

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1930 . Dez. 1929-Mdrz 1930.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Journal für praktische  
Chemie***

**Tome 124/125**

**Volume 81**

***Berlin* 1930**

29/3

23

26/3

124

23

**JOURNAL**  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

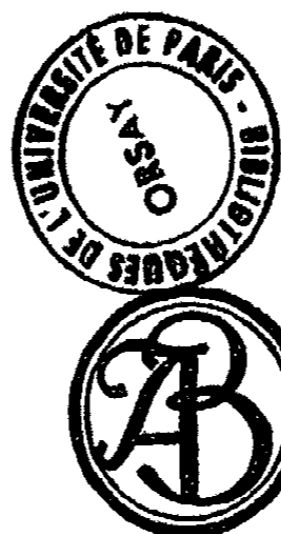
VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN**

FORTGESETZT VON

**HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER**

**BAND 232**



1 9 3 0

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

**JOURNAL** *CP<sub>m</sub> 127*  
FÜR  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**NEUE FOLGE**

HERAUSGEGEBEN VON

**J. BREDT, A. DARAPSKY**  
**K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER**  
**P. PFEIFFER, B. RASSOW**

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

**PROF. DR. B. RASSOW**  
LEIPZIG

**BAND 124**



1 9 3 0

---

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 124

(Neue Folge)

## Erstes Heft

(Dezember 1929)

	Seite
Mitteilung aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.	
H. Scheibler, H. Tewfik Topouzada u. H. Albrecht Schulze: Über die cis-trans-isomeren $\beta$ -Mercapto-croton-säureester und den desmotropen Thio-acet-essigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte (I. Mitteilung) . . . . .	1
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.	
Arnold Weibberger, Kurt Fasold und Herbert Bach: Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin . . . . .	29

## Zweites und drittes Heft

(Dezember 1929)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer Universität.	
S. J. Kanewskaja: Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure . . . . .	33
S. J. Kanewskaja: Zur Synthese des inaktiven Surinamins . . . . .	48
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.	
L. Vanino und F. Schmid: Über gelbleuchtende Phosphore. (8. Mitteilung) . . . . .	52

	Seite
Mitteilungen aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig.	
Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter . . .	55
Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls . . .	68
Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über die Prüfung der Blütenextrakte. (I. Mitteilung.) Mit 1 Figur . . . . .	67
Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen . .	80

#### Viertes, fünftes, sechstes und siebentes Heft

(Januar 1930)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schom- mer: Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenyl-methanderi- vaten. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. XI.)	81
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.	
Joseph Loevenich und Karl Sipmann: Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlen- wasserstoffe . . . . .	127
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer und Helene Buchholz: Die inneren Komplexsalze des $\alpha$ -Benziloxims . . . . .	133
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau.	
S. Nametkin, A. Kitschkin und D. Kurssanoff: Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate . . . . .	144
Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie in Wien.	
Paul Fantl und Julius Fisch: Zur Kenntnis der „Methanoltrisulfosäure“ . . . . .	159
Emil Fromm†, Paul Fantl und Julius Fisch: Guanidino-Äthylalkohol . . . . .	163



Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
Paul Pfeiffer und Bernd Eistert: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden . . . . .	168
Mittellung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig	
Karl Lorey: Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden . . . . .	185
Mittellung aus dem Orgau.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).	
Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. II. . . . .	191

**Achtes, neuntes, zehntes, elftes und  
zwölftes Heft**

(März 1930)

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und F. Dersch: Über raumisomere Cyclohexanderivate . . . . .	209
A. Heiduschka und O. Wieseemann: Über die Zusammensetzung des Mandelöls. Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl . . . . .	240
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
R. Stollé u. Fr. Henke-Stark: Über Tetrazolabkömmlinge . . . . .	260
Mittellung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
M. Busch: Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden. . . . .	301
Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.	
F. Mauthner: Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaldehyds . . . . .	318
F. Mauthner: Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorcyssäure. II. . . . .	319
Autorenregister . . . . .	328
Sachregister . . . . .	326
Formelregister . . . . .	334





Mitteilung aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin

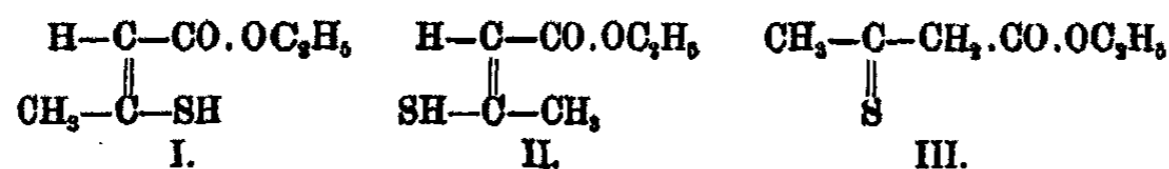
## Über die cis-trans-isomeren $\beta$ -Mercapto-croton-säureester<sup>1)</sup> und den desmotropen Thio-acetessigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte

(1. Mitteilung)

Von H. Scheibler, H. Tewfik Topouzada und H. Albrecht Schulze

(Eingegangen am 27. September 1929)

Bei der Darstellung von  $\beta$ - $\beta'$ -Sulfid-dicrotonsäure-äthylester aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäure-äthylester und Kaliumsulfid war die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet worden<sup>2)</sup>, das mit alkoholischer Eisenchloridlösung unter Blaufärbung reagierte und beim Behandeln mit Kupferacetatlösung ein gelbes Kupfersalz lieferte. Es wurde damals schon vermutet, daß es sich um  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester handelte. Dieses Schwefelanalogon der Enolform des Acetessigesters kann in einer cis- (I) und einer trans-Form (II) auftreten, neben denen auch noch eine Thioketofom (III) möglich ist.



<sup>1)</sup> Die Benennung ist in Übereinstimmung mit der in „Beilstein, Handbuch der Organ. Chem. (IV. Aufl.)“ bevorzugten Bezeichnung der Oxycarbonsäuren entsprechenden Schwefelverbindungen gewählt worden (vgl. z. B. Bd. III, S. 3 u. 306). — Thio-acetessigester ist nicht zu verwechseln mit „Thiacetessigester“, wie Diacetonysulfid-dicarbonsäure-diäthylester bisweilen bezeichnet worden ist.

<sup>2)</sup> H. Scheibler u. W. Bube, Ber. 88, 1446 (1915).

Die Reaktionsbedingungen bei der Bildung aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäure-äthylester und Natriumhydrosulfid sind nun eingehend untersucht worden. Am günstigsten erwies sich die Umsetzung von 1 Mol  $\beta$ -Chlor-crotonsäureester mit 3 Mol Natriumhydrosulfid in siedender alkoholischer Lösung.

Hierbei entstand unter Verwendung eines Gemisches von  $\beta$ -Chlor-iso- und n-crotonsäure-äthylester nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung, Extraktion mit Äther, Ausschütteln dieser Lösung mit Natronlauge und abermaligem Ansäuern ein rosa gefärbtes Öl, dessen Verhalten auf das Vorhandensein mehrerer stereoisomerer Modifikationen des Mercaptosäureesters schließen ließ.

Nach der gleichen Methode wurden auch die Mercaptosäureester aus den reinen isomeren Formen der  $\beta$ -Chlor-crotonsäureester dargestellt. Doch auch hier bildeten sich stets Gemische der verschiedenen isomeren Mercaptosäureester.

Die Befreiung der rohen Ester von beigemengten höher-siedenden Verunreinigungen,  $\beta, \beta'$ -Sulfid-di-crotonsäureester sowie Di- oder Polysulfiden, gelang zunächst durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum. Außerdem konnten die Mercaptosäureester auch durch Darstellung ihrer Bleisalze und deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff gereinigt werden. Während bei der Umsetzung des Chlor-crotonsäureestergemisches mit Natriumhydrosulfid die Bildung der beiden isomeren Formen des Mercaptosäure-äthylesters vorausgesehen werden konnte, lag hier die Vermutung nahe, daß mindestens eine der isomeren Modifikationen des Chlor-crotonsäure-äthylesters in Übereinstimmung mit früheren<sup>1)</sup> Beobachtungen unter Bildung einer einheitlichen Form des Mercaptosäureesters reagieren würde. Es hatte sich damals gezeigt, daß bei den Umsetzungen des  $\beta$ -Chlor-n-crotonsäureesters mit dem Natriumsalz des Benzylmercaptans eine einheitliche Form der Thioäther-carbonsäureester entsteht, während, ausgehend vom  $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäureester, zwei isomere Formen zu erhalten waren. Es konnte also hier aus dem  $\beta$ -Chlor-n-crotonsäure-äthylester die Bildung des  $\beta$ -Mercapto-n-crotonsäureesters, frei von der isomeren Form, erwartet werden. Dies ist augenscheinlich nicht der

<sup>1)</sup> H. Scheibler u. I. Voss, Ber. 53, 380 (1920).

Fall; denn der erhaltene Mercaptosäureester zeigte einen inkonstanten Siedepunkt ( $75\text{--}99^\circ$  unter 12 mm) stellte also ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen dar. Die gleiche Beobachtung, daß nämlich ein Gemisch isomerer Formen entstand, wurde auch gemacht, als der reine  $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäureester mit Natriumhydrosulfid umgesetzt wurde.

Nach mehrfacher Destillation zeigte der Mercapto-crotonsäureäthylester den konstanten Siedepunkt von  $77^\circ$  unter 12 mm Druck. Das einmal destillierte Estergemisch vom Sdp.  $77\text{--}99^\circ$  gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit 1. Kaliumbicarbonat-, 2. Natriumcarbonat- und 3. Natriumhydroxyd-Lösungen und darauffolgendem Ansäuern dieser Lösungen verschieden siedende Mercaptosäureester und zwar:

1. Bicarbonatauszug: Sdp.  $74\text{--}77^\circ$  (12 mm) (etwa 5 %),
2. Sodauszug: Sdp.  $77\text{--}88^\circ$  (12 mm) (etwa 75 „),
3. Natronlaugeauszug: Sdp.  $78\text{--}77^\circ$  (12 mm) (etwa 20 „),

Der mehrfach destillierte Ester vom Sdp.  $77^\circ$  erwies sich als unlöslich in Kaliumbicarbonat-, dagegen völlig löslich sowohl in Natriumhydroxyd- als auch in Natriumcarbonat-Lösung. Diesen konstanten Siedepunkt behält der Ester auch nach abermaliger Überführung in die Natriumverbindung und erneuter Abscheidung durch Mineralsäure bei. Auch enthält er dann keine in Bicarbonat löslichen Anteile mehr. Nur mehrfache Destillation vermag das inkonstant siedende Gemisch in den Ester vom Sdp.  $77^\circ$  überzuführen, nicht dagegen längeres Aufbewahren der Destillate, sowie Behandlung mit alkalischen Lösungen.

Es handelt sich wahrscheinlich bei dem Ester vom Sdp.  $75$  bis  $99^\circ$  unter 12 mm, um ein Gemisch der stereoisomeren Formen des Mercapto-crotonsäure-äthylesters, während in dem konstant siedenden Ester ( $77^\circ$  unter 12 mm) eine einheitliche Form vorliegen dürfte.

Ferner spricht die rote Färbung, die schon beim Ansäuern der alkalischen Lösungen in geringem Maße auftritt und sich nach dem Destillieren noch verstärkt, um dann nach längerem Stehen wieder abzublassen, dafür, daß außerdem noch eine Thio-ketoform, also der Thio-acetessigester (III), vorkommt. Intensive Färbung ist eine charakteristische Eigen-

schaft der Thio-ketone.<sup>1)</sup> Besonders reich an der Thio-keto-Form waren die aus Bicarbonat- und Sodalösung erhaltenen destillierten Ester, während der aus Natronlauge gewonnene Teil sehr rasch einen Rückgang der Färbung erkennen ließ. Eine Isolierung der Thio-ketoform war nicht möglich, da auch bei Verdünnung mit Lösungsmitteln, die beim Acetessigester die Wirkung haben, das Keton zu konservieren, die Behandlung mit geringen Mengen verdünnter alkalischer Lösungen eine vollkommene Enolisierung herbeiführt.

Um die bei dem Äthylester studierten Isomerieverhältnisse noch weiter zu klären, wurde auch der  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-methylester, ausgehend vom  $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäure-methylester, gewonnen. Das Darstellungsverfahren war das gleiche, und man erhielt bei der ersten Destillation einen von 70–100° unter 12 mm siedenden, zunächst tiefrot gefärbten Ester, dessen Farbe bei längerem Stehen merklich verblaßte. Auch hier wurde nach mehrfacher Destillation ein konstanter Sdp. von 68–69° unter 12 mm beobachtet. Der nur einmal destillierte Ester ließ sich gleichfalls durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 1. Kaliumbicarbonat-, 2. Natriumcarbonat- und 3. Natriumhydroxyd-Lösung in drei Anteile mit folgenden Siedepunkten zerlegen:

1. Bicarbonatauszug: Sdp. 70–72° (12 mm) (etwa 6%),
2. Sodauszug: Sdp. 72–99° (12 mm) (etwa 74%),
3. Natronlaugeauszug: Sdp. 70–73° (12 mm) (etwa 20%),

Versuche, die  $\beta$ -Mercapto-crotonsäureester der vom Acetessigester bekannten Säure- und Ketonspaltung zu unterwerfen, ergaben folgende Resultate:

Verdünnte wäßrige oder alkoholische Natronlauge verseift den Mercaptosäureester im Gegensatz zum Acetessigester sehr langsam. Nach mehrtägigem Stehen wird beim Ansäuern neben wiedergewonnenem Mercaptosäureester eine geringe Menge von  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure erhalten, die sehr unbeständig ist und bei geringer Erwärmung das durch seinen intensiven Geruch kenntliche Thio-aceton liefert.

Starkes Alkali spaltet beim Erwärmen Alkalisulfid ab;

<sup>1)</sup> Über den Nachweis von Thio-ketonen auf Grund ihrer Farbe vgl. A. Schönberg u. O. Schütz, Ann. Chem. 454, 47 (1927).

Chlorwasserstoff in Eisessiglösung führt schon nach mehrstündigem Stehen zur Bildung von Thioaceton.

Im Hinblick auf die vom Acetessigester bekannte verschiedene Substituierbarkeit bei den Umsetzungen mit Halogenalkyl- und Halogenacyl-Verbindungen, bei denen in der Mehrzahl der Fälle die C-Substitutionsprodukte und nur in untergeordnetem Maße die O-Isomeren, die Derivate des  $\beta$ -Oxycrotonsäureesters, entstehen, wurden auch die entsprechenden Umsetzungen beim  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthyl- und -methylester eingehend untersucht.

Von Halogenalkylverbindungen kamen Methyljodid, Benzylchlorid und Chloressigester zur Verwendung, und zwar entstanden mit den Natriumverbindungen der Mercapto-säureester hier überhaupt keine Derivate von Mercaptancharakter, sondern ausschließlich neutrale Thioäther-carbonsäureester, nämlich mit Methyljodid  $\beta$ -(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_3)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ , mit Benzylchlorid  $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-crotonsäure-methylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$  und mit Chloressigsäuremethylester  $\beta$ -(Carboxy-methyl-mercapto)-crotonsäure-di-methylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .

In einem Falle wurde auch die Bildung zweier isomerer S-Substitutionsprodukte beobachtet, nämlich bei der Umsetzung von  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester (als Natriumverbindung) mit Chloressigsäureäthylester. Der erhaltene  $\beta$ -(Carboxy-methyl-mercapto)-crotonsäure-diäthylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , lieferte bei der Verseifung zwei isomere Säuren vom Schmp.  $160^\circ$  und  $203^\circ$ .

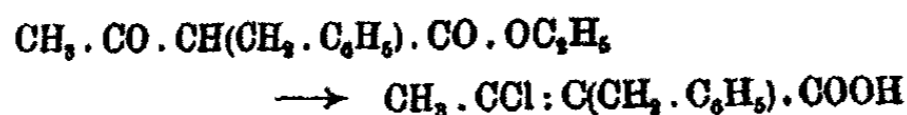
Auch Halogenacylverbindungen wurden mit den Natriumverbindungen der  $\beta$ -Mercapto-crotonsäureester umgesetzt. Hier entstanden wieder ausschließlich S-Substitutionsprodukte und zwar mit Benzoylchlorid  $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , mit Chlorameisensäure-äthylester,  $\beta$ -(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , und mit Acetylchlorid  $\beta$ -(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . Gegen Wärme sind diese Derivate recht beständig, da sie die hohe Siedetemperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen; dagegen

scheinen sie besonders empfindlich gegenüber basisch reagierenden Substanzen zu sein. So wurde  $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester durch die Einwirkung von Phenylhydrazin leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung gespalten, wobei als Reaktionsprodukt Benzoyl-phenylhydrazin entstand.

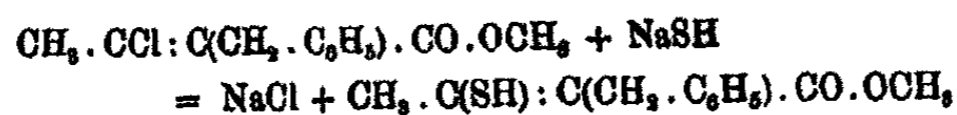
Schließlich wurde auch die Einwirkung von Diazomethan auf den freien  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-methylester untersucht. Gleichgültig, welche Esterfraktionen genommen wurden, es entstand in jedem Falle der einheitliche, krystallisierte  $\beta$ -(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester, der identisch war mit dem Reaktionsprodukte von Methyljodid auf die Natriumverbindung (s. o.).

Hier hat also während der Reaktion zum Teil eine Umlagerung der einen isomeren Form in die andere stattgefunden. Da in den anderen untersuchten Fällen ölige Reaktionsprodukte erhalten wurden, so ließ sich die Frage, ob diese einheitlich waren, nicht entscheiden.

Bei den Umsetzungen der  $\beta$ -Mercapto-crotonsäureester waren also ihre C-Substitutionsprodukte nicht zu erhalten. Ein solches, nämlich  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SH}) : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ , wurde auf folgendem Wege hergestellt:  $\alpha$ -Benzyl-acetessigester ließ sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure umwandeln:



Der Methylester dieser Säure reagierte mit Natrium-hydrosulfid in methylalkoholischer Lösung unter Bildung des gesuchten  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylesters:



Beim Versuch, diesen Ester zu destillieren, trat Zersetzung ein; doch ließ er sich über sein Bleisalz reinigen. Der aus dieser Verbindung sofort mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Ester ist farblos; mithin findet hierbei nicht die Bildung einer Thio-ketoform statt.

Bei der Umsetzung mit Diazomethan in ätherischer Lösung entstand der ölige  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -methyl-mercapto-crotonsäure-methylester,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S}\cdot\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .

### Beschreibung der Versuche<sup>1)</sup>

#### $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester (S., T.)

Eine Lösung von 42 g Natriumhydrosulfid, die aus 90 g Natriumsulfid und 750 ccm Alkohol durch sechsständiges Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff erhalten worden war, versetzte man mit 36 g reinem  $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäure-äthylester in einem Rundkolben, dessen zweifach durchbohrter Stopfen einen Rückflußkühler und ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Einleitungsrohr für Schwefelwasserstoff trug. Während der Umsetzung, die im siedenden Wasserbade vorgenommen wurde, leitete man gut getrockneten Schwefelwasserstoff ein, um die Oxydation des gebildeten Mercaptosäureesters zu unterbinden. Die Reaktion setzte nach etwa 5 Minuten unter reichlicher Kochsalzausscheidung ein und war nach einer halben Stunde beendet.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde zur Bindung des unverbrauchten Natriumhydrosulfids und des bei der Reaktion entstandenen Natriumhydroxyds eine Stunde trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, der Alkohol unter etwa 30 mm Druck bei 40° Badtemperatur verdampft (unter Durchleiten von Kohlendioxyd) und zu dem fast trockenen Rückstand etwa 200 ccm Wasser gegeben. Die so erhaltene milchig-weiß getrübe Lösung des Natriumsalzes des Mercaptosäureesters wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei schied sich der Ester in Form öliger Tropfen von orangeroter Farbe ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Zur Entfernung von beigemengtem  $\beta,\beta'$ -Sulfid-dicrotonsäureester wurde der Mercaptosäureester durch mehrmaliges Schütteln mit 2 prozent. wäßriger Kalilauge extrahiert. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde mit Äther gewaschen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mehrmals mit Äther extrahiert und die er-

<sup>1)</sup> Die mit T. bezeichneten Versuche sind von Topouzada, die mit S. bezeichneten von Schulze ausgeführt worden.



haltene rot gefärbte ätherische Lösung des freien Mercaptosäureesters mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers in einer Kohlendioxidatmosphäre wurde der Ester destilliert. Er zeigte einen inkonstanten Siedepunkt, und zwar ging er unter 12 mm Druck bei 75—99° über, wobei zwischen 77—84° die Hauptmenge des Mercaptosäureesters als tief rot gefärbtes Öl destillierte, das nach längerem Stehen eine hellrote Farbe annahm. Die Ausbeuten an rohem Mercaptosäureester schwanken zwischen 55 und 60% der Theorie. Der Mercaptosäureester wurde noch mehrmals der Vakuumdestillation unterworfen und zeigte nach ihrer fünfmaligen Wiederholung unter Entfernung geringer Mengen Nachlauf den konstanten Sdp. von 77° unter 18 mm Druck. Der fünfmal destillierte Ester wurde analysiert:

0,1468 g gaben 0,2645 g CO<sub>2</sub> und 0,0922 g H<sub>2</sub>O.  
0,1551 g „ 0,2441 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S (146,15):		Gefunden:
C	49,26	49,14 %
H	6,90	7,03 „
S	21,94	21,82 „

Refraktometrische Bestimmung: Es wurde ein Präparat verwendet, das nach der Destillation mehrere Wochen aufbewahrt worden war, trotzdem aber immer noch schwach rote Färbung aufwies. ☉

$$d_{20}^{20} = 1,0747.$$

Bei 20,5° wurde gefunden:  $n_D = 1,53749$ . Hieraus ergibt sich  $M_D = 42,50$ , während sich für die reine Enolform der Wert 38,78 berechnen läßt.<sup>1)</sup>

Die Reinigung des Mercaptosäureesters gelang außer durch mehrmalige Destillation, bei der ziemlich empfindliche Substanzverluste eintraten, da immer ein Teil der Substanz unter Bildung hochsiedender Produkte verharzte, auch durch Umsetzung des Esters mit Bleiacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung und Zersetzen des getrockneten Bleisalzes (s. u.) mit Schwefelwasserstoff unter abs. Äther in recht befriedigender Weise.

Die Ausbeuten schwankten zwischen 92—96% Bleisalz, wenn zuvor einmal destillierter, inkonstant siedender Ester

<sup>1)</sup> Über die Atomrefraktion des Schwefels vgl. Price u. Twiss, Soc. 101, 1259 (1912).

verwendet wurde. Die Zersetzung der Bleisalze unter eisgekühltem Äther lieferte bis zu 80% der berechneten Menge an reinem Mercaptosäureester, der, sofort der Destillation unterworfen, bei 12 mm den Siedepunkt von 77—99° zeigte; nach längerem Stehen fand man den Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 75—85°.

Die Beobachtung, daß der Ester teilweise in Soda löslich war, führte unter Verwendung von wäßriger Bicarbonatlösung und konz. Sodalösung zu einer teilweisen Trennung des Gemisches. Es wurde wie folgt verfahren:

a) Der rohe Mercaptosäureester wurde in dem 10fachen Volumen Äther gelöst und die fast farblose Lösung so lange mit kalter konzentriert-wäßriger Kaliumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, als noch beim Ansäuern einer Probe der Bicarbonatlösung eine Trübung auftrat. Die gewonnene Lösung wurde einmal mit wenig Äther gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure unter Übersichten mit Äther kongosauer gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die rosa gefärbte, ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels einen schwach rot gefärbten Anteil des Mercaptosäureesters im Betrage von 5—5,5% der Ausgangsmenge, der im Vakuum unter 12 mm Druck bei 74—77° als rot gefärbtes Öl überging.

b) Die nach der Behandlung mit Bicarbonat verbleibende ätherische Lösung wurde mit viel kalter, konz. Natriumcarbonatlösung in gleicher Weise behandelt und gab nach dem Ansäuern und der Extraktion mit Äther einen rosa gefärbten Mercaptosäureester (etwa 70—75% der Ausgangsmenge), der unter 12 mm Druck bei 77—80° siedete. Er ging mit tieferer Farbe über und ließ nach etwa 7 Stunden einen Farbumschlag in helles Rosa erkennen. Im Kolben verblieb ein höher siedender Rückstand, der mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine grüne Färbung gab.

0,1260 g gaben 0,2264 g  $\text{CO}_2$  und 0,0705 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1110 g „ 0,1682 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (146,16):		Gefunden:
C	49,28	49,00 %
H	6,90	6,26 „
S	21,94	20,81 „

c) Die restliche ätherische, farblose Lösung des Esters wurde über Natriumsulfat getrocknet und gab nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen 23–25% betragenden Anteil, dessen Siedepunkt unter 12 mm bei 73–77° lag. Das Destillat war schwach rot gefärbt und wurde schon innerhalb 30 Min. fast farblos.

