel und Crafts, aber in sehr schlechter Ausbeute; vom Verlauf dieser Reaktion wird im nächsten Abschnitt ausführlich die Rede sein. Die Umwandlung in das Oxim XIV vollzieht sich in alkalischer Lösung ohne Schwierigkeiten. Es konnte nur ein Oxim erhalten werden; da indessen wegen der schwierigen Zugänglichkeit des Ketons nur mit verhältnismäßig kleinen Mengen gearbeitet werden konnte, so ist es nicht ausgeschlossen, daß sich geringe Mengen eines zweiten Oxims der Wahrnehmung entzogen haben. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung bei 0° verhielt sich das Oxim wie das 2-Oxy-5-methyl-benzophenonoxim, d. h. es verwandelte sich in ein Oxazol, das 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (XXIII), allerdings nur in einer Ausbeute von knapp 40%; 45% Oxim blieben unverändert und 10% gingen in eine nicht weiter untersuchte Phosphorsäureverbindung über. Daraus ergibt sich auch für unser Oxim die anti-Formel (XIV) und die Auwerssche Beobachtung findet damit ihre Bestätigung.



Es soll hier nicht der Versuch gemacht werden, die Gründe zu erörtern, welche die Stellung des Oximhydroxyls bestimmen, dazu ist das vorhandene Material trotz seiner Reichhaltigkeit immer noch zu lückenhaft.¹⁾ Auf einen Punkt aber sei hingewiesen: Daß Methylgruppen in m-Stellung zum Ketocarbonyl eine abstoßende Kraft auf das Oximhydroxyl ausüben, ergibt sich außer aus den angeführten Beispielen auch aus folgendem: Während 5-Nitro-2-oxy-acetophenonoxim²⁾ in beiden möglichen Formen besteht (von denen allerdings die syn-Methyl-

¹⁾ Über eine Deutungsmöglichkeit vgl. man die Dissertation von R. Haussen, S. 14 und 15.

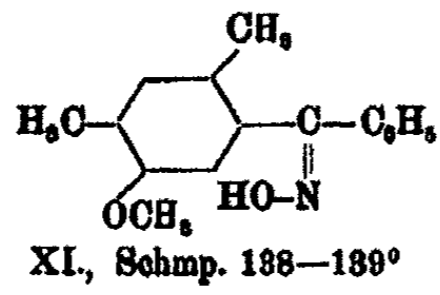
²⁾ J. Meisenheimer, P. Zimmermann u. U. v. Kummer, Ann. Chem. 446, 207 (1926).



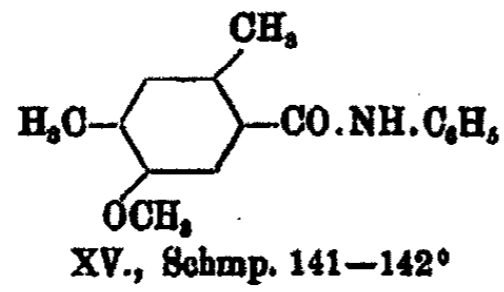
mit Benzoylchlorid ↓ nach Friedel-Crafts



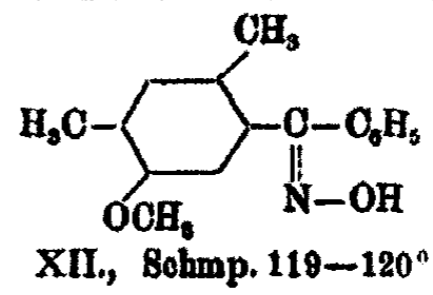
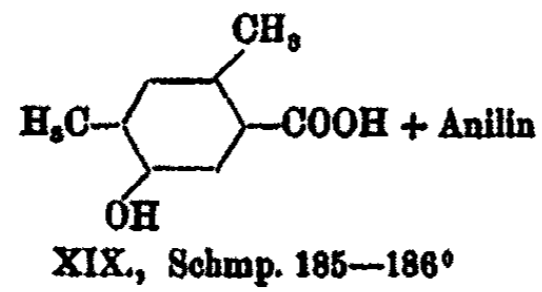
↓ NH₂OH



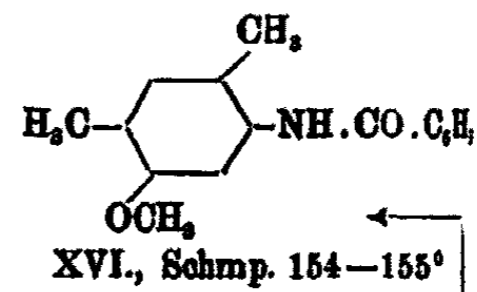
↓ PCl₅



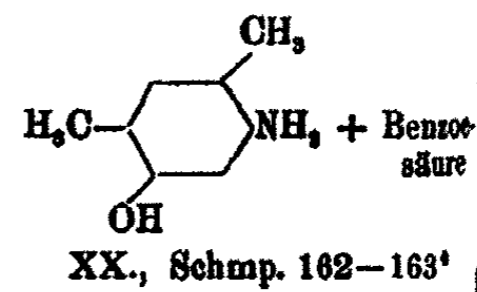
↓ HCl



↓ PCl₅

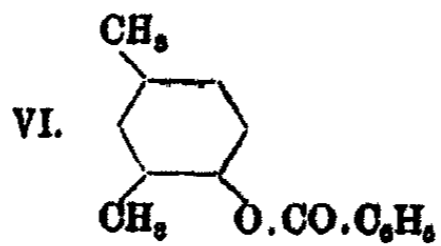


↓ HCl

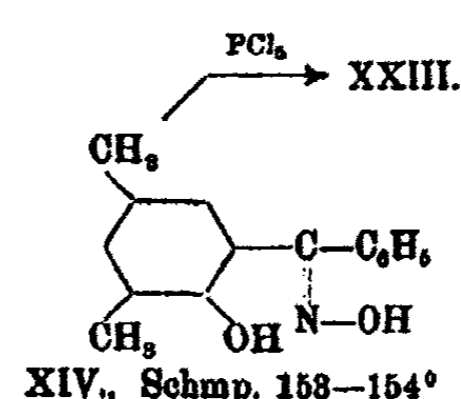
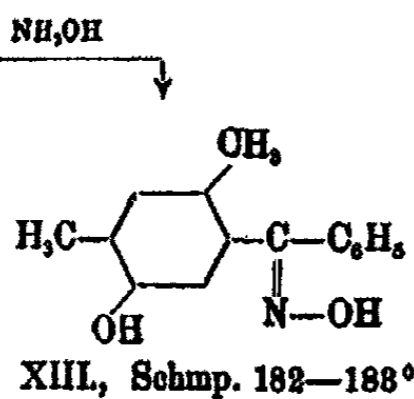
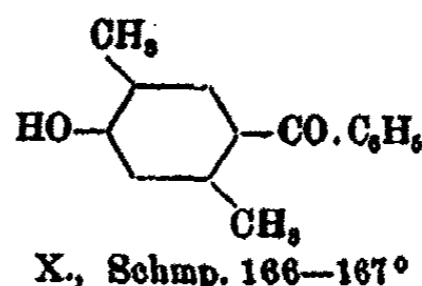
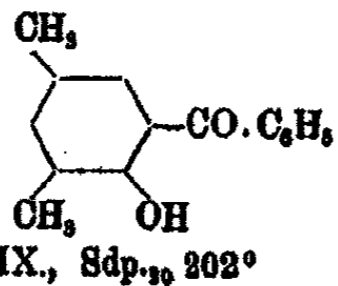


↙ ↘

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 319

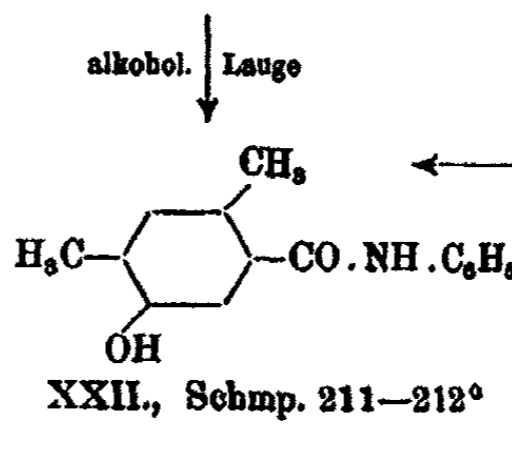
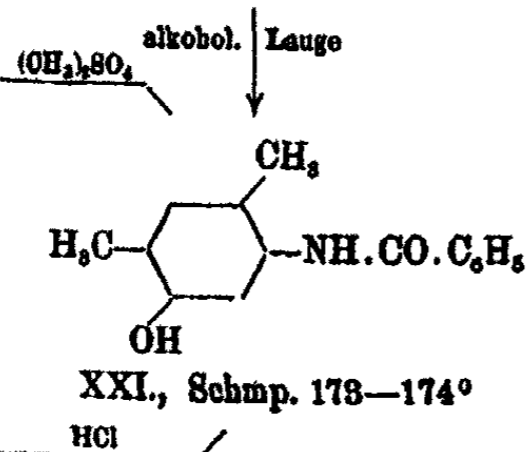
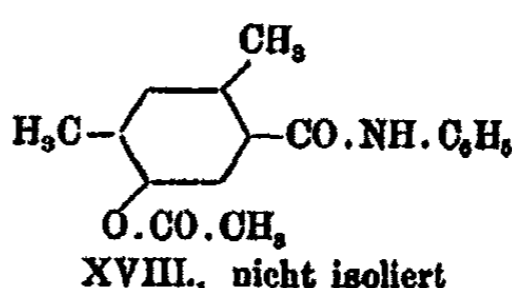
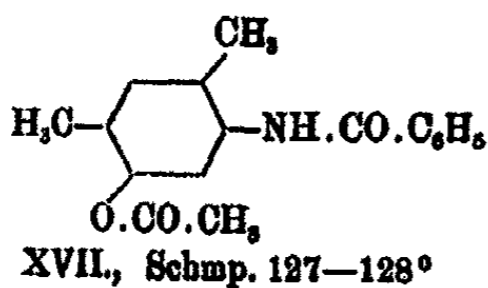


Friessche | Verschiebung



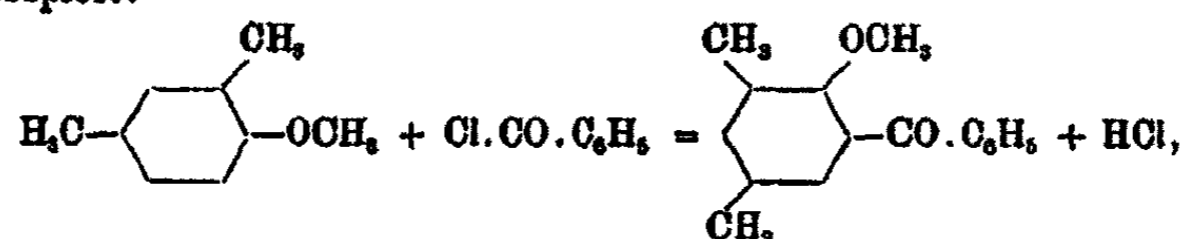
Beckmannsches | Gemisch

Schmelzen des salzsauren Salzes



form die beständigere ist), existiert das 5-Methyl-2-chlor- und -2-brom-, sowie das 4,5-Dimethyl-2-chlor-acetophenonoxim nach A. Claus¹⁾ nur in einer, und zwar der syn-Methylform. Die Methylgruppe wirkt also auch hier der Anziehungskraft des o-Substituenten entgegen, während die Nitrogruppe an gleicher Stelle sich nicht oder jedenfalls nicht so stark geltend macht. Leider ist die einfachste in Betracht kommende Methylverbindung, das m-Methyl-benzophenonoxim²⁾, in dieser Hinsicht nicht genau untersucht, doch scheint in diesem Falle überraschenderweise die syn-Form die beständigere zu sein.

2. Wenn man Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyläther (V) einwirken läßt, sollte man erwarten, daß sich folgende Reaktion abspielt:



daß also der Methyläther des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons, bzw. infolge gleichzeitig eintretender Verseifung³⁾ das zugehörige Phenol selbst entsteht. Tatsächlich wird letzteres aber nur in geringer Ausbeute (10—30% der Theorie) erhalten, als Hauptprodukt tritt der Methyläther des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) auf (50—70%); ferner findet man ein wenig freies 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (10%). Die Trennung der Reaktionsprodukte gelingt durch fraktionierte Destillation und Behandlung mit Claisen-scher Lauge.

Der Konstitutionsbeweis ist für alle drei Stoffe mit Hilfe der Oxime geführt worden, wie für das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) bereits im ersten Abschnitt dargelegt ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 34 (1892).

²⁾ H. Goldschmidt u. H. Stöcker, Ber. 24, 2807 (1891).

³⁾ F. Ullmann u. J. Goldberg, Ber. 35, 2811 (1902); P. J. Montagne, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 40, 247 (1921); K. Auwers, Ber. 36, 3894 (1903).

VII liefert zwei Oxime, ein α - (syn-) Oxim vom Schmp. 138 bis 139° (XI) neben sehr wenig β - (anti-) Oxim vom Schmp. 119 bis 120° (XII). Mit Phosphorpentachlorid in Äther entsteht aus dem α -Oxim 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV), aus dem β -Oxim das Benzoylderivat des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-anilins (XVI), und zwar beidesmal in glatter Reaktion. Die Anilide werden durch heiße konzentrierte Salzsäure unter gleichzeitiger Verseifung der Methoxylgruppe gespalten, XV in Anilin und 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), XVI in Benzoesäure und 3-Oxy-4,6-dimethyl-anilin (XX). Letzteres ist bekannt, wir haben es synthetisch hergestellt und unsere Substanz mit diesem synthetischen Präparat identifiziert. Daraus ergibt sich sowohl die Konstitution des Ausgangsketons (VII), wie die Konfiguration der beiden Oxime XI und XII und endlich auch die Konstitution der vorstehend erwähnten Oxy-dimethyl-benzoesäure (XIX).

Zu analogen Ergebnissen führte eine vom 1,3,4-Xylenol-äthyläther ausgehende Versuchsreihe. Als Hauptprodukt der Friedel-Craftsschen Synthese entstand 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon, wie sich ebenfalls aus der Beckmannschen Umlagerung seines α -Oxims ergab. Es wurde 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid erhalten und daraus mit Salzsäure im Rohr wie vorher 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX).

Das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII), das auch aus seinem Methyläther (VII) durch Verseifen mit Jodwasserstoffsäure oder Aluminiumchlorid gewonnen werden kann, liefert bei alkalischer Oximierung nur ein Oxim (XIII), und zwar nach dem Ergebnis der Beckmannschen Umlagerung auffallender Weise höchstwahrscheinlich die anti-Form. Leider war es nicht möglich, die Umlagerung mit Phosphorpentachlorid auszuführen, weil damit selbst bei -20° lediglich eine nicht näher untersuchte Phosphorsäureverbindung entsteht. Daher mußte mit Beckmannschem Gemisch unter Druck auf 100° erhitzt werden, wobei überwiegend das Benzoylderivat des 3-Acetoxy-4,6-dimethyl-anilins (XVII) neben wenig [3-Acetoxy-4,6-dimethyl-benz]-anilid (XVIII) entstand, die sich mit alkoholisch-wässriger Natronlauge unter Abspaltung der Acetylgruppe zu XXI und XXII verseifen ließen. Die Behand-

lung der Anilide mit Salzsäure im Rohr führte zu den gleichen Produkten wie bei den entsprechenden Methoxyverbindungen.