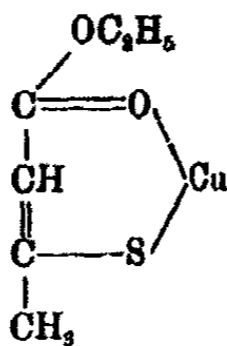
$\beta$ -Mercapto-crotonsäureester wurde ferner durch Umsetzung von  $\beta$ -Chlor-n-crotonsäure-äthylester mit Natriumhydrosulfidlösung dargestellt. Die verwendete Natriumhydrosulfidlösung wurde abweichend von den beschriebenen Versuchen durch Auflösen von 6,99 g Natriummetall in 250 ccm absolutem Alkohol und Sättigen der erhaltenen Äthylatlösung mit trockenem Schwefelwasserstoff gewonnen. Die Reaktion wurde mit 15 g Ester vorgenommen und führte nach 20 Minuten langem Sieden zu einem Mercapto-säureester, der nach seinen Eigenschaften völlig übereinstimmte mit einem Präparat, das aus  $\beta$ -Chloriso-crotonsäure-äthylester dargestellt worden war. Es kann daher statt der reinen isomeren Formen der  $\beta$ -Chlorcrotonsäureester auch das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester erhaltene Gemisch zur Darstellung von  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester Verwendung finden.

Für den  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester sind folgende Salze charakteristisch:

1. Ferrisalz: Hierzu wurde eine sehr stark verdünnte alkoholische Lösung des Esters verwandt und ein Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung zugegeben. Bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid trat Entfärbung der anfänglich tiefblauen Lösung ein, wohl infolge von Oxydation des Mercaptosäureesters zum entsprechenden Disulfidester.

2. Kupfersalz: 1 g Mercaptosäureester in 5 ccm Äther wurde mit überschüssiger gesättigter Kupferacetatlösung mehrmals durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung nahm sofort eine intensiv braunrote Färbung an. Es handelte sich wahrscheinlich bei dieser Färbung um eine kolloidale Lösung des Kupfersalzes in Äther. Die braune Farbe der ätherischen Lösung wurde dann allmählich heller, bis schließlich die ganze ätherische Schicht zu einer rein hellgelb gefärbten, gelatinösen Masse erstarrte. Beim Schütteln ballte sich das Kupfersalz zu amorphen Flocken zusammen. Es wurde abgenutscht, mit

Äther und dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es löste sich in Chloroform und fiel aus dieser Lösung auf Zusatz von Äther wieder aus. Dieses Kupfersalz ist bereits aus dem Vorlaufe bei der Darstellung des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Sulfid-dicrotonsäureesters isoliert worden.<sup>1)</sup> Wie festgestellt wurde, handelte es sich um die Cuproverbindung  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}:(\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{S}]\text{Cu}$ . Das Kupfersalz hat also die analoge Zusammensetzung wie die Kupferverbindungen, die Lovén bei gesättigten Mercapto-carbonsäuren beobachtet hat.<sup>2)</sup> Auch zeigt es dieselben Lösungsverhältnisse, d. h. es ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Chloroform unlöslich. Dies spricht dafür, daß es sich um ein inneres Metallkomplexsalz von folgender Formel handelt:



3. Bleisalz. Bei diesem Versuch muß man die Mercapto-säureester-Lösung zu der wäßrig alkoholischen Bleiacetatlösung hinzugeben, da sich sonst eine braune gelatinöse Masse ausscheidet. Es erwies sich als zweckmäßig, die Lösung des Mercaptosäureesters in Alkohol 10 prozentig, die des Bleiacetats in Wasser und Alkohol im Verhältnis 1:2:5 zu wählen. Der Niederschlag wurde dann abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet:

0,2077 g gaben 0,1300 g  $\text{PbSO}_4$ .

Berechnet für  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{S})_2\text{Pb}$ :

Pb 41,65

Gefunden:

42,76 %

In trockenem Zustand ist dieses Salz sehr beständig; in Gegenwart von Wasser, d. h. wenn man es mit verdünntem Alkohol einen Tag lang stehen läßt, zersetzt es sich und färbt sich schwarz. Das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff

<sup>1)</sup> H. Scheibler u. Bube, Ber. 48, 1446 (1915).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 33, 110 (1886).

sowie durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und liefert den Mercaptosäureester zurück.

Mit Anilin reagiert der  $\beta$ -Mercaptocrotonsäure-äthylester schon in der Kälte unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, und es bildet sich wahrscheinlich  $\beta$ -Anilido-crotonsäureester, dieselbe Verbindung, die bei der Reaktion zwischen Acetessigester und Anilin bei Zimmertemperatur entsteht. Auch mit Phenylhydrazin reagiert der Ester schon in der Kälte unter Erwärmung und Schwefelwasserstoffabgabe.

$\beta$ -(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-äthylester und  
 $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester (I.)



0,31 g Natrium wurden in einem Rundkolben in 10 ccm Alkohol eingetragen und mit 2 g  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester, der in 10 ccm Alkohol gelöst war, versetzt. Zu der so dargestellten alkoholischen Lösung der Natriumverbindung wurde dann allmählich und unter Umschütteln eine Lösung von 1,7 g Benzylchlorid in 10 ccm Alkohol gegeben. Schon nach etwa 5 Minuten trat unter Abscheidung von Kochsalz Reaktion ein. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler gekocht, vom Kochsalz abfiltriert und dieses gründlich mit warmem Alkohol ausgewaschen. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt unter 12 mm Druck lag bei 193°. Ausbeute: 2 g oder 62% der Theorie. Der so erhaltene Ester stellte ein farbloses, geruchloses Öl dar. Nach längerem Stehenlassen schieden sich aus demselben sechseckige Tafeln von  $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäure-äthylester ab, während die Hauptmenge ölig blieb. Sie besteht im wesentlichen aus  $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester. Der Schmelzpunkt der krystallisierten Verbindung wurde in Übereinstimmung mit früheren Angaben<sup>1)</sup> bei 64° gefunden.

<sup>1)</sup> H. Scheibler u. I. Voss, Ber. 53, 386 (1920).

Eine Schwefelbestimmung des Destillates war vor dem Auskristallisieren des einen Isomeren ausgeführt worden:

0,1995 g gaben 0,1945 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S (236,20):	Gefunden:
S            18,58	18,89 %

Bei einem zweiten Versuch bestand das Reaktionsprodukt fast nur aus dem krystallisierten  $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-n-crotonsäureester. Wahrscheinlich lagert sich die labilere Isoverbindung sehr leicht in die stabilere Form um.

$\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T)



0,65 g Natrium in Form von Natriumpulver wurde in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben mit absolutem Äther überschichtet, und dann mit einer Lösung von 4,1 g  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-äthylester in 20 ccm absolutem Äther allmählich versetzt. Es trat sofort stürmische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Man ließ 15 Stunden unter Verschuß mit einem Chlorcalciumrohr stehen. Da sich bald die Natriumkügelchen mit einer Schicht der Natriumverbindung bedeckt hatten, so erwies es sich als zweckmäßig, in den Kolben einige Glasperlen hineinzubringen und von Zeit zu Zeit zu schütteln. Nach vollständigem Umsatz wurde eine Lösung von 4 g Benzoylchlorid in 20 ccm absolutem Äther unter Umschütteln allmählich hinzugegeben. Bald trat Reaktion unter Abscheidung von Kochsalz ein, und der Geruch nach Benzoylchlorid war nun fast verschwunden. Es wurde dann noch eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, der Äther verdampft und schließlich das Öl unter 12 mm Druck destilliert. Als Vorlauf gingen einige Tropfen von unverbrauchtem Mercapto-säureester und Benzoylchlorid über. Das Öl destillierte bei 195—198° unter 12 mm Druck; Ausbeute 5,2 g.

0,1869 g gaben 0,4264 g CO<sub>2</sub> und 0,0953 g H<sub>2</sub>O.

0,2092 g   "   0,1935 g BaSO<sub>4</sub>.

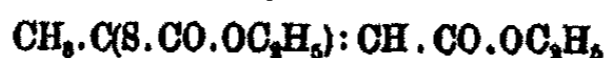
Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S (250,18):	Gefunden:
C            62,85	62,22 %
H            5,64	5,71   "
S            12,82	12,70   "

Der  $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäureester stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl dar, das fast geruchlos ist. Er zeigte keinerlei Neigung zum Krystallisieren und ist in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol.

Einwirkung vom Phenylhydrazin  
auf  $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)

Zu einer Lösung von 1 g  $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester in 5 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm Alkohol allmählich zugegeben. Schon in der Kälte trat Reaktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Das Gemisch wurde dann so lange auf dem Wasserbad gekocht, bis die Gasentwicklung beendet war (Prüfung mit Bleiacetatpapier). Nach dem Erkalten schieden sich reichlich Krystalle von Benzoylphenylhydrazin aus; sie wurden abgenutzt, mit wenig Alkohol gewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g.

$\beta$ -(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (T.)



Zunächst wurde Natrium- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-äthylester (aus 0,65 g Natrium und 4 g  $\beta$ -Mercapto-crotonsäureester) wie oben beschrieben, dargestellt. Zu der ätherischen Suspension gab man dann eine Lösung von 5 g Chlorameisensäure-äthylester (1,5 Mol auf 1 Mol Natriumsalz) allmählich und unter Umschütteln in der Kälte zu. Es trat sofort Reaktion unter Kochsalzabscheidung ein. Es wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad gekocht, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, der Äther verdampft und schließlich der Ester unter 11 mm Druck destilliert. Er siedete von  $148^\circ$  bis  $150^\circ$  unter 11 mm Druck. Ausbeute 3,5 g.

0,1845 g gaben 0,2485 g  $\text{CO}_2$  und 0,0805 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2028 g „ 0,2174 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (218,18):		Gefunden:
C	49,50	49,38 %
H	6,47	6,70 „
S	14,70	14,76 „

$\beta$ -(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (F)

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 100 ccm Inhalt wurde zu 4,65 g Natrium- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-äthylester, der mit absolutem Äther überschichtet war, allmählich und unter Umschütteln 3,3 g Acetylchlorid (1,5 Mol auf 1 Mol Mercaptosäureester) gelöst, in 20 ccm absolutem Äther hinzugegeben. Es trat sofort Reaktion unter Abscheidung von Kochsalz ein. Dann wurde noch eine Stunde gekocht, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, der Äther verdampft und der Ester unter 12 mm Druck destilliert. Er siedete bei 132—133°, Ausbeute 4 g.

0,2590 g gaben 0,4865 g  $\text{CO}_2$  und 0,1505 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2195 g „ 0,2714 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (188,17):		Gefunden:
C	51,02	51,23 %
H	6,48	6,50 „
S	17,04	16,98 „

S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-di-äthylester (F)

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 100 ccm Inhalt wurden 1,23 g Natrium in 30 ccm Alkohol aufgelöst. Nach dem Erkalten wurden 8 g Mercaptosäureester, in 30 ccm Alkohol gelöst, langsam zugegeben. Zu der so dargestellten alkoholischen Lösung von Natrium- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-äthylester wurden dann 10 g Chloressigester (1,5 Mol auf 1 Mol Mercaptosäureester) allmählich hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen worden war, erfolgte Reaktion unter starker Erwärmung. Es wurde so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte; dann wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt, mit Äther extrahiert und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde dann verdampft und der Ester unter 10 mm Druck destilliert. Siedepunkt 168—178°.

Nach der Destillation erstarrte das Öl zum Teil krystallinisch. Zur Vervollständigung wurde mit Eis und Kochsalz



gekühlt; dann wurden die Krystalle auf einen gekühlten Tonteller abgepreßt und schließlich aus wenig Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 45°. Ausbeute etwa 5 g.

0,1644 g gaben 0,8115 g CO<sub>2</sub> und 0,1046 g H<sub>2</sub>O.  
0,1186 g „ 0,1217 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S (282,20):		Gefunden:
C	51,68	51,67%
H	6,95	7,10 „
S	18,81	14,10 „

#### β-Chlor-iso-crotonsäure-methylester (S.)

Der Ester konnte sowohl durch direkte Veresterung der Chlor-iso-crotonsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, als auch durch Überführung der Säure in das Säurechlorid und Umsetzung mit Methylalkohol dargestellt werden. — Man kochte β-Chlor-iso-crotonsäure in 80 prozent. alkoholischer Lösung unter Zugabe von 10% konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden unter Rückfluß. Der Siedepunkt lag unter Normaldruck bei 141°; Ausbeute 70%.

#### β-Chlor-iso-crotonsäure-chlorid

Die freie Säure (1 Mol) wurde mit 1,5 Mol Thionylchlorid 8 Stdn. unter Rückfluß im Sieden erhalten, das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck abgesaugt und das Reaktionsprodukt unter Normaldruck mehrfach destilliert, um ein reines Präparat zu gewinnen. Man erhielt es so in Ausbeuten bis zu 90% der Theorie; das Säurechlorid siedet bei 135—136° (760 mm), während Authenrieth 122° bis 140° angibt.<sup>1)</sup>

Zu dem gut mit Eis gekühlten Säurechlorid ließ man unter Schütteln das doppelte Volumen absoluten Methylalkohol fließen, erwärmte nach Ablauf der ersten heftigen Reaktion während 4 Stunden auf 60° und goß das Reaktionsprodukt in viel Wasser. Man nahm nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat in Äther auf, schüttelte mit gepulvertem Chlorcalcium durch und trocknete über Natriumsulfat. Der Ester siedete unter Normaldruck bei 141—142°; Ausbeute 80% der Theorie.

#### β-Mercapto-crotonsäure-methylester (S.)

Die Darstellung erfolgte in analoger Weise wie oben beim Äthylester angegeben wurde. Zur Umsetzung von 24 g β-Chlor-iscrotonsäureester verwandte man eine Natriumhydrosulfid-lösung, die durch Auflösen von 60 g krystallisiertem Natrium-

<sup>1)</sup> Ber. 12, 343 (1879); 29, 1665 (1896).

sulfid ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in 200 ccm absolutem Methylalkohol und Sättigen mit trockenem Schwefelwasserstoff erhalten worden war. Die Reaktionsdauer betrug  $\frac{1}{2}$  Stunde. Der unter den üblichen Bedingungen erhaltene, über das Bleisalz gereinigte Mercaptosäureester stellte eine schwach rot gefärbte Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch dar, dessen Siedepunkt unter 12 mm Druck bei  $70\text{--}100^\circ$  lag. Nach Abtrennung der höher siedenden Anteile durch mehrfache Destillation oder durch wiederholtes Reinigen über die Bleiverbindung, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, zeigte der Ester unter 12 mm Druck einen konstanten Siedepunkt von  $68\text{--}69^\circ$ . Die Ausbeuten an gereinigtem Ester betragen  $40\text{--}45\%$  der Theorie.

Der schwach rot gefärbte Mercaptosäureester stimmt in seinen chemischen Eigenschaften im wesentlichen mit dem oben beschriebenen Äthylester überein. So bildet er mit Bleiacetat in alkoholisch-wässriger Lösung ein flockiges, gelbes Bleisalz, mit Quecksilberacetat ein gleichfalls amorphes weißes Quecksilbersalz und läßt in ätherischer Lösung beim Schütteln mit überschüssiger wässriger Kupferacetatlösung das Kupfersalz als rotbraune Gallerte fallen, die nach längerem Stehen undeutlich krystallin wird und sich in Chloroform mit gelber Farbe löst. Die Analyse des Bleisalzes ergab, daß es sich um eine Plumboverbindung handelte. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Mercaptosäure-methylesters mit wässriger Eisenchloridlösung erhält man, selbst in großer Verdünnung, eine intensive, blaue Färbung.

Der nach längerem Stehen nur schwach rot gefärbte Ester ging bei mehrmaliger Destillation als tiefrot gefärbtes Öl über, das selbst bei längerem Verweilen in einer Eis-Kochsalz-Mischung keine Neigung zur Krystallisation erkennen ließ, und dessen Färbung nach Ablauf von etwa 6—8 Stunden allmählich verschwand. Beim mehrfachen Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonat-, Soda- und Natriumhydroxydlösungen ließen sich nach dem Ansäuern drei Anteile des Mercaptosäureesters isolieren, deren Siedepunkte verschieden waren, was auf eine, wenn auch unvollkommene Trennung der im Estergemisch vorkommenden Isomeren schließen ließ.

Die tiefrote Farbe der frisch destillierten Fraktionen ging bei dem in Natronlauge löslichen Anteil wesentlich rascher

zurück als bei den unter gleichen Bedingungen aufbewahrten Bicarbonat- und Sodaextrakten. (Die Siedepunkte und relativen Mengen der einzelnen Anteile sind in der Einleitung angegeben.)

0,1011 g gaben 0,1689 g CO<sub>2</sub> und 0,0555 g H<sub>2</sub>O.  
0,1801 g „ 0,2804 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S (132,13):		Gefunden:
O	45,41	45,56 %
H	6,10	6,14 „
S	24,27	24,82 „

Refraktometrische Bestimmung: Es wurde ein Präparat verwendet, das nach der Destillation mehrere Wochen aufbewahrt worden war, trotzdem aber immer noch schwach rote Färbung aufwies.

$$d_{4}^{29,5} = 1,1124.$$

Bei 29,5° wurde gefunden:  $n_D = 1,52217$ . Hieraus ergibt sich  $M_D = 86,24$ , während sich für die reine Enolform der Wert 84,17 berechnen läßt.<sup>1)</sup>

Das Bleisalz wurde gleichfalls analysiert:

0,2389 g gaben 0,1551 g PbSO<sub>4</sub>.

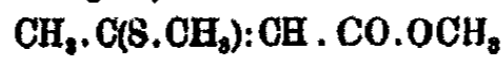
Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Pb (469,45):		Gefunden:
Pb	44,14	44,85 %

Unterwarf man den Ester der Verseifung mit kalter 4 prozent. wäßriger oder alkoholischer Natronlauge, so zeigte die zuerst entstehende Natriumverbindung des Esters eine auffallend große Beständigkeit; erst nach tagelangem Stehen trat unvollständige Verseifung des Esters ein, die daran kenntlich war, daß bei der Destillation der vom Alkohol bzw. vom Wasser befreiten Reaktionsprodukte der Geruch des Thioacetons als Spaltprodukt der  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure auftrat, während die Hauptmenge der Destillate unverändertes Ausgangsmaterial darstellte. Ließ man die alkoholische Lösung der bei der Verseifung gewonnenen Produkte nach Ansäuern mit Essigsäure in wäßrig-alkoholische Bleiacetatlösung einlaufen, so schied sich eine hellgelbe Bleiverbindung ab, die wahrscheinlich ein Gemenge von Bleisalzen der Säure mit denen des Esters darstellte. Beim Zersetzen der Bleiverbindungen unter Äther mit

<sup>1)</sup> Price u. Twiss, a. a. O.

Schwefelwasserstoff trat der Geruch des Thioacetons auf. Die freie  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure scheint also wenig beständig zu sein.

$\beta$ -(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (S.)



Der Ester ließ sich sowohl durch Umsetzung des Natrium-mercapto-methylesters mit Methyljodid als auch durch Umsetzung des freien Mercapto-säureesters mit Diazomethan darstellen.

a) Umsetzung mit Methyljodid: 5 g Ester wurden in 15 ccm Äther gelöst und langsam unter Schütteln und Kühlung zu 0,87 g gepulvertem Natriummetall gegeben, welches in Äther suspendiert war. Nach Ablauf der anfänglich heftigen Reaktion ließ man ohne Kühlung über Nacht stehen, unter sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit und Luft. Die Umsetzung mit 5,98 g Methyljodid erfolgte durch Zugabe in der Kälte beim 15 stündigen Stehenlassen. Dann wurde vom abgeschiedenen Kochsalz und unveränderten Natrium- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylester abfiltriert und das Filtrat nach mehrmaligem Waschen mit wenig Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Durch freiwilliges Verdunsten des Äthers im Vakuum erhielt man den Ester in prächtig ausgebildeten, breiten Nadeln, die aus wenig Petroläther umkrystallisiert wurden und den Schmelzpunkt  $58^\circ$  zeigten. Der gewonnene Ester löste sich in Äther, Ligroin und Alkohol; behielt selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren einen charakteristischen, unangenehmen Geruch und krystallisierte aus Alkohol in großen quadratischen Blättchen. Im Vakuum siedete er unzersetzt bei  $117^\circ$  unter 12 mm Druck.

b) Umsetzung mit Diazomethan. 0,96 g Mercapto-säure-methylester wurden zu einer ätherischen Diazomethanlösung (aus 1,67 g Nitrosomethyl-urethan) gegeben, wobei unter starker Erwärmung stürmische Entwicklung von Stickstoff eintrat. Der Ansatz wurde 24 Stunden sich selbst überlassen und nach eingetretener Entfärbung vom Lösungsmittel befreit. Der in nadelförmigen Krystallen erhaltene Ester wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit dem unter a) gewonnenen Ester  $58^\circ$ .

0,1518 g gaben 0,2720 g CO<sub>2</sub> und 0,0942 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1198 g " 0,1894 g BaSO<sub>4</sub>.

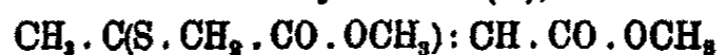
Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S (146,15):		Gefunden:
C	49,81	49,08 %
H	6,90	6,96 "
S	21,94	21,80 "

$\beta$ -(Benzyl-mercapto)-*n*-crotonsäure-methylester (S.)



Als die Natriumverbindung des Mercapto-säureesters mit Benzylchlorid in ätherischer Suspension umgesetzt wurde, erhielt man das Reaktionsprodukt nur in 37 Prozent Ausbeute. Besser waren die Resultate bei Verwendung einer alkoholischen Lösung. Man löste 0,35 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol und versetzt mit einer Lösung von 2 g Mercapto-säureester in 10 ccm Methylalkohol. Die eisgekühlte Lösung trübte sich auf Zusatz von 2,86 g Benzylchlorid sofort unter Abscheidung von Natriumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck wurde in Äther aufgenommen, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Benzylchlorids hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 185° siedete. Das Destillat erstarrte spontan zu farblosen Blättchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als bisher angegeben, gefunden<sup>1)</sup>, nämlich bei 73°. Die Ausbeute betrug 78,2 %.

S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-  
 di-methylester (S.),



Die Umsetzung der Natriumverbindung des Mercapto-crotonsäure-methylesters mit Chloressigsäureäthylester ergab auch hier in alkoholischer Lösung bessere Ausbeuten als in ätherischer Suspension.

Demnach löste man 1,2 g Natrium unter Kühlung in 30 ccm absolutem Methylalkohol, fügte 7 g in 30 ccm Methylalkohol gelösten Ester hinzu und versetzte tropfenweise unter

<sup>1)</sup> Ber. 53, 383 (1920).

starkem Schütteln mit einer Lösung von 8,5 g Chloressigsäuremethylester in 10 ccm Alkohol. Die Reaktion setzte spontan unter Kochsalzabscheidung ein und wurde durch zweistündiges Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt. Nach dem Abfiltrieren vom Kochsalz wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, dann der in Äther aufgenommene Ester zur Entfernung von nicht umgesetztem Mercapto-säureester mehrmals mit Wasser und  $\frac{1}{2}$ prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat oder Chlorcalcium getrocknet. Aus den alkalischen Waschwässern ließen sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Extraktion mit Äther 1,8 g reiner  $\beta$ -Mercapto-crotonsäure-methylester zurückgewinnen. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein fast farbloses Öl, das im Vakuum unzersetzt destillierbar war und unter 15 mm den Sdp. 160—170° zeigte. Die durch Umsetzung in ätherischer Suspension gewonnene Menge (34%) siedete unter 13 mm Druck bei 172—175° (Hauptfraktion). Die Ausbeute betrug unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials 7 g oder 90,6% der Theorie.

Der Ester ist ein farbloses, dickflüssiges Öl von charakteristischem, nicht unangenehmem, schwachem Geruch; er zeigte auch nach langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

0,1778 g gaben 0,3054 g CO<sub>2</sub> und 0,0941 g H<sub>2</sub>O.

0,1290 g „ 0,1488 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> S (204,17):		Gefunden:
C	47,02	46,85 %
H	5,98	5,92 „
S	15,71	15,84 „

S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$

a) Durch Verseifung des Di-methylesters gewonnen (S.)

7,9 g Ester wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd gelöst in 14 ccm Wasser und 21 g Methylalkohol versetzt und einen Tag stehen gelassen. Bei der Zugabe der Kalilauge zum Ester schied sich schon nach 2 Minuten eine beträchtliche Menge des Kaliumsalzes der Säure in schönen quadratischen, farblosen Blättchen aus, die nach 24 Stunden abgenutscht wurden.

Das gelb gefärbte Filtrat wurde im Vakuum so weit wie möglich vom Alkohol befreit, und das nun auskrystallisierende Kaliumsalz abfiltriert. Beim Ansäuern des in wenig Wasser gelösten Kaliumsalzes mit 25 Prozent. Salzsäure fiel die Säure in schwach gelb gefärbten, verfilzten Krystallnadeln aus, die nach dem Abnutschen durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig 90 Prozent. Äthylalkohol rein erhalten wurden. Die Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt; je nach der Dauer des Erwärmens zersetzt sie sich bei 199—203°. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren 2,6 g oder 38,4% der Theorie. Die Säure ist in Äther schwer, in Benzol, Ligroin, Petroläther und Chloroform praktisch nicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der in viel heißem Wasser hergestellten Lösung in Nadeln.

0,1229 g gaben 0,1836 g  $\text{CO}_2$  und 0,0519 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1144 g „ 0,1519 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ (176,18):		Gefunden:
C	40,88	40,74 %
H	4,58	4,78 „
S	18,21	18,24 „

b) Durch Verseifung des Diäthylesters gewonnen (S. u. T.)

3,57 g Natrium wurden unter Kühlung in 124 ccm abs. Methylalkohol eingetragen und zu der gewonnenen Methylat-lösung 3 ccm Wasser gegeben, so daß eine 5 Prozent. methyl-alkoholische Natronlauge erhalten wurde. Zu dieser Lösung gab man 18 g Diäthylester (s. o.) unter Schütteln hinzu, worauf die ganze Menge unter Abscheidung eines gelblich gefärbten krystallisierten Natriumsalzes erstarrte. Wahrscheinlich handelt es sich um das Natriumsalz der Estersäure; denn nach dem Zersetzen einer Probe mit Mineralsäure fiel eine ölige, nicht krystallisierende, gelb gefärbte Substanz aus. Nach 24 Stdn. wurde das Natriumsalz scharf abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 18 g.

Da die Zersetzung des Natriumsalzes nur eine ölige Säure lieferte, wurde die Verseifung mit der berechneten Menge 10 Prozent. wäßriger Kalilauge durch 12 stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur beendet. Nun fiel beim Ansäuern der eisgekühlten Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine

sofort krystallisierende, schwefelgelbe Substanz aus, die nach dem Abnutschen und mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Alkohol nur noch schwach gelb gefärbt war und unter Zersetzung bei 160—161° schmolz. Beim freiwilligen Verdunsten der absolut-alkoholischen Lösung kam die Säure in zwei Krystallformen heraus, die für die stereoisomeren Formen der Säure charakteristisch sind: Kleine Würfel vom Schmp. 160—161° und prächtig ausgebildete, fächerförmig angeordnete lange Nadeln; letztere haben den gleichen Schmelzpunkt wie die bei der Verseifung des Dimethylesters erhaltene Säure, nämlich 199—203° (s. o.).

Die niedrig schmelzende isomere Form wurde gleichfalls analysiert:

0,1520 g gaben 0,2009 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S (176,19):	Gefunden:
S            18,21	18,15 %

#### $\alpha$ -Benzyl-acetessigester<sup>1)</sup> (S.)

Man stellte Natriumäthylat aus 23 g Natriumpulver und 110 g abs. Alkohol unter 900 ccm Benzol durch Stehen über Nacht her, fügte portionsweise 130 g Acetessigester hinzu und erwärmte im Ölbad unter Rückfluß und Zugabe von wenig Alkohol so lange, bis eben Lösung eingetreten war; dann fügte man 180 g Benzylchlorid hinzu und kochte 7 Stunden. Nach dem Abdestillieren des Benzols unter Zwischenschalten einer Kolonne wurde unter 14 mm Druck bis 150° ein Vorlauf abdestilliert, dann die von 150—165° übergehenden Anteile getrennt aufgefangen. Durch nochmalige Rektifikation wurde  $\alpha$ -Benzylacetessigester als farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 157—158° unter 14 mm oder 164° unter 18 mm Druck erhalten.

#### $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure (n- und iso-Form) (S.)

Die Darstellung der Säure gelang durch Verseifen des  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure-chlorids, das bei energischer Behandlung von  $\alpha$ -Benzyl-acetessigester mit Phosphorpentachlorid erhalten wurde.

220 g  $\alpha$ -Benzyl-acetessigester wurden in einem geräumigen Kolben in 600 ccm gut getrocknetem Benzol gelöst und innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 480 g gepulvertem Phosphorpentachlorid

<sup>1)</sup> Vgl. Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 180 (1880).



in Portionen von etwa 50 g versetzt, wobei unter starker Chlorwasserstoffentwicklung mäßige Erwärmung eintrat. Nun wurde unter kräftigem Rühren mit einer Turbine 6 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten und der Kolbeninhalt nach dem Stehen über Nacht in zerstoßenes Eis eingetragen und gut durchgemischt. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die Benzollösung von der wäßrigen Schicht getrennt, diese noch mehrmals in der Wärme mit Benzol extrahiert und die vereinigten Extrakte mit der Hauptmenge der benzolischen Lösung in einem Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, worauf unter häufigem Durchschütteln die Verseifung in etwa 8 Stunden beendet war. Nach dem Ablassen der Salzsäure wurde die Benzollösung mit kleinen Mengen konz. Sodalösung erschöpfend extrahiert, die wäßrig-alkalische Flüssigkeit durch einmaliges Schütteln mit Äther von mitgerissenen Verunreinigungen befreit und mit verdünnter Schwefelsäure kongosauer gemacht.  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure fällt als hellbraun gefärbtes Öl aus, das nach dem Absetzen von der wäßrigen Lösung getrennt, in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man das Gemisch der isomeren Säuren als dunkelbraunes, zähflüssiges Öl; aus diesem schieden sich nach eintägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd feine Nadeln aus. Die Ausbeute betrug bestenfalls 44% der Theorie.

Eine Trennung der isomeren Formen durch Umkrystallisieren der Kalium- oder Natriumsalze der Säuren aus Alkohol gelang nicht. Rein erhielt man eine der beiden Formen beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Beim Abkühlen fielen feine, farblose Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 103° schmolzen und sodaalkalische Permanganatlösung sofort entfärbten.

0,1325 g gaben 0,3047 g CO<sub>2</sub> und 0,0626 g H<sub>2</sub>O.  
0,1260 g „ 0,0853 g AgCl.

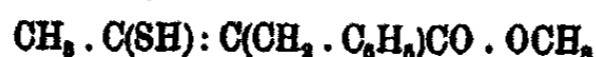
Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl (210,55):		Gefunden:
C	62,69	62,72 %
H	5,27	5,29 „
Cl	16,84	16,75 „

$\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure-methylester (S.)

Die besten Ausbeuten wurden bei der Veresterung mit 7,5—10% konz. Schwefelsäure enthaltendem Methylalkohol erhalten. Nach 6 stündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Hälfte des Methylalkohols bei 35° im Vakuum vorsichtig abgesaugt, das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen und in viel Eiswasser gegossen, worauf mehrfach mit Äther extrahiert wurde. Bei der Destillation unter 12 mm Druck wurden zwei Fraktionen erhalten, deren Siedepunkte bei 120—140° bzw. 140—155° lagen. Die Ausbeute betrug bis zu 40% der Theorie. — Das Gemisch der beiden isomeren Ester wurde analysiert:

0,1664 g gaben 0,1063 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2Cl$ (224,56):	Gefunden:
Cl 15,79	15,80 %

 $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylester (S.)

In 90 ccm abs. Methylalkohol wurden 3,4 g Natrium eingetragen und in die erkaltete Lösung 3—4 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die so erhaltene farblose, methylalkoholische Natriumhydrosulfidlösung wurde mit 11 g  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure-methylester (Gemisch der Isomeren) in der Kälte versetzt und die Reaktion im Schwefelwasserstoffstrom durch 1½ stündiges Kochen zu Ende geführt. Die Abscheidung von Natriumchlorid begann erst nach etwa 20 Minuten und blieb auch nach längerem Kochen unvollständig. Die Isolierung des  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylesters wurde wie beim nichtsubstituierten Ester durch Überführung in das Natriumsalz bewirkt. Beim Ansäuern hinterblieb ein dunkelbraun gefärbtes Öl von höchst widerwärtigem Geruch (Ausbeute 20—30%).

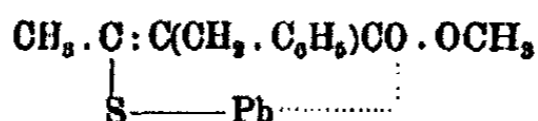
Bei dem Versuch, dieses Öl zu destillieren, trat unter 12 mm Druck bei etwa 70° völlige Zersetzung unter Entwicklung von gelben Dämpfen ein. Die Reindarstellung des Mercapto-säureesters gelang nur unter Ausschluß der Destillation durch Überführung in Metallsalze und deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff; die günstigsten Resultate wurden mit dem Bleisalz

erhalten. Es war zweckmäßig, den rohen Mercapto-säureester langsam in 5 Prozent methylalkoholischer Lösung zu der aus Alkohol, Wasser und Bleiacetat im Verhältnis 10:2:1 dargestellten Lösung tropfenweise unter starkem Schütteln zuzugeben und den oxydierenden Einfluß der Luft durch Überleiten von Kohlendioxyd nach Möglichkeit auszuschließen. Das ausfallende gelbe Bleisalz wurde rasch abgenutscht, mehrmals mit verdünntem Alkohol gewaschen und zur Entfernung des anhaftenden Wassers je einmal mit absol. Alkohol und Äther durchfeuchtet. Vielfach trat hierbei eine Verfärbung des Salzes unter teilweiser Verharzung ein. Das scharf abgesaugte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Bleisalz wurde fein gepulvert, in der 10fachen Menge absol. Äther suspendiert und durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in etwa 3 Stunden zersetzt; nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids und Verjagen des Äthers in einer Kohlendioxydatmosphäre wurde der Mercapto-säureester annähernd rein gewonnen.

$\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylester stellt ein schwach braun gefärbtes, dickes Öl von unangenehmem Geruch dar, das gegen oxydierende Substanzen außerordentlich empfindlich ist, z. B. schon mit Luftsauerstoff unter Abscheidung von Schwefel, Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Verharzungsprodukten reagiert; seine alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von einem Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung eine beständige blaugrüne Färbung, die durch weiteren Zusatz von Eisenchloridlösung unter Entfärbung zerstört wird. Mit Kupferacetatlösung reagiert der Mercapto-säureester unter Verharzung; mit Quecksilberacetat liefert er ein weiß gefärbtes Salz, das beim Stehen an der Luft rasch unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Bei der Reinigung des Mercapto-säureesters über das Bleisalz (s. o.) erhält man dieses in Ausbeuten bis zu 41% der Theorie als rein gelbe, amorphe Flocken, die sich mit orangeroter Farbe in Chloroform lösen, sich daraus aber auf Zusatz von viel Äther nicht ganz unverändert abscheiden lassen. Selbst das trockene Salz ist gegen Luftsauerstoff recht empfindlich und zersetzt sich bald unter Verharzung und Braunfärbung. Aus ganz reinem Bleisalz lassen sich durch rasche Zersetzung mit Schwefelwasserstoff etwa 90% der theoretisch möglichen Menge an Mercapto-säureester gewinnen.

Zur Analyse wurde ein Bleisalz verwendet, das durch mehrfaches Zersetzen des anfänglich gewonnenen Salzes mit Schwefelwasserstoff und erneutes Umsetzen des Esters mit Bleiacetatlösung gewonnen war. Der nicht ganz konstante Bleigehalt gibt auf ein Bleisalz von der Zusammensetzung



stimmende Werte.

0,1952 g gaben 0,1353 g  $\text{PbSO}_4$ .

0,1419 g „ 0,0990 g  $\text{PbSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{SPb}$  (428,87): Gefunden:

Pb 48,87 47,35 47,66 %

$\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -(methyl-mercapto)-crotonsäuremethylester (S),



Bei der Darstellung von Derivaten wurde der großen Empfindlichkeit des Esters wegen ausschließlich von der Bleiverbindung ausgegangen, die vor dem Versuch in Äther suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das entstandene Bleisulfid wurde abfiltriert und die ätherische Lösung des freien Mercapto-säureesters unter Einleiten eines mäßigen Stromes von Kohlendioxyd unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

1,5 g Ester wurden mit Diazomethan in geringem Überschuss in absolut-ätherischer Lösung versetzt; die Reaktion begann rasch unter Stickstoffentbindung und war nach dem Stehen über Nacht beendet. Die ätherische Lösung wurde nun mit einer kleinen Menge  $\frac{1}{3}$  prozent. Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, ölige Substanz von unangenehmem Geruch, die auch nach längerem Trocknen über Phosphorpentoxyd keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Bei der Destillation im Vakuum ging die Substanz unter 12 mm Druck bei  $140\text{--}160^\circ$  als gelbes Öl über, wobei teilweise Zersetzung eintrat. Das Destillat wurde zur Reinigung in Äther aufgenommen, mehrmals mit

verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocken und Verjagen des Lösungsmittels erneut destilliert: Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 145—153°. Ausbeute 0,5 g. Es tritt auch hierbei wieder geringe Zersetzung ein; da kein besseres Reinigungsverfahren gefunden wurde, mußte der Körper in dieser Form analysiert werden.

0,1057 g gaben 0,2541 g CO<sub>2</sub> und 0,0642 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S (286,20):		Gefunden:
C	66,04	65,56 %
H	6,83	6,80 „

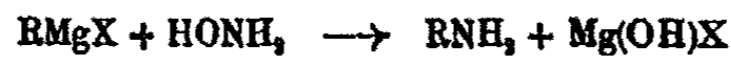
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig

## Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin

Von Arnold Weißberger, Kurt Fasold und Herbert Bach

(Eingegangen am 4. Oktober 1929)

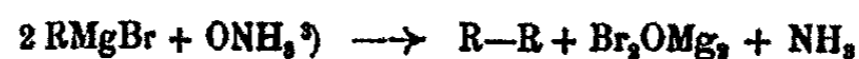
Schwierigkeiten, die sich beim Ersatz von Halogenatomen durch die Aminogruppe nach den bekannten Methoden ergeben und die bequeme Zugänglichkeit des Hydroxylamins nach den Angaben von H. Lecher und J. Hofmann<sup>1)</sup> waren der Anlaß zu Versuchen, die Reaktion



zu realisieren, um jene Umsetzung auf dem Wege über die Grignardverbindungen vorzunehmen.

Zur Darstellung des Hydroxylamins verwendeten wir statt der von Lecher und Hofmann angegebenen Apparatur eine mit zwei Tropftrichtern und einem Rührer mit Quecksilberschluß<sup>2)</sup> versehene Pulverflasche. Die freie Base wurde aus der alkoholischen Lösung nach Kühlung durch Eis-Kochsalz mit Äther-Kohlensäure ausgefrenen, wodurch die Ausbeute um etwa 15% steigt. Die Darstellung der Grignardlösungen geschah in einem Kolben, der mit einem Rührer mit Quecksilberschluß, einem Kühler und einem Hahntrichter mit weiter Bohrung ausgestattet war, durch den das Hydroxylamin nach beendeter Bildung des Phenylmagnesiumbromids zugegeben wurde.

Da das Hydroxylamin mit der Grignardverbindung auch anders als nach der obigen Gleichung, z. B. im Sinne der Formulierung:



<sup>1)</sup> Ber. 55, 912 (1922).

<sup>2)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der organ. Chem. I, 876 (1921).

<sup>3)</sup> Vgl. F. Haber, Ber. 29, 2444 (1896).

reagieren konnte, wurden die Reaktionsprodukte der unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche quantitativ ermittelt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert. Sie enthielt neben Brombenzol Benzol und Diphenyl. In der Natronlauge wurde Phenol titrimetrisch als Tribromphenol bestimmt. Die wäßrige Lösung wurde alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destilliert, übergehendes Anilin und Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, die erhaltene salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft, wieder alkalisch gemacht und Anilin und Ammoniak in vorgelegte Salzsäure übergetrieben, deren Rücktitration mit Natronlauge und Tropäolin OO als Indikator die Summe von Anilin und Ammoniak ergab.

Die ausreichende Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode erweisen die folgenden Versuche:

0,5064 bzw. 0,5078 g Anilin wurden in 15 ccm 2,026 n-Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure mit Natronlauge und Tropäolin OO zurücktitriert.

Verbraucht wurden 23,0 bzw. 22,95 ccm 1,097 n-Natronlauge, ber. 22,76 bzw. 22,74 ccm.

1,2 g Anilinchlorhydrat wurden in 20 ccm 0,1 n-Salzsäure gelöst. Die Rücktitration mit 0,1 n-Natriumcarbonat und dem gleichen Indikator verbrauchte 19,80 ccm (ber. 20,0 ccm).

Zusätze von Ammonchlorid sind ohne Einfluß auf diese Ergebnisse.

Der Gehalt an Anilin wurde durch Titration mit n/1-Natriumnitrit unter Eiskühlung und Prüfung mit Jodkali-Stärkepapier festgestellt.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder. Die angegebenen Zeiten und Temperaturen beziehen sich auf die Reaktionsgemische nach Zugabe des Hydroxylamins.

Angewandt: 63 g Brombenzol (1 Mol), 8 g Magnesium, 140 ccm Äther, 11,5 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol).

Versuchsdauer 30 Min. bei 0°, 15 Min. bei Raumtemperatur

Diphenyl	4,15 g d. sind	13,42 %	} ber. auf Brombenzol
Phenol	1,78 g " "	4,71 " "	
Brombenzol	15,65 g " "	24,84 " "	
Anilin	1,45 g " "	3,98 " "	
Ammoniak	1,79 g " "		
			4,48 % } ber. a. Hydr-
			80,19 % } oxylamin

Angewandt: 100g Brombenzol ( $3\frac{1}{2}$  Mol), 12g Magnesium, 180ccm Äther,  
5,9g Hydroxylamin (etwa 1 Mol).

Versuchsdauer: 45 Min. bei 0°, 15 Min. bei Raumtemperatur

Diphenyl	6,78 g d. sind	18,81 %	} ber. auf Brombenzol
Phenol	2,08 g " "	8,89 "	
Brombenzol	16,74 g " "	16,74 "	
Anilin	1,12 g " "	1,89 "	
Ammoniak	0,73 g " "		6,74 % } ber. a. Hydr- 24,0 " } oxylamin

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs bei der Reaktion aus-  
zuschalten, wurden die folgenden Versuche im Stickstoffstrom  
durchgeführt:

Angewandt: 100g Brombenzol ( $3\frac{1}{2}$  Mol), 12g Magnesium, 180ccm Äther,  
7,5g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 30 Min. bei 0°

Benzol	23,42 g d. sind	47,09 %	} ber. auf Brombenzol
Diphenyl	5,92 g " "	12,06 "	
Brombenzol	20,88 g " "	20,88 "	
Phenol	1,02 g " "	1,76 "	
Anilin	1,24 g " "	2,09 "	5,87 % } ber. a. Hydr- 7,53 " } oxylamin
Ammoniak	0,291 g " "		

Angewandt: 100g Brombenzol ( $3\frac{1}{2}$  Mol), 15g Magnesium, 180cm Äther,  
6g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 1 Stunde bei 0°, 1 Stunde bei Raumtemperatur

Benzol	33,28 g d. sind	66,98 %	} ber. auf Brombenzol
Diphenyl	7,50 g " "	15,28 "	
Brombenzol	1,98 g " "	1,98 "	
Phenol	1,32 g " "	2,20 "	
Anilin	1,44 g " "	2,43 "	8,52 % } ber. a. Hydr- 22,31 " } oxylamin
Ammoniak	0,69 g " "		

Auch hierdurch wurde die Ausbeute an Anilin nicht ver-  
bessert. An ihrer Geringfügigkeit (maximal 8,5% des an-  
gewandten Hydroxylamins) sind Nebenreaktionen der Base mit  
dem Phenylmagnesiumbromid nicht schuld, denn Benzol, Di-  
phenyl und Phenol werden, wie der folgende Versuch zeigt,  
auch ohne Hydroxylaminzusatz in gleichem Maße gebildet. Die  
Entstehung von Phenol bei den im Stickstoffstrom durch-  
geführten Versuchen dürfte auf die Autoxydation der Grignard-  
lösungen beim Ausgießen auf Eis, das an der Luft erfolgte,  
zurückzuführen sein.



Angewandt: 100 g Brombenzol, 15 g Magnesium, 180 ccm Äther.  
Versuchsdauer: 1 Stunde bei 0°

Benzol	85,78 g	71,96 %
Diphenyl	8,02 g	12,26 "
Brombenzol	4,69 g	4,69 "
Phenol	0,63 g	1,05 "

Auch durch eine größere Reaktionsdauer war keine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen.

Angewandt: 100 g Brombenzol ( $3\frac{1}{2}$  Mol), 15 g Magnesium, 180 ccm Äther,  
7,5 g Hydroxylamin (etwa 1 Mol)

Versuchsdauer: 3 Stunden bei 0°, 1 Stunde bei Raumtemperatur

Anilin . . 1,89 g d. sind 2,18 % ber. a. Brombenzol, 6,11 % } ber. a. Hydr-  
Ammoniak 0,492 g „ „ 12,72 „ } oxylamin

Die Versuche haben gezeigt, daß der Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe mit Hydroxylamin auf dem beschriebenen Wege möglich ist, die Ausbeuten an Anilin aber sehr schlecht sind. Auch bei Anwendung von Hydroxylamin im Überschuß wurde keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erzielt. Wir haben deshalb und weil die Umsetzung von Grignardverbindungen mit Monochloramin zu besseren Ergebnissen führt<sup>1)</sup>, von weiteren Versuchen abgesehen.

<sup>1)</sup> H. Coleman u. C. R. Hauser, Journ. Am. Chem. Soc. 50, 1198 (1928).

Mitteilung aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer  
Universität

## Über die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenyl- buttersäure

Von S. J. Kanewskaja

(Eingegangen am 27. August 1929)

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> ist es uns gelungen, festzustellen, daß die Amide der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Benzoylaminosäuren ( $\gamma$ -Aminovaleriansäure und  $\delta$ -Aminocaprinsäure) beim Hofmannschen Abbau (Einwirkung von alkalischen Hypobromitlösungen) mit guter Ausbeute Monobenzoyldiamine geben. Es schien uns interessant, diese Reaktion auch auf die Amide solcher Säuren, bei denen die Aminogruppe im Ringe steht (Homologe der Anthranilsäure), auszudehnen. Man konnte hier die Entstehung von dem Phenyläthylamin-Homologen, Verbindungen, die im Ringe in Ortstellung eine Aminogruppe haben, erwarten. Aus solchen Aminen, die möglicherweise ein pharmakologisches und physiologisches Interesse haben könnten, ist bisher in der Literatur nur das o-Aminophenyl- $\gamma$ -butylamin [ $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ ] beschrieben. Dieses Amin wurde von v. Braun bei der Reduktion des Nitrils der o-Benzoylaminophenylbuttersäure gewonnen.<sup>2)</sup>

Da diese Säure dank den Arbeiten von v. Braun<sup>3)</sup> ziemlich leicht zugänglich ist, beschlossen wir in erster Linie die Einwirkung von Hypobromit auf ihr Amin zu untersuchen. Dieses Amin kann man leicht bei der teilweisen Verseifung nach Gabriel und Kolmann<sup>4)</sup> des oben erwähnten Nitrils

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 59, 547—639 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 1026.

<sup>2)</sup> v. Braun, Ber. 45, 3388 (1912).

<sup>3)</sup> J. Braun, Ber. 40, 1842 (1907).

<sup>4)</sup> Gabriel u. Kolmann, Ber. 41, 513 (1908).

gewinnen. Aber bei der Untersuchung der Reaktion zeigte sich gleich, daß sie durchaus nicht so einfach, wie in dem Falle mit den Amidinen der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminosäuren der Fettreihe verläuft.

Die Ausbeuten an Aminen waren bei den Fettsäuren fast quantitativ; hier sind sie nicht größer als 70%. Bei der weiteren Untersuchung zeigte es sich, daß die Reaktion in verschiedenen Richtungen verläuft: 1. Es wird ein Teil des Amids bis zur Säure verseift. (Dieser Säure gelingt es beim Ansäuern der Alkalilauge, die nach dem Extrahieren der Reaktionsmasse mit Chloroform hinterbleibt, zu isolieren.) Die ausgeschiedene Säure ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch zweier Säuren, von denen die eine die *o*-Benzoylamino-phenylbuttersäure ist, und die andere ihr Bromderivat, das, wie die Untersuchung zeigte, das Brom in der *para*-Stellung zum Aminorest im Ringe hat. 2. Es zeigte sich, daß das gewünschte *o*-Benzoylamino-phenyl- $\gamma$ -propylamin ebenfalls ein Gemisch zweier Körper war, von denen der eine das erwartete *o*-Benzoylamino-phenyl- $\gamma$ -propylamin ist und der andere sein Bromderivat, das wiederum das Brom im Ringe, und zwar in *p*-Stellung zum Aminorest enthält. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß je nachdem man mit der theoretischen Menge Hypobromit oder mit einem Überschuß arbeitet, bei der Reaktion als Hauptprodukt das nichtbromierte oder das bromierte Derivat entsteht. 3. Neben den basischen Verbindungen gelingt es immer, aus der Reaktionsmasse eine sehr geringe Menge eines Körpers zu isolieren, welcher nach den Analysen und dem Molekulargewicht wahrscheinlich eine Ureidoverbindung ist.

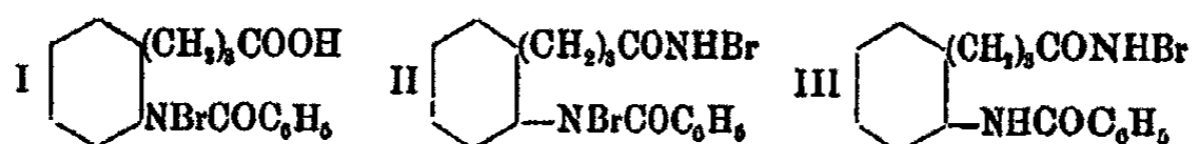
Die Entstehung der in der *p*-Stelle bromierten Verbindungen (Säure und Amin) ist in vollem Einklang mit den Arbeiten von Bernet<sup>1)</sup> und Slosson.<sup>2)</sup> Beim Chlorieren des Acetanilids mit Calciumperchlorat stellte Bernet fest, daß bei der Reaktion zuerst Verbindungen entstehen, die das Halogen in der Imidogruppe enthalten; diese Verbindungen sind aber

<sup>1)</sup> Bernet, Ber. 19, 2273 (1886).