Während Erhitzen des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims (XIII) mit Beckmannschem Gemisch ganz überwiegend XVII ergibt, entsteht beim Schmelzen seines salzsauren Salzes lediglich 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII). Für die Konfigurationsbestimmung des Oxims muß indessen dem Ergebnis der Umlagerung mit Beckmannschem Gemisch der Vorzug gegeben werden, da schon wiederholt beobachtet wurde, daß beim Schmelzen der salzsauren Salze von Oximen das Umlagerungsprodukt der stereoisomeren Form erhalten wird; es sei erinnert an das Verhalten des syn-o-Amino-benzophenonoxims ¹⁾ und des 2-Oxy-4,6-dimethyl-acetophenonoxims. ²⁾ Versuche, das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII) durch Salzsäure in ein Isomeres überzuführen, blieben erfolglos, wodurch die Möglichkeit, daß bei der Behandlung mit Beckmannschem Gemisch zunächst eine Isomerisierung erfolgt sei, stark eingeschränkt wird.

Der vorstehend geschilderte Konstitutionsbeweis wird weiter dadurch gestützt, daß es gelungen ist, durch Methylierung VIII in VII und XXI in XVI überzuführen.

Es kann demnach kein Zweifel sein, daß bei der Einführung des Benzoylrestes in 1,3,4-Xylenolmethyläther nach Friedel und Crafts die beiden Methylgruppen und nicht, wie erwartet, der Methoxylrest den entscheidenden richtenden Einfluß ausüben, der Substituent tritt ganz überwiegend in o,p-Stellung zu den Methylgruppen und somit in m-Stellung zum Methoxyl. ³⁾ Das ist gut zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Methylgruppen ihre Wirkung auf die gleiche Stelle vereinigen, ihre vereinte Kraft bringt den o-dirigierenden Einfluß des Methoxyls zum Erliegen.

Wenn auch die Untersuchung der Oxime des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (XIII) und seines Methyläthers (XI und XII) vorwiegend zur Konstitutionsaufklärung diente, so ist doch

¹⁾ K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. 57, 805 (1924).

²⁾ K. v. Auwers u. O. Jordan, Ber. 58, 94 (1925).

³⁾ Die Beobachtung ist mittlerweile bereits von K. v. Auwers und W. Mauss zur Darstellung anderer m-Oxyketone mit Erfolg benutzt worden, Ann. Chem. 460, 245 (1928).

eine vergleichende Betrachtung ihrer Konfigurationen nicht ohne Interesse. Ins Auge fallend ist zunächst die Tatsache, daß bei sonst analogem Bau der Verbindung die Methoxylgruppe die syn-Form, die Hydroxylgruppe die anti-Form begünstigt, ein Unterschied, der schon in den Untersuchungen von A. Hantzsch ¹⁾ und A. W. Smith ²⁾ über die Oxime des p-Methoxy- und p-Oxy-benzophenons zum Ausdruck kommt. Mit früheren Erfahrungen ziemlich im Einklang steht ferner, daß das 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim in der syn-Form beständiger ist als in der anti-Form (o-ständiges Methyl). In absolutem Widerspruch aber mit allen sonstigen Beobachtungen ist die große Stabilität unseres 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims in der anti-Form, die ja allein erhalten wurde, während nach A. W. Smith sowohl die Hydroxyl- wie die zwei Methylgruppen in der angegebenen Stellung die syn-Form begünstigen sollten. Man sieht, wir werden zu demselben Schluß geführt, zu dem wir auch am Ende des ersten Abschnittes gekommen sind: Das vorliegende Material reicht nicht aus, um bei mehrfacher Substitution des Benzolkerns mit einiger Sicherheit die Stabilität der stereoisomeren Benzophenonoxime voraussagen zu können.

8. Die schlechten Ergebnisse, welche die Anwendung der Friedel-Craftsschen Synthese zur Darstellung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons (IX) gezeitigt hatte, führten zu dem Versuch, vom 1,3,4-Xylylbenzoat (VI) aus vermittelst der Friesschen Verschiebung besser zum gewünschten Ziel zu gelangen. Diese Methode hat K. v. Auwers und O. Jordan ³⁾ für die Gewinnung des 2-Oxy-5-methyl-benzophenons ausgezeichnete Dienste geleistet; Komplikationen, d. h. eine Verschiebung von Methylgruppen ⁴⁾, waren in unserem Falle nicht zu erwarten. Der Erfolg blieb jedoch weit hinter den Erwartungen zurück. Die Umsetzung verlief sehr träge; bei Einhaltung der üblichen Vorschrift ⁴⁾ blieb der weitaus größte Teil des Benzoats unverändert, die Ausbeute an Ketonen war weniger als 20%

¹⁾ Ber. 24, 54 (1891).

²⁾ Ber. 24, 4040 (1891).

³⁾ Ber. 58, 84 (1925).

⁴⁾ K. v. Auwers, H. Bundesmann u. F. Wieners, Ann. Chem. 447, 162 (1926).

und dazu war das Reaktionsprodukt bei weitem nicht einheitlich, sondern bestand aus einem Gemisch von drei Ketonen: Dem gewünschten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX), dem von der Friedel-Craftsschen Synthese her bekannten 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) und endlich noch einem neuen Keton, dem 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X), das durch p-Substitution unter Platzwechsel einer Methylgruppe entstanden war. Die Konstitution des letzteren wurde durch Synthese aus p-Xylenol-methyläther ($\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{OCH}_3 = 1:4:2$) und Benzoylchlorid nach Friedel und Crafts erwiesen. Eine Methylwanderung bei dieser Synthese darf unter den von uns eingehaltenen milden Versuchsbedingungen als ausgeschlossen gelten, zumal nach den Erfahrungen von K. v. Auwers eine etwaige Methylverschiebung zu dem uns bereits wohlbekannten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) hätte führen müssen.

Über die Mengenverhältnisse, in denen die drei genannten Benzophenone bei der Friesschen Verschiebung entstehen, kann wegen der Schwierigkeiten bei ihrer Trennung nichts ausgesagt werden.

Der unglatte Verlauf der Friesschen Verschiebung beim 1,3,4-Xylyl-benzoat ist besonders merkwürdig deshalb, weil K. v. Auwers und seine Mitarbeiter bei der entsprechenden Acetylverbindung nur die normale Verschiebung zum 2-Oxy-3,5-dimethyl-acetophenon gefunden haben; es besteht also ein tiefgreifender Unterschied zwischen dem Verhalten der Acetyl- und der Benzoylgruppe, wenn nicht, was immerhin auch noch im Bereich des Möglichen liegt, nur eine verschiedene Qualität des angewandten Aluminiumchlorids den verschiedenen Reaktionsverlauf verursacht hat.

Versuchstell

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1,3,4-Xylenol-methyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid

1,3,4-Xylenol-methyläther läßt sich mit vorzüglicher Ausbeute entsprechend der Vorschrift von F. Ullmann ¹⁾ aus 1,3,4-Xylenol und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung gewinnen.

¹⁾ Ann. Chem. 327, 114 (1903).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 325

Zur Ausführung der Friedel-Craftschen Reaktion wird eine Lösung von 100 g 1,3,4-Xylenol-methyläther und 110 g Benzoylchlorid in 200 g Schwefelkohlenstoff allmählich zu 150 g Aluminiumchlorid in 200 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Nach dem Aufhören der ersten lebhaften Salzsäureentwicklung wird das dunkel gefärbte Gemisch 3—5 Stunden bis zur völligen Beendigung der Salzsäureentwicklung unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler erhitzt. Man zersetzt dann mit Wasser und etwas Salzsäure, behandelt eine halbe Stunde mit Wasserdampf und äthert das in der klaren Lösung suspendierte braune Öl aus. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit verdünnter Natronlauge, Salzsäure und Wasser gewaschen und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende zähe, braune Öl unter vermindertem Druck destilliert. Es resultiert ein lebhaft gelbes, viscoses Öl vom unscharfen Siedepunkt 186—204° bei 10—12 mm Druck (Hauptmenge 190—192°), das zur Hauptsache aus 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon¹⁾ (VII) besteht. Die Analyse stimmt auf diese Formel. Ausbeute 105 g = 60% der Theorie.

0,2788 g gaben 0,8146 g CO₂ und 0,1720 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ (240,2):	Gefunden:
C 79,96	79,85 %
H 6,72	6,92 „

Im Fraktionierkolben hinterbleibt eine dunkelbraune Masse (50 g), die in Petroläther aufgenommen und mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge [sog. Claisenscher Lauge²⁾] ausgeschüttelt wird. Beim Verdünnen der Lauge mit Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab; es wird ausgeäthert und erweist sich durch seinen Siedepunkt als 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (2,2 g). Beim nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich hellbraune Flocken vom unscharfen Schmelzpunkt 100—130° (14 g) aus. Aus Benzol-Ligroin farblose Nadelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII), die konstant bei 140—141° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Ausbeute 8% der Theorie.

¹⁾ Im folgenden als „Rohketon“ bezeichnet.

²⁾ Vgl. L. Claisen, Ann. Chem. 442, 224 (1925). Wir lösten 20 g Ätzkali in 20 cem Wasser und füllten mit Methylalkohol zu 100 auf.

326 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

0,1285 g gaben 0,8746 g CO₂ und 0,0722 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (238,2):		Gefunden:
C	79,82	79,58 %
H	6,24	6,29 „

Zur Gewinnung des reinen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons löst man das Rohketon in Petroläther, schüttelt wiederholt mit Claisenscher Lauge aus, wobei die gelbe Farbe in die Lauge geht, verdampft den Petroläther und fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck. Es destilliert das reine 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon als blaßgelbes Öl vom scharfen Siedepunkt 199—200° bei 12—13 mm Druck (65 g). Völlig farblos erhielten wir das Keton bei der Methylierung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VIII).

Die Lauge wird wie vorher aufgearbeitet. Beim Ansäuern fällt ein gelbes Öl (10 g) aus, das unter 20 mm Druck bei 202° siedet. Nach einigen Tagen krystallisieren aus dem Öl wenige Nadelchen aus, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon erkannt werden. Die Hauptmenge des Öls besteht, wie durch die Oximierung erwiesen wurde, aus 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX).

Die alkalilöslichen Ketone, welche das Rohketon enthält, zeichnen sich durch sehr geringe Acidität aus: Die ätherische Lösung des Rohketons wurde 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit 50prozent. Kalilauge stehen gelassen und nach dem Abtrennen fraktioniert. Das übergehende Keton enthielt auch jetzt noch, wie die Oximierung zeigte, etwa 10% alkali-löslicher Anteile.

Oxime des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons
(XI und XII)

20 g des reinen Ketons in 240 ccm Alkohol werden mit 24 g Hydroxylaminchlorhydrat und 56 g Ätzkali in je 60 ccm Wasser (Molverhältnis 1 : 4 : 12) eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das anfangs lichtbraune Oximierungsgemisch bald hellgelb färbt. Nach Verdampfen des Alkohols fallen beim Verdünnen mit Wasser die Oxime als weiße Flocken vom unscharfen Schmelzpunkt etwa 100° aus. Ausbeute roh 20 g = 95% der Theorie. Eine weitere geringe Menge läßt sich durch Ausäthern des Filtrats erhalten.

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 327

Bei wiederholtem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol-Ligroin erhält man das reine α -8-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XI) in kurzen Nadelchen vom konstanten Schmp. 138—139°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung krystallisiert es in schönen, derben Platten.

0,0729 g gaben 0,2008 g CO₂ und 0,0455 g H₂O.
0,1084 g „ 5,20 ccm trockn. N bei 16° und 731 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,14 %
H	6,72	6,98 „
N	5,49	5,71 „

Das Oxim ist fast unlöslich in wäßrigen Alkalien. Auch nach stundenlangem Kochen mit wäßriger Kalilauge bleibt der größte Teil ungelöst, ein weiterer Teil krystallisiert beim Erkalten wieder aus, der kleine Rest fällt beim Ansäuern mit Essigsäure. Dagegen gelingt es, durch Aufnehmen mit wenig Alkohol und Verdünnen mit wäßriger Lauge das Oxim in Lösung zu bringen; auch in diesem Falle scheidet es sich beim Stehen oder beim Verdampfen des Alkohols wieder aus.

Das α -Oxim läßt sich unverändert destillieren, es siedet unter 10 mm Druck bei 218°.

Durch Einengen der Mutterlauge des α -Oxims und fraktionierte Kristallisation der erhaltenen unreinen Produkte gelingt es, geringe Mengen des β -8-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims (XII) in brillantartig glitzernden Würzchen oder lockeren Nadelbüscheln vom Schmp. 119—120° zu erhalten. Die Ausbeute an reinem β -Oxim betrug stets weniger als 2% des Rohproduktes.

3,602 mg gaben 9,950 mg CO₂ und 2,14 mg H₂O.
2,347 mg „ 0,128 ccm N bei 22° und 733 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,86 %
H	6,72	6,65 „
N	5,49	5,85 „

Der Löslichkeitsunterschied der beiden Oxime ist nur gering, kleiner in Ligroin als in Benzol, so daß ihre Trennung recht langwierig ist. Beide Oxime sind an der Luft un-

beständig und zersetzen sich nach einigen Monaten zu einem zähen braunen Öl.

Sämtliche Versuche, das α -Oxim in das β -Oxim umzulagern, schlugen fehl:

Nach längerem Kochen in Eisessiglösung resultiert unverändertes α -Oxim. Beim Behandeln der absolut-ätherischen Lösung des α -Oxims mit trockenem Chlorwasserstoff oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension in konzentrierter Salzsäure¹⁾ und 14 tägigem Stehen erhält man das gelbe salzsaure Salz des α -Oxims, das bei 127—130° unter Zersetzung schmilzt und beim Schütteln mit Sodalösung, sowie beim Erhitzen das unveränderte α -Oxim liefert.

Versuche, umgekehrt das β -Oxim in das α -Oxim umzuwandeln, mußten wegen der geringen Menge, in der ersteres zur Verfügung stand, leider unterbleiben.

Das α -Oxim erweist sich Säuren gegenüber als sehr beständig, beim Erwärmen mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure bzw. verdünnter Schwefelsäure auf 100°, sowie bei 36 stündigem Stehen in konzentrierter Schwefelsäure bleibt es unverändert.

Benzoylderivat des α -3-Methoxy-4,6-dimethylbenzophenonoxims

0,2 g des α -Oxims werden mit 0,1 g Benzoylchlorid in Pyridin über Nacht stehen gelassen und dann in überschüssige eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es scheidet sich ein Öl aus, das beim Reiben rasch erstarrt. Aus Alkohol farblose, spießige Nadeln vom Schmp. 135—136°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, Benzol und Ligroin. Ausbeute 0,2 g.

0,1362 g gaben 5,30 ccm trockn. N bei 23° und 732 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}O_3N$ (359,3):	Gefunden:
N 3,90	4,32 %

Beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge wird das α -Oxim glatt zurückerhalten.

¹⁾ O. Brady u. G. Bishop, Journ. Chem. Soc. London 127, 1362 (1925).

Beckmannsche Umlagerung des α -3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

2 g des α -Oxims wurden mit 3 g Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung 10 Minuten unter Eiskühlung behandelt. Nach Zugabe von Eis wurde die ätherische Lösung abgetrennt und der Äther verdampft. Bereits beim Einengen kristallisierten 1,5 g farbloser Nadelchen vom Schmp. 141° bis 142°, bei nochmaligem Einengen weitere 0,2 g vom Schmp. 140° bis 141°. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 141° bis 142°, sie war leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. Verseifung (s. u.) und Analyse identifizierten sie als 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV).

0,1882 g gaben 0,8802 g CO₂ und 0,0875 g H₂O.

0,1451 g „ 7,28 ccm trockn. N bei 21° und 780 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,2):		Gefunden:
C	75,26	75,05 %
H	6,72	7,09 „
N	5,49	5,56 „

Verseifung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilids (XV)

0,5 g des Anilids werden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, alkalisch gemacht und erneut ausgeäthert.