<sup>2)</sup> E. Slosson, Ber. 28, 3366 (1895); Am. Chem. J. 29, 289—319 (1902); Chem. Zentralbl. 1903, I, 1165.

nicht beständig; beim Erwärmen wandert das Halogen an den Ring in die p-Stellung zum Imidrest. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Acetyl- und Benzoylanilide stellte auch Slosson fest, daß sich dabei Verbindungen bilden, die das Halogen in der Imidogruppe enthalten; sie sind aber so wenig beständig, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Umwandlung einsetzt, beim Erwärmen mit Wasser geht sie momentan vor sich und es entstehen immer p-Bromanilide.

Auf Grund dieser Arbeiten und unserer Resultate kann man sich vorstellen, daß die Einwirkung des Kaliumhypobromits auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure nach dem folgenden Schema verläuft: Durch das Alkali wird das Amid teilweise zur Säure verseift; das deshalb im Überschuß vorhandene Hypobromit bromiert nicht nur die Amidgruppe der Säure, sondern teilweise auch die Imidgruppe des Benzamidrestes (sowohl die des Amides wie die der durch Verseifung entstandenen Säure) und deshalb entstehen zunächst folgende Verbindungen:



Sodann geht beim Erwärmen neben dem gewöhnlichen Hofmannschen Abbau der Verbindungen II und III auch eine Umwandlung der Verbindungen I und II vor sich, wobei das Brom in die p-Stellung zum Imidrest wandert.

Jene Zwischenprodukte zu isolieren ist uns leider nicht gelungen; aber als ein gewisser Beweis dafür dient die Tatsache, daß man nach Belieben die Reaktion so leiten kann, daß eine maximale Ausbeute der bromierten Base entsteht. Dazu braucht man nur die doppelte Menge Hypobromit zu nehmen — 1 Mol auf die Säure-amidogruppe und 1 Mol auf die Benzamidgruppe. Außerdem ist es uns gelungen, mit guter Ausbeute die bromierte Säure bei der Einwirkung des Kaliumhypobromits auf die Benzoylverbindung unserer Säure zu bekommen. Diese Säure gab beim Oxydieren p-Brombenzoylanthranilsäure, enthielt also das Bromatom im Ringe in der p-Stellung.

Über die Entstehung des Harnstoffderivates ist folgendes zu sagen.

Schon in seinen ersten Arbeiten stellte Hofmann<sup>1)</sup> fest, daß bei der Einwirkung des Natriumhypobromits auf das Acetamid unter gewissen Bedingungen Acetylharnstoff entsteht.

Die Bildung derartiger Substanzen ist auch von den späteren Bearbeitern dieser Reaktion, wie in der Fett- so auch in der aromatischen Reihe konstatiert worden (Hoogewerf und van Dorp<sup>2)</sup>, Stieglitz<sup>3)</sup>, Mohr<sup>4)</sup>). Gleichgültig, welches Schema für die Bildung dieser Harnstoffderivate wir auch annehmen (das Schema des Schöpfers dieser Reaktion Hofmanns, oder dasjenige der späteren Untersucher, Stieglitz und Mohr), immer hat für uns die Beobachtung von Hofmann<sup>5)</sup> ein besonderes Interesse, daß bei den Fettsäuren die Bildung der Ureide besonders leicht erst von den Säuren der Propanreihe (den Buttersäuren) an eintritt und hauptsächlich nur bei den normalen Säuren vorkommt. Die Struktur unserer Säure (die gerade ein Derivat der normalen Buttersäure ist) gibt also mit Leichtigkeit eine Erklärung für alle Umwandlungen, die bei der Wirkung des Hypobromits auf ihr Amid entstehen: als Amid einer normalen Säure geht es in das entsprechende Amin über (welches auch hier als Hauptprodukt der Reaktion entsteht), weil aber im Ringe eine Benzamidgruppe vorhanden ist, so muß es (siehe die Arbeiten von Slosson) zugleich ein p-Bromderivat entweder des Amids, oder der Säure, die bei der teilweisen Verseifung entsteht, geben. Als ein Derivat der normalen Buttersäure kann das Amid auch leicht in eine Harnstoffverbindung übergehen.

### Experimenteller Teil

#### Das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Amids diente uns das Nitril der Benzoylaminophenylbuttersäure, das von uns nach der Methode von Braun (a. a. O.) aus dem Tetrahydrochinolin hergestellt wurde.

<sup>1)</sup> Hofmann, Ber. 15, 411 (1882).

<sup>2)</sup> Hoogewerf u. v. Dorp, R. 10, 4 (1891); Ber. 27, ref. 966 (1894).

<sup>3)</sup> Stieglitz, Am. 30, 412—421 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, 239.

<sup>4)</sup> Mohr, dies. Journ. 72, 11, 297 (1905).

<sup>5)</sup> Hofmann, Ber. 15, 156 (1882).

Das erhaltene Nitril wurde nach der Methode von Gabriel und Kolmann (a. a. O.) mit konz. Schwefelsäure teilweise verseift: 30 g Nitril werden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) versetzt und 10 Minuten lang auf einem siedenden Wasserbad erwärmt; die erhaltene zähe sirupartige Masse wird nach dem Erkalten auf eine große Menge Eis gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die erstarrte feuchte Masse wird mit Wasser zerrieben, abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das trockne graue Pulver löst sich gut in Alkohol, Aceton, heißem Xylol, ziemlich gut in Benzol; es ist fast gar nicht löslich in kaltem Xylol und unlöslich in Wasser. Aus Xylol umkrystallisiert wird es in weichen, schneeweißen Nadeln erhalten und schmilzt bei 139 bis 140°. Ausbeute an reinem Produkt 30 g, etwa 90% der Theorie.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0982 g verbrauchten 6,9 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,00966 g N.

Berechnet für C<sub>17</sub>N<sub>2</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>:

N

9,93

Gefunden:

9,83%

#### Einwirkung von alkalischem Hypobromit auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure

1. Versuch. Für die Reaktion wurden genommen: 10 g aus Xylol umkrystallisiertes Amid (Schmp. 139—140°), 5,7 g Brom und 16 g Ätzkali.

Zu der bis -5° abgekühlten Alkalilösung (120 ccm) werden langsam, tropfenweise, unter gutem Rühren 5,7 g (1,84 ccm) Brom gegeben. In die erhaltene Lösung des Hypobromites (4% K<sub>2</sub>OBr) wird portionsweise unter Abkühlen und Schütteln das gut zerriebene Amid eingetragen, wobei man mit dem Zugabe einer Portion wartet, bis die vorhergehende sich gelöst hat. Nachdem alles Amid gelöst ist (30—40 Minuten), wird die grünliche Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt (Temperatur des Bades 80° C).

Schon nach 5 Minuten trübt sich die Lösung und auf dem Boden des Kolbens setzt sich zuerst ein schweres gelbes Öl, und später ein Gemisch von Öl mit einer großen Menge von Krystallen ab. Beim Erkalten erstarrt das ganze Gemisch.

Ohne den Niederschlag abzutrennen, wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert; der Niederschlag geht dabei in das Chloroform über, und es bleibt eine gelbe alkalische Lösung zurück. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt ein dickes Öl, das sehr bald krystallisiert. Die so erhaltene krystallinische Substanz schmilzt ziemlich scharf (124—127°), aber man kann schon mit unbewaffnetem Auge sehen, daß sie nicht homogen ist; unter dem Mikroskop zeigt es sich, daß ein Gemisch von verschiedenen Krystallen (Plättchen, Nadeln und Prismen) vorliegt. Das wurde auch durch die genauere Untersuchung bewiesen: Beim Versuche, die Verbindung durch Lösen in Säure und nachfolgendes Ausfällen mit Alkali zu reinigen, bleibt in der Säure immer ein Teil (15—20%) der Substanz ungelöst. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man eine Substanz, die in Nadeln krystallisiert und schon nach der ersten Krystallisation viel höher als das Ausgangsprodukt schmilzt, aber die Hauptmasse bleibt im Alkohol gelöst und hat nach dem Abscheiden fast denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial.

Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rückstand wurde zur Trennung folgendermaßen aufgearbeitet: zuerst mit 5 Prozent. Salzsäure behandelt, die Hauptmasse geht dabei in Lösung; ohne von dem ungelösten Teil zu trennen, wird die saure Lösung mit Chloroform extrahiert, der ungelöste Niederschlag geht in das Chloroform über unter Bildung einer neutral reagierenden hellgelben Lösung (Chloroformlösung Nr. 1). Die mit Chloroform extrahierte Salzsäurelösung wird mit 10 Prozent. Alkali gefällt, und wieder (ohne erst den ausgefallenen weißen Niederschlag abzutrennen) mit Chloroform extrahiert. Die erhaltene hellgelbe Chloroformlösung (Nr. 2) hat eine stark alkalische Reaktion.

#### Untersuchung der Chloroformlösung Nr. 2

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleiben 7 g einer krystallinischen Substanz vom Schmp. 125—129°. Diese Substanz wird einige Male mit siedendem Wasser bearbeitet: die Hauptmasse löst sich und nach dem Erkalten scheidet sie sich wieder in Form glänzender weißer Blättchen (5 g) aus. Im Vakuumexsiccator über Alkali getrocknet, schmilzt diese Sub-

stanz bei 126—127; es ist der *o*-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamin, die Base, deren Entstehung bei der Einwirkung des Hypobromites auf das Amid der Benzoylaminophenylbuttersäure erwartet wurde. Das Amin ist leicht in Alkohol, Chloroform und Äther löslich, wobei es eine starke alkalische Reaktion gibt.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0880 g verbrauchten 6,9 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ , entspricht 0,00966 g N.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ :		Gefunden:
N	11,02	10,97 %

Der im heißen Wasser unlösliche Niederschlag (1,3 g) wurde im Vakuumexsiccator über Alkali getrocknet und schmilzt bei 159—162°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheidet er sich in derben Nadeln vom Schmp. 169—170° aus. Die qualitative Probe auf Halogen gab ein positives Resultat, und wie die Analyse zeigt, ist diese Verbindung das bromierte *o*-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamin.

1. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1108 g verbrauchten 6,6 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ , entspricht 0,00926 g N.

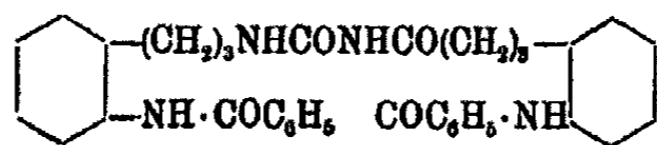
2. Brom nach Carius:

0,0620 g gaben 0,0348 g AgBr, entspricht 0,01464 g Br.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OBr}$ :		Gefunden:
N	8,41	8,35 %
Br	23,94	23,61 „

Die Untersuchung der Chloroformlösung Nr. 1

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt eine hellbraune glasartige Masse übrig, die jedoch nach dem Zufügen von einigen Kubikzentimetern Aceton krystallinisch wird. Die Krystallmasse wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert; weiße, lange, am Ende scharfe Prismen. Schmelzpunkt 145—146°. Die geringe Menge der erhaltenen Verbindung hat uns nicht erlaubt, sie gründlich zu untersuchen, jedoch gestatten die Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes den Schluß, daß wir es hier mit einem Harnstoffderivat folgender Struktur zu tun haben.





## 1. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0749 g verbrauchten 5,40 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,00756 g N.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	9,96	10,08 %

## 2. Molekulargewichtsbestimmung:

0,3610 g gaben in 15 g Eisessig eine Erniedrigung:  $\Delta = 0,17^\circ$ .

Mol.-Gew.: Berechnet 562      Gefunden 552.

Somit setzen sich die aus der alkalischen Reaktionsmasse in Chloroform übergehenden Produkte zusammen aus: 1. Benzoylamino-phenyl- $\gamma$ -propylamin (50% vom Gewichte des angewendeten Amids); 2. seinem Bromderivat (13—15%) und 3. einem Ureid der oben angegebenen Struktur.

Zur Untersuchung der nach dem Extrahieren mit Chloroform hinterbleibenden alkalischen Lösung wurde sie mit 5prozent. Salzsäure versetzt. Dabei fällt ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag aus, der in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein krystallinischer Rückstand (1,2 g) vom Schmp. 130—138°, der sich leicht in Soda und Ammoniak löst. Die Säure wurde durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säure gereinigt, jedoch blieb ihr Schmelzpunkt unscharf (143—150°). Durch weitere Untersuchung wurde festgestellt, daß diese Säure keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch zweier Säuren ist. Es ist uns gelungen, diese Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zu trennen. Die eine Säure schmilzt bei 156° und ist mit der schon von Braun beschriebenen (a. a. O.) o-Benzamidophenylbuttersäure identisch.

Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt.

## Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1110 g verbrauchten 8,71 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,005194 g N.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N:		Gefunden:
N	4,94	4,68 %

Die zweite Säure krystallisiert aus Alkohol in weichen, weißen Nadeln, schmilzt bei 178—179° und ist das Bromderivat der ersten Säure.

## Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0941 g verbrauchten 2,75 ccm n/10-HSO<sub>4</sub>, entspricht 0,008849 g N.

## Brom nach Carius:

0,1240 g gaben 0,0640 g AgBr, entspricht 0,0272 g Br.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2NBr$ .		Gefunden:
N	8,87	4,09 %
Br	22,1	21,96 „

Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, daß diese Säure mit der von uns durch Einwirkung einer alkalischen Hypobromitlösung auf die Braunsche Säure erhaltenen Verbindung identisch ist. Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat geht die Säure in p-Brom-benzoylanthranilsäure über; ein Beweis dafür, daß Brom in der p-Stellung zur Benzamidgruppe steht (siehe S. 44 ff.).

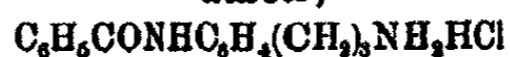
2. Versuch. Die Versuchsbedingungen unterscheiden sich insofern von denjenigen des ersten Versuches, daß für die Reaktion anstatt der theoretischen Menge Brom (bzw. Hypobromit) die doppelte Quantität verwendet wurde: auf 5 g Amid wurden 80 ccm der alkalischen Halobromidlösung (5,6 % KOB) genommen. Die Reaktion wurde dann ganz wie die erste durchgeführt; nach dem Extrahieren mit Chloroform der Reaktionsmasse hinterblieben 4,3 g Substanz. Bei der Aufarbeitung (siehe Versuch 1) wurden aus dieser Substanz 0,8 g einer Base vom Schmp. 126—127° isoliert; 1,75 g der bromierten Base und 2 g einer Substanz, die keinen basischen Charakter hatte. Diese letzte Substanz gab nach der Reinigung eine unbedeutende Menge von Krystallen (Schmp. 145—146°), die mit den beim ersten Versuche gewonnenen identisch sind. Die Hauptmasse blieb als eine harzige, nichtkrystallisierende Substanz nach.

Dieser Versuch zeigt, daß bei einem Überschuß an Hypobromit eine größere Menge der bromierten Base entsteht, daß sich aber eine große Menge harziger nichtkrystallisierender Substanzen bildet. Die Bildung dieser Harze kann man als das Resultat der Wirkung des Hypobromits auf die schon gebildeten Basen ansehen. Das kann auch experimentell bewiesen werden; wenn man die oben beschriebenen Basen mit einer alkalischen Hypobromitlösung auf dem Wasserbad erwärmt (Temperatur des Bades 70—80°), bekommt man dieselbe harzige unkrystallisierbare Masse.

Beide Basen geben gut krystallisierende Salze; es wurden ihre Chlorhydrate bereitet. Bei der Benzoylierung nach

Schotten-Baumann entstehen gut charakterisierte Dibenzoyl-derivate. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird Benzoesäure abgespalten und die Basen gehen dabei in die Chlorhydrate der entsprechenden Diamine über; aus diesen können durch Alkali die freien Diamine gewonnen werden.

Chlorhydrat des o-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamin,



Die Base wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und alkoholische Salzsäure hinzugegeben; das Chlorhydrat scheidet sich sogleich in weißen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; aus dem letzten umkrystallisiert, schmilzt es bei 276—277° (weiße Nadeln).

Chlor (titriert nach Volhardt):

0,1292 g verbrauchten 4,46 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, entspricht 0,0158 g Cl.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> OCl:	Gefunden:
Cl 12,21	12,24 %

Chlorhydrat des bromierten Derivates

Es wird analog dem ersten Chlorhydrat bereitet, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und kann aus dem letzteren mit Äther abgeschieden werden. Schon nach der ersten Krystallisation werden reine, weiße Nadeln gewonnen, die bei 287° dunkel werden, sintern und dann bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

Chlor (titriert nach Volhardt):

0,1188 g verbrauchten 3,09 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, entspricht 0,01196 g Cl.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OBrCl:	Gefunden:
Cl 9,6	9,63 %

Dibenzoylderivat der ersten Base,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

0,5 g des Chlorhydrates werden in 20 ccm Wasser gelöst und dann abwechselnd tropfenweise 0,5 g Benzoylchlorid und 20 Prozent Kalilösung zugegeben. Es fällt ein weißer gallertartiger Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln, die zu Spheroïden vereinigt sind (Schmp. 158—159°). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

## Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1282 g verbrauchten 6,85 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,0959 g N.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> :		Gefunden:
N	7,82	7,78 %

Das Dibenzoylderivat der bromierten Base wird auf dieselbe Art gewonnen.

Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 180—181° (zu Büscheln vereinigte Nadeln).

## Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1472 g verbrauchten 6,7 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,009838 g N.

Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Br:		Gefunden:
N	6,89	6,85 %

Das Chlorhydrat des o-Aminophenyl-γ-propylamins entsteht beim Erwärmen des o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamins mit konz. Salzsäure. Nach dem Erkalten wird die gebildete Benzoesäure mit Äther extrahiert und die saure Lösung dann bis zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand (quantitative Ausbeute) löst sich leicht in Alkohol und wird aus der Lösung durch viel Äther in Form weißer zarter Nadeln ausgefällt; schmilzt unter Zersetzung bei 228—230°.

## Titriert nach Volhardt:

0,1081 g verbrauchten 9,29 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, entspricht 0,0395 g Cl.

## Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1207 g verbrauchten 10,7 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,01498 g N.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :		Gefunden:
Cl	31,88	31,98 %
N	12,55	12,41 „

Die freie Base des o-Aminophenyl-propylamins,



wird aus dem Chlorhydrat mit konz. Alkali ausgefällt; sie scheidet sich als dickes, schweres Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird mit Alkali getrocknet (am besten mit Bariumhydroxyd); nach dem Verdunsten des Äthers verbleibt ein dickes Öl, das bei gewöhnlichem Druck bei 280° unter Zersetzung und im Vakuum (16 mm) bei 165° destilliert werden kann. Dickes, hellgelbes Öl von starkem Piperidin-geruch, beim Stehen nimmt es bald eine dunkelbraune Farbe an:

## Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1468 g verbrauchten 19,42 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,02720 g N.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
N	18,67	18,58 %

Das bromierte Derivat des o-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamins wird auch leicht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure verseift. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung, die zuerst mit Äther extrahiert wurde, wird das Chlorhydrat des bromierten o-Aminophenylpropylamins gewonnen. Aus Alkohol und Äther umkrystallisiert schmilzt das Chlorhydrat (Nadeln) bei 226°.

## Chlor nach Volhardt:

0,0896 g verbrauchten 5,9 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>, entspricht 0,03094 g Cl.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Br:		Gefunden:
Cl	23,40	23,40 %

Um die Struktur des bromierten Derivates des o-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamins festzustellen, wurde die Substanz oxydiert. 1 g der Base wird mit 20 ccm Wasser gemischt und zur erhaltenen Suspension (unter Erwärmen auf dem Wasserbad) und fortwährendem Rühren 5 Prozent. Permanganatlösung bis zu bleibender Färbung zugefügt. Man filtriert von dem Manganhydrat ab und säuert mit schwacher Schwefelsäure an. Die erhaltene Säure fällt als grünlicher, flockiger Niederschlag aus (0,4 g); aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt sie unter Zersetzung bei 248—249° (weiße, weiche Nadeln); sie enthält Brom (qualitative Probe nach Beilstein).

## Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1110 g verbrauchten 3,28 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend 0,00462 g N.

## Brom nach Carius:

0,1120 g gaben 0,0650 g AgBr, entspricht 0,02766 g Br.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NBr:		Gefunden:
N	4,37	4,16 %
Br	24,98	24,70 „

Diese Säure ist mit der von uns beim Bromieren der Benzoylanthranilsäure erhaltenen Verbindung identisch. H. Alt<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 24, 1677 (1891).

hat festgestellt, daß beim Bromieren aromatischer Säuren, die Carboxyle und Acetylamidogruppen in der 1, 2-Stellung enthalten, das Brom immer die Stellung 5 einnimmt. Deshalb könnte man annehmen, daß auch bei der von uns beim Bromieren erhaltenen Säure Brom in der Stellung 5 steht und also die bei der Oxydation des bromierten Derivates gebildete Säure die folgende Strukturformel hat:



Die Analyse bestätigte, daß diese Verbindung wirklich p-Brombenzoylanthranilsäure ist (siehe oben). Weil aber in der Literatur die Benzoylderivate der p-Bromanthranilsäure nicht beschrieben sind, verseiften wir die Säure, um zu der aus der Literatur bekannten p-Bromanthranilsäure zu kommen.

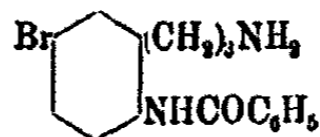
Merkwürdigerweise bleibt die Säure sogar nach 20-stündigem Erwärmen mit konz. Salzsäure ( $d = 1,19$ ) völlig unverändert. Wir verseiften sie darum im zugeschmolzenen Rohre mit der zehnfachen Menge Salzsäure ( $d = 1,19$ ) 5 Stunden lang bei 130—140°. Der Rohrinhalt (eine gelbe Flüssigkeit, die von großen Benzoesäurekrystallen durchsetzt ist) wird mit Wasser verdünnt und die Benzoesäure mit Äther extrahiert. Die saure Lösung wird zur Trockne eingedampft (um den Überschuß der Salzsäure zu entfernen). Der gelbe, trockne Rückstand wurde in einer kleinen Menge Wassers gelöst und mit essigsaurem Natron versetzt; die Lösung trübte sich dabei und es setzte sich allmählich am Boden ein schweres Öl ab, das beim Abkühlen bald erstarrte (Schmp. 59—61°). Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 63°. Die Verbindung enthält keine Carboxylgruppe. Somit wurde bei dem Versuch nicht nur das Benzoyl, sondern auch das Carboxyl abgespaltet, so daß wir anstatt der erwarteten p-Bromanthranilsäure p-Bromanilin erhielten, dessen Schmp. mit dem in der Literatur angegebenen (Beilstein) stimmt.

Die Analyse bestätigt diese Vermutung.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,0982 g verbrauchten 5,8 ccm n/10-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , entspricht 0,00784 g N.		
Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> Br:		Gefunden:
N	8,14	7,98%

Auf Grund dieser Resultate muß man schließen, daß sich in der bromierten Base das Brom in para-Stellung zum Benzamidrest befindet und die Base die folgende Strukturformel besitzt:



#### Einwirkung von Kaliumhypobromit auf o-Benzoylaminophenylbuttersäure

Die o-Benzoylaminophenylbuttersäure wurde von uns aus dem von v. Braun beschriebenen (a. a. O.), Nitril durch Verseifung nach Gabriel und Kolmann (a. a. O.), erhalten. 5 g Nitril werden mit 10 ccm Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig 20 ccm Wasser zu und erwärmt 20 Minuten am Rückflußkühler bis zum Sieden. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst, dann scheidet sich Öl ab. Die Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser gegossen, das erstarrte Öl trennt man ab, löst in Ammoniak, die Ammoniaklösung wird von ungelösten harzigen Teilen filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die Säure scheidet sich in weißen Nadeln ab (4,5 g). Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei  $156^\circ$  und ist nach allen ihren Eigenschaften mit der von v. Braun beschriebenen Säure (a. a. O.) identisch.

3 g der auf diese Weise bereiteten Säure werden in der auf gewöhnliche Weise bereiteten alkalischen Hypobromitlösung aufgelöst und auf dem Wasserbad (Temperatur des Bades  $80^\circ$ ) 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten fällt man mit verdünnter Schwefelsäure. Den ausgeschiedenen harzigen Niederschlag zerreibt man mit einer kleinen Menge Alkohols, saugt die erhaltene krystallinische Masse ab und krystallisiert aus Alkohol. Nach zwei Krystallisationen ist die Säure rein und schmilzt bei  $179\text{--}180^\circ$ . Sie ist mit der von uns früher aus der Reaktionsmasse isolierten Säure identisch (siehe oben).

Um die Struktur dieser Säure, d. h. die Stellung des Bromatoms im Molekül festzustellen, wurde sie mit Kaliumpermanganat oxydiert. Bei der Oxydation wurde die Säure

in 5 Prozent. Alkali (1 Mol. auf 1 Mol. der Säure) gelöst und zur Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbad 5 Prozent. Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung zugegeben. Man filtriert und säuert an. Die in Flocken ausgefallene Säure wird aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 248—250° (Nadeln). Ihre Eigenschaften sind mit denen der früher beschriebenen p-Brombenzoylanthranilsäure identisch. Bei der Schmelzpunktbestimmung gab eine gemischte Probe der beiden Säuren keine Depression. Die Resultate dieses Versuches zeigen, daß bei einer Wirkung von Kaliumhypromit auf die Benzoylaminophenylbuttersäure das Brom in die p-Stellung zum Benzamidrest tritt.