Den sauren Ätherauszug schüttelt man mit verdünnter Kalilauge aus, säuert die alkalische Lösung an und äthert wieder aus. Die beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Krystallmasse liefert beim Umlösen aus heißem Wasser gelbe, nach wiederholtem Umkrystallisieren (Tierkohle) farblose Nadelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX) vom Schmp. 185—186°. Diese sind leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und heißem, schwer in kaltem Wasser, sie sublimieren beim Erhitzen mit stechendem Geruch. Die Konstitution ergibt sich aus der des analogen 3-Oxy-4,6-dimethylanilins (XX, s. u.), die durch Vergleichspräparat erwiesen wurde; wegen der Entstehung aus demselben Keton muß die Stellung der entsprechenden Gruppen am Kern die gleiche sein.

330 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

E. Gunter¹⁾ gibt für die Säure den Schmp. 170,5° an, offenbar hat er eine isomere Säure in Händen gehabt.

3,154 mg gaben 7,470 mg CO₂ und 1,74 mg H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ (166,1):		Gefunden:
C	65,04	64,61 %
H	6,07	6,17 „

Der alkalische Ätherauszug hinterläßt wenige Tropfen eines braunen Öls (Anilin); Identifizierung durch Umwandlung in Benzanilid und Mischprobe.

Beckmannsche Umlagerung des β -3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

0,1 g des β -Oxims wurden genau nach obigen Angaben mit Phosphorpentachlorid behandelt. Nach Versetzen mit Eis, Abtrennen und Einengen der ätherischen Lösung kristallisierten 0,1 g N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethylanilin (XVI) in farblosen filzigen Nadelchen vom Schmelzpunkt 153—154°. Der Schmelzpunkt des reinen Stoffes lag bei 154—155°, die Ausbeute war quantitativ. Die Konstitution ist dadurch erwiesen, daß dieselbe Substanz beim Methylieren des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethylanilins (XX, s. d.) erhalten wurde. Beim Verseifen mit Salzsäure im Rohr entstand Benzoesäure.

4,404 mg gaben 12,105 mg CO₂ und 2,77 mg H₂O.
3,261 mg „ 0,167 ccm N bei 24° und 725 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,3):		Gefunden:
C	75,26	74,99 %
H	6,72	7,04 „
N	5,49	5,62 „

Benzoylderivat des 2-Methoxy-3,5-dimethylanilins (XXIV)

Da das Umlagerungsprodukt des β -3-Methoxy-4,6-dimethylbenzophenonoxims zunächst für N-Benzoyl-2-methoxy-3,5-dimethylanilin gehalten wurde, haben wir dieses als Vergleichspräparat synthetisch dargestellt:

¹⁾ Ber. 17, 1608 (1884).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 331

Wir gingen aus vom 5-Nitro-4-oxy-1,3-dimethylbenzol¹⁾ und methylierten dieses nach der von F. Ullmann²⁾ für o-Nitrophenol beschriebenen Methode: 10 g Kaliumsalz des obigen Nitrophenols, im Trockenschrank scharf getrocknet, werden noch heiß mit 6 ccm wasserfreiem Toluol und 12 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat gemischt, und das Gemisch eine Stunde auf 110—120° erhitzt, wobei sich die rote Schmelze binnen kurzem gelb färbt. Nach Zugabe von Wasser wird alkalisch gemacht, aufgeköcht, und das abgeschiedene gelbe Öl ausgeäthert und fraktioniert. 7 g 5-Nitro-4-methoxy-1,3-dimethylbenzol vom Sdp. 268—269°.

5,5 g des durch Reduktion daraus gewonnenen Methoxyxylidins werden mit 5,5 g Benzoylchlorid in Pyridin 24 Stunden stehen gelassen und dann in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das Benzoylderivat fällt als farbloses Öl aus (8,7 g = 95% d. Th.), das ausgeäthert und über sein salzsaures Salz gereinigt wird. Beim Verreiben mit wenig konzentrierter Salzsäure erstarrt die Masse zu dem salzsauren Salz, das sich aus einem Gemisch von Äther und konzentrierter Salzsäure umlösen läßt. Es krystallisiert dann in farblosen, feinen Nadelchen, die sich bei etwa 70°, ebenso beim Stehen an der Luft und bei Berührung mit Wasser zersetzen. In Äther ist das Salz, ebenfalls unter Dissoziation, glatt löslich. Beim Zersetzen mit Wasser erhält man das freie Anilid als farbloses, halbfestes Öl, das jetzt beim Reiben rasch erstarrt und nunmehr bei 45—46° schmilzt. Es ist spielend löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in niedrig siedendem Petroläther, aus dem es in großen, glänzenden Platten vom Schmp. 48—49° krystallisiert.

0,1448 g gaben 0,3971 g CO₂ und 0,0902 g H₂O.
0,1967 g „ 10,01 ccm trockn. N bei 16° und 727 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,2):	Gefunden:
C 75,26	75,07%
H 6,72	6,99 „
N 5,49	5,75 „

¹⁾ W. R. Hodgkinson u. L. Limpach, Journ. Chem. Soc. London 63, 105 (1893).

²⁾ Ann. Chem. 327, 114 (1903).

3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon

Die Darstellung dieses Ketons geschieht genau analog der des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) nach Friedel und Crafts aus 10 g 1,3,4-Xylenol-äthyläther, 12 g Benzoylchlorid und 15 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung.

Das Rohketon, ein gelbes dickflüssiges Öl vom unscharfen Sdp. 190—200° (Hauptmenge 190—191°) bei 10 mm Druck, besteht zur Hauptsache aus 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenon. Daneben enthält es wie das entsprechende Methoxyketon bis zu 30% 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) und etwas 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII). Es liefert daher bei der Oximierung neben den fast alkalilöslichen Oximen des 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (vgl. unten) wie das rohe Methoxyketon die alkalilöslichen Oxime des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons (XIV) und des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons (XIII). Ausbeute an Rohketon 6 g = 35% der Theorie.

0,1541 g gaben 0,4512 g CO₂ und 0,0969 g H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₂ (254,2):		Gefunden:
C	80,28	79,88 %
H	7,14	7,04 „

Oxime des 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenons

Die Darstellung entspricht der der analogen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxime (XI und XII).

Das α -3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim bildet wärzchenförmig angeordnete kurze Nadelchen vom Schmp. 148—149°. Diese sind leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und zersetzen sich an der Luft in einigen Monaten zu einem zähen braunen Öl.

3,278 mg gaben 9,070 mg CO₂ und 2,08 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N (269,3):		Gefunden:
C	75,80	75,49 %
H	7,12	6,98 „

Daneben, durch Auslesen abtrennbar, wenig β -3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim: Büschelige Nadelchen vom Schmp. 133—134°, die wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden konnten.

Beckmannsche Umlagerung des α -3-Äthoxy-
4,6-dimethyl-benzophenonoxims

0,2 g des Oxims wurden mit 0,3 g Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung in üblicher Weise behandelt. Aus dem Äther krystallisierten nach dem Einengen 0,2 g 3-Äthoxy-4,6-dimethyl-benzanilid vom Schmp. 156—157°.

Zum Beweis der Konstitution wurde es mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Als Spaltprodukte resultierten wie bei dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XV) 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), die durch den Schmp. 182—183°, sowie Mischprobe, und Anilin, das als Benzanilid identifiziert wurde.

3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII)

15 g 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VII) werden in Eisessig gelöst und mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 zwei Stunden zum Sieden erhitzt (Badtemperatur 130—140°). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert, und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Behandeln der Lauge mit Kohlendioxyd scheidet sich das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon in schmutzigen Flocken vom Schmp. etwa 130° ab, die sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmp. 139—140° und Mischprobe mit dem bei der Darstellung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons (VII) als Nebenprodukt anfallenden Keton vom Schmp. 140—141° identifizieren lassen. Ausbeute 9,7 g = 70% der Theorie; 4 g des Ausgangsmaterials wurden unverseift zurückgewonnen.

Vermutlich ist das Keton identisch mit dem von A. Linari¹⁾ durch Erhitzen des 1,3,4-Xylylbenzoats (VI) mit Benzoylchlorid und Chlorzink erhaltenen, als „Benzo-1,3-xylenol-4“ beschriebenen Keton, für das Linari allerdings einen 5° höheren Schmp. (145—146°) angibt. Eine sichere Aussage können wir nicht machen, da es nicht gelang, das Keton nach der Methode von Linari darzustellen. Dagegen konnte von unserem 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon nach der Vorschrift desselben Ver-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 33 (II), 60 (1903).

334 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

fassers ein Bromderivat dargestellt werden, das aus verdünntem Alkohol in Büscheln von Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 156—157° zeigte. Die Eigenschaften stimmen also mit denen des von A. Linari beschriebenen Dibromderivates gut überein, doch hat dieser einen Schmp. von 161—162° angegeben.

Wenn unsere Ansicht richtig wäre, so ergäbe sich, daß auch bei der Synthese von Linari die Benzoylgruppe nicht in *o*-Stellung zum Phenolsauerstoff, sondern in *o,p*-Stellung zu den beiden Methylgruppen eingegriffen hat.

Weniger kostspielig, aber in schlechterer Ausbeute gelingt die Verseifung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons mit Aluminiumchlorid: 5 g des Ketons werden mit 5 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und etwas Salzsäure wird eine $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasserdampf behandelt, das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Einleiten von Kohlendioxyd scheidet sich das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon in Nadelchen vom Schmp. 130—135° ab. Ausbeute 1,5 g = 32% der Theorie. Etwa die Hälfte des Ausgangsmaterials wurde unverseift zurückgewonnen.

Methylierung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenons

10 g des Ketons (VIII) werden in alkalischer Lösung mit 10 g Dimethylsulfat geschüttelt, bis die unter Temperatursteigerung einsetzende Reaktion vorüber ist und das Thermometer ohne äußere Kühlung zu sinken beginnt. Es scheidet sich ein blaßgelbes Öl ab (8 g), das nach dem Verkochen des überschüssigen Dimethylsulfats ausgeäthert und unter vermindertem Druck fraktioniert wird. Farbloses, viscoses Öl vom Sdp. 196—198° bei 10 mm Druck. Die Identität mit dem nach Friedel und Crafts aus 1,3,4-Xylenol-methyläther und Benzoylchlorid erhaltenen Hauptprodukt wurde durch Oximierung erwiesen.

3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII)

10,5 g des Ketons in 80 ccm Alkohol werden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 14 g Ätzkali in je 20 ccm Wasser (Molverhältnis 1 : 2 : 6) 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Ver-

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 335

dampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wird Kohlendioxyd eingeleitet. Schmutzigweiße Flocken vom Schmelzpunkt etwa 175°, aus Benzol farblose Nadelchen vom Schmp. 182 bis 183°, die in Äther und Alkohol leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 11 g.

0,1591 g gaben 0,4200 g CO₂ und 0,0856 g H₂O.
 0,1588 g „ 8,40 ccm trockn. N bei 24° und 728 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N (241,2):	Gefunden:
C 74,66	74,84 %
H 6,27	6,26 „
N 5,81	5,78 „

Das Oxim ist merklich wasserlöslich, aus seiner alkoholischen Lösung wird durch Wasser nichts gefällt. Auch nach dem Verkochen des Alkohols bleibt die Lösung in der Hitze klar und erst beim Abkühlen entsteht eine Trübung, die von Alkalien gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt wird.

Beckmannsche Umlagerung des 3-Oxy-4,6-dimethylbenzophenonoxims

Wird das Oxim in üblicher Weise mit Phosphorpentachlorid in absolut-ätherischer Lösung behandelt, so entsteht auch bei -20° ausschließlich eine Phosphorsäureverbindung, die beim Einengen ihrer ätherischen Lösung als farbloses Öl ausfällt und beim völligen Verdampfen des Äthers glasig erstarrt. Aus Ligroin und Benzol erscheint die Substanz in farblosen amorphen Flocken, die sich nach vorhergehendem Erweichen bei 90—100° zersetzen, beim Verglühen einen Rückstand hinterlassen und nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure Phosphorsäurereaktionen geben.

Zu wohldefinierten Umlagerungsprodukten gelangt man mit Beckmannschem Gemisch: 6 g des Oxims werden mit 60 g Eisessig und 12 g Essigsäureanhydrid in einer Selterwasserflasche unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und die verschlossene Flasche 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Äther wird wiederholt mit Wasser, sodann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und der Äther verdampft. Schon beim Einengen krystallisiert das N-Benzoyl-3-acetoxy-4,6-dimethyl-anilin (XVII, 2,8 g) in kurzen Nadelchen vom Schmp. 126—127° aus. Der Schmelz-

336 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

punkt der reinen Substanz liegt bei 127—128°, sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin.

0,1124 g gaben 0,2955 g CO₂ und 0,0642 g H₂O.
0,1641 g „ 7,80 ccm trockn. N bei 16° und 728 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ O ₂ N (288,2):		Gefunden:
C	72,06	71,72 %
H	6,05	6,89 „
N	4,95	5,03 „

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Acetyl-derivats mit Lauge entsteht eine rasch wieder verschwindende Trübung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Kohlendioxyd eingeleitet, es fällt in guter Ausbeute (94% der Theorie) das 3-Oxy-4,6-dimethyl-anilid der Benzoesäure (XXI) in weißen Flocken vom Schmp. 172—173° aus. Aus Äther werden farblose, filzige Nadelchen vom Schmp. 173—174° erhalten, die ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Benzol, noch schwerer in Ligroin löslich sind.

0,0802 g gaben 0,2191 g CO₂ und 0,0464 g H₂O.
0,0877 g „ 8,48 ccm trockn. N bei 15° und 732 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,53 %
H	6,27	6,47 „
N	5,81	5,87 „

Beim weiteren Einengen der ätherischen Mutterlauge des Acetylderivats krystallisieren noch 0,6 g schmutzigweißer Nadelchen vom unscharfen Schmp. 110—113°, die bei der Verseifung ebenfalls N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilin ergeben. Beim völligen Verdampfen des Äthers hinterbleibt 1 g eines zähen, gelben Öls, das durch Verseifung in Flocken vom Schmp. 165 bis 185° umgewandelt wird. Aus Benzol 0,1 g farbloser Blättchen vom unscharfen Schmp. 189—190°, aus der Mutterlauge völlig rein 0,2 g N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilin (XXI) vom Schmp. 173—174°. Die Blättchen erweisen sich durch Mischprobe als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII), das durch Schmelzen des salzsauren Salzes des Oxims (vgl. u.) leichter dargestellt werden kann. Der Schmelzpunkt des reinen Stoffs liegt bei 211—212°.

5,052 mg gaben 13,850 mg CO₂ und 2,94 mg H₂O.
4,820 mg „ 0,219 ccm N bei 19° und 725 mm.

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 337

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241,2):		Gefunden:
C	74,66	74,79 %
H	6,27	6,51 „
N	5,81	5,65 „

Versuch zur Darstellung eines isomeren 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxims

1 g des Oxims wurde nach O. Brady und G. Bishop¹⁾ in konzentrierter Salzsäure suspendiert und mehrere Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Oxim verwandelte sich in ein gelbes, salzsaures Salz, das sich bei etwa 135° zersetzte, dann wieder erstarrte und bei über 200° endgültig schmolz (vgl. u.). Nach 14 Tagen wurde das Salz mit kalter verdünnter Sodalösung zersetzt. Es resultierte unverändertes Oxim vom Schmp. 180—181°.

Eine größere Probe des salzsauren Salzes wurde im Reagenzglas geschmolzen. Beim Zerreiben der erstarrten Schmelze entstand ein grauweißes Pulver vom unscharfen Schmp. 190 bis 205°. Aus Benzol farblose Nadelchen von 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilid (XXII), Schmp. 211—212°.

Methylierung des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilins

0,5 g des Anilids (XXI) werden in alkalischer Lösung mit 0,5 g Dimethylsulfat geschüttelt; man erhält weiße Flocken vom Schmp. 149—150°, die aus Äther in filzigen Nadelchen vom Schmp. 154—155° krystallisieren und sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als N-Benzoyl-3-methoxy-4,6-dimethyl-anilin (XVI) erweisen.

Verseifung des N-Benzoyl-3-oxy-4,6-dimethyl-anilins

0,7 g des Anilids (XXI) werden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Natronlauge wird Kohlendioxyd eingeleitet und ausgeäthert. Aus dem Äther krystallisieren beim Einengen blaßgelbe Nadelchen (0,2 g) vom Schmp. 162—163°, die durch Analyse und Mischprobe mit einem nach E. Bamberger

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 127, 1357 (1925).

338 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

und E. Reber¹⁾ dargestellten Vergleichspräparat als 1,3-Dimethyl-4-oxy-6-amino-benzol (XX) identifiziert werden können. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 0,1 g eines weniger reinen Produktes.

0,1147 g gaben 10,80 ccm trockn. N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ ON (187,1):	Gefunden:
N 10,22	10,58 %

Die sodaalkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert, der Äther hinterläßt Benzoesäure (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Verseifung des 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzanilids (XXII)

60 mg des Anilids wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt und der Rohrinhalt wie üblich aufgearbeitet.

Als Spaltprodukte resultierten wie bei dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzanilid 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzoesäure (XIX), die durch ihren Schmp. 180—181° und Mischprobe, und Anilin, das als Benzanilid identifiziert wurde.

2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX)

Dieses Keton völlig rein zu gewinnen, ist uns nicht gelungen. Es entsteht bei der Darstellung des 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenons als Nebenprodukt (vgl. dort), ferner neben anderen Ketonen bei der Friesschen Verschiebung des 1,3,4-Xylylbenzoats. Bei der Aufarbeitung erhält man es als ein gelbes, dickes Öl vom Sdp. 202° bei 20 mm Druck, welches jedoch stets noch wenig 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) enthält, das bei längerem Stehen zum Teil auskrystallisiert.

2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim (XIV)

1,1 g des Ketons in 12 ccm Alkohol werden mit 1,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ätzkali in je 3 ccm Wasser eine Stunde zum Sieden erhitzt, wonach die anfangs braune Farbe des Gemisches in Gelb umgeschlagen ist. Nach Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wird Kohlen-

¹⁾ Ber. 40, 2266 (1907).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 339

dioxyd eingeleitet; der farblose, flockige Niederschlag schmilzt unscharf von 120—145°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim in farblosen Nadeln vom Schmp. 153—154°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 0,7 g = 60% der Theorie.

3,585 mg gaben 9,680 mg CO₂ und 1,95 mg H₂O.
2,822 mg „ 0,145 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N (241,2):	Gefunden:
C 74,66	74,71 %
H 6,27	6,17 „
N 5,81	5,88 „

Aus der Mutterlauge krystallisieren neben weiteren Nadeln desselben Oxims blaßgelbe Wäzchen von wechselnden, unscharfen Schmelzpunkten zwischen 130° und 140°. Sie stellen wahrscheinlich Mischkrystalle des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims (XIV) mit dem 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIII) dar. Beim erneuten Umkrystallisieren nach mechanischem Auslesen liefern sie die gleichen Wäzchen neben viel Nadeln des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus zu etwa gleichen Teilen 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol, das charakteristische Umlagerungsprodukt des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims (vgl. u.), und eine Phosphorsäureverbindung, wie sie das 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxim (XIV) bei entsprechender Behandlung ausschließlich liefert. Die Analyse der Wäzchen stimmt auf die Bruttoformel eines Oxy-dimethyl-benzophenonoxims:

3,915 mg gaben 10,780 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O.
2,582 mg „ 0,147 ccm N bei 21° und 732 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N (241,2):	Gefunden:
C 74,66	75,12 %
H 6,27	6,46 „
N 5,81	6,37 „

Für die Darstellung des in der Überschrift genannten Oxims ist es zweckmäßiger, von dem rohen 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon auszugehen, um die bei der Isolierung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenons eintretenden großen Verluste zu vermeiden:

Das Rohketon wird in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Ätzkali in wäßriger Lösung eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols werden die 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenonoxime durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden, abfiltriert und der Rest durch Ausäthern entfernt. Beim anschließenden Einleiten von Kohlendioxyd fällt das stärker saure 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxim aus. Ausbeute 10—30% der Theorie, je nach der Zusammensetzung des Rohketons.

Beckmannsche Umlagerung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenonoxims

2 g des Oxims wurden in absolut-ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit 3 g Phosphorpentachlorid 10 Minuten lang digeriert. Nach Zersetzen mit Eis und Abtrennen wurde der Äther verdampft, er hinterließ ein lichtbraunes Öl, das in einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Es wurde mit Alkohol aufgenommen und mit etwas Kalilauge versetzt. Auf Zusatz von Wasser schieden sich 0,7 g farblose, filzige Nadelchen vom Schmp. 99—100° aus, die aus völlig reinem 2-Phenyl-5,7-dimethyl-benzoxazol (XXIII) bestanden. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß durch Destillieren von N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilin nach K. v. Auwers, H. Bundesmann und H. Wieners¹⁾ ein Vergleichspräparat dargestellt wurde; die Mischprobe bewies die Identität.

Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther hinterließ 0,3 g des unveränderten Oxims vom Schmp. 152—153°. Durch Fällen mit Kohlendioxyd wurden weitere 0,6 g vom unscharfen Schmp. 145—150° erhalten, insgesamt 45% des angewandten Oxims.

Nach dem Abfiltrieren des Oxims wurde mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein braunes, schwer ätherlösliches Öl (0,2 g) ab, das durch positive Phosphorsäurereaktion im Glührückstand bzw. nach wiederholtem Abrauchen mit rauchender Salpetersäure als Phosphorsäureverbindung erwiesen wurde.

Das oben erwähnte N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilin wurde aus dem im Verlauf dieser Arbeit als Vergleichspräparat dargestellten N-Benzoyl-2-methoxy-3,5-dimethyl-

¹⁾ Ann. Chem. 447, 196 (1926).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 341

anilin (XXIV) durch Verseifung gewonnen: 1,2 g des Anilids werden in Eisessiglösung mit 2,5 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 zwei Stunden am Steigrohr gekocht. Das Gemisch erstarrt dabei rasch zum größten Teil, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich braune Flocken vom Schmp. 160—165° aus. Aus Alkohol farblose Nadelchen des N-Benzoyl-2-oxy-3,5-dimethyl-anilins vom Schmp. 187—188°¹⁾, Ausbeute 1,0 g.

Friessche Verschiebung des 1,3,4-Xylylbenzoats (VI)

1,3,4-Xylylbenzoat wurde in Anlehnung an die Claisen'sche Vorschrift²⁾ aus 1,3,4-Xylenol, Benzoylchlorid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in benzolischer Lösung dargestellt. Sdp. 186—188° bei 12 mm Druck, Schmp. 88—89°, Ausbeute 75% der Theorie.

80 g 1,3,4-Xylylbenzoat werden der von K. v. Auwers, H. Bundesmann und F. Wieners³⁾ gegebenen allgemeinen Vorschrift entsprechend unter Eiskühlung mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, und das Gemisch in einem mit Steigrohr versehenen Kolben in ein zuvor auf 180 bis 140° angeheiztes Ölbad gebracht, wobei sofort eine lebhafte Salzsäureentwicklung einsetzt. Nach vierstündigem Erhitzen wird in üblicher Weise mit Eis und etwas Salzsäure zersetzt, eine halbe Stunde Wasserdampf eingeleitet und das suspendierte braune Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und eingedampft, sie hinterläßt unverändertes 1,3,4-Xylylbenzoat als braunes Öl, das sich durch seinen Siedepunkt identifizieren läßt (50 g = 70%).

Beim Behandeln des alkalischen Auszugs mit Kohlendioxyd fallen dunkelbraune, halbölige Flocken (13,4 g = 17% der Theorie) aus, die aus Benzol-Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert werden. Braun gefärbte Nadeln vom unscharfen Schmp. 130—150°, die in verdünnter Kalilauge gelöst, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt werden. Aus der alkalischen Lösung werden durch Kohlendioxyd lichtbraune Nadelchen vom

¹⁾ K. v. Auwers, H. Bundesmann u. H. Wieners, Ann. Chem. 447, 196 (1926). ²⁾ L. Claisen, Ber. 27, 3182 (1894).

³⁾ Ann. Chem. 447, 175 (1926).

Schmp. 163—164° ausgefällt, die sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem synthetisch dargestellten Vergleichspräparat (vgl. u.) als 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X) erweisen.

Der Äther hinterläßt ein braunes Öl, das nach Aufnehmen mit Alkohol, Versetzen mit etwas Kalilauge und Verdünnen mit Wasser mit Kohlendioxyd behandelt wird. Es fallen weiße Flocken vom unscharfen Schmp. 120—130° aus. Aus verdünntem Alkohol flache Nadeln vom Schmp. 139—140°, die durch Mischprobe mit dem durch Verseifen aus dem 3-Methoxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VII) erhaltenen Präparat als 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon (VIII) identifiziert werden können.

Die vom Umkrystallisieren des rohen Reaktionsproduktes hinterbliebene Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten ein mit farblosen Nadeln durchsetztes, zähes, braunes Öl, das mit Äther aufgenommen und unter vermindertem Druck fraktioniert wird. Als Hauptfraktion geht 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon (IX) als gelbes, dickes Öl vom Sdp. 198—200° bei 12 mm Druck über. Die Identifizierung erfolgte wie üblich durch Oximierung. Zwischen 200° und 220° geht ein noch wesentlich zäheres gelbes Öl über, vermutlich 3-Oxy-4,6-dimethyl-benzophenon, das durch die Oximierung auch im Hauptlauf nachgewiesen werden kann.

Der Versuch verlief in gleicher Weise, wenn man das Gemisch von 1,3,4-Xylylbenzoat und Aluminiumchlorid über Nacht stehen ließ und dann langsam im Verlauf von 4 Stunden auf 120° erhitzte.¹⁾

4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon

p-Xylenol-methyläther wird in sehr guter Ausbeute aus p-Xylenol und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten.

Das Keton wird in üblicher Weise nach Friedel und Crafts dargestellt: 10 g p-Xylenol-methyläther, 11 g Benzoylchlorid und 15 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Die anfangs recht lebhaftere Reaktion ist nach $\frac{3}{4}$ Stunden völlig beendet. Das Keton, das von P. Bartolotti und A. Linari²⁾ unter der Bezeichnung „Methyläther des Benzo-1,4-xylenols-2“ als zähe, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194°

¹⁾ K. v. Auwers, H. Bundesmann u. F. Wieners, Ann. Chem. 447, 175 (1926).

²⁾ Gazz. chim. Ital. 32 (I), 497 (1902).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 343

bis 195° bei 10 mm Druck beschrieben wird, siedet unter 12–13 mm Druck bei 202–204°. Beim Stehen sowie beim Anreiben mit etwas Alkohol erstarrt es zu farblosen Nadelchen vom Schmp. 58–59°, die aus Petroläther umkrystallisiert werden und dann konstant bei 60–61° schmelzen. Spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln, Ausbeute 9,5 g.

4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon (X)

9,5 g 4-Methoxy-2,5-dimethyl-benzophenon werden in Eisessiglösung mit 20 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das ausgeschiedene braune Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd fällt das 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenon in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 160–161° aus. Aus Benzol-Ligroin farblose Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt 166–167°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Ausbeute 5 g.

0,0982 g gaben 0,2868 g CO₂ und 0,0568 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ (226,2):		Gefunden:
C	79,62	79,54 %
H	6,24	6,47 „

Das Keton ist jedenfalls identisch mit den von P. Bartolotti und A. Linari¹⁾ beschriebenen „Benzo-1,4-xylol-2“ vom gleichen Schmelzpunkt. Doch schmolz ein nach den Angaben der genannten Verfasser¹⁾ aus unserem Keton dargestelltes Acetylderivat konstant bei 57–58°, während jene den Schmelzpunkt zu 62–62,5° angegeben haben.

2,7 g = 28% des Ausgangsmaterials wurden unverseift zurückgewonnen.

II. Über asymmetrische o,o'-substituierte Benzophenone und ihre Oxime (bearbeitet von A. Wächterowitz²⁾)

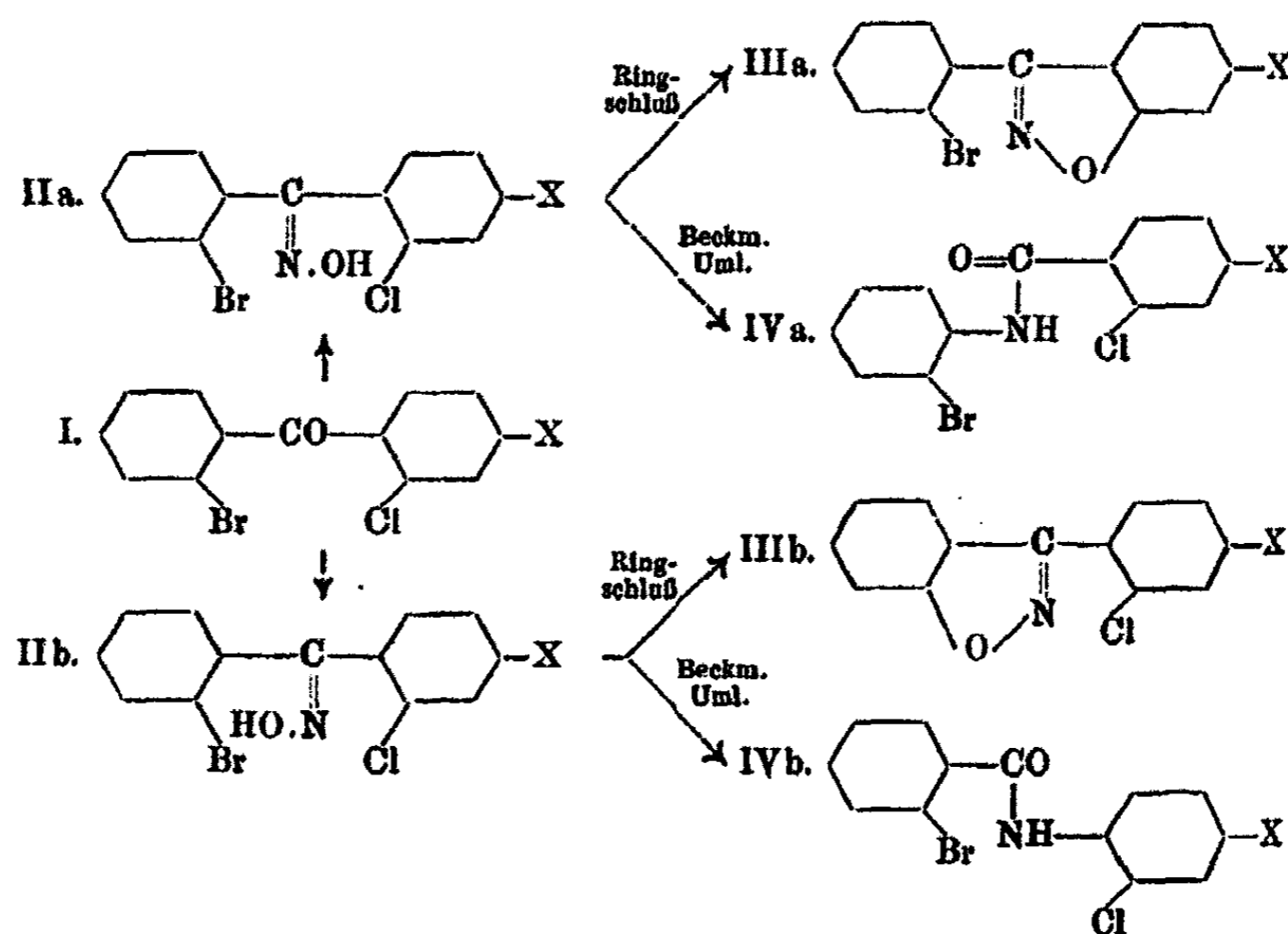
Alle bisherigen Versuche³⁾, die Konfiguration von Benzophenonoximen durch ihre Neigung zu Ringschlüssen unter Be-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 32 (I), 494 (1902).