---



Mitteilung aus dem Laboratorium für Alkaloidchemie der II. Moskauer  
Universität

## Zur Synthese des inaktiven Surinamins

Von S. J. Kanewskaja

(Eingegangen am 27. August 1929)

Zur Gewinnung des inaktiven Surinamins sind bis jetzt zwei Methoden bekannt: 1. Die Synthese von Friedmann und Gutmann<sup>1)</sup> und 2. die Synthese von Johnson und Nicolet.<sup>2)</sup> Nach der ersten Synthese wird Anisaldehyd mit Malonsäure kondensiert; die erhaltene Anisalmalonsäure wird reduziert, bromiert und eine der Carboxylgruppen abgespaltet. Die erhaltene p-methoxy-phenyl- $\alpha$ -brompropionsäure wurde mit Methylamin bearbeitet und schließlich mit Jodwasserstoffsäure verseift. Etwas kürzer ist der Weg, auf dem Johnson und Nicolet zum Surinamin gelangten. Sie gehen auch von Anisaldehyd aus, den sie mit Hydantoin kondensieren, das Kondensationsprodukt wird methyliert, mit Jodwasserstoffsäure reduziert und mit Barytwasser verseift.

Wie diese Synthesen, so zeigen auch die Arbeiten von Blau<sup>3)</sup> und Goldschmidt<sup>4)</sup>, daß das Surinamin seiner Struktur nach die p-Oxy-phenyl- $\alpha$ -methylaminopropionsäure ist (Methyltyrosin). Man konnte deshalb vermuten, daß das Surinamin nach einer der einfachsten und elegantesten Methoden zur Synthese der  $\alpha$ -Aminosäuren — der Methode von Zelinsky und Stadnikoff<sup>5)</sup> — synthetisiert werden könnte.

Diese Methode, die eine weitere Entwicklung und Vervollkommenheit der alten Methode von Strecker<sup>6)</sup> bildet, besteht darin, daß man in Gegenwart von Wasser gleichzeitig 3 Körper miteinander reagieren läßt: Kaliumcyanid, einen

<sup>1)</sup> Friedmann u. Gutmann, *Biochem. Zs.* 27, 491 (1910).

<sup>2)</sup> Johnson u. Nicolet, *Am. Chem. Journ.* 47, 459 (1912).

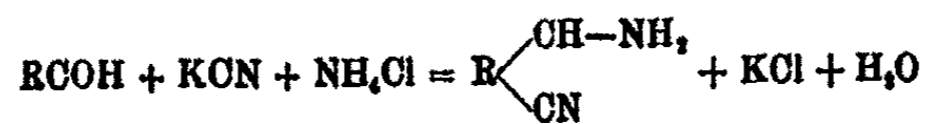
<sup>3)</sup> Blau, *Zs. f. physiol. Chem.* 58, 153 (1908).

<sup>4)</sup> Goldschmidt, *Monatsh. f. Chem.* 33, 1379 (1912); 34, 659 (1913).

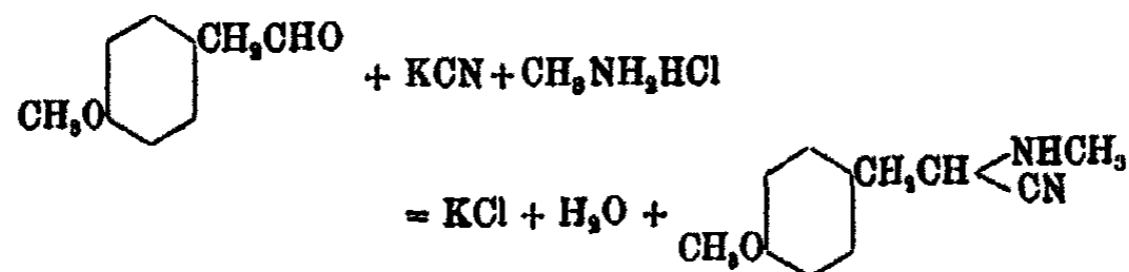
<sup>5)</sup> N. Zelinsky u. Stadnikoff, *Ber.* 39, 1722 (1906).

<sup>6)</sup> Strecker, *Ann. Chem.* 75, 27 (1850).

Aldehyd oder ein Keton und ein Amin oder Ammoniak. Den Verlauf dieser Reaktion kann man sich folgendermaßen vorstellen:



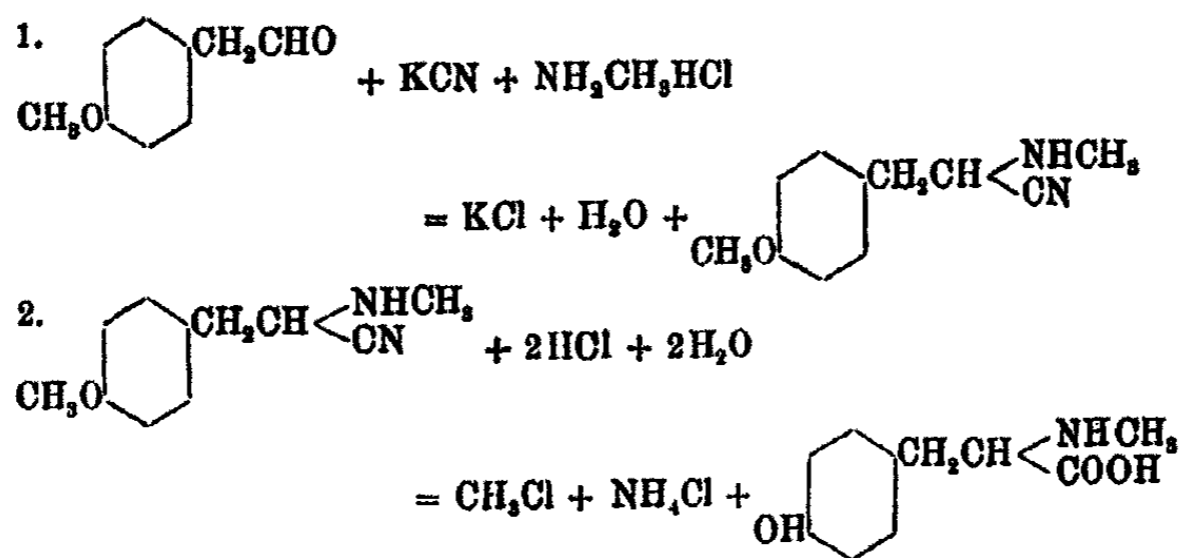
In unserem Falle konnte man erwarten, daß aus dem entsprechenden Aldehyd (Methyläther des p-Oxy-phenylacetaldehyds) und Methylaminchlorhydrat das Methyl-amino-nitril nach der folgenden Gleichung entstehen sollte:



Die Verseifung dieses Nitrils mit Jodwasserstoffsäure oder konz. Salzsäure mußte zum N-Methyltyrosin, d. i. Surinamin, führen.

Der Versuch bestätigte unsere Vermutung. Die Reaktion zwischen dem Aldehyd, dem Kaliumcyanid und dem Methylaminchlorhydrat geht sehr leicht vor sich, und die Ausbeuten an Aminonitril erreichen 80% der Theorie. Bei der Verseifung dieses Nitrils unter Druck mit konz. Salzsäure verlaufen zwei Prozesse nebeneinander. 1. Das Nitril wird zur Säure verseift und 2. es wird die Methoxygruppe verseift. Die Ausbeuten an Surinamin erreichen 85—87% der Theorie.

Bei der Synthese des Surinamins nach dieser Methode haben wir also nur zwei Stadien:



### Experimenteller Teil

#### p-Methoxyphenyl-methylaminpropannitril

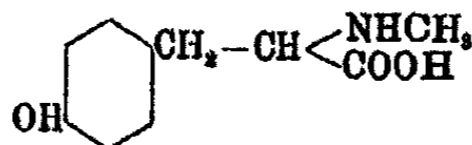
Das p-Methoxyphenylacetaldehyd wurde von uns nach den Angaben von Rosenmund<sup>1)</sup> erhalten: Anisaldehyd wird mit Monochloressigsäureäthylester nach Claisen<sup>2)</sup> kondensiert und das Produkt durch schwache Salzsäure gespaltet; analog wie Erlenmeyer<sup>3)</sup> den Phenylacetaldehyd aus dem Äthylester der Phenyl-oxy-acrylsäure gewonnen hat. 4 g des auf diese Weise bereiteten Methoxyphenylacetaldehyds werden in einer dickwandigen Flasche in 50 ccm Äther gelöst und dann mit der Lösung von 1,8 g Methylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser gemischt; hierzu wird unter Schütteln allmählich eine wäßrige gesättigte Lösung von Kaliumcyanid (1,8) zugegossen; man kann dabei eine merkbare Erwärmung der Mischung beobachten. Das Schütteln wird noch 3 Stunden fortgesetzt (Schüttelmaschine); die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung nochmals mit Äther extrahiert. Beide Ätherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet; nach 24 Stunden filtriert man ab und fällt das Nitril in der Form seines Chlorhydrates mit trockenem Chlorwasserstoff. Ausbeute 4,5 g Chlorhydrat = 80% der Theorie. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, fängt bei 140° an dunkel zu werden und schmilzt bei 152—153°.

Die Analyse zeigte (N-Bestimmung nach Kjeldahl-Fritsche), daß die Verbindung fast rein ist:

0,1468 g verbrauchten 6,8 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	14,74	15,28 %

n-Methyltyrosin: inaktives Surinamin,



2 g des Aminonitrilchlorhydrates werden mit 20 ccm konz. Salzsäure gemischt und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen; dann wird auf

<sup>1)</sup> Rosenmund, Ber. 52, 1740 (1919).

<sup>2)</sup> Claisen, Ber. 38, 702 (1905).

<sup>3)</sup> Erlenmeyer u. Lipp, Ann. Chem. 219, 182 (1883).

130—140° 5—6 Stunden erwärmt. Der Rohrinhalt, eine dunkelbraune Flüssigkeit mit etwas Harz durchsetzt, wird, um den Überschuß von Salzsäure zu entfernen, bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Es scheidet sich ein feiner, körniger, brauner Niederschlag ab, 1,5 g. Um ihn zu reinigen, wird er wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Entfärbungskohle erwärmt; man filtriert, verdampft bis zu einem kleinen Volumen ein und fällt wieder mit Ammoniak. Es fällt ein fast weißer mikrokristallinischer Niederschlag aus (in Büscheln gesammelte Nadeln), der aus heißem Wasser umkristallisiert wird.

Stickstoff nach Kjeldahl-Fritsche:

0,1315 g verbrauchten 6,82 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspricht 0,009549 g N.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>:

N 7,18

Gefunden:

7,20 %

Die erhaltene Aminosäure besitzt alle Eigenschaften, die in der Literatur angegeben sind. Ihr Schmelzpunkt liegt (je nachdem wie man erwärmt) zwischen 265—320° (Johnson und Nicolet, a. a. O.) und sie gibt auch alle andere bekannte Reaktionen. Durch Einwirkung von Jod in Alkalilösung bildet sich 3,5-Dijodsurinamin, der den in der Literatur angegebenen Schmp. 206° hat.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Winterstein-Trier, Die Alkaloide S. 119, letzte Auflage 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der  
Wissenschaften zu München

## Über gelbleuchtende Phosphore

(8. Mitteilung)

Von L. Vanino und F. Schmid

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Gelbleuchtende Phosphore sind schon seit langem bekannt. Als erster erhielt Becquerel<sup>1)</sup> einen gelbleuchtenden Phosphor und zwar durch Glühen von calcinierten Muschelschalen oder Calciumcarbonat mit Schwefel und 1—2% Mangansuperoxyd. Auch Lecoq de Boisbaudran<sup>2)</sup> erhielt eine orangefarbene Masse aus Calciumcarbonat mit Schwefel und  $\frac{1}{100}$  Manganooxyd. Mourelot<sup>3)</sup> untersuchte den Einfluß von Mangansalzen auf Strontiumsulfid und erhielt dabei eine gelbgrünliche, auch grüne Masse.

Seine Vorschrift ist folgende:

Strontiumcarbonat . . . . .	100,0
Schwefel . . . . .	33,0
Natriumcarbonat . . . . .	1,4
Natriumchlorid . . . . .	0,75
Mangancarbonat . . . . .	0,15

Klatt und Lenard<sup>4)</sup> erhielten bei ihrer ersten Arbeit gelbe Phosphoreszenz nach zwei Vorschriften. Bei der ersten wählten sie als Grundmaterial Strontiumsulfid und mischten es mit  $\frac{1}{10000}$  Kupferoxyd und 0,03 Calciumfluorid. Bei der zweiten gingen sie von Calciumsulfid aus und versetzten dieses mit  $\frac{3}{100}$  Manganooxydul und 0,2 Kaliumsulfat. In ihrer Arbeit, welche beide Forscher<sup>5)</sup> im Jahre 1904 veröffentlichten,

<sup>1)</sup> La Lumière, ses causes et ses effets 1867, p. 230.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 468 (1886).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1239—1241 (1894).

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. 38, 90 (1889). Neue Folge.

<sup>5)</sup> Ann. d. Phys. 320, 230, 653 (1904). 4. Folge, 15.

geben Lenard und Klatt eine große Anzahl gelblicher Phosphore an. Sie benützten als Metallzusätze Blei, Mangan, Antimon, Kupfer, Silber, Wismut und Zink. Tomaschek<sup>1)</sup> erhielt mit Samarium in Calciumsulfid Rötlichgelb, in Strontiumsulfid und Bariumsulfid Gelb. Von diesen Vorschriften wurde die Vorschrift von Mourelo die bekannteste, wir finden sie meist in den Veröffentlichungen über Leuchtsteinkompositionen. Mangan ist ohne Zweifel für die Herstellung gelbleuchtender Phosphore ein beachtenswerter Zusatz. Später fanden Vanino und Zumbusch<sup>2)</sup>, daß besonders ein Zusatz von Thorsalzen einen günstigen Einfluß ausübt. Ein hoher Leuchteffekt wird erreicht, wie spätere Versuche von Vanino ergaben, wenn man die Masse 40 Minuten in den glühenden Ofen setzt oder eine Stunde im Ofen erhitzt. Ein Magnesiumzusatz erwies sich als zweckmäßig. Man bereitet sich eine derartige Masse, indem man 20 g Strontiumhydroxyd mit 20 g Strontiumcarbonat, 1 g Lithiumsulfat oder -carbonat, 8 g Schwefel, 1 g Magnesiumcarbonat mischt und diese Mischung mit 2 ccm Thorsulfatlösung (0,5 : 100) verreibt. Man erhält eine prächtig gelbgrün leuchtende Masse. Weitere Versuche, welche der eine von uns mit Pöhlmann ausführte, ergaben, daß die Masse mit 2 ccm Thorsulfatlösung weitaus am besten leuchtet. Zusätze von mehr oder weniger Thor bewirken keineswegs eine Verbesserung des Leuchteffektes.

Die meisten gelbleuchtenden Phosphore zeigen aber kein reines Gelb und sind vielfach von geringer Intensität. Wir suchten beide Übelstände zu beheben und es gelang uns, schön leuchtende, citronengelbe und orangegelbe Leuchtfarben zu erzeugen. Zur Erlangung des Zieles versuchten wir, das Barium der rotleuchtenden Masse teilweise durch Calciumoxyd bzw. Strontiumoxyd zu ersetzen. Das Ausgangsmaterial hierzu bildete folgende Leuchtmasse:

Bariumoxyd . . . .	40,0
Schwefel . . . . .	9,0
Lithiumphosphat . .	0,7
Kupferniträt . . . .	3,0 ccm (0,4 : 100 Alkohol)

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 75, 109 (1924).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 80, 81 (1909).

Die Versuche führten in der Tat zu gelbleuchtenden Produkten, aber von geringer Leuchtkraft. Dagegen erzielten wir ein vorzügliches Resultat bei der Verwendung von Bariumcarbonat und Strontiumhydroxyd. Wichtig ist aber hier der Zusatz eines Reduktionsmittels. Zuerst erhielten wir Produkte, welche sehr intensiv leuchteten, aber viele blaue Stellen zeigten. Diese interessante, aber störende Erscheinung verschwand auf Zusatz von Stärke. Am besten als Metallzusätze eigneten sich Kupfer und Thor.

Nach unseren eingehenden und zahlreichen Versuchen erhält man einwurffreie Produkte nach folgenden Vorschriften:

Goldgelb:	Citronengelb:
Bariumcarbonat . . . 25,0	Bariumcarbonat . . . 24,0
Strontiumhydroxyd . 15,0	Strontiumhydroxyd . . 17,0
Schwefel . . . . . 10,0	Schwefel . . . . . 10,0
Stärke . . . . . 3,0	Stärke . . . . . 3,0
Lithiumsulfat . . . 1,0	Lithiumsulfat . . . 1,0
Magnesiumoxyd . . . 1,0	Magnesiumoxyd . . . 1,0
Thorsulfat . . . . . 2 ccm (0,5:100)	Thorsulfat . . . . . 2 ccm
Kupfersulfat . . . . 3 ccm (0,4:100)	Kupfersulfat . . . . . 3 ccm

Die gut gemischten Massen werden in den glühenden Ofen eingesetzt und 40 Minuten lang erhitzt.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz  
bei Leipzig

## Über das ätherische Öl der grünen Veilchen- blätter

Von Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

28-1  
Die vor etwa 40 Jahren einsetzende systematische Erforschung der Blütendüfte von Rose, Lavendel, Orangen, Jasmin, Cassie u. a. hat zu der Erkenntnis geführt, daß nicht ein einzelner, für jede Blüte charakteristischer Riechstoff allein den Duft der Blüte hervorbringt, sondern daß immer mehrere Riechstoffe an der Erzeugung des jeder Blüte eigentümlichen Geruchs beteiligt sind.

Einige Riechstoffe kommen in größerer, andere nur in äußerst geringer Menge in den Blüten vor, und gerade diese scheinen oft für die Abrundung und Fülle des Blütenaromas besonders wichtig zu sein.

Wie unter den Händen des Parfümeurs ein den Geruchsinn voll befriedigendes Parfüm nur zustande kommt, wenn durch kunstgerechte Verwendung fixierender Substanzen und einer großen Anzahl von Riechstoffen eine Verschmelzung der einzelnen Gerüche stattfindet zu einem harmonischen, aber charakteristischen und scheinbar einheitlichen Geruch, so arbeitet die Natur mit den gleichen Mitteln in vorbildlicher Weise.

Aber unser Wissen um die Entstehung der Düfte in den verschiedenen Organen der Pflanze und besonders in der Blüte steht erst im Anfang.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Um die Aufklärung dieses Problems hat sich eine große Anzahl von Forschern bemüht. Wir verweisen auf die ausführlichen Referate in den Berichten von Schimmel & Co. 1923, 147; 1928, 160; 1929, 161. Vgl. auch Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I, S. 265 (1928); Bd. II, S. 823 (1929).



Auch sind die Riechstoffe selbst der verbreitetsten Duftpflanzen noch keineswegs alle bekannt, und über den physiologischen Vorgang, der es bewirkt, daß während der Lebensdauer der Blüte ihre zahlreichen Riechstoffe immer in dem für die Harmonie des Duftes erforderlichen Mengenverhältnis erzeugt werden, kann man sich nur dunkle Vorstellungen machen.

Der nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch wichtigen vollständigen Aufklärung der Blütendüfte steht als erstes Hindernis die Kostbarkeit des Blütenmaterials im Wege.

Doch die Vermutung liegt nahe, daß einige für die Vollendung des Blütenduftes erforderlichen Riechstoffe nicht nur in der Blüte, sondern auch zuweilen in den anderen Teilen der Pflanze erzeugt werden. Diese Riechstoffe könnten vielleicht in der Blüte nur in geringer Menge enthalten und daher kaum nachweisbar sein, dagegen in anderen Pflanzenteilen in verhältnismäßig größerer Menge angetroffen werden. Es ist daher sehr wohl möglich, daß die Untersuchung der Wurzeln und Blätter der Pflanze ebenfalls zur Aufklärung der Blütendüfte beitragen und für ihre Synthese praktische Bedeutung haben kann.

Das aus dem Veilchenblütenextrakt durch Wasserdampfdestillation gewinnbare ätherische Veilchenblütenöl ist, obwohl von H. v. Soden<sup>1)</sup> bereits in kleiner Menge dargestellt, seiner chemischen Natur nach noch nicht aufgeklärt.

Die Beschaffung einer für die gründliche Untersuchung dieses Öls genügenden Substanzmenge würde jedenfalls sehr erhebliche Kosten verursachen, und es ist wohl aus diesem Grunde noch nichts von der Zusammensetzung des Veilchenblütenöls bekannt geworden.

Außer dem Veilchenblütenextrakt wird nun seit mehreren Jahren auch das Extrakt der grünen Veilchenblätter gewonnen und zur Herstellung von Parfümen verwendet. Das frische Veilchenkraut liefert beim Extrahieren mit Petroläther nach Versuchen, die mit Veilchen der Miltitzer Kulturen im Jahre 1908 angestellt wurden, 0,145 % eines grünen, weichen Extraktes, das bei der Destillation mit Wasser-

<sup>1)</sup> Über ätherische Blütenextraktöle. Dies. Journ. [2] 69, 260 (1904).

dampf ein überaus durchdringend riechendes Öl gibt. Nach seinem Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure mußte das Öl Aldehyde enthalten. H. v. Soden<sup>1)</sup> war der erste, der dieses Öl beschrieben und festgestellt hat, daß es im spezifischen Gewicht und im optischen Drehungsvermögen von dem Öl der Blüte erheblich abweicht. Er erhielt mit Bisulfitlauge eine kleine Menge aldehydischen Öls. Eine nähere Untersuchung ist seitdem nicht bekannt geworden.

Da wir glauben, daß kleine Mengen dieses Öls auch in der Blüte vorkommen und für die Erzeugung des Duftes der Veilchenblüten Bedeutung haben, schien es uns wünschenswert, die chemische Erforschung in Angriff zu nehmen.

Zur Untersuchung diente französisches Veilchenblätterextrakt. Aus 1 kg Extrakt wurde zunächst durch Behandlung mit Alkohol ein großer Teil der geruchlosen Pflanzenwachs entfernt. Das so erhaltene wachssarme Extrakt lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf bei dem Aussalzen und Ausäthern des Destillationswassers 80,8 g eines braunen Öls von starkem Geruch, der in der Verdünnung an den des frischen Gurkensafts erinnerte. Die Konstanten des Öls waren:  $d_{15}^{\circ}$  0,9270,  $n_{D,20}^{\circ}$  1,47642,  $\alpha_D$  nicht erkennbar, S.Z. 20, E.Z. 108,3.

Das Öl wurde im Vakuum destilliert.

Fraktion I . . . . .	1 g	67—72° (4 mm),
„ II . . . . .	7,8 g	72—84° (4 „),
„ III . . . . .	8,5 g	84—114° (4 „),
„ IV . . . . .	5,2 g	114—160° (4 „),
„ V . . . . .	—	160—190° (4 „).

Die letzte Fraktion und der Destillationsrückstand erstarrten und bestanden hauptsächlich aus Wachs und Paraffinen oder anderen schwach riechenden Pflanzenstoffen. Die Menge an flüchtigen Riechstoffen betrug also nur 22,5 g.

Durch weiteres Fraktionieren der Teile II, III und IV wurden schließlich 10 g eines ziemlich einheitlich von 82—86° (6 mm) siedenden Öls von höchst charakteristischem und durchdringendem Geruch erhalten.

Die Konstanten waren:  $d_{15}^{\circ}$  0,9038,  $n_{D,20}^{\circ}$  1,47446,  $\alpha_D$  —1° 22', S.Z. 2,8, V.Z. 71,0.

<sup>1)</sup> Ätherische Blütenextraktöle. Dies. Journ. [2] 110, 278 (1925). Vgl. auch W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, ebenda 113, 857 (1926).

Das Öl verhielt sich wie ein Aldehyd, färbte fuchsin-schweflige Säure, bildete mit Bisulfitlauge eine krystallinische Verbindung und gab mit Semicarbazidchlorhydrat in reichlicher Menge ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 158—159° schmolz.

Aus der Mikroanalyse des reinen Semicarbazons ergab sich die Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}ON_3$ .

I.	4,425 mg	gaben	10,040 mg	$CO_2$	und	3,480 mg	$H_2O$ .
II.	4,275 mg	„	9,680 mg	$CO_2$	„	8,360 mg	$H_2O$ .
III.	4,180 mg	„	0,788 ccm	N bei 25°	und	754 mm.	
IV.	4,258 mg	„	0,804 ccm	N bei 23°	„	754 mm.	

	Berechnet für	Gefunden:				
	$C_{10}H_{17}ON_3$ :	I.	II.	III.	IV.	
C	61,49	61,87	61,77	—	—	%
H	8,99	8,80	8,79	—	—	„
N	21,53	—	—	21,68	21,61	„

Der Veilchenblätteraldehyd hat somit die Zusammensetzung  $C_9H_{14}O$ .

#### Oxydation des Aldehyds $C_9H_{14}O$

Zur Überführung des Aldehyds in die Säure  $C_9H_{14}O_2$  mittels Silberoxyds bedienten wir uns der von Th. Curtius und H. Franzen<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Hexylenaldehyds angewandten Methode.