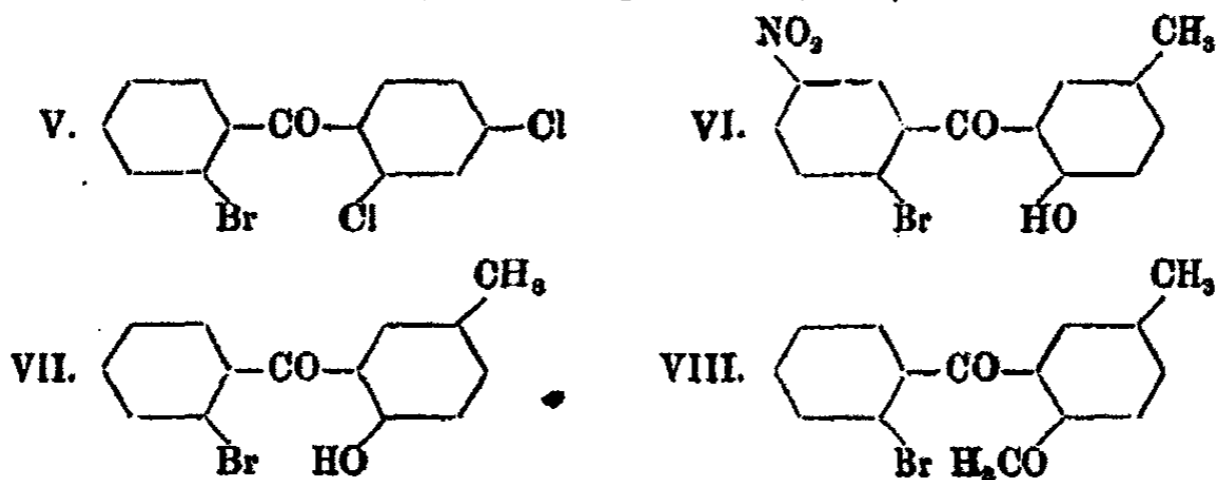
²⁾ Vgl. Inauguraldissertation von A. Wächterowitz, Tübingen 1927.

³⁾ Mit einer Ausnahme, von der unten noch die Rede sein wird.

teilung des o-ständigen Substituenten im Benzolkern zu ermitteln, sind mit Oximen ausgeführt worden, in denen nur in einem Kern die o-Stellung substituiert war. Die einseitige o-Substitution hat aber fast stets die unangenehme Folge, daß von den beiden möglichen stereoisomeren Oximen nur das eine faßbar ist. Es war zu erwarten, daß dieser lästige Effekt durch beiderseitige o-Substitution wieder zum Verschwinden gebracht würde. Sorgte man außerdem dafür, daß trotzdem das Benzophenon unsymmetrisch war, und traf die Auswahl der o-Substituenten so, daß beide imstande waren, mit der Oximidogruppe unter Ringschluß zu reagieren, so bestand die Hoffnung, daß nicht nur das Oxim in beiden stereoisomeren Formen zu isolieren war, sondern auch, daß diese beiden Formen sich einerseits durch ihr Verhalten bei der Ringschließung (Bildung zweier verschiedener Ringe) und andererseits durch die Produkte der Beckmannschen Umlagerung voneinander unterscheiden und miteinander vergleichen lassen würden. Die gedachte Reaktionsfolge wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß eine ganze Reihe o,o'-substituierter unsymmetrischer Benzophenone bekannt sind¹⁾; sie sind aber alle entweder sehr schwer zugänglich oder für unsere Zwecke nicht geeignet. Wir haben daher für unsere Versuche eine Reihe von Benzophenonen neu dargestellt; es sind die folgenden: 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (V), 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methylbenzophenon (VI), 2-Brom-2'-oxy-5'-methylbenzophenon (VII) und 2-Brom-2'-methoxy-5'-methylbenzophenon (VIII).



Das erstgenannte Keton (V) schien von vornherein für unsere Zwecke am geeignetsten zu sein, denn es entspricht genau der Formel I, und man konnte hoffen, daß die Reaktionsfolge I—IVa bzw. IVb sich an ihm verwirklichen lassen würde. Leider ist das aber nicht der Fall. Schon die Oximierung macht die größten Schwierigkeiten. Daß doppelte (ein- oder beiderseitige) o-Substitution in Benzophenonen vielfach die Oximierung erschwert, ist bekannt; weder 2,4,6-Trimethyl-²⁾, noch 2,2',4'-Trimethyl-³⁾, noch 2,4,2',4'-Tetra-methylbenzophenon⁴⁾ haben sich in Oxime überführen lassen; die Methylgruppe wirkt also sehr stark hindernd. Auch von allen bekannten o,o'-dihalogen-substituierten Benzophenonen [z. B. 2,5,2',5'-⁵⁾ und 2,4,2',4'-Tetrachlor-⁶⁾, 2,2'-Dijod-⁷⁾ und 2,2'-Di-

¹⁾ Eine Übersicht findet man in der Dissertation von A. Wächterowitz, S. 10 u. 11.

²⁾ A. Hantzsch, Ber. 23, 2772 (1890).

³⁾ A. W. Smith, Ber. 24, 4050 (1891).

⁴⁾ J. Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 26, 286 (1907).

⁵⁾ J. F. Norris u. E. H. Green, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 498 (1901).

⁶⁾ J. Böeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27, 9 (1908).

⁷⁾ G. Heyl, dies. Journ. [2] 60, 447 (1899).

brom-4'-methoxy-benzophenon¹⁾) sind Oxime nicht beschrieben. Dementsprechend ließ sich nun auch unser Keton V auf keine Weise in ein Oxim umwandeln. Wohl gelang es schließlich durch stundenlanges Kochen mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, das Hydroxylamin zur Reaktion zu bringen, aber die Umsetzung ging unter diesen energischen Bedingungen gleich über die erste Phase (IIb, X = Cl) hinaus, unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstand das Indoxazen (IIIb, X = Cl). Ob auch das isomere Indoxazen (IIIa, X = Cl) entstanden war, ließ sich nicht mit aller Sicherheit feststellen. Die Mutterlauge des 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazens (IIIb) enthielt ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war; die Analyse des Öls sprach dafür, daß es neben nur noch wenig unverändertem Keton und viel Dichlorindoxazen auch beträchtliche Mengen 3-(2-Bromphenyl)-6-chlor-indoxazen (IIIa, X = Cl) enthielt. In äußerst geringer Menge war außerdem ein alkalilöslicher, stickstoffreier Stoff entstanden, der Analyse nach ein Brom-chlor-oxy-benzophenon; wir nehmen an, daß durch das lange Kochen mit Alkali das Chloratom in 4'-Stellung, das durch die p-ständige Carbonylgruppe etwas aufgelockert ist, gegen Hydroxyl abgetauscht worden ist und halten die Formel IX für die wahrscheinlichste.

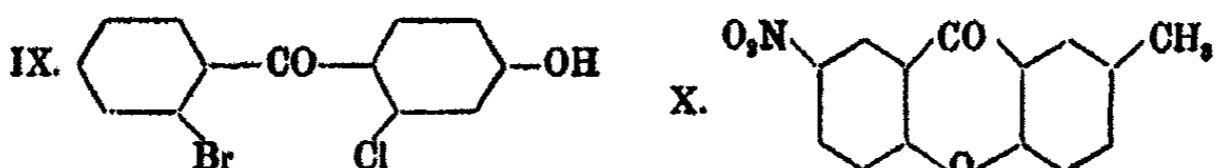
Nach diesen Erfahrungen sahen wir von der Untersuchung weiterer o,o'-Dihalogen-benzophenone ab und wandten uns o-Halogen-o'-oxy- und -methoxy-benzophenonen zu. Im Gegensatz zu Methylgruppen und Halogenatomen scheinen Hydroxyl- und Alkoxygruppen in o-Stellung die Leichtigkeit der Oximierung nicht zu beeinträchtigen; so lassen sich z. B. 2,2'-Dioxy- und 2,2'-Dimethoxy-benzophenon²⁾ ohne Schwierigkeit in Oxime umwandeln. Da ein einziges o-ständiges Halogenatom eine sichtbare Erschwerung der Oximbildung nicht veranlaßt, so war zu hoffen, daß auch ein o-Brom-o'-oxy-benzophenon sich leicht oximieren lassen würde. Das erste Keton dieser Art, das wir untersuchten, war das 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VI); außer den beiden notwendigen Gruppen hatten wir also noch

¹⁾ O. Diels u. F. Bunzl, Ber. 38, 1497 (1905).

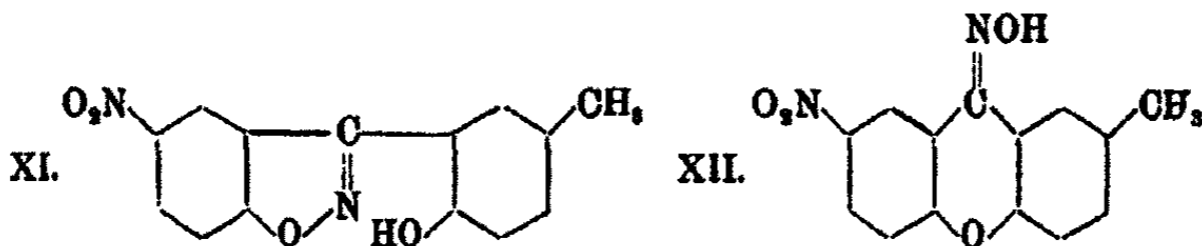
²⁾ C. Graebe u. A. Feer, Ber. 19, 2610 (1886).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 347

eine Nitrogruppe in p-Stellung zum Bromatom eingeführt, um das Brom reaktionsfähiger zu machen, und das Methyl in p-Stellung zur Hydroxylgruppe war notwendig, um die Darstellung nach Friedel und Crafts (aus 2-Brom-5-nitrobenzoylchlorid und p-Kresol-methyl-äther; wegen Besetzung der p-Stellung kann der Benzoylrest nur in o-Stellung zum Phenolsauerstoff eintreten) zu ermöglichen. Die Erwartung wurde insofern erfüllt, als sich das Keton in saurer Lösung tatsächlich sehr gut oximieren ließ, aber es ließ sich auf diese Weise nur eine Form gewinnen. Um auch die stereoisomere Form zu erhalten, mußten auch in alkalischer Lösung Oximierungsversuche vorgenommen werden. Dabei zeigte sich aber, daß unser Keton gegen Alkalien äußerst empfindlich ist; es spaltet schon in der Kälte rasch Bromwasserstoff ab und geht in ein Xanthon (X) über. Durch die Einführung der Nitrogruppe war also das Bromatom über das gewünschte Maß hinaus reaktionsfähig geworden. Die Neigung zur Xanthon-



bildung erwies sich auch noch in anderer Hinsicht als außerordentlich störend: Das erhaltene Oxim spaltete zwar mit Alkali ebenfalls schon in der Kälte Bromwasserstoff ab; aber die Konstitution des entstandenen Ringsystems ist durchaus nicht von vornherein klar, es kann ein Indoxazen (XI) sein oder ein Xanthonoxim (XII), je nachdem ob der 5-Ring sich



leichter bildet oder der 6-Ring. Wir haben versucht, zwischen beiden Formen dadurch zu entscheiden, daß wir das Oxim XII aus dem Xanthon X direkt darstellen wollten; aber leider wird dieses Xanthon durch Hydroxylamin unter keinen Umständen verändert, ebensowenig wie das einfache Xanthon selbst¹⁾,

¹⁾ E. Spiegler, Ber. 17, 808 (1884).

dessen Oxim nur auf einem Umweg, über das Xanthion, zugänglich ist.¹⁾ — Die Eigenschaften des Bromwasserstoff-Abspaltungsproduktes (XI oder XII) an und für sich lassen einen direkten Schluß auf die Konstitution nicht zu. Es ist eine farblose Substanz, die sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst; aber die Alkalilöslichkeit kann ebensogut durch das Phenol- wie durch das Oxim-hydroxyl bedingt sein. Da somit die Entscheidung zwischen XI und XII auf einfache Weise nicht möglich war, haben wir auf die Beweisführung ganz verzichtet. Das Keton VI hatte nämlich mittlerweile für uns an Interesse sehr wesentlich verloren, nicht nur deshalb, weil die Gewinnung beider stereoisomerer Oxime nicht gelang, sondern es kam noch hinzu, daß auch die Beckmannsche Umlagerung Schwierigkeiten machte: Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei niedrigerer Temperatur blieb das Oxim zum großen Teil unverändert, der Rest lieferte ein für die nähere Untersuchung wenig geeignetes phosphorhaltiges Produkt.

Ebensowenig erfolgreich waren unsere Versuche mit dem dritten Keton, das wir in Angriff nahmen, dem 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VII). Infolge Fehlens der Nitrogruppe ist dieses Keton zwar viel weniger empfindlich gegen Alkalien, es löst sich in kalter Natronlauge unverändert und wird erst beim Kochen in 2-Methylxanthon (XIII) umgewandelt. Die Oximierung gelingt in saurer Lösung leicht, es entsteht aber auch nur ein einziges Oxim; in alkalischer Lösung wirkt Hydroxylamin in der Kälte nicht ein und in der Hitze wird wieder nur Xanthon gebildet. Phosphorpentachlorid reagiert mit dem Oxim ebenso unglatt wie mit dem nitrierten Oxim. Deshalb wurden auch die Versuche mit diesem Oxim abgebrochen.

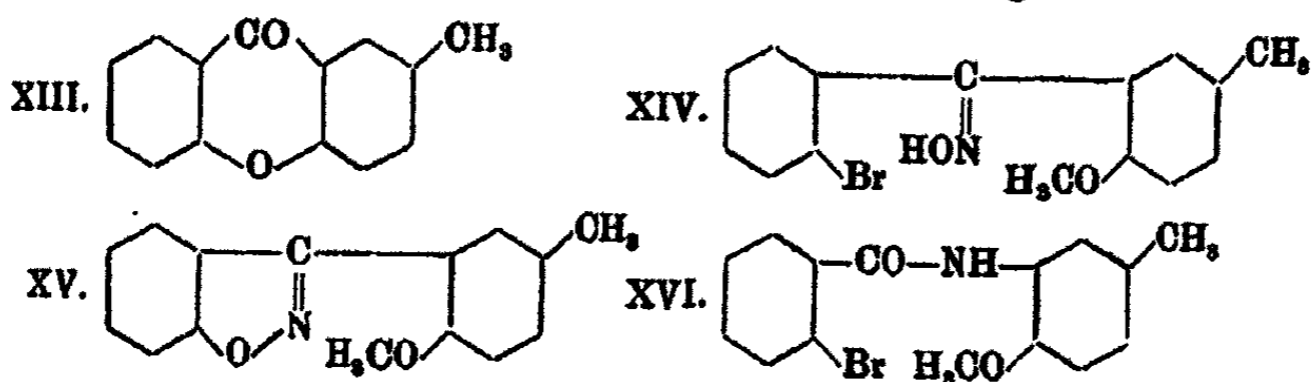
Die Störungen, die bei den beiden zuletzt besprochenen Benzophenonen durch das unerwünschte Reagieren des Bromatoms mit der Hydroxylgruppe des anderen Kerns veranlaßt waren, mußten sich ausschalten lassen, wenn man die Hydroxylgruppe durch die Methoxylgruppe ersetzte. Eine direkte Methylierung von VI erwies sich indessen als unmöglich; eine Methylierung in alkalischer Lösung kam von vornherein wegen

¹⁾ C. Graebe u. P. Roeder, Ber. 32, 1690 (1899).

der leichten Xanthonbildung nicht in Betracht und auch die Einwirkung von Diazomethan führte nicht zum Ziel, wie ja bekanntlich ganz allgemein phenolische Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe mit Diazomethan nur schwer oder gar nicht reagieren.¹⁾ Dagegen gelang die Umwandlung des nicht nitrierten Ketons (VII) in 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (VIII) mit Dimethylsulfat und Natronlauge in der Kälte ohne Schwierigkeiten.

Dieses Methoxy-benzophenon VIII entsprach endlich, jedenfalls bis zu einem gewissen Grade, unseren Anforderungen. Es ließ sich sowohl in saurer als in alkalischer, sowie in neutraler Lösung oximieren. Bei allen Methoden wurde indessen stets dasselbe Oxim vom Schmp. 193° (XIV) erhalten. Man wird daraus den Schluß ziehen müssen, daß bei diesem Oxim die stereochemischen Gleichgewichtsverhältnisse derart sind, daß eine Form stark begünstigt ist.

Beim Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht 3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen (XV), daraus ist die Konfigurationsformel XIV (syn-Stellung des Oxim-



hydroxyls zum o-bromsubstituierten Kern) abzuleiten. Die Beckmannsche Umlagerung liefert das 2-Methoxy-5-methylanilid der o-Brombenzoesäure (XVI), in Bestätigung der neuen Auffassung vom Verlaufe dieser Umlagerung (Platzwechsel der nichtbenachbarten Atomgruppen).

Das Ergebnis steht in vollkommener Übereinstimmung damit, daß alle bisher untersuchten o-Halogen-benzophenonoxime in der syn-(o-Halogen-phenyl)-form vorliegen und zwar ausschließlich in dieser; offenbar übt o-ständiges Halogen eine sehr starke Anziehungskraft auf das Oximidhydroxyl aus. Die

¹⁾ Vgl. Houben-Weyl, Die Methoden der org. Chemie, Leipzig 1923, III, 124.

Methoxylgruppe in der o-Stellung des anderen Kerns sollte eigentlich dieser Anziehungskraft des Halogens entgegenwirken; auf dieser Annahme war ja gerade unser Arbeitsplan aufgebaut. Aber die Wirkung des o-ständigen Methoxyls scheint eben viel geringer zu sein als die des Halogens; es kommt hinzu, daß Methylgruppen in m-Stellung im Verein mit einer Hydroxylgruppe (und Methoxylgruppe?) in o-Stellung zum Ketocarbonyl auf das Oximidhydroxyl offenbar eine abstoßende Kraft ausüben, wie in der voranstehenden Mitteilung ausgeführt ist. Wir kommen also auch hier wieder zu dem Schluß, daß die Bedingungen, die die Konfiguration der Oximidogruppe beeinflussen, komplizierter Natur sind; in den Benzophenonoximen dürften zwar die o-Substituenten einen besonders starken Einfluß ausüben, doch ist auch die Rolle der anderen Substituenten keineswegs zu vernachlässigen und vor allem ist die Natur des Substituenten von sehr großer Bedeutung. Bezüglich der Anziehungskraft kann man nach dem bis jetzt vorliegenden Material folgende Regel aufstellen: Halogen und Carboxyl > Hydroxyl und Methoxyl > Aminogruppe > Methyl. Der relativ geringe Einfluß der Methylgruppe ergibt sich nicht nur daraus, daß beide möglichen o-Methyl-benzophenonoxime existieren, sondern auch aus der früher von J. Meisenheimer und H. Meis festgestellten Tatsache, daß 2',4'-Dimethylbenzophenon-2-carbonsäure nur ein einziges Oxim liefert, bei dem das Oximhydroxyl zu der Carboxylgruppe hingewendet ist.

Versuchsteil

I. 2-Brom-2',4'-dichlorbenzophenon (V)

Das Keton wurde nach der Friedel-Craftschen Reaktion aus o-Brom-benzoylchlorid und m-Dichlorbenzol dargestellt.

Die erforderliche o-Brombenzoesäure gewannen wir nach der von C. Graebe¹⁾ gegebenen Vorschrift mit dem Unterschied, daß die Anthranilsäure zunächst diazotiert und dann die Diazoniumlösung zu der heißen Kupferbromürlösung gegeben wurde. Hierbei fiel die o-Brombenzoesäure sofort in nahezu reinem Zustande (Schmp. 148°) aus und

¹⁾ Ann. Chem. 276, 56 (1898).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 351

wurde ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet. Ausbeute 90–92% der Theorie.

Die Überführung der o-Brombenzoesäure in das Chlorid geschah sowohl durch Thionylchlorid als auch durch Phosphorpentachlorid. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden gleich gut (90–95% der Theorie). Das Rohprodukt wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bzw. des Phosphoroxychlorids durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp. 181° bei 19 mm Druck (Badtemperatur 170–175°).

Das m-Dichlorbenzol wurde uns von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen.

Darstellung des Ketons

Zu einer Lösung von 14 g m-Dichlorbenzol und 21 g o-Brombenzoylchlorid (je $\frac{1}{10}$ Mol) in 40 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man 21 g (0,15 Mol) gepulvertes Aluminiumchlorid. Da in der Kälte nur eine äußerst schwache Reaktion eintritt, wird auf dem Wasserbade erhitzt, wobei aber auch keine stürmische, sondern nur eine eben sichtbare Chlorwasserstoffentwicklung erfolgt. Nach 16 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch noch mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und leitet zur Entfernung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs und des nicht in Reaktion getretenen m-Dichlorbenzols eine Stunde lang Wasserdampf hindurch. Das nichtflüchtige, schwere gelbe Öl nimmt man in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung erst mit Wasser, dann zur Entfernung von o-Brombenzoesäure mehrmals mit Natronlauge. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert, die Hauptmenge geht unter einem Druck von 20 mm bei 227–228,5° über. Ausbeute an Reinprodukt: 13,5 g = 43% der Theorie.

Das Keton war zunächst ein ganz schwach gelbgefärbtes Öl von sehr dickflüssiger Beschaffenheit, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach einem Jahre setzte dann von selbst eine langsam verlaufende Krystallisation ein, bis schließlich das ganze Öl vollständig zu einer weißen Krystallmasse erstarrt war. Die Krystalle sind in allen üblichen

352 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

Lösungsmitteln leicht löslich und schmelzen bei 88–84°; zur Analyse diente das Öl.

0,2570 g gaben 0,4480 g CO₂ und 0,0471 g H₂O.
 0,1885 g „ 0,2680 g AgCl + AgBr; 0,2082 g des Gemisches gaben 0,1848 g AgCl.

Berechnet für C ₁₂ H ₇ OCl ₂ Br (330,0):		Gefunden:
O	47,80	47,08 %
H	2,18	2,05 „
Br	24,22	24,00 „
Cl	21,49	21,47 „

Wie man sieht, verläuft die Reaktion durchaus nicht glatt, was in Übereinstimmung steht mit der oft gemachten Beobachtung, daß im Kern halogenierte Kohlenwasserstoffe bei der Friedel-Craftsschen Synthese nur schwer reagieren. In unserem Falle wurde selbst nach tagelangem Kochen des Reaktionsgemisches in Schwefelkohlenstofflösung fast die Hälfte des angewandten m-Dichlorbenzols unverändert zurückgehalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde nicht vorgenommen, da nach Versuchen von M. Schöpff¹⁾ hierbei schlechte Ausbeuten zu erwarten waren, hervorgerufen durch tiefgreifende Veränderungen, die das Aluminiumchlorid bei der hohen Temperatur verursacht. Da das m-Dichlorbenzol ziemlich kostspielig ist, haben wir unsere Versuche also nicht nach dieser Richtung modifiziert; bei der von uns befolgten Methode waren zwar die Ausbeuten schlecht, aber wir konnten immerhin das nichtangegriffene m-Dichlorbenzol zurückgewinnen. — J. Böeseken²⁾ hat allerdings 2,4-Dichlorbenzophenon in guter Ausbeute dargestellt, indem er Benzoylchlorid, m-Dichlorbenzol und Aluminiumchlorid ohne Zugabe von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel mehrere Stunden auf 110–140° erhitzte. Vielleicht läßt sich durch diese Modifikation, die im wesentlichen eine starke Erhöhung der Reaktionstemperatur bedeutet, auch bei unserem Keton die Darstellung verbessern, wobei aber zu beachten ist, daß Böeseken nur mit Benzoylchlorid, Schöpff hingegen, der die schlechten Ausbeuten beobachtete, mit halogenierten Benzoylchloriden arbeitete.

Bei der Synthese der Oxy-benzophenone (vgl. unten) konnten wir andererseits bestätigen, daß Phenoläther bei der Friedel-Craftsschen Synthese außerordentlich leicht reagieren. Ferner haben L. Gattermann³⁾ und K. v. Auwers⁴⁾ bei der Friedel-Craftsschen Synthese aus Phenoläthern und Säurechloriden prächtige, intensive, meist dunkelrote Färbung der Schwefelkohlenstoffschicht beobachtet. Auch bei uns trat diese intensive Färbung des Schwefelkohlenstoffs auf. Einigermaßen

¹⁾ Ber. 24, 8767 (1891).

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas. 27, 15 (1908).

³⁾ Ber. 23, 1200 (1890).

⁴⁾ Ber. 36, 8891 (1903).

überraschend ist nur, daß die zunächst gebildeten Aluminiumverbindungen nicht in heftiger Reaktion¹⁾, sondern sehr ruhig, manchmal sogar erst beim Anwärmen, durch Wasser zersetzt wurden. Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß wir bei den Kondensationen mit p-Kresylmethyläther nicht die Äther der Benzophenone, sondern stets sofort die o-Oxy-benzophenone erhielten.²⁾

Oximierungsversuche

Es gelang nicht, ein Oxim des Ketons darzustellen. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in mineral-saurer, essig-saurer und neutraler Lösung, ferner in Pyridin und beim Erhitzen im Einschmelzrohr wurde als Hauptprodukt immer ein Öl erhalten, feste Stoffe entstanden nur spurenweise. Das Öl war alkaliunlöslich und bestand sicherlich aus unverändertem Keton, da es denselben Siedepunkt wie dieses besaß. Nur in alkalischer Lösung trat eine Umsetzung ein, doch führte auch diese nicht zu dem gewünschten Oxim:

Eine Lösung von 16,1 g Keton in 300 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit 10,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 35 ccm Wasser und 24,3 g Ätzkali in 40 ccm Wasser (Molverhältnis 1:3:9) versetzt, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch 17 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol zum größten Teil ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Öl ebenfalls mit Äther aufgenommen.

Im folgenden sei zunächst die Aufarbeitung des alkali-löslichen Öles beschrieben: Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers hinterbleiben 6 g einer zähen, schwarzbraunen Masse. Dieser Rückstand wird in wenig warmem Benzol gelöst, beim Erkalten scheidet sich ein Brei von Krystallen aus. Er wird abgesaugt und das anhaftende Öl durch wenig kaltes Benzol herausgewaschen. Der Filter-rückstand ist schwach gelbbraun gefärbt, feinkristallin (1,2 g), Schmp. 140—142°, in der Mutterlauge bleibt eine dunkle, zähe, wenig einladend aussehende Masse. Nach zweimaligem Um-

¹⁾ L. Gattermann, Ber. 23, 1201 (1890).

²⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

354 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

lösen aus Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 158—160°, doch fängt die Substanz schon bei 153° an zu sintern; daran wird durch weiteres Umkrystallisieren nichts mehr geändert. Schwachbraune, kleine Nadeln, die zu warzenförmigen Krystalldrusen vereinigt sind und in Alkohol, Äther und Essigester leicht, in kaltem Benzol weniger, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer löslich sind.

5,010 mg gaben 9,480 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O.
 0,1718 g „ 0,1785 g AgCl + AgBr; 0,1645 g des Gemisches gaben 0,1482 g AgCl.

Die Analysenresultate stimmen annähernd auf die Formel eines Brom-chlor-oxy-benzophenons (IX):

Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ BrCl (311,4):		Gefunden:
C	50,11	51,62 %
H	2,58	2,70 „
Br	25,66	28,51 „
Cl	11,39	11,39 „

Das bei der Oximierung in alkalischer Lösung erhaltene alkaliunlösliche, in Äther aufgenommene Öl (9 g) wird nach dem Abdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 212—214°, ist also ähnlich dem des Ketons. Sonst aber unterscheidet sich das Öl vom Keton durch seine viel größere Zähflüssigkeit; nach 5 Monaten war es zum Teil erstarrt. Als sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr vermehrte, wurde der Krystallbrei auf Ton aufgestrichen. Es wurden 0,8 g fast farblose Krystalle vom Schmp. 72° erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-indoxazen rein in Form von langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78°.

0,1403 g gaben 7,1 ccm trockn. N bei 28° und 733 mm.
 0,1162 g „ 0,1251 g AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₇ ONCl ₂ (264,1):		Gefunden:
N	5,81	5,63 %
Cl	26,86	26,63 „

Das erhaltene Halogensilber erlitt beim Behandeln mit Chlor keinen Gewichtsverlust, war also vollkommen bromfrei.

Die zur Reinigung der Krystalle benutzten Tonscherben wurden mit Äther extrahiert und das aus dem Äther isolierte

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 355

Öl abermals im Vakuum destilliert (Sdp. 218—226° bei 17 mm Druck). Dieses Öl war noch keine einheitliche Verbindung; nach mehrmonatigem Stehen hatte sich wieder eine geringe Menge Krystalle abgeschieden, die durch Mischprobe als Dichlorphenylindoxazen erkannt wurden. Der nicht erstarrte Teil des Öls wurde analysiert:

0,1960 g gaben 7,2 ccm trockn. N bei 22° und 734 mm.
 0,2356 g „ 0,2482 g AgBr + AgCl; 0,2332 g des Gemisches gaben 0,2210 g AgCl.

(Bromphenyl)-chlorindoxazen		(Dichlorphenyl)-indoxazen		
Ber. für C ₁₃ H ₇ ONBrCl (308,5):		C ₁₃ H ₇ ONCl ₂ (264,1):		Gef.:
N	4,54	N	5,80	4,10 %
Br	25,90	—	—	9,91 „
Cl	11,49	Cl	26,86	20,29 „

Nach dem Analysenergebnis muß man annehmen, daß das Öl zum größten Teil noch aus Dichlorphenylindoxazen bestand, dem etwas unverändertes Keton und erhebliche Mengen Bromphenyl-chlor-indoxazen beigemischt waren.

II. 2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VI)

Darstellung des Ketons

Zu einer Lösung von 52,8 g 2-Brom-5-nitro-benzoylchlorid und 24,4 g p-Kresyl-methyläther in 350 ccm Schwefelkohlenstoff werden 28 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt (äquimolekulare Mengen). Schon in der Kälte setzt sofort eine sehr lebhaft Salzsäureentwicklung ein und gleichzeitig scheidet sich im Kolben eine rote, harzartige Masse ab. Wenn nach ungefähr einstündiger Einwirkung in der Kälte die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt, wird noch 2—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung ganz schwach geworden ist. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab und versetzt den roten Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Manchmal tritt in der Kälte keine Zersetzung der Aluminiumverbindungen ein; in diesem Falle wird auf dem Wasserbade schwach angewärmt, worauf die dunkelrote, zähe Masse langsam zu einem gelben, pulvrigen Brei zerfällt. Durch das Reaktionsgemisch wird

856 J. Meisenheimer, Hanssen u. Wächterowitz:

eine halbe Stunde Wasserdampf geleitet und nach dem Erkalten die fest gewordene Masse von der Aluminiumchloridlösung abfiltriert. Ausbeute an Rohprodukt: 66,5 g (fast quantitativ), Schmp. 135—146°.