Zu dem Gemisch einer Lösung von 3 g Veilchenblätteraldehyd in 70 ccm Alkohol mit einer Lösung von 8 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 3,7 g Natron in 150 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Oxydation verlief fast quantitativ und lieferte 2,8 g Säure. Bei Wiederholung der Operation wurden aus 3 g Aldehyd 2,9 g Säure erhalten.

Die Säure gab beim Destillieren im Vakuum folgende Fraktionen:

Fraktion I . . .	0,44 g	bis 132° (5 mm),
„ II . . .	2,87 g	132—136° (5 „), $d_{15}^0$ 0,9911,
„ III . . .	0,95 g	136—138° (5 „),
„ IV . . .	0,25 g	138—145° (5 „),
Rückstand . . .	0,7 g.	

<sup>1)</sup> Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen I. Ann. Chem. 390, 100 (1912).

Von der Fraktion III (Sdp. 136—138° [5 mm]) wurden 0,5 g in das Silbersalz übergeführt. Das durch Auswaschen mit heißem Wasser gereinigte Silbersalz gab bei der Analyse den einer Säure  $C_9H_{14}O_2$  entsprechenden Silbergehalt.

I. 0,1438 g gaben 0,0597 g Ag.  
II. 0,1651 g „ 0,0682 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_{14}O_2Ag$ :	I.	II.
Ag	41,33	41,52	41,31 %

Es war also die dem Aldehyd  $C_9H_{14}O$  zugehörige Säure entstanden.

#### Oxydation der Säure $C_9H_{14}O_2$

Obwohl die vorhandene Menge der Säure  $C_9H_{14}O_2$  sehr gering war, hofften wir doch, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat einen Einblick in die Konstitution der Molekel zu erlangen.

3,3 g der Säure (Fraktion II, III und IV) wurden in 400 g Sodalösung, die etwa doppelt so viel Natriumcarbonat enthielt, wie zur Neutralisation der Säuremenge erforderlich war, gelöst und mit 1380 g einprozent. Kaliumpermanganatlösung oxydiert.

Die Oxydation fand in einem mit Eis gekühlten Rührgefäß statt unter langsamem Zufluß der Permanganatlösung, bis eine dauernde Rotfärbung der Oxydationsmischung eintrat. Nachdem der geringe Überschuß an Kaliumpermanganat mit etwas Natriumbisulfit entfernt war, wurde filtriert und das Filtrat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure bis auf 50 ccm eingedampft. Ein Teil dieser Oxydationslauge gab auf Zusatz von Schwefelsäure nach dem Ausschütteln mit Äther etwa 1 g eines nach Essigsäure riechenden Öls, das zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle schmolzen nach dem Trocknen auf einem Tonscherben bei 98—100° nur unvollständig und zersetzten sich zwischen 125 und 135° unter Gasentwicklung. Da nach diesem Verhalten die krystallisierte Säure Oxalsäure sein konnte, wurde der Rest der Lauge mit einem Überschuß von Essigsäure und sodann mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt. Es entstand ein in Salzsäure löslicher Niederschlag von Calciumoxalat.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat war also aus der Säure  $C_9H_{14}O_2$  fast nur Essigsäure und Oxalsäure entstanden. Das Ergebnis dieser Oxydation bestärkte uns in unserer Vermutung, daß die Molekel der Säure  $C_{10}H_{14}O_2$  eine ungesättigte offene Kette sei.

Bei der Hydrierung der Säure würde man also zur Pelargonsäure oder zu einer isomeren Fettsäure  $C_9H_{18}O_2$  gelangen.

Um dies zu entscheiden, stellten wir noch einmal aus 1 kg Veilchenblättereextrakt das Veilchenblättereöl her. Wir erhielten aus dem Rohdestillat beim Fraktionieren 12 g einer bei  $81-87^\circ$  (6 mm) siedenden Fraktion, die zum größten Teil aus dem Veilchenblätterealdehyd  $C_9H_{14}O$  bestand und bei der Oxydation mit Silberoxyd 10,4 g der Säure  $C_9H_{14}O_2$  lieferte.

#### Methylester der Säure $C_9H_{14}O_2$

10,4 g der Säure  $C_9H_{14}O_2$  wurden in einem Überschuß 10 Prozent. Natronlauge gelöst. Beim Schütteln der Lösung mit 20 g Dimethylsulfat entstanden 8 g des Methylesters. Das Reaktionsgemisch wurde anfangs mit Wasser gekühlt und zuletzt ohne Kühlung  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf einer Schüttelmaschine in Bewegung erhalten. Der Ester destillierte unter 5 mm Druck von  $85-95^\circ$ , die Hauptmenge bei  $88-90^\circ$ . Die Ausbeute betrug 7 g.

Konstanten:  $d_{15^\circ} 0,9338$ ,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D_{20^\circ}} 1,46191$ . Der Geruch hat etwas Ähnlichkeit mit dem des Heptylmethylketons.

#### Hydrierung des Esters $C_9H_{18}.COOCH_3$

3,36 g des Esters wurden in methylalkoholischer Lösung im Hydrierungsapparat mit 2 ccm Palladiumchlorür und etwas gereinigter Tierkohle unter Zuführung von Wasserstoff geschüttelt. Zusatz von frischem Katalysator beschleunigte die Reaktion, die nach Aufnahme von 1025 ccm Wasserstoff beendet war. Das ist etwas mehr als die für zwei Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung berechnete Menge.

Der Versuch bestätigte die Annahme, daß die Molekel des Veilchenblätterealdehyds eine offene Kette sein müsse, denn bei ringförmiger Struktur könnte die Säure  $C_9H_{14}O_2$  nur eine Doppelbindung enthalten.

Die Ausbeute an hydriertem Ester betrug 2,8 g. Nach Hydrierung der noch übrigen 2,8 g des Esters  $C_9H_{13}.COOCH_3$  wurden im ganzen 4,8 g vom hydrierten Ester erhalten.

Konstanten des hydrierten Esters: Sdp.  $80^\circ$  (5 mm),  $d_{15}^\circ$  0,8812,  $n_{D_{20}}^\circ$  1,42355, E.Z. 324,8. ber. für  $C_{10}H_{20}O_2$  325,92. Geruch nach Pelargonsäure-methylester.

Konstanten des zum Vergleich hergestellten Pelargonsäure-methylesters:  $d_{15}^\circ$  0,8799,  $n_{D_{20}}^\circ$  1,42135, E.Z. 323,5.

#### Nonanamid

1 ccm des hydrierten Esters wurde mit 2 ccm wäßriger konz. Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf  $165-175^\circ$  erhitzt. Es entstand das bei  $98^\circ$  schmelzende Nonanamid.

Zum Vergleich stellten wir das Nonanamid aus Pelargonsäure her und fanden dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei  $98^\circ$ . Auch das Gemisch beider Präparate schmolz bei  $98^\circ$ .

Analyse des aus dem Aldehyd  $C_9H_{14}O$  gewonnenen Nonanamids:

4,076 mg Amid gaben 10,260 mg  $CO_2$  und 4,410 mg  $H_2O$ .  
5,090 mg „ „ 0,894 ccm N bei  $24^\circ$  und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_{19}ON$ :		Gefunden:
C	68,89	68,66 %
H	12,185	12,11 „
N	8,91	8,88 „

#### Nonansäure

Die durch Verseifung des hydrierten Esters (1,5 g) erhaltene Nonansäure (1,29 g) wurde in das Silbersalz übergeführt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Silbersalz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1241 g gaben 0,0506 g Ag.  
II. 0,0798 g „ 0,0324 g Ag.

Ag	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_{17}O_2Ag$ :	I.	II.
	40,71	40,77	40,85 %

Die Untersuchung des Veilchenblätteröls hat ergeben, daß der Hauptbestandteil ein Aldehyd  $C_9H_{14}O$  ist. Die Molekel des Aldehyds ist eine offene, unverzweigte Kette von neun

Kohlenstoffatomen mit einer dreifachen oder zwei Doppelbindungen.

Für das Molekulargewicht des Aldehyds  $C_9H_{14}O$  und die Daten  $d_{20}^0$  0,9001 und  $n_{D,20}^0$  1,47446 findet man die Mol.-Refr. 43,15. Auf  $C_9H_{14}O''$ , berechnet sich die Mol.-Refr. 42,838. Eine nennenswerte Exaltation, die sich aus einer Konjugation von Doppelbindungen ergeben müßte, tritt also nicht hervor. Für einen Aldehyd mit Acetylenbindung,  $C_9H_{14}O''$  berechnet sich die Mol.-Refr. 41,770.<sup>1)</sup> Eine dreifache Bindung ist demnach nicht wahrscheinlich. Bisher sind in der Natur auch noch keine Produkte mit einer Acetylenbindung angetroffen worden. Wir nehmen daher an, daß der Aldehyd  $C_9H_{14}O$  zwei Doppelbindungen in nicht konjugierter Stellung enthält, also ein Nonadienal ist, und hoffen noch durch weitere Versuche aufzuklären, welche Kohlenstoffatome in der Kette an den mehrfachen Bindungen beteiligt sind.

Die sehr ausführlichen Arbeiten von Curtius und Franzen<sup>2)</sup> über das flüchtige Öl des grünen Laubes der Hainbuche und anderer Pflanzen hatten gezeigt, daß außer niederen Fettaldehyden in allen Blättern als Hauptbestandteil der  $\alpha, \beta$ -Hexylenaldehyd,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ , enthalten ist. Aldehyde mit neun Kohlenstoffatomen waren nur in geringer Menge nachweisbar und sind nicht untersucht worden.

Nach unseren Beobachtungen kann im Veilchenlaub der Hexylenaldehyd, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden sein. Etwas größer als die für Hexylenaldehyd in Betracht kommende Fraktion ist der höher als  $C_9H_{14}O$  siedende Teil des Veilchenblätteröls. Unsere Untersuchung dieser Fraktion muß aber einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

<sup>1)</sup> Ein Noninal wurde 1904 von Ch. Mouren und R. Delange synthetisch gewonnen. Vgl. Beilstein, 4. Aufl., I, S. 751.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 390, 89 (1912); 404, 98 (1914).

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz  
bei Leipzig

## Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls

Von Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

28-2  
Eine vor mehreren Jahren ausgeführte Untersuchung der  
hochsiedenden Teile des japanischen Pfefferminzöls<sup>1)</sup> hatte ge-  
zeigt, daß das  $\beta, \gamma$ -Hexenol ein Bestandteil dieses Öls ist und  
darin in Form von Estern vorkommt, unter denen der stark  
riechende Phenylestergester Beachtung verdient. Da die Oxy-  
dation des Hexenols zum Hexenal mittels Chromsäure nur  
geringe Ausbeuten ergeben hatte, sollte zum weiteren Beleg  
der primären Natur des Alkohols das  $\beta, \gamma$ -Hexenol durch Re-  
duktion in den normalen primären Hexylalkohol (Hexanol)  
übergeführt werden.

### n-Hexylalkohol

500 g  $\beta, \gamma$ -Hexenol (Sdp. 55—56° [9 mm],  $d_{15}^{\circ}$  0,8508,  
 $\alpha_D - 0^{\circ} 10'$ ,  $n_{D_{20}^{\circ}}$  1,48030) wurden mit Wasserstoff und Nickel-  
katalysator reduziert und nahmen etwa 125 Liter Wasserstoff-  
gas auf, ein Quantum, das für die Sättigung einer Doppel-  
bindung erforderlich ist.

Der entstandene Alkohol hatte den Geruch des normalen  
Hexylalkohols und folgende Konstanten: Sdp. 57° (7 mm),  
 $d_{15}^{\circ}$  0,8287,  $n_{D_{20}^{\circ}}$  0,41755. Als Konstanten für den käuflichen  
normalen Hexylalkohol wurden ermittelt: Sdp. 59° (7 mm),  
 $d_{15}^{\circ}$  0,8287,  $n_{D_{20}^{\circ}}$  1,41905. Der durch Reduktion aus  $\beta, \gamma$ -Hexenol  
erhaltene Hexylalkohol bildete mit Phenylisocyanat ein Phenyl-  
urethan, das sich aus Petroläther in großen Krystallen vom  
Schmp. 42—43° abschied. Das gleiche Phenylurethan entstand

<sup>1)</sup> H. Walbaum, dies. Journ. [2] 96, 245 (1919).



aus dem zum Vergleich herangezogenen käuflichen Hexylalkohol. Die Mischprobe beider Urethane schmolz ebenfalls bei 42—43°.

#### Säuren aus japanischem Pfefferminzöl

Die Untersuchung der Säuren, die bei der Verseifung der hochsiedenden Ester des japanischen Pfefferminzöls erhalten werden, hatte schon früher ergeben, daß der krystallinisch sich abscheidenden Phenyllessigsäure noch beträchtliche Mengen flüssiger Säuren beigesellt sind, die zum Teil durch einen starken tierischen Geruch auffallen und in dem Öl an Hexanol und Menthol gebunden vorkommen.

Nach Abschleudern der Phenyllessigsäure wurde das flüssige Säuregemisch wiederholt fraktioniert. Ein bei 98° (5 mm) siedender Anteil erstarrte und lieferte nach dem Umkrystallisieren aus 20 Prozent. Methylalkohol Krystalle vom Schmp. 34 bis 35°. Die Titration der Säure ergab die Säurezahl 488,6. Berechnet für  $C_6H_{10}O_2$  S.Z. 491,7.

#### Analyse des Silbersalzes der Säure

- I. 0,4157 g gaben 0,2040 g Ag.  
 II. 0,4342 g „ 0,2126 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_6H_9O_2Ag$ :	I.	II.
Ag	48,82	49,07	48,96 %

Es liegt somit eine Hexensäure vor, die, wie sich beim Bromieren der Säure zeigte, mit  $\alpha, \beta$ -Hexensäure identisch ist.

1,42 g Säure wurden in 9 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Abkühlung der Lösung mit 1,86 g Brom in 11 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das nach Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende Bromid hatte nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 72—73° in Übereinstimmung mit der Angabe für den Schmelzpunkt der  $\alpha, \beta$ -Dibromcapronsäure von R. Fittig und C. F. Baker.<sup>1)</sup>

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle nahmen 11,4 g der Hexensäure 2250 ccm Wasserstoff auf; be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 283, 121 (1894).

rechnet 2240 ccm. Die entstandene Capronsäure destillierte bei 206°; ihr Ammoniumsalz gab beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 250° ein Säureamid vom Schmp. 100°. Die Mischprobe mit Capronamid schmolz ebenfalls bei 100°.

#### Synthese der $\alpha,\beta$ -Hexensäure

Einer Lösung von 100 g Malonsäure in 160 g Pyridin wurden 75 g n-Butyraldehyd zugesetzt.<sup>1)</sup> Das Reaktionsprodukt bildete erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine klare Lösung, die nach dem Erkalten mit Salzsäure gesättigt und ausgeäthert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurden sodann durch Ausschütteln mit Sodalösung 46 g  $\alpha,\beta$ -Hexensäure vom Sdp. 103° (6 mm) gewonnen. Der Äthylester der Säure entstand in 60 Prozent Ausbeute beim Kochen der Säure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure; Sdp. 56° (6 mm).

Die aus dem Ester durch Verseifung zurückgewonnene  $\alpha,\beta$ -Hexensäure hatte den gleichen Schmelzpunkt wie die aus dem japanischen Pfefferminzöl isolierte Säure. Ein Gemisch beider Säuren schmolz ebenfalls bei 34–35°.

In den höher siedenden Fraktionen des Säuregemisches finden sich noch weitere teils gesättigte, teils ungesättigte Fettsäuren, deren genaue Untersuchung noch zurückgestellt werden mußte.

Aus den bis 160° (4 mm) siedenden Teilen wurde bei der Veresterung mit Methylalkohol ein Methylester von folgenden Konstanten erhalten: Sdp. 112–113° (4 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0.7919,  $n_{D,20}^{\circ}$  1.44129, S.Z. 0, E.Z. 280, berechnet für  $C_{10}H_{21}COOCH_3$  E.Z. 280.29. Die Fraktion enthält demnach eine Säure  $C_{11}H_{23}O_2$ .

Ferner konnte durch mehrmaliges Fraktionieren eine bei 156–157° (4 mm) siedende flüssige Säure abgetrennt werden. Volumetrisch ermittelt, war ihr Äquivalentgewicht 194,14; berechnet auf  $C_{13}H_{18}O_2$  195. Die Analyse des Silbersalzes der Säure führte ebenfalls zu Werten, die dieser Formel entsprechen.

<sup>1)</sup> Vgl. V. J. Harding u. Ch. Weizmann, *d'*-Nonylenic Acid. Journ. chem. Soc. 97, 301 (1910).

- I. 0,2151 g gaben 0,0775 g Ag.  
 II. 0,1689 g „ 0,0607 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Ag:		I.	II.
Ag	35,93	35,98	35,96 %

Eine bei 170—180° (4 mm) siedende Fraktion erstarrte zu einem Krystallbrei. Die Titration der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Säure ergab das Äquivalentgewicht 237; berechnet auf C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 236,19.

Es war auffallend, daß keine der isolierten Säuren den gesuchten Bockgeruch zeigte, dieser vielmehr beim fortgesetzten Fraktionieren zu verschwinden schien.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G. in Miltitz  
bei Leipzig

## Über die Prüfung der Blütenextrakte

(I. Mitteilung)

Von Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Die hauptsächlich in Südfrankreich heimische Blütenindustrie erzeugt jährlich bedeutende Mengen Blütenextrakte, die in der feineren Parfümerie Verwendung finden. Während früher zur Absorption und Extraktion der Blütendüfte nur Fette oder fette Öle verwendet wurden (Enfleurage, Mazeration), hat in den letzten Dezennien die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (Petroläther) Bedeutung erlangt.

Obwohl die Ausbeute an Blütenriechstoffen bei der Enfleurage in einigen Fällen erheblich größer ist als bei der Extraktion mit Petroläther, so ist dieses neue Verfahren doch dem alten in anderer Hinsicht überlegen. Namentlich, was den Geruch anbetrifft, muß man im Vergleich mit den Blütenpomaden den mit Petroläther erhaltenen Extrakten den Vorzug geben, weil es leichter gelingt, das flüchtige Lösungsmittel von den Blütenriechstoffen zu entfernen als die Fette.

Die Auswaschungen der Blütenpomaden sind niemals ganz frei von Fettresten und haben daher stets einen den Fetten entstammenden etwas ranzigen Nebengeruch.

Wenn man somit von einem Blütenextrakt heute schon einen sehr hohen Grad von Geruchreinheit verlangen und vielleicht noch weitere Fortschritte nach dieser Richtung erwarten kann, so ist man mit der Ausarbeitung von Methoden, die zur Prüfung der Qualität oder zum Nachweis von Verfälschungen dienen können, noch im Rückstande.

Bei der Prüfung dieser Handelsprodukte ist man an erster Stelle natürlich auf den Geruchssinn angewiesen, dessen Urteilsvermögen durch fortgesetzte Übung an Vergleichsobjekten

einen hohen Grad von Sicherheit erlangt. Es würde aber von großem Wert sein, wenn die mehr subjektive Geruchsanalyse noch durch objektive Prüfungsmethoden unterstützt werden könnte, die ohne Zerstörung einer größeren Menge des oft kostbaren Materials Aufschluß über die Reinheit der Extrakte oder deren Gehalt an Riechstoffen zu geben vermögen. Wir möchten hier über einige Erfahrungen berichten, die wir seit 1922 bei der Prüfung von Blütenextrakten verschiedener Herkunft gesammelt haben, und die bei weiterem Fortschritt der Arbeiten vielleicht dazu dienen können, für die Prüfung der Blütenextrakte ein Arbeitsschema aufzustellen und bestimmte, die sichere Beurteilung dieser Produkte erleichternde Konstanten zu ermitteln. Es würde verfrüht sein, an eine schematische Prüfungsmethode zu denken, wenn man nicht schon durch eingehende Studien mit den Hauptbestandteilen der wichtigsten Blütenöle bekannt geworden wäre. Immerhin muß man im Auge behalten, daß die Zusammensetzung eben noch keineswegs restlos aufgeklärt ist, und daß auch die einen so erheblichen Teil der Extrakte ausmachenden geruchlosen Begleitstoffe der Blütenöle nicht vollkommen erforscht sind.

### I. Geruchsprüfung

Die im Handel befindlichen Blütenextrakte sind teils mehr oder weniger feste, teils flüssige Substanzen von grünlicher, bräunlicher bis dunkelbrauner Farbe.

1. Konkrete Extrakte (Essences concrètes) sind die durch Extraktion mit Petroläther gewonnenen Blütenextrakte, die nach Entfernung des Extraktionsmittels als weiche Massen zurückbleiben und außer dem ätherischen Blütenöl beträchtliche Mengen der in den Blüten vorkommenden Wachse, Paraffine und Harze enthalten.

2. Flüssige Extrakte sind die im Handel mit verschiedenen Namen wie Essences absolues, Hyperessences, Solvessences liquides usw. bezeichneten, aus den Essences concrètes hergestellten wachsärmeren Blütenöle oder solche, die aus den Blütenpomaden durch Auswaschen mit Alkohol und nachfolgende Entfernung des Alkohols als flüssige, aber nicht ganz fettfreie Blütenöle gewonnen werden.

Um diese Produkte auf den Geruch zu prüfen, kann man folgendermaßen verfahren<sup>1)</sup>:

Man löst 1 g des konkreten Blütenextraktes in 50 ccm reinem 96 prozent. Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler auf, kühlt die Lösung auf 15° ab und filtriert.<sup>2)</sup>

Zur Prüfung der Lösung läßt man dann 0,05 oder 0,1 ccm auf einem Streifen etwas steifen Filtrierpapiers von 5 cm Breite und 12 cm Länge verdunsten, indem man darauf achtet, daß der nach der Benetzung sich ausbreitende Fleck nicht die Grenzen des Streifens erreicht.

Man vergleicht durch wiederholtes Anriechen den Geruch des zu untersuchenden Produktes mit einem zuvor ebenso hergestellten Muster einwandfreier Qualität.

Es läßt sich auf diese Weise der Geruch der Qualität nach sehr gut, der Quantität (Geruchsstärke) nach natürlich weniger genau beurteilen. Um sicher zu gehen, kann man das Experiment beliebig oft wiederholen unter Berücksichtigung der Zeitdauer der einzelnen Verflüchtigungspausen.

Ebenso prüft man die flüssigen Extrakte. In diesem Falle werden 0,5 g des Öles in 50 ccm Alkohol gelöst.

## II. Physikalische und chemische Prüfung

Von den physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden haben wir zunächst nur die Bestimmung des Erstarrungspunktes und der Verseifungszahlen angewendet, weil diese am wenigsten Material erfordert. Die Konstanten  $d_{15^\circ}$ ,  $\alpha_D$  und  $n_D$  kommen bei der Beschaffenheit des Materials nicht in Frage.

### 1. Konkrete Extrakte

Bei *Essence concrète Jasmin* wurde an 15 untersuchten Extrakten der Erstarrungspunkt zwischen 48 und 51°, im Durchschnitt: Erstp. 49,7° gefunden. Die Verseifungszahl war bei 40 Untersuchungen 90—123, im Durchschnitt V.Z. 104.

<sup>1)</sup> H. Walbaum, Die natürlichen Blütenöle und ihre Gewinnung, Werkvortrag vom 27. Juni 1927, Schimmel & Co. A.-G., Miltitz; A. Rosenthal, Die Geruchsprüfung, *Der Parfumeur* 2, 33 (1928).

<sup>2)</sup> Bei Rosenextrakt ist es besser, die Lösung nur auf 20° abzukühlen.

Dieselben Konstanten wurden bei einem aus sicherer Quelle stammenden reinen Extrakt ermittelt und waren Erstp.  $49,8^{\circ}$ ; V.Z. 106,2.

Um zu sehen, inwieweit sich diese Konstanten ändern, wenn normales Extrakt mit Blütenwachs, das in größeren Mengen bei der Herstellung der wachsameren Extrakte aus den konkreten abfällt, verschmolzen wird, wurde eine Mischung hergestellt aus:

	Erstp.	V.Z.
80 % Jasmin concrète, normal . . .	$50,5^{\circ}$	98 und
20 % Jasminblütenwachs . . . . .	$58,5^{\circ}$	63,5
Die Mischung hatte . . . . .	$52,3^{\circ}$	92,4

Der Erstarrungspunkt der Mischung lag also höher, die Verseifungszahl niedriger als bei einem normalen Extrakt.

Bei bulgarischem konkreten Rosenextrakt wurde an 16 Extrakten der Erstarrungspunkt von  $41-46,5^{\circ}$  gefunden.

Als Durchschnittszahl ergab sich Erstp.  $44,4^{\circ}$ .

Die Verseifungszahl war bei den 16 Untersuchungen 31 bis 56, im Durchschnitt V.Z. 37,3.

Konstanten des Miltitzer Rosenextrakts, konkret:

	Erstp.	V.Z.	Ernte
Rosa damascena . . . . .	$44^{\circ}$	50,4	1921
„ „ . . . . .	$40^{\circ}$	44,8	1923
„ „ . . . . .	$46,5^{\circ}$	47,6	1927
Gruß an Teplitz . . . . .	$45,5^{\circ}$	43,4	1925
Pharisäer . . . . .	$49^{\circ}$	42,0	1925
Mrs. John Laing . . . . .	$47^{\circ}$	47,6	1925

Wenn aus dem Rosenextrakt das Extraktionsmittel (Petroläther) nicht vollkommen entfernt wird, liegen die Werte für Erstarrungspunkt und Verseifungszahl unter den Durchschnittszahlen.