Zur Reinigung wird das Keton aus 2 Liter Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute an Reinprodukt: 48,5 g = 65%, Schmp. 151—152°.

Aus der Mutterlauge können noch 9 g eines weniger reinen Produktes gewonnen werden; der dann noch in der Mutterlauge verbleibende Rest fällt beim weiteren Einengen ölig aus und wurde nicht weiter untersucht.

Das Keton bildet blaßgelbe, feine Nadelchen, die in Äther sehr schwer, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Durch Alkalien wird es sofort in ein Xanthonderivat verwandelt.

0,1664 g gaben 0,8029 g CO₂ und 0,0483 g H₂O.
0,2082 g „ 7,9 ccm trockn. N bei 16° und 727 mm.
0,2018 g „ 0,1128 g AgBr.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ NBr (386,1):		Gefunden:
C	50,01	49,68 %
H	8,00	8,24 „
N	4,17	4,29 „
Br	28,78	29,79 „

2-Methyl-7-nitro-xanthon (X)

0,2 g Keton werden in 10 ccm heißem Alkohol gelöst und zu der heißen, schwach gelben Lösung einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Die Lösung färbt sich intensiv rotbraun (Salzbildung!), aber sehr bald tritt vollkommene Entfärbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines weißen Niederschlages (Xanthon) ein. Dieser wird abfiltriert, Schmp. 224°, Ausbeute quantitativ.

Derselbe Stoff entstand, als versucht wurde, das Keton in methylalkoholischem Kali zu lösen, und ein anderes Mal, als eine ätherische Lösung des Ketons mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde; bei letzterer Gelegenheit wurde eine größere Menge des Xanthon gewonnen.

Die Substanz bildet farblose, flache, glänzende Nadeln und ist in Äther und Alkohol sehr schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 357

0,1652 g gaben 0,3976 g CO₂ und 0,0549 g H₂O.
 0,1456 g „ 7,8 ccm trockn. N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₄ N (355,9):		Gefunden:
C	65,87	65,66 %
H	3,55	3,71 „
N	5,49	5,69 „

0,1 g 2-Methyl-7-nitro-xanthon wurden mit 5 ccm 10 Prozent. methylalkoholischem Kali 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierbei trat bald Braunfärbung ein, und die Substanz ging allmählich in Lösung. Mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser verdünnt blieb die Lösung klar, erst beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein Niederschlag vom Schmp. 146—148° aus. Die Substanz wurde nicht näher untersucht, stellt ihrer Bildungsweise nach aber sicher 2,2'-Dioxy-5-nitro-5'-methyl-benzophenon dar.

2-Brom-5-nitro-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim

Kochen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Zugabe von Natriumacetat oder von Bariumcarbonat ließ das Keton im wesentlichen unverändert. In alkalischer Lösung war wegen der großen Empfindlichkeit des Ketons gegen Alkalien eine Oximierung von vornherein ausgeschlossen. Schließlich wurde das Oxim durch Erhitzen des Ketons mit Hydroxylaminchlorhydrat im Einschmelzrohr erhalten:

5 g Keton werden mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat (8 Mol) und 50 ccm Alkohol 18 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das eine klare, gelbe Lösung darstellt, wird so lange mit Wasser versetzt, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach mehrstündigem Stehen wird er abgesaugt, Ausbeute fast quantitativ.

Aus Benzol schwach gelbe, ziemlich grobkörnige Krystalle vom Schmp. 218°, die in Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig weniger leicht, in Petroläther gar nicht löslich sind.

0,1510 g gaben 0,2651 g CO₂ und 0,0470 g H₂O.
 0,1427 g „ 10,6 ccm trockn. N bei 28° und 740 mm.
 0,2006 g „ 0,1098 g AgBr.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N ₂ Br (351,1):		Gefunden:
C	47,87	47,89 %
H	3,15	3,48 „
N	7,98	8,84 „
Br	22,76	28,19 „

Verhalten des Oxims gegen Natronlauge: Eine Lösung von 5 g Oxim in 50 ccm kaltem Alkohol wird mit 50 ccm Natronlauge versetzt. Dabei färbt sich die Lösung rotbraun, eine Abscheidung tritt zunächst nicht ein. Nach zweistündigem Stehen aber ist das Ganze zu einem Brei erstarrt, der abgesaugt und mit Natronlauge nachgewaschen wird. Der braune Niederschlag wird dann in heißem Wasser gelöst und die klare gelbe Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Hierbei tritt Entfärbung der Lösung ein unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Aus Eisessig erhält man farblose, ziemlich große Nadeln vom Schmp. 148° , die in Äther und Benzol sehr leicht löslich sind. Die Löslichkeit in kaltem Methylalkohol und Ligroin ist geringer, in den heißen Lösungsmitteln wieder größer. Die Verbindung stellt entweder ein Indoxazen- oder ein Xanthonderivat (XI oder XII) dar (vgl. theoretischen Teil). Ausbeute 3,6 g = 93% der Theorie.

0,1054 g	gaben	0,2402 g CO_2	und	0,0880 g H_2O .
0,1223 g	„	11,6 ccm	trockn. N bei 22°	und 729 mm.
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (270,2):		Gefunden:		
C	62,21	62,17 %		
H	3,73	4,03 „		
N	10,37	10,53 „		

Versuche, das Oxim mit Phosphorpentachlorid nach Beckmann umzulagern, waren nicht von Erfolg gekrönt: Als 0,5 g Oxim in Ätherlösung bei 0° mit 0,5 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht wurden, waren nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen noch 0,3 g unverändert, der Rest war in ein sodalösliches, wahrscheinlich phosphorhaltiges Öl umgewandelt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und daher nicht näher untersucht wurde.

Über Umlagerungsversuche mit konzentrierter Schwefelsäure und Beckmannschem Gemisch vergleiche man die Dissertation von A. Wächterowitz (S. 39).

III. 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon (VII)

Darstellung des Ketons

Zu 14 g Aluminiumchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff gibt man allmählich ein Gemisch von 12,2 g p-Kresyl-methyl-

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 359

äther und 22,5 g o-Brombenzoylchlorid (je $\frac{1}{10}$ Mol) hinzu. Es setzt sofort in der Kälte eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein und das Aluminiumchlorid geht dabei zum größten Teil in Lösung; später scheidet sich eine rotbraune, gallertartige Masse ab. Nachdem man schließlich noch 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit 100 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt. Nach vollendeter Zersetzung leitet man eine halbe Stunde lang Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch, gießt dann die wäßrige Aluminiumchloridlösung von dem ausgeschiedenen schweren, rotbraunen Öle ab, nimmt letzteres in Äther auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verbleibt beim Verdampfen des Äthers ein tiefrotes Öl, das beim Erkalten ziemlich rasch krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man schwach gelbe, große Krystalle vom Schmp. 78,5°, die in Äther sehr leicht, in Ligroin und Alkohol etwas schwerer löslich sind. Ausbeute an Rohprodukt: 27,9 g (94% der Theorie), an reinem Keton 23 g (80% der Theorie).

0,1866 g gaben 0,2868 g CO₂ und 0,0486 g H₂O.

0,1965 g „ 0,1289 g AgBr.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₅ Br (291,1):		Gefunden:
C	57,74	57,28 %
H	3,81	3,98 „
Br	27,46	27,91 „

Verhalten des Ketons gegen Alkalien: Löst man das Keton in Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, so geht zunächst die schwach gelbe Farbe der Ketonlösung in ein deutlicheres Gelb über. Nach einigem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln ab, die auch in heißem Wasser schwer löslich sind. Diese Nadeln sind das Natriumsalz des unveränderten Ketons.

Methylalkoholisches Kali greift in der Kälte das Keton ebenfalls nicht an: Es bildet damit nur ein Kaliumsalz, das etwas leichter löslich ist als das Natriumsalz.

In der Hitze wird das Keton dagegen von Alkalien, in geringem Grade sogar schon von Sodalösung, unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt.

2-Methyl-xanthon (XIII)

2 g 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon werden mit 7 ccm 80prozent. methylalkoholischem Kali übergossen. Hierbei bildet sich das gelbe Kaliumsalz des Ketons, das in der vorhandenen Menge Alkohol zum größten Teil ungelöst bleibt und deshalb durch Zusatz von 10 ccm Alkohol in Lösung gebracht wird. Die klare gelbe Lösung wird dann 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht; beim Kochen scheidet sich allmählich Kaliumbromid ab, nach dem Erkalten ist das Ganze zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Dieser wird abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen, wobei die Krystalle vollkommen weiß werden. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser gewinnt man noch eine geringe Menge der gleichen Substanz. Die abfiltrierten Krystalle stellen fast reines Xanthon dar. Ausbeute 1,15 g.

Säuert man die verdünnte Mutterlauge mit Salzsäure an, so erhält man durch Ansäuern 0,25 g unverändertes Keton zurück. 12stündiges Kochen genügt also bei den oben angegebenen Bedingungen noch nicht, um das Keton quantitativ in Xanthon überzuführen.

Das 2-Methyl-xanthon läßt sich sehr gut aus Methylalkohol umkrystallisieren; es bildet vollkommen farblose, kurze, sehr dünne Nadelchen vom Schmp. 125,5°, die in Benzol und Äther sehr leicht, in Ligroin etwas schwerer, in kaltem Methylalkohol schwer, in heißem leicht löslich sind.

0,1436 g gaben 0,4197 g CO₂ und 0,0645 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂ (210,2):		Gefunden:
C	79,97	79,74 %
H	4,79	5,02 „

C. Graebe¹⁾ hat bereits 2-Methyl-xanthon auf anderem Wege erhalten. Von Eigenschaften gibt er nur die Löslichkeit in Alkohol und den Schmelzpunkt an. Die Löslichkeit stimmt mit der von uns gefundenen überein, der Schmelzpunkt hingegen wird von Graebe mit 105° angegeben, so daß die Identität der Graebeschen Verbindung mit der unsrigen fraglich erscheint. Nach der Art der Entstehung kann aber kein

¹⁾ Ber. 19, 2612 (1886).

Zweifel sein, daß der von uns hier beschriebene Stoff die angegebene Konstitution besitzt.

2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenonoxim

Kocht man 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat allein oder auch unter Zugabe von Natriumacetat, so bleibt das Keton unverändert. Läßt man es wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin und überschüssiger Soda stehen, so zeigt sich ebenfalls keine Andeutung einer Oximbildung. Erhitzen in alkalischer Lösung ist wegen der Xanthonbildung ausgeschlossen.

Das Oxim muß daher durch Erhitzen in saurer Lösung im Rohr gewonnen werden: 5 g Keton werden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 25 ccm Alkohol 15 Stunden im Rohr auf 180—185° erhitzt. Dann wird der Rohrinhalt mit viel Wasser versetzt und das dabei ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wird der Äther verdampft; das zurückbleibende, zähe Öl erstarrt erst beim Anreiben mit etwas Benzol. Das Rohprodukt vom Schmp. 187—188° wird durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt.

Schöne, ziemlich große, schwach gelbe Krystalle, die in Äther und Alkohol sehr leicht, in Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwerer, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Die Krystalle, die man aus Benzol und Ligroin erhält, sind im Gegensatz zu denen aus Schwefelkohlenstoff sehr schlecht ausgebildet. Schmp. 144,5°. Ausbeute an rohem Oxim: 5,3 g (quantitativ), darau 8,3 g reines und 0,9 g weniger reines Oxim.

0,1442 g gaben 0,2884 g CO₂ und 0,0538 g H₂O.
 0,1418 g „ 5,8 ccm trockn. N bei 17° und 727 mm.
 0,1849 g „ 0,1144 g AgBr.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NBr (306,1):		Gefunden:
C	54,91	54,56 %
H	3,95	4,13 „
N	4,57	4,60 „
Br	26,11	26,33 „

Umlagerungsversuche mit dem Oxim nahmen einen analogen Verlauf wie bei dem um die Nitrogruppe reicheren Oxim.

IV. 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon (VIII)

Darstellung des Ketons

29,1 g 2-Brom-2'-oxy-5'-methyl-benzophenon ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in 200 ccm Alkohol gelöst und eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd ($\frac{2}{10}$ Mol) in 180 ccm Wasser hinzugefügt. Aus dem Reaktionsgemisch beginnt sich nach einiger Zeit das gelbe Natriumsalz des Ketons abzuscheiden und bald ist das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Zu diesem gibt man unter Umschütteln allmählich 25,2 g Dimethylsulfat, dadurch wird der Brei immer dünner und dünner und nach ungefähr einer halben Stunde befindet sich im Kolben eine nur noch wenig trübe Flüssigkeit. Man kocht zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats kurz auf, destilliert den größten Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit viel Wasser und äthert das ausfallende Öl aus. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt ein gelbes Öl, das nach längerem Stehen zum größten Teil erstarrt. Das den Krystallen noch anhaftende Öl wäscht man mit wenig Petroläther heraus und reinigt das krystallinische Rohprodukt durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther.

2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenon bildet sehr schöne, große, vollkommen farblose Krystalle, oft in Form sechseckiger Platten vom Schmp. 50—51°. Sie sind in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich. Die Substanz hat große Neigung, sich aus ihrer Lösung in Petroläther ölig abzuscheiden. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt 13 g = 48% der Theorie.

Die Mutterlauge des Rohproduktes, das gelbe Öl, enthält neben geringen Mengen des Methoxyketons hauptsächlich unverändertes Oxyketon.

0,1566 g gaben 0,8873 g CO₂ und 0,0633 g H₂O.
0,1668 g „ 0,1025 g AgBr.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₂ Br (305,1):		Gefunden:
C	59,02	58,76 %
H	4,29	4,52 „
Br	26,19	26,15 „

2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim (XIV)

Die üblichen Oximierungsmethoden liefern das Oxim verschieden rasch unter Bildung von mehr oder weniger Nebenprodukten. Am schnellsten führt die Oximierung in alkalischer Lösung zum Ziel; hierbei muß aber darauf geachtet werden, daß nicht zu lange erhitzt wird, da sonst aus dem entstandenen Oxim Indoxazen gebildet wird. Das Oxim ist unter allen Bedingungen das gleiche, auch bei sorgfältiger Verarbeitung der Mutterlaugen konnte ein isomeres Oxim nicht aufgefunden werden.

a) Oximierung in essigsaurer Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol) und 0,58 g Natriumacetat in einem Gemisch von 10 ccm Alkohol und 4 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Während des Erhitzens schieden sich allmählich farblose Blättchen ab, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Nach dem vollständigen Erkalten wurde abfiltriert, 0,3 g vom Schmp. 193°. Aus dem Filtrat wurden durch Verdünnen mit Wasser 0,2 g unverändertes Keton zurückerhalten.

b) Oximierung in neutraler Lösung: 0,5 g Keton wurden mit 0,46 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol), 0,7 g Bariumcarbonat und 18 ccm Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte 0,1 g Oxim vom Schmp. 193° aus. Die Mutterlange wurde mit Wasser verdünnt. Da der hierbei ausfallende Niederschlag nicht einheitlich war, wurde er in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge wiederholt ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden noch 0,1 g Oxim vom Schmp. 193° und 0,2 g unverändertes Keton erhalten.

c) Oximierung im Rohr: 0,5 g Keton wurden mit 0,34 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 ccm Alkohol 4 Stunden im Rohr auf 145—155° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit viel Wasser versetzt und der klebrige Niederschlag abfiltriert. Durch Waschen mit wenig Äther wurde er pulvrig; 0,2 g Oxim vom Schmp. 193°. — Aus dem zum Waschen verwandten Äther wurde ein Öl isoliert, in das einige Nadeln eingebettet waren. Durch Behandeln mit Methylalkohol ging das Öl in Lösung, die zurückbleibenden Nadeln waren identisch mit dem Produkt,

das man bei der Beckmannschen Umlagerung aus dem Oxim erhält. Nach Verdampfen des Methylalkohols hinterblieb ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

d) Oximierung in alkalischer Lösung: 5 g Keton und 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) werden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 6 g Natriumhydroxyd in 9 ccm Wasser hinzu (8 Mol Ätznatron auf 1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat), dann wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine klare Lösung, die in 250 ccm Wasser gegossen wird. Die hierbei zunächst entstehende Trübung flockt beim Schütteln rasch zusammen und wird abfiltriert. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol erhält man 3,2 g reines Oxim (62% der Theorie).

Dem rohen Oxim ist immer eine ölige Substanz, das weiter unten beschriebene Indoxazen, beigemischt, dessen Menge desto größer ist, je länger erhitzt wird. Z. B. wurden nach 6 stündigem Kochen nur noch Spuren von Oxim erhalten, nach 4 stündigem 37%; das Hauptprodukt bestand in diesen Fällen aus Indoxazen.

Bei allen Oximierungsversuchen in alkalischer Lösung fand sich in dem alkalischen Filtrat des Rohproduktes eine Substanz, die bei 120—130° sehr unscharf schmolz, sie konnte wegen ihrer außerordentlich geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Nimmt man die Oximierung in alkalischer Lösung unter den oben geschilderten Bedingungen in der Kälte vor, um die Indoxazenbildung durch das Erhitzen zu vermeiden, so verläuft die Oximierung sehr langsam. Nach 52 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur waren nur 28,5% Oxim entstanden, der Rest des Ketons konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxim krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 193°, die in Methylalkohol und Chloroform ziemlich schwer (2,5 g in 250 ccm siedendem Chloroform), in Äther fast unlöslich sind. Die Alkalisalze erleiden durch Wasser Hydrolyse. Suspendiert man nämlich das Oxim in ganz wenig Alkohol, so geht es bei Zugabe

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 365

von konzentrierter Kalilauge in Lösung; verdünnt man dann mit dem gleichen Volumen Wasser, so fällt sofort wieder das Oxim aus.

- I. 0,1414 g gaben 0,2887 g CO₂ und 0,0591 g H₂O.
 II. 5,008 mg „ 10,890 mg CO₂ und 1,95 mg H₂O.
 0,1848 g „ 5,4 ccm trockn. N bei 19° und 725 mm.
 0,1897 g „ 0,1182 g AgBr.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NBr (320,1):	I.	II.
C	56,25	55,70	56,65 %
H	4,40	4,67	4,86 „
N	4,87	4,47	— „
Br	24,96	25,89	— „

Beckmannsche Umlagerung des 2-Brom-2'-methoxy-5'-methyl-benzophenonoxims

Eine Lösung von 2,5 g Oxim in 250 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung mit 2,5 g Phosphorpentachlorid versetzt, wobei das Phosphorpentachlorid ganz in Lösung ging. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde die Chloroformlösung mit Eiswasser versetzt, durchgeschüttelt und schließlich die Chloroformschicht abgetrennt. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Chloroform abdestilliert, es hinterblieb ein öliges Rückstand, der beim Evakuieren im Exsiccator zum größten Teil erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden 2 g reines o-Brom-benzoylderivat des 2-Methoxy-5-methylanilins (XVI) vom Schmp. 130—131° erhalten.

Das Anilid bildet lange, ziemlich dicke, farblose Nadeln, die in kaltem Methylalkohol wenig, in heißem leicht löslich sind.

- 0,1885 g gaben 0,2843 g CO₂ und 0,0588 g H₂O.
 0,1861 g „ 5,4 ccm trockn. N bei 21° und 731 mm.
 3,589 mg „ 0,870 mg Br.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NBr (320,1):	Gefunden:
	C	56,25
H	4,40	4,71 „
N	4,87	4,43 „
Br	24,96	24,58 „

0,5 g des Anilids vom Schmp. 130—131° wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 130—160°

erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalte, der mit farblosen Nadeln durchsetzt war, mit Wasser verdünnt und die Nadeln abfiltriert. 0,8 g vom Schmp. 150°. Eine Mischprobe mit o-Brombenzoesäure zeigte denselben Schmelzpunkt. Das Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem ätherischen Auszug noch eine geringe Menge o-Brombenzoesäure gewonnen.

Die ausgeätherte saure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei eine starke Rotbraunfärbung der Lösung eintrat. Durch Ausäthern konnte dieser alkalischen Lösung nichts entzogen werden, das neben o-Brombenzoesäure zu erwartende zweite Spaltprodukt war also vermutlich durch Verseifung der Methoxylgruppe alkalilöslich geworden. Diese Vermutung wurde bestätigt; denn als die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und nunmehr mit Äther extrahiert wurde, hinterließ beim Verdampfen des Äthers ein Rückstand, der noch auf dem Wasserbade fest wurde. 0,14 g vom Schmp. 187°.

Die Substanz bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Alkohol und Äther leicht, in Benzol ziemlich schwer und in Petroläther sehr schwer löslich sind. Außerdem sind sie leicht löslich in Natronlauge und in Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rot.

Sämtliche Eigenschaften des Spaltproduktes stimmen überein mit denen des von Noeltig und Kohn¹⁾ beschriebenen 2-Oxy-5-methyl-anilins; der Schmelzpunkt wird von Noeltig und Kohn mit 135° angegeben.

3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen (XV)

4 g Oxim werden mit 40 ccm 25 prozent. methylalkoholischem Kali übergossen, dabei löst sich der größte Teil des Oxims schon in der Kälte, der geringe Rest bei schwachem Anwärmen. Die klare, schwachgelbe Lösung wird dann sechs Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; schon nach ungefähr 15 Minuten beginnt die Ausscheidung von farblosen Krystallen (Bromkalium), deren Menge sich im Laufe des Erhitzens immer stärker vermehrt. Später beginnt sich ein Öl auszuscheiden. Nach beendetem Erhitzen wird von den ausgeschiedenen Krystallen abgossen und das anhaftende Öl durch Waschen mit absolutem Äther entfernt. — Zur Gewinn-

¹⁾ Ber. 17, 360 (1884).

Konfiguration o-subst. Benzophenonoxime 367

nung des Öls wird die methylalkoholisch-alkalische Lösung mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bleibt beim Verdampfen des Äthers ein halogenfreies Öl zurück, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Es wird zur Reinigung im Hochvakuum destilliert, Sdp. 170° bei etwa 0,5 mm Druck. Nach seiner Bildungsweise und den Ergebnissen der Analyse stellt es sicher das 3-(2-Methoxy-5-methyl-phenyl)-indoxazen dar. Ausbeute quantitativ.

0,2872 g gaben 0,7842 g CO₂ und 0,1884 g H₂O.
0,2510 g „ 13,3 ccm trockn. N bei 24° und 724 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₉ O ₂ N (239,2):	Gefunden:
C 75,29	74,98 %
H 5,47	5,58 „
N 5,85	5,80 „

Dickflüssiges, goldgelbes Öl. Mit konzentrierter Salpetersäure bildet es in der Kälte rasch einen rotbraunen, krystallinischen Stoff, wahrscheinlich ein salpetersaures Salz, das aber schon durch die Luftfeuchtigkeit wieder zu einer öligen Masse zerfließt.

—————

Nachtrag bei der Korrektur zu S. 324 und 341 vorstehender Abhandlung:

Daß tatsächlich, wie von uns vermutet, die Qualität des angewandten Aluminiumchlorids den anormalen Verlauf der Friesschen Verschiebung verursacht hat, geht aus einer soeben erschienenen Abhandlung von K. v. Auwers und W. Mauss [Ber. 61, 1498 (1928)] hervor, die zeigten, daß bei Anwendung von frischem Aluminiumchlorid fast ausschließlich das normale Verschiebungsprodukt, also 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzophenon entsteht. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß das Auftreten des 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzophenons in unserem Versuch durch eine Verunreinigung des 1,3,4-Xylenols mit 1,4,5-Xylenol verursacht war, wie v. Auwers annimmt, da wir das von Kahlbaum bezogene 1,3,4-Xylenol keiner besonderen Reinigung unterworfen haben. Auffallend bleibt immerhin, daß das von uns zur Friesschen Verschiebung angewandte 1,3,4-Xylenylbenzoat den richtigen Schmelzpunkt besaß, also danach als rein zu betrachten war.

—————

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-
Laboratorium zu Leipzig

Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei
Gemischen fester Substanzen

Von

Fr. Hein und W. Retter

(Eingegangen am 6. Juli 1928)

Die Anwendung der Analysenquarzlampe beschränkt sich naturgemäß nur auf solche Substanzen, die fluoreszenzfähig sind und speziell durch das Strahlenbereich, das das Filter der Analysenlampe passieren kann, zum Leuchten angeregt werden. Die Analysenmethodik wird in bezug auf schnelle Erkennung und qualitativen Nachweis derartiger Verbindungen und Materialien wertvoll ergänzt, da man ja gegebenenfalls allein aus der Tatsache der Fluoreszenz und der Farbe des emittierten Lichtes schon sehr weitgehende Schlüsse ziehen kann.

Uns interessierte die Verwendbarkeit einmal im Hinblick auf die übliche chemische Analyse und den hierbei im allgemeinen umschriebenen Aufgabenkreis, zum anderen aber auch in einer speziellen Angelegenheit, nämlich bezüglich des Nachweises von fluoreszierenden Verunreinigungen (wie Diphenyl usw.) in metallorganischen Verbindungen. Vorversuche, die gerade den letztgenannten Fall zum Gegenstand hatten, ließen erkennen, daß es mit einem einfachen Ja oder Nein doch nicht getan sei, obgleich die Verhältnisse ausnahmsweise günstig beschaffen zu sein schienen, da die in Betracht kommenden Fremdstoffe stark fluorescierten, während die Hauptsubstanz (Phenyl-chromverbindungen) in keiner Weise zum Leuchten neigte und unter den besten Beobachtungsbedingungen unter der Lampe völlig schwarz erschien. Wir mußten feststellen, daß auch dann, wenn die Verunreinigung noch recht beträchtlich war, dies mit der Analysenlampe infolge Ausbleibens jeglicher Fluoreszenz nicht zu ermitteln war. Diese Beobachtung ist an sich nicht so befremdlich, sie war nur insofern etwas unerwartet, als bisher in der

einschlägigen Literatur entsprechende Hinweise und Mitteilungen uns nicht zu Gesicht gekommen waren. In Anbetracht der Verwendbarkeit der Analysenlampe auch in derartigen Fällen schien es geboten, der Erscheinung nachzugehen und an geeigneten Mischungen festzustellen, bis zu welchen Grenzen und in welchem Bereich überhaupt die Erkennung fluorescierender Substanzen mittels der Analysenlampe in Gemischen mit nicht erregbaren Stoffen getrieben werden kann.

Das Verfahren war so, daß wir zwecks Anpassung an schnell und vorteilhaft zu erreichende Verhältnisse die Lampe im Dunkenzimmer unterbrachten und nur beim Substanzwechsel gewöhnliches Lampenlicht verwandten. Der subjektiven Beobachtung kam also eine gute Ausgeruhtheit der Augen zu statten. Als Unterlage für die Substanzgemische verwandten wir nach längerem Probieren schwarzes Glanzpapier, da nur dieses unter der Analysenlampe völlig schwarz blieb, während alle anderen Materialien — so auch das photographische schwarze Einwickelpapier — und erst recht natürlich Glas, Porzellan und Ton deutlich fluoreszierten. Als erregbare Substanzen dienten uns Zinkoxyd, Uranylsulfat und Anisil¹⁾; als völlig unerregbar und somit gänzlich lichtlos und schwarz erscheinende Substanzen erwiesen sich Kupferoxyd, Mennige, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinnober und Azobenzol, während Kaliumbichromat und Bleiglätte einen eben noch wahrnehmbaren schwarzbraungrauen Ton besaßen. Diese Stoffe benutzten wir als „Decksubstanzen“, indem wir sie den genannten Fluoreszenzstoffen in steigenden Mengen so lange zusetzten, bis die Fluoreszenz eben verschwunden war. Wie nicht anders zu erwarten, hing die totale Abdeckung des Fluoreszenzlichtes außerordentlich von dem Verteilungszustand der verwandten Substanzen ab und es stellte sich heraus, daß z. B. beim bloßen Verrühren derselben — auch bei sehr kleiner Korngröße, wie sie mittels feinsten Siebe aus Seidengaze erzielt wurde — viel höhere Zusätze der Decksubstanzen benötigt wurden, als wenn die Gemische, nachdem die Komponenten für sich genügend zerkleinert und stets auf vergleichbare Korngröße gebracht worden waren, unter möglichst gleichen Bedingungen verrieben wurden. Die Mischungsverhältnisse, bei welchen eben keine bzw. kaum noch Fluoreszenz mehr wahr-

¹⁾ Für die freundliche Überlassung dieses hervorragend fluoreszierenden Diketons sei Hrn. Prof. Dr. H. Stobbe auch an dieser Stelle bestens gedankt.

370 Fr. Hein u. W. Retter: Analysenquarzlampe

nehmbar war, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen bezeichnen die Gewichtsteile Deckschicht, die pro 1 Gewichtsteil Fluoreszenzsubstanz zugesetzt waren.

	Ziukoxyd	Uranylulfat	Anisil
Kupferoxyd	40—50	80—100	400—500
Mennige	80—100		
Chromoxyd	20—25	25—30	350—400
Eisenoxyd	2—3	4—5	60—70
Zinnober	5—8	8—10	200—250
Azobenzol	80—50	50—70	250—300
(Kaliumdichromat)	75—100		
(Bleiglätte)	40—50		

Man erkennt aus dieser Übersicht deutlich, daß tatsächlich gemäß den früheren Beobachtungen selbst stark fluoreszierende Substanzen durch nicht erregbare Stoffe vielfach schon dann völlig abgedeckt werden, wenn sie noch einen beträchtlichen Bruchteil des Gemisches ausmachen und analytisch keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. In einzelnen Fällen — Eisenoxyd und Zinnober — beträgt der Anteil der fluoreszierenden Substanz bis zu 80% und ist doch nicht mehr wahrnehmbar. Des weiteren lehrt der Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Deckschichten, daß ihr Wirkungsgrad sehr differieren kann, und demgemäß auch die Natur der jeweils vorhandenen Beimengungen bei Fluoreszenzbeobachtungen nicht vernachlässigt werden darf. Man vergleiche beispielsweise die erstaunliche Deckkraft von Eisenoxyd und Zinnober mit der verhältnismäßig schwachen Wirkung des Kupferoxyds. Wie weit diese spezifische Wirkungsweise von den maßgebenden Eigenschaften der Deckschichten, wie Lichtabsorption, Oberflächenbeschaffenheit usw., im einzelnen abhängt, sei dahingestellt. Chemische Umsetzungen kamen auch in den Fällen, wo solche möglich erschienen, nicht in Frage, wie besonders angestellte Versuche hatten erkennen lassen.

Zusammengefaßt ergibt sich also, daß bei Benutzung der Analysenlampe man sozusagen das „Milieu“ nicht außer acht lassen darf, in welchem die fluoreszierenden Substanzen, auf die man fahndet, sich befinden. Anwesende nicht leuchtende Stoffe verdecken unter Umständen schon bei relativ kleiner Konzentration völlig die Fluoreszenz und machen somit den Nachweis der fluoreszierenden Substanzen illusorisch. In solchen Fällen müßte natürlich erst eine Trennung durchgeführt werden.