Es wurde ein bulgarisches Rosenextrakt angeboten vom Erstp.  $33^{\circ}$  und von der V.Z. 32,2, aus dem noch 22,5% Petroläther abdestilliert werden konnten.

Wir stellten fest, daß ein normales Rosenextrakt vom Erstp.  $44,5^{\circ}$

mit 5 % Petroläther vermischt den Erstp. $41,5^{\circ}$ ,
„ 15 % „ „ „ „ $37^{\circ}$ ,
„ 25 % „ „ „ „ $34^{\circ}$

aufweist.

Das Handelsprodukt enthielt demnach etwa 25% Petroläther.

Essence concrète fleurs d'Orangeur ist von weicher, salbenartiger Konsistenz und dunkelbrauner Farbe. Die Bestimmung ergab an 10 verschiedenen Mustern V.Z. 85,2 bis 106,4, im Durchschnitt V.Z. 97,07.

Essence concrète Lavande ist ebenfalls weich, von gelblicher bis grüner Farbe. Die Untersuchung von 10 Extrakten ergab die Säurezahl 5,6—28 und die Esterzahl 95,2—126,0, im Durchschnitt S.Z. 15,4, E.Z. 107,0.

Bei Essence concrète Reseda wurde gefunden Erstarrungspunkt 51° und Verseifungszahl 89,6—123,2, im Durchschnitt Erstp. 51°, V.Z. 111.

Folgende Konstanten zeigten:

	Erstp.	S.Z.	E.Z.	V.Z.
Ess. concrète Violette Victoria	45,5°	11,2	95,2	—
„ „ Oillet (Nelke) . . .	53,5°	—	—	44,8
„ „ Mimosa . . . . .	48,2°	28	44,8	—
„ „ Tubereuse . . . . .	56,9°	—	—	117,6
„ „ Cassie Ac. Farnes. .	46,5°	—	—	103,6
„ „ Genêt (Ginster) . . .	49,8°	—	—	44,8
„ „ Philadelphus (Miltitz)	51,3°	—	—	103,6

In dem flüchtigen Öl aus der Essence concrète Violette Victoria, die von einer angesehenen französischen Firma bezogen war, wurde Heliotropin aufgefunden. Das Öl gab mit Semicarbazid-chlorhydrat ein Semicarbazon vom Schmp. 224° bis 225°. Die Mischprobe mit Heliotropin-semicarbazon hatte den Schmp. 226°. Bei der Zerlegung des aus dem Veilchenblütenöl erhaltenen Semicarbazons mit Schwefelsäure trat deutlich wahrnehmbarer Heliotropingeruch auf.<sup>1)</sup> In dem flüchtigen Öl von Mimosa wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat Anisaldehyd nachgewiesen; Schmelzpunkt des aus dem Öl erhaltenen Semicarbazons 204—205°, Schmelzpunkt der Mischprobe mit Anisaldehyd-semicarbazon ebenfalls 204—205°. Anisaldehyd

<sup>1)</sup> Was es mit dem Vorkommen von Heliotropin in Veilchenblüten für eine Bewandnis hat, müssen wir zunächst dahingestellt sein lassen, weil wir gegenwärtig über kein von uns selber hergestelltes Veilchenblütenextrakt zur Nachprüfung dieses Befundes verfügen.



ist, wie schon bekannt, auch ein Bestandteil des Cassieöls von *Acacia Farnes.* und *Acacia Cavenia.*

## 2. Flüssige Extrakte

Da die flüssigen Extrakte meist sehr dunkel und oft nicht ganz klare Öle sind, so kommt die Bestimmung von  $\alpha_D$  und  $n_D$  nicht in Betracht. Dagegen können in besonderen Fällen das spezifische Gewicht und die Löslichkeit in verdünntem Alkohol in Frage kommen. Die Verseifungszahl ist auch hier ein wichtiges Kriterium. Wir fanden bei

	S.Z.	E.Z.	V.Z.	E.Z. nach Actlg.
<b>Jasmin:</b>				
Jasmin liquide absolue aus Ess. coner.	11,2	120,4	—	—
„ „ „ „ Enfleurage	112	95,2	—	164,3
„ „ „ „ Châssis <sup>1)</sup>	25,2	134,4	—	—
„ „ „ „ superabsol. (100%)	33,6	252	—	—
„ „ „ „ Solvessence	—	—	117,6	—
„ „ „ „ Hyperessence	44,8	238	—	—
<b>Orangenblüte:</b>				
Hyperessence fleurs d'Oranger im Durchschnitt	16,4	82,6	—	—
<b>Rose<sup>2)</sup>:</b>				
Essence liquide absol. F.	—	14	19,6	184,8
Hyperessence im Durchschnitt	—	9,2	18,6	—
Miltitz <i>Rosa damascena</i> , wachsam, Ernte 1926	—	19	52,3	—
<b>Lavendel:</b>				
Hyperessence Lavande selecta	—	5,6	123,7	—
<b>Cassie (Ac. Farnesiana):</b>				
Hyperessence Cassie (Ac. Farnesiana)	—	58,8	100,8	—
Essence liquide Syria Cassie	—	61,6	123,2	—
Essence liquide Ginster (Genêt)	—	33,6	85,9	—
Hyperessence Tubereuse	$d_{15}^0$ 0,9865	75,6	221,2	—
Solvessence liquide Gardenia	—	18,7	134,4	—
Solvessence liquide Champaca	—	—	125,1	—
Reseda, wachsam, Miltitz	—	123,2	95,2	—
Essence liquide Reseda	—	39,2	184,8	—
Essence liquide Jacinthe	—	11,2	89,6	—

<sup>1)</sup> Jasmin Châssis ist ein Produkt, das man aus Blüten erhält, die bereits durch das Enfleurageverfahren hindurchgegangen sind. Diesen Blüten werden die noch in ihnen zurückgebliebenen Riechstoffe durch Extraktion mit Petroläther entzogen. Das Extrakt wird dann durch Behandlung mit Alkohol möglichst von Fetttresten befreit. Nach freundlicher Mitteilung von Dr. E. Guenther, New York.

<sup>2)</sup> Vgl. Ber. von Schimmel u. Co. 1926, 104.

### Nachweis von Phthalsäure-diäthylester

Da der Phthalsäure-diäthylester heutzutage als Verdünnungsmittel sehr beliebt ist, kann es nicht wundernehmen, wenn man ihm auch in den flüssigen Extrakten begegnet.

Ein quantitatives Bestimmungsverfahren für Phthalsäure-diäthylester, das wir schon seit 3 Jahren anwenden, eignet sich vorzüglich zum Nachweis dieses Esters in Blütenölen. Es beruht auf der Unlöslichkeit des Kaliumphthalats in Alkohol.<sup>1)</sup> Der Niederschlag von Kaliumphthalat, der sich beim Verseifen eines Phthalsäureester enthaltenden Öls mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge bildet, wird nach dem Abkühlen abgesaugt, eine Stunde bei 110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des gefundenen Kaliumphthalats gibt, mit 0,917 multipliziert, das Gewicht des in der untersuchten Ölmenge vorhandenen Phthalsäure-diäthylesters an.

#### Beispiele:

Von einer 10prozent. Mischung von Phthalsäure-diäthylester und Linalool gaben bei der Verseifung:

5 g 0,530 g Kaliumphthalat = 0,486 g Phthalsäureester.  
Gefunden 9,72%                      Berechnet 10%

Von einer 50proz. Mischung von Phthalsäure-diäthylester und Linalool gaben:

I. 2 g 1,0775 g Kaliumphthalat = 0,9881 g Phthalsäureester.  
Gefunden 49,4%                      Berechnet 50%

II. 2 g 1,0773 g Kaliumphthalat = 0,9879 g Phthalsäureester.  
Gefunden 49,38%                      Berechnet 50%

#### Phthalsäure-diäthylester in flüssigen Extrakten

Wir prüften nach diesem Verfahren Originalprodukte französischer Fabrikanten:

Jasmin (100%). V.Z. 226,8. 3,33 g des Öls gaben bei der Verseifung mit 38 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge

<sup>1)</sup> Eine auf derselben Wahrnehmung fußende quantitative Bestimmung von Phthalsäureester ist von J. A. Handy und L. F. Hoyt angegeben. Journ. Amer. pharm. Assoc. 15, 454 (1926); Ber. von Schimmel u. Co. 1927, 169.

0,156 g trockenes Kaliumphthalat = 0,143 g Phthalsäureester = 4,3%. Die aus dem Kaliumsalz isolierte Säure schmolz bei 199–200°, das Anhydrid bei 130–131°, Mischprobe mit Phthalsäure-anhydrid ebenfalls bei 130–131°.

Jasmin. S.Z. 42; V.Z. 299,6. 4 g des Öls schieden, mit 50 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge verseift, ein unlösliches Salz ab, dessen Gewicht nach dem Trocknen 1,436 g betrug. Das Salz löste sich bis auf einen Rest von 0,020 g in Wasser.

Die abgeschiedene Menge Kaliumphthalat betrug mithin 1,416 g = 1,298 g Phthalsäureester = 32,5%.

Schmelzpunkt des aus der isolierten Phthalsäure erhaltenen Anhydrids 130–131°; Mischprobe mit Phthalsäure-anhydrid Schmp. 129–130°.

Violette de Parme, S.Z. 16,8; E.Z. 373,3, enthielt 66,4% Phthalsäureester.

Violette Victoria, S.Z. 78,4; E.Z. 109,2, enthielt 4% Phthalsäureester.

Tubereuse, S.Z. 78,4; E.Z. 347,2, enthielt 15,9% Phthalsäureester.

Außer Phthalsäureester enthielt dieses Öl noch reichliche Mengen von Fett.

Jacinthe, S.Z. 11,2; E.Z. 89,6, enthielt 6,2% Phthalsäureester.

Reseda, S.Z. 39,2; E.Z. 184,8, enthielt 21,7% Phthalsäureester.

Bei sämtlichen Untersuchungen wurde die Phthalsäure isoliert und einwandfrei durch den Schmelzpunkt des Anhydrids 130–131° und den einer Mischprobe nachgewiesen.

### III. Prüfung der Extrakte mit dem Rückfußdestillator

Die bisher genannten Prüfungsmittel geben, so brauchbar sie für die Beurteilung der Extrakte sein mögen, doch keinen Aufschluß über den Gehalt an Blütenriechstoffen in den verschiedenen Produkten, die ja alle mehr oder weniger noch für den Geruch unwesentliche Stoffe wie Wachse, Paraffine, Harze und, wenn aus Pomaden hergestellt, Fette enthalten.

Um die Blütenriechstoffe so vollkommen wie möglich aus den Extrakten zu gewinnen, hat man schon lange das Destillationsverfahren mit Wasserdampf angewendet, wobei das Destillationswasser nach Zusatz von Kochsalz sorgfältig ausgeäthert und der Äther im Vakuum von dem mit Wasserdampf überdestillierten Blütenöl getrennt wird.<sup>1)</sup>

Unserem Bestreben dieses Verfahren zu einem im Laboratorium leicht ausführbaren und für quantitative Bestimmungen geeigneten Hilfsmittel auszugestalten, kam eine amerikanische Veröffentlichung<sup>2)</sup> entgegen, in der ein Apparat zur Bestimmung des Ölgehaltes der Drogen angegeben wird.

In dem dort beschriebenen Apparat wird unter Anwendung des ja auch im Betriebe üblichen Rückflußprinzips das aus dem Untersuchungsmaterial mit Wasserdampf ausdestillierte Öl in einer graduierten Vorlage gesammelt und gemessen.

Da das Messen der ausdestillierten Ölmenge für unsere Zwecke nicht genau genug ist, gaben wir unserem Apparat die aus der nachstehenden Figur ersichtliche Form.

Der aus Glas hergestellte Apparat besteht aus drei Teilen.

Der zur Aufnahme des Untersuchungsmaterials dienende Rundkolben (Inhalt 225 ccm) ist durch einen Schliff mit einer 25 cm hohen Kolonne verbunden. In der Kolonne liegen auf einem unten eingesetzten weitmaschigen Drahtnetz einige Glaskugeln, die Überschäumen oder Spritzen verhindern sollen.

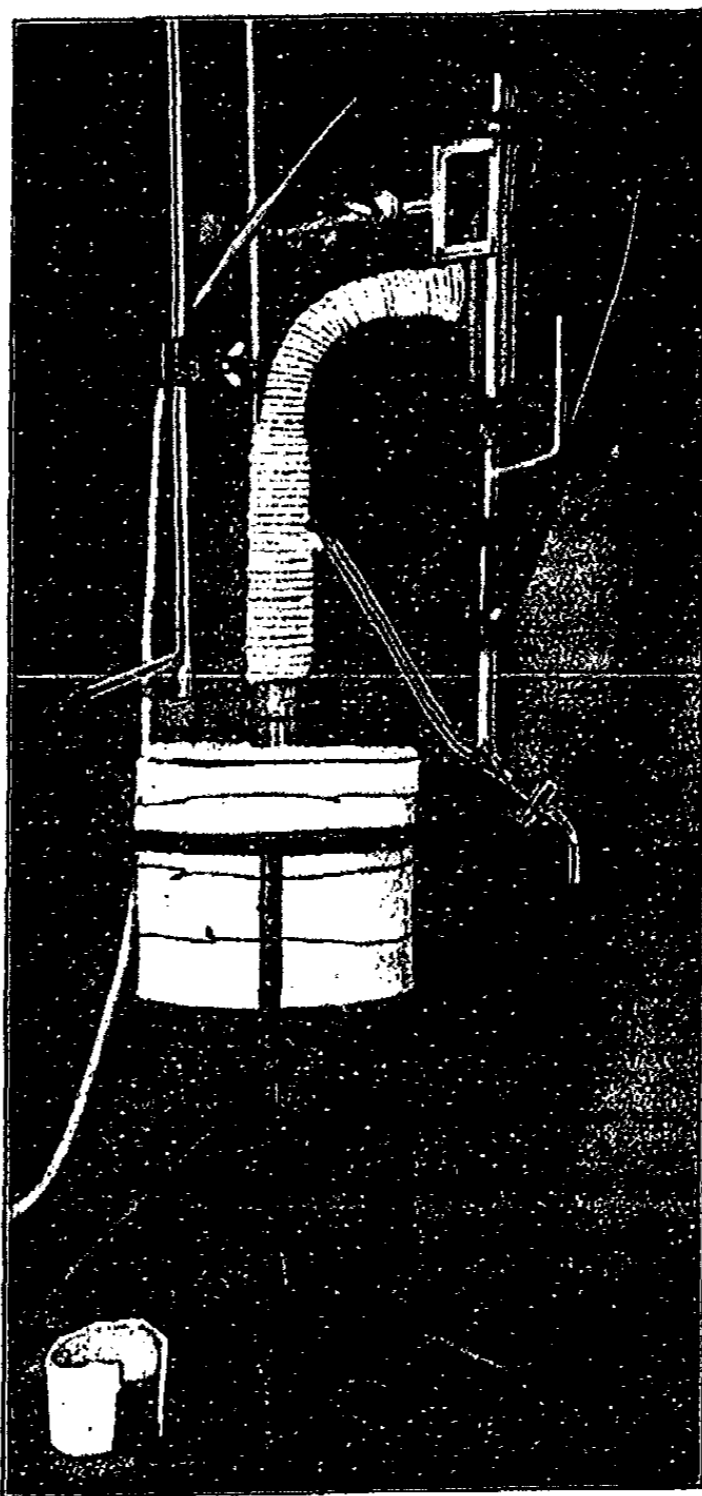
Die Kolonne mündet in ein zylindrisches Rohr, in das ein eingeschliffener Kühler hineinragt. Unterhalb des Kühlers verengt sich das Rohr und erweitert sich sodann wieder zu einer etwa 25 ccm großen Vorlage, die zur Aufnahme des abdestillierten Öls dient. Das Destillationswasser fließt, wie aus der Figur ohne weiteres verständlich, in die Kolonne zurück.

Ein seitlich unterhalb des Kühlraumes angebrachtes Entlüftungsrohr dient zum Druckausgleich und ein eingeschliffener Glashahn zum Ablassen des Destillats.

<sup>1)</sup> H. Walbaum, dies. Journ. [2] 68, 236 (1903); H. v. Soden, ebenda [2] 69, 261 (1904); [2] 110, 273 (1925); W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, ebenda [2] 113, 357 (1926).

<sup>2)</sup> J. F. Clevenger, Apparatus for volatile oil determination, Amer. Perfumer 23, 467 (1928).

In den Kolben werden genau 10 g konkretes oder 5 g flüssiges Extrakt abgewogen und außerdem etwa 10 g Kochsalz. Nachdem die Kolonne aufgesetzt ist, gießt man 100 ccm Wasser



1.  
8.757

Rückflußdestillator

durch die Vorlage in den Destillierapparat. Das im Rückflußrohr zurückbleibende Wasser wird mit 20 ccm reinem, alkoholfreiem Äther überschichtet. Nach dem Einsetzen des Kühlers ist der Apparat zur Destillation fertig.

Es zeigte sich bei den ersten Versuchen, daß die Regulierung der als Heizquelle dienenden Gasflamme sehr umständlich und ungenau ist. Da aber die Methode nur bei gleichmäßigem Destillieren befriedigende Resultate geben kann, mußte zunächst dieser Übelstand beseitigt werden. Dies gelang vollkommen durch die Anwendung eines zweckmäßigen Luftbades. Das aus Eisenblech hergestellte Luftbad ist ein ungefähr halbkugelförmiges, doppelwandiges Gefäß, in dem der auf einem kleinen Untersatz ruhende Destillierkolben so viel Platz hat, daß er die Wand des Luftbades nicht berührt.

In den das Luftbad umschließenden Raum wird als Heizflüssigkeit Tetralin gegossen. Dieser ringsum abgeschlossene Heizraum hat eine Öffnung, in die ein als Rückflußkühler dienendes Rohr eingesetzt ist. Das Rohr hat einen abwärts gerichteten Ansatz, damit die beim Anheizen des Tetralins zuerst auftretenden Wassertropfen abdestilliert werden können.

Durch das mit einer Flamme im Sieden erhaltene Tetralin wird die Temperatur des mit einem Deckel verschließbaren Luftbades konstant auf 182° erhalten. Nach dem Einsetzen des Apparates in das Luftbad beginnt die Temperatur zu sinken, aber da immer eine gleichbleibende Wärmezufuhr stattfindet, verläuft die alsbald eintretende Destillation so gleichmäßig, daß das Destillat in fast gleichen Zeitintervallen in die Vorlage tropft. Das Öl sammelt sich in dem Äther, während das Wasser in den Kolben zurückfließt.

Die einmal in Gang gesetzte Destillation bedarf nur gelegentlicher Aufsicht, da Kolonne und Luftbad durch Asbesthüllen genügend gegen Temperaturschwankungen geschützt sind.

Nach fünfständigem Destillieren werden aus der Vorlage Wasser und Äther in einen Scheidetrichter abgelassen und Kühler und Vorlage mit Äther abgespült.

Von der ätherischen Lösung des Destillats wird in einem tarierten Rundkolben der Äther zum größten Teil abdestilliert und der Rest schließlich durch halbstündiges Evakuieren auf etwa 6 mm bei Zimmertemperatur entfernt.

Aus der Menge des Rückstandes berechnet sich der Prozentgehalt des aus dem untersuchten Extrakt erhaltenen Öls.

Wir überzeugten uns davon, daß beim Umspülen des Destillats aus dem Apparat in den Scheidetrichter und Rundkolben

und beim halbstündigen Evakuieren nur äußerst geringe Ölverluste auftreten. So wurden z. B.

von 1,43 g Jasminöl wiedergewonnen 1,425 g,  
" 1,38 g " " 1,375 g.

Bezeichnung der Blütenextrakte: (10 g Essence concrète, 5 g Essence liquide oder wachsarm; Destillations- dauer: 5 Stunden)	Konstanten der Extrakte:				Konstanten des Destillats:			
	Erstsp.	S.Z.	E.Z.	V.Z.	Öl- gehalt %	S.Z.	E.Z.	Phys. Kon- stanten
Ess. concr. Jasmin . . . .	50,3°	—	—	100,8	15,4	2,7	196,4	
Kontrollbestimmung	50,3°	—	—	100,8	15,3	—	—	
Ess. concr. Jasmin M. . .	50°	—	106	—	14	1,4	208	
" " " Ch. . . .	50,5°	—	98	—	13,5	2,4	213,5	
" " " Ch. . . .	—	—	—	—	—	—	—	
mit 20% Blütenwachs	52,3°	—	92,4	—	10,4	2,4	197,9	
Ess. liqu. absol. Jasmin F aus Extrakt . . . .	—	11,2	120,4	—	32,0	2,8	193,2	
" " " aus Entflur. F . .	—	11,2	95,2	—	14,4	7,8	276,1	
" " " Chassis F . . .	—	25,2	134,4	—	27,2	5,6	207,2	
Jasmin wachsarm aus Extr.	—	8,4	123,2	—	29,0	3,7	199	
Ess. concr. fleurs d'Orang. Kontrollbestimmung	—	—	—	95,2	35,8	0	74,7	$d_{15}^{\circ} 0,8902;$ $a_D - 1^{\circ} 40';$ $n_{D_{20}^{\circ}} 1,47151$
" " " " " " " "	—	—	—	—	35,6	—	—	
" " " " " " " "	—	—	—	—	35,9	—	—	
" " " " " " " "	—	—	—	—	36,0	—	—	
" " " " " " " "	—	—	—	—	35,6	—	—	
" " " " " " " "	—	—	—	—	35,7	—	—	
Rose Solvessence concr.	45,5°	—	—	53,2	28,5	2,9	10,7	
" Kontrollbestimmung	—	—	—	—	28,0	—	—	E.Z. n. Acetyl. 304,3
" konkret, bulgar. . .	44°	—	—	36,4	35,0	1,7	11,2	$d_{15}^{\circ} 0,9714;$ $a_D - 2^{\circ} 20';$ $n_{D_{20}^{\circ}} 1,50710$
" konkret, bulgar. . .	44,5°	—	—	33,6	29,7	6,5	12,1	E.Z. n. Acetyl. 313,6
" wachsarm " " " "	—	13,0	30,8	—	42,6	6,6	10,9	
" concrète, franz. . . .	46°	—	—	32,2	27,7	2,0	8,1	
" Kontrollbestimmung	—	—	—	—	27,9	—	—	
" liqu. absol. franz. . .	—	14	19,6	—	46,6	5,6	11,2	
" Kontrollbestimmung	—	—	—	—	47,0	—	—	
" Groß an Teplitz, konkr.	45,5°	—	—	43,4	18,7	9	32,9	$d_{15}^{\circ} 0,9001;$ $a_D - 5^{\circ} 17';$ $n_{D_{20}^{\circ}} 1,46320$
Ess. concr. Lavande . . .	—	5,8	126,0	—	54,0	0,9	149,3	Ester- gestalt 52,3°
" Kontrollbestimmung	—	—	—	—	53,9	—	—	
Solvess. liquide Gardenia	—	18,7	134,4	—	36,6	3,1	195,8	
" concr. de Cassie	46,5°	—	—	103,6	6,6	32,5	194,8	
" Kontrollbestimmung	—	—	—	—	6,4	—	—	
" " " " " " " "	—	—	—	—	6,9	—	—	
Ess. concr. Mimosa . . . .	43,2°	28,0	44,8	—	6,2	26,4	84,5	
" " Oeillet (Nelke)	53,5°	—	—	44,8	8,9	0,4	20,0	
Ess. liqu. Genet (Giuster)	—	33,6	85,9	—	5,0	—	101,1	
Ess. concr. Violette Vict.	45,5°	11,2	95,2	—	9,5	—	—	
" " Sauge selarée (Muskateller Salbei) . .	60,3°	—	—	86,6	21,2	1,3	202,1	

Was die Destillation anbetrifft, so ist eine vollkommen scharfe Trennung von ätherischem Öl und Wachs natürlich auf diesem Wege nicht zu erwarten. Gegen Ende der Destillation geht bei einigen Extrakten bereits etwas Wachs und Paraffin in die Vorlage über. Andererseits verbleiben von den höchst-siedenden Teilen des flüchtigen Öls kleine Mengen im Destillationsrückstande.

Es kommt daher sehr darauf an, daß die Destillationen unter vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt werden, wenn man zu vergleichbaren Resultaten gelangen will. Das Einhalten einer gleichmäßigen Arbeitsweise ist indessen nicht schwierig und führt dann, wie mehrere Kontrolldestillationen zeigen, zu gut übereinstimmenden Werten.

Wir beabsichtigen, durch weitere Versuche die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen oder sie zu verbessern und mit ihrer Hilfe zunächst an einwandfreiem Material zu bestimmen, welche Anforderungen im Ölgehalt an echte Blütenextrakte zu stellen sind. Es ist möglich, daß sich hierbei Unterschiede bemerkbar machen, die auf den Einfluß des Wechsels der Witterung, der Düngung oder sonstiger Änderungen in den Lebensbedingungen der Pflanze zurückzuführen sind.

Ein weiteres Ziel unserer Arbeit ist, zu prüfen, inwieweit die Destillationsmethode sich bei der Ermittlung absichtlicher Verfälschungen als brauchbar erweist. In manchen Fällen wird eine genauere chemische Untersuchung des Destillats und des Destillationsrückstandes notwendig sein.

Vorstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt nach dieser Methode gefundenen Werte.

---



Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.-G. in Miltitz bei Leipzig

## Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen

Von Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal

(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Im Zusammenhange mit den in der Arbeit über das Veilchenblätteröl ausgesprochenen Gedanken steht ein mit Resedaextraktöl vorgenommener Versuch. Er sollte die Frage beantworten, ob das in den Wurzeln der Resedapflanze nachgewiesene Phenyläthylsenfö<sup>1)</sup> auch in den Teilen der Pflanze sich findet, die zur Herstellung des Resedaextrakts dienen.

Wir erhielten durch Wasserdampfdestillation aus 30 g wachsaermem Resedaextrakt, das durch Extraktion von Miltitzer Resedapflanzen (Stengeln, Blättern und Blüten) gewonnen war, 0,75 g eines stark nach Reseda duftenden, flüchtigen Öls.

Der Versuch, aus diesem Öl durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak den für das Phenyläthylsenfö charakteristischen Phenyläthylsulfoharnstoff vom Schmp. 137° krystallinisch abzuscheiden, gelang bei der geringen Menge nicht, doch konnten wir das Vorkommen von flüchtigen Schwefelverbindungen im Resedaöl nachweisen.

Das Resedaöl (0,5 g) wurde mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° oxydiert. Das Oxydationsprodukt gab in saurer Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat.

Wir halten es nach diesem Befund für sehr wahrscheinlich, daß an der Erzeugung des Duftes der Resedapflanze auch das Phenyläthylsenfö teilnimmt. Der exakte Nachweis dafür ist hiermit noch nicht erbracht, da ja auch Sulfide oder andere flüchtige Schwefelverbindungen in Betracht kommen können. Wir betrachten daher diese Untersuchung nicht als abgeschlossen, sondern gedenken sie mit einer etwas größeren Menge Öl fortzusetzen.

<sup>1)</sup> J. Bertram u. H. Walbaum, Über das Resedawurzelöl, dies. Journ. [2] 50, 555 (1894).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenylmethanderivaten

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen XI)<sup>1)</sup>

Von W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer

(Eingegangen am 28. Oktober 1929)

Vor 2 Jahren<sup>2)</sup> konnte gezeigt werden, daß die Phenoxygruppe  $C_6H_5O-$  in Chalkonen auf die Salzfarbe einen bathochromen Effekt hat, der aber so gering ist, daß er hinter demjenigen einer Methoxygruppe ganz entschieden zurückbleibt, ganz zu schweigen von Hydroxyl- oder Phenylgruppe. Es handelte sich bei dieser vergleichenden Betrachtung ausschließlich um Substituenten in der 4'-Stellung des Chalkons, also der p-Stellung des der Carbonylgruppe benachbarten Phenylkerns, was zu betonen ist, da die beiden p-Stellungen des Chalkons in optischer Beziehung erwartungsgemäß nicht gleichwertig sind.

Um diesen Vergleich auf eine breitere Basis zu stellen, wurden die bisher noch unbekanntes 4'-Amino- bzw. 4'-Dimethylamino-chalkone in die Tabellen A I und A II aufgenommen.

Als Grundfarbe für die folgenden Tabellen dient die von P. Pfeiffer<sup>3)</sup> als Halochromie für Chalkon (mit konz. Schwefelsäure) angegebene und als grünstichig gelb bezeichnete Farbe. Hierzu sind alle anderen Farbbezeichnungen relativ. Die Farbunterschiede sind manchmal gering und nicht immer durch verschiedene Nuancen auszudrücken, so daß mehrmals die für

<sup>1)</sup> IX. Mitteilung, dies. Journ. [2] 123, 285 (1929); X. Mitteilung, Ber. 62, 2788 (1929).

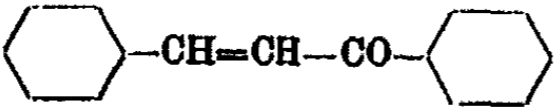
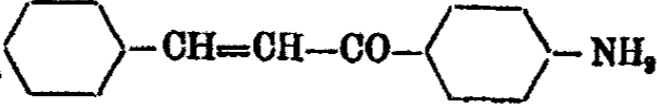
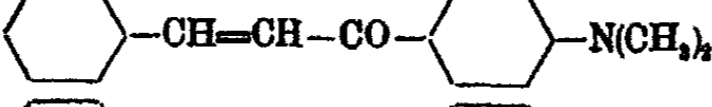
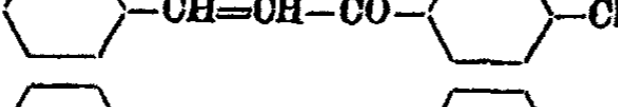

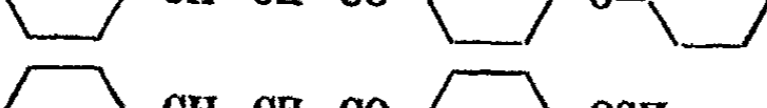
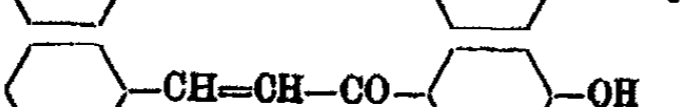

<sup>2)</sup> Dies Journ. [2] 117, 337 (1927).

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 68.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 134.

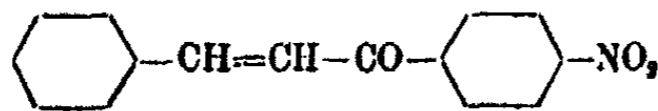
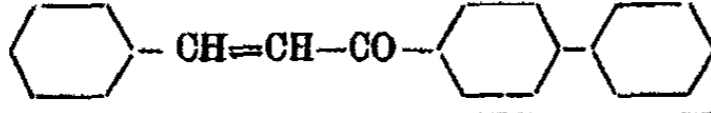
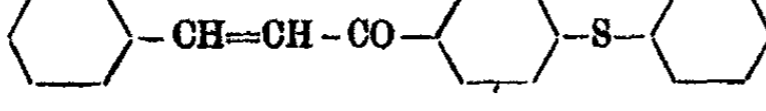
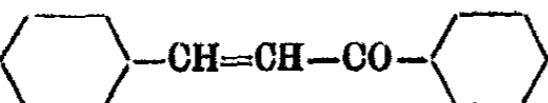
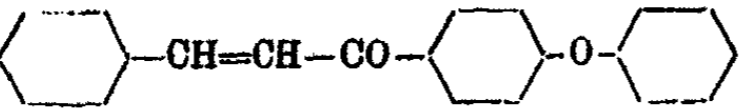
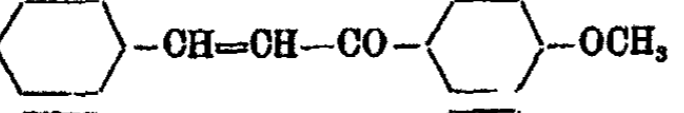
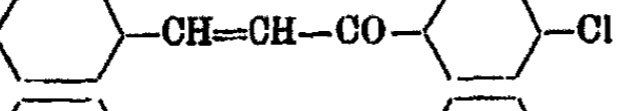
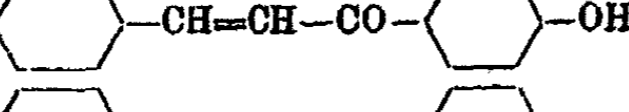
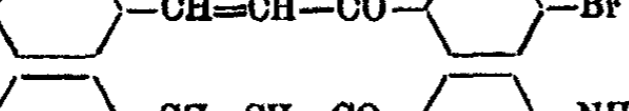
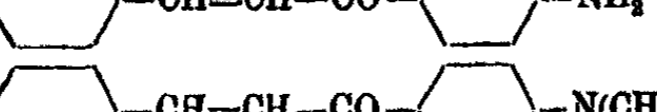
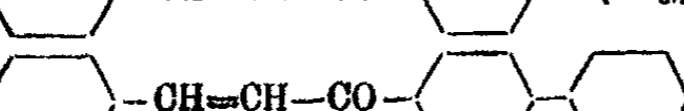
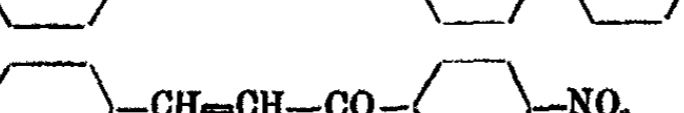


das Auge sehr deutliche Farbvertiefung nur durch Nummerierung wiedergegeben werden konnte. Die Ablesung geschah sofort nach Zugabe der Schwefelsäure. Dies ist sehr wichtig, da manche Chalkone ihre Salzfarbe schon nach kurzer Zeit wesentlich ändern. Besonders gilt dies für die Chalkone der Anisaldehydreihe (Tab. A II). Schon das Anfangsglied, das 4-Methoxychalkon, löst sich zwar in konz. Schwefelsäure orange. Die Farbe beginnt jedoch sofort sich zu verändern und ist schon nach wenigen Stunden tieforange-gelb. Worauf die Veränderung beruht, ist zweifelhaft. Vielleicht kommt Sulfurierung in Betracht. Bei einigen Chalkonen läßt jedoch die manchmal auftretende Fluorescenz auf Spaltung und nachherige Pyryliumkondensation schließen.

Tabelle A  
I Benzaldehydreihe

Formel	Eigenfarbe	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1. 	fast farblos	grünstichig gelb
2. 	orange-stichig gelb	grünlich gelb
3. 	gelb	grünlich gelb
4. 	schwach gelb	gelb
5. 	schwach gelb	gelb (orange-stichig)
6. 	fast farblos	orange-stichig gelb <sup>1)</sup>
7. 	fast farblos	orange-gelb
8. 	fast farblos	orange-gelb

<sup>1)</sup> Nach kurzer Zeit wird die Farbe heller.

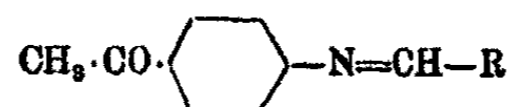
Tabelle A I (Fortsetzung)

Formel	Eigenfarbe	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
9. 	schwach gelb	gelb-orange
10. 	schwach gelb	orange
11. 	fast farblos	rot-orange
<b>II Anisaldehydreihe</b>		
1. CH <sub>3</sub> O- 	fast farblos	orange <sup>1)</sup>
2. CH <sub>3</sub> O- 	fast farblos	orange <sup>2)</sup> (rotstich.)
3. CH <sub>3</sub> O- 	schwach gelb	rotstichig orange
4. CH <sub>3</sub> O- 	fast farblos	rotstichig orange
5. CH <sub>3</sub> O- 	schwach gelb	rotorange
6. CH <sub>3</sub> O- 	schwach gelb	rotorange
7. CH <sub>3</sub> O- 	gelblich	orangerot
8. CH <sub>3</sub> O- 	gelb	orangerot
9. CH <sub>3</sub> O- 	gelb	rot (orange-stichig)
10. CH <sub>3</sub> O- 	grünstichig gelb	rot
11. CH <sub>3</sub> O- 	strohgelb	violettrot

<sup>1)</sup> Nach kurzer Zeit tief orange-gelb.

<sup>2)</sup> Anfangs tiefer später aufhellend.

Relativ leicht zugänglich sind, ausgehend von p-Aminoacetophenon, 4'-Aminochalkone. Schon Scholtz<sup>1)</sup> hat p-Aminoacetophenon mit aromatischen Aldehyden kondensiert und dabei festgestellt, daß in neutraler, alkoholischer Lösung Kondensation an der Aminogruppe unter Bildung Schiffischer Basen



eintritt, während bei alkalischer Kondensation auch die Wasserstoffatome der Methylgruppe reagieren unter Bildung von Diaryliden-Körpern



Letztere werden durch Schwefel- oder Salzsäure an der Stickstofflücke gespalten, wobei 4'-Aminochalkone entstehen. Es wurde nun gefunden, daß der Umweg über die Diarylidenverbindungen vermieden werden kann dadurch, daß man direkt in saurer Lösung mittels Chlorwasserstoffs kondensiert. In diesem Falle reagiert nur die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und man erhält direkt die salzsauren Salze der 4'-Aminochalkone.

Die Salzbildung der p-Aminochalkone unterscheidet sich von derjenigen eines p-Aminotriphenylcarbinols dadurch, daß sie in verdünnten Säuren nur an der Aminogruppe statthat. Koordinationszentrum im Salz wird also zunächst das Stickstoffatom. Da dieses durch die Salzbildung ortig abgesättigt wird, wird die Aminogruppe für die Farbbeeinflussung ausgeschaltet — die einsäurigen Salze sind blasser als das freie Chalkon. Erst in konz. Säuren tritt ein neues Koordinationszentrum an einem C-Atom auf, welches aber ortig ungesättigt bleibt und somit zu intensiver Salzfarbe Anlaß gibt. Die Salzbildung an der Aminogruppe bleibt hierbei aber erhalten, so daß keine freie Aminogruppe als Auxochrom auf ein heteropolares C-Atom zur Wirkung kommt. Deshalb unterscheidet sich die Salzfarbe eines Aminochalkons in konz. Schwefelsäure oft kaum von derjenigen des unsubstituierten Chalkons. Dies ist z. B. der Fall beim 4'-Amino- und 4'-Dimethylamino-chalkon, welche in Tabelle AI an zweiter und dritter Stelle stehen

<sup>1)</sup> Scholtz, Ber. 37, 392 (1904).

und sich in konz. Schwefelsäure in der Farbe kaum von dem Chalkon selbst (Nr. 1 der Tabelle) unterscheiden. Wie ein Blick auf die Anisaldehydreihe (Tabelle A II) jedoch zeigt, gibt es Ausnahmen von dieser Regel, denn hier erscheinen die beiden entsprechenden Aminoderivate an 7. und 8. Stelle, da ihre Farbe in konz. Schwefelsäure nach Rotorange gegenüber der orange Farbe des freien 4-Methoxychalkons verschoben ist.

Die folgende Tabelle A III erläutert die Halochromieerscheinungen bei Aminochalkonen der Aldehyd- und Ketonreihe.

Tabelle A III

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
1. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	grünlich gelb	3. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	grünlich gelb
2. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	grünlich gelb	4. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	grünlich gelb
5. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	orange- gelb	7. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	orange- rot
6. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	orange- gelb	8. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}=\text{O}$	orange- rot

1.—4. Salzfarbe fast wie Chalkon.

5.—6. Salzfarbe ähnlich 4'-Methoxychalkon.

Während also bei den Aminochalkonen 1—6 durch Ausschaltung der Aminogruppe die Salzfarbe derjenigen des stickstofffreien Chalkons entspricht<sup>1)</sup>, ist dies bei 7. und 8. nicht mehr der Fall. Hier ist die Salzfarbe erheblich röter als bei dem stickstofffreien 4-Methoxychalkon, dessen Halochromie nur orange ist.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer, Ann. Chem. 411, 228 (1925) sowie Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 62.

### Die Wirkung der Nitrogruppe

Ganz besonders auffällig ist die stark bathochrome Wirkung der Nitrogruppe, die in den Tabellen AI und II an 9. bzw. 10. Stelle steht und fast alle bekannten Atome oder Gruppen bei der Halochromie an Farbwirkung übertrifft. Nun ist bekannt, daß eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe unter Umständen eine bathochrome Wirkung haben kann. Es ist dies dann der Fall, wenn sie sich in einem negativen Ion befindet, in dem sie den ionoiden Zustand verstärkend und farbvertiefend wirken, also als negativierendes Auxochrom fungieren kann (Nitrophenole, Aurantia usw.). Bei der Salzbildung der Chalkone mit Säuren bildet sich aber ein positives Farbion und in solchen ist die Wirkung der Nitrogruppe, soweit aus den wenigen hierüber vorliegenden Angaben zu entnehmen ist, keine ausgesprochen bathochrome. Bei den Chalkonen selbst galt als Regel, daß die Einführung einer Nitrogruppe entweder gar keine oder eine hypochrome Wirkung hat. Es zeigt sich nun, daß diese Regel dann nicht gilt, wenn sich die Nitrogruppe in dem Phenylkern der Ketonkomponente des Chalkons befindet. Da diese Verhältnisse erst vor kurzem<sup>1)</sup> dargestellt wurden, braucht hier nicht besonders darauf eingegangen zu werden. Es sei jedoch betont, daß die bathochrome Wirkung einer Nitrogruppe in Chalkonen nur dann vorhanden ist, wenn sie sich unmittelbar an dem auf die Carbonylgruppe folgenden Phenylkern befindet. Ist dies nicht der Fall, wird ihre Wirkung wieder hypsochrom. Dies zeigt Tabelle BI und II.

Um den Einfluß der Nitrogruppe genauer festlegen zu können, wurde zunächst versucht, in relativ bequem zugängliche Mono-nitrochalkone eine zweite Nitrogruppe einzuführen. Es gelang dies relativ leicht durch Kondensation von o, m, p-Nitrobenzaldehyden mit m-Nitroacetophenon. Die erhaltenen Dinitrochalkone sind in Tabelle B III mit ihrer Eigen- und Salzfärbung (in konz. Schwefelsäure) zusammengestellt und mit Chalkon sowie 3'-Nitrochalkon verglichen.

<sup>1)</sup> W. Dilthey, L. Neuhaus u. W. Schommer, dies. Journ. [2] 123, 235 (1929). In der in dieser Mitteilung enthaltenen Tabelle ist in der dritten Formel auf der Aldehydseite die Nitrogruppe irrtümlich in o-Stellung geraten, während sie richtig in m-Stellung stehen muß.

Tabelle BI

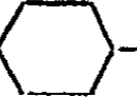

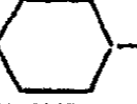
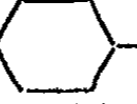





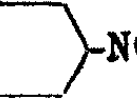
Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
$C_6H_5-CH=CH-CO-$  $-O-$ 	orange- stichig gelb
$C_6H_5-CH=CH-CO-$  $-O-$  $-NO_2$	grün-gelb
$CH_3O-$  $-CH=CH-CO-$  $-O-$ 	rotstichig- orange
$CH_3O-$  $-CH=CH-CO-$  $-O-$  $-NO_2$	gelb-orange

Tabelle BII


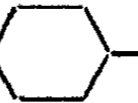
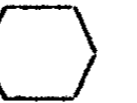


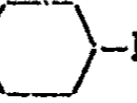

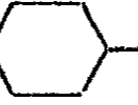



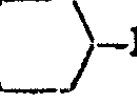
Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
 $-CH=CH-CO-$  $-$ 	orange
 $-CH=CH-CO-$  $-$  $-NO_2$	gelb
$CH_3O-$  $-CH=CH-CO-$  $-$ 	rot
$CH_3O-$  $-CH=CH-CO-$  $-$  $-NO_2$	rotorange

Tabelle BIII


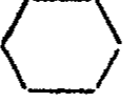
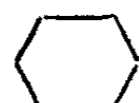
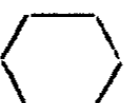

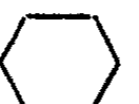
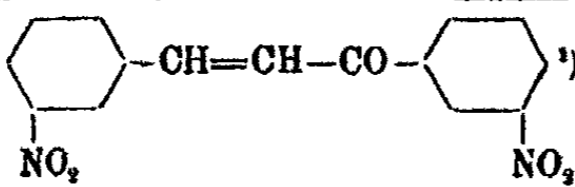
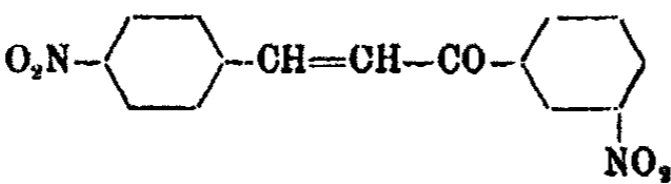
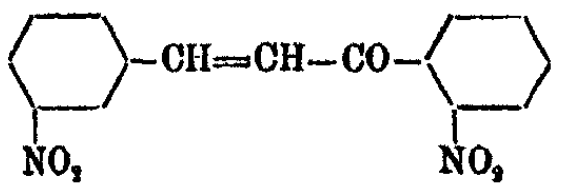
	Eigenfarbe	Lösung in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
1.  $-CH=CH-CO-$ 	schwach grünlich gelb	grünlich gelb
2.  $-CH=CH-CO-$  $-NO_2$	fast farblos	orange- stichig gelb
3.  $-CH=CH-CO-$  $-NO_2$	fast farblos	bläßgelb (dunkelt schnell nach)



Tabelle B III (Fortsetzung)

	Eigenfarbe	Lösung in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
4. 	fast farblos	blaßgrünlich gelb
5. 	orange	rotstichig orange
6. 	schwach gelblich	bräunlich-gelb

Die Halochromie des 3'-Nitrochalkons (Nr. 2) ist orange-stichig gelb, also gegenüber dem nicht nitrierten Chalkon (Nr. 1) — grünlichgelb — entschieden bathochrom beeinflußt. Führt man nun in dieses Nitrochalkon in 2- und 3-Stellung (also in o- und m-Stellung der Aldehydseite) eine zweite Nitrogruppe ein (Nr. 3 und 4), so hat dies, ganz entsprechend den Erwartungen, eine entschieden hypsochrome Wirkung, denn die Salzfarbe — blaßgelb — geht noch hinter die des nicht nitrierten Chalkons zurück. Dasselbe gilt wohl auch für das isomere 3,2'-Dinitrochalkon (Nr. 6 der Tabelle B III), da der bräunliche Ton in dessen Salzfarbe, wie so oft bei o-Nitrochalkon, wohl die Folge von Zersetzungserscheinungen ist.

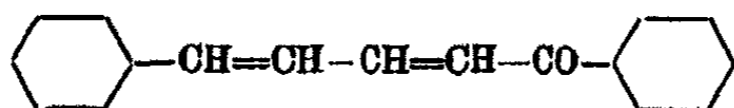
Ganz anders wird nun aber das Bild bei Einführung der zweiten Nitrogruppe in p-Stellung der Aldehydseite. Schon in der Eigenfarbe tritt das 4,3'-Dinitrochalkon (Nr. 5) gegenüber den angeführten fast farblosen, schwach gelblichen Dinitrochalkonen insofern deutlich hervor, als seine Salzfarbe sogar als rotstichig orange bezeichnet werden muß. In diesem Falle hat also eine in p-Stellung der Aldehydseite eingetretene Nitrogruppe eine entschieden bathochrome Wirkung mitgebracht.

<sup>1)</sup> H. Rupe u. D. Wasserzug, Ber. 34, 3527 (1901), deren Angaben über dieses Chalkon in allen Punkten bestätigt wurden.

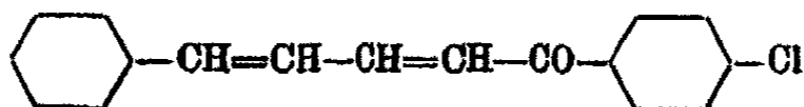
Dies steht in diametralem Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten und bleibt vorläufig rätselhaft.

### Die Wirkung der Halogene

Die eigentliche Wirkung der Nitrogruppe gab Veranlassung, auch die 4'-Chlor- und 4'-Bromchalkone in die Tabelle A I und A II aufzunehmen. Wie ersichtlich wirken auch die Halogene in p-Stellung des Benzoylrestes bathochrom auf die Salzfarbe des Chalkons, wenn auch erheblich schwächer als die Nitrogruppe. Dies zeigt auch folgendes Vergleichspaar der Zimtaldehydreihe deutlich:



Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. orangerot



Lösung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. violettrot

Man könnte versucht sein, die sich hier ergebende bathochrome Wirkung der Halogene als normal anzusehen, da z. B. in p-Stellung von Triarylcannabinolen die Wirkung der Halogene ausgesprochen bathochrom ist. Die Betrachtung der Halogenwirkung in der Aldehydseite, die nicht einheitlich ist, zeigt jedoch, daß keine eindeutige Regel zu erkennen ist: Tabelle C.

So hat z. B. die Einführung eines Cl-Atoms im 4-Chlorchalkon gegenüber dem unsubstituierten Chalkon eine leichte bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe und zwar so, daß die Lösungen von 4-Chlor- und 4'-Chlorchalkon in konz. Schwefelsäure für das Auge denselben gelben Ton zeigen, mit dem einzigen Unterschied, daß die Krystalle des 4'-Chlorchalkons bei Berührung mit konz. Schwefelsäure orangerot werden, bevor sie in Lösung gehen, was bei dem isomeren 4-Chlorchalkon nicht zu beobachten ist. Im allgemeinen wirken jedoch in p-Stellung der Aldehydseite eingeführte Halogene hypsochrom wie die unter Nr. 2 und 3 sowie 4 und 5 angeführten Vergleichspaare zeigen.

Die beiden durch 4- und 4'- bezeichneten p-Stellungen des Chalkons sind also in optischer Beziehung keineswegs gleichwertig, eine Tatsache, die bei negativierenden Auxo-

Tabelle C

	Eigen- farbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Konz.		Eigen- farbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Konz.
1. 	schwach grünlich gelb	gelb	6. 	schwach grünlich gelb	gelb <sup>4)</sup>
2. 	gelblich	orange- stichig gelb	7. 	schwach grünlich gelb	orange
3. 	fast farblos	gelb	8. 	schwach grünlich gelb	rotsächtig orange
4. 	gelb	kirschrot			
5. 		rot- orange	9. 		rot- violett

<sup>1)</sup> Vgl. auch v. Walther u. Rätzke, dies. Journ. [2] 65, 280 (1902).

<sup>2)</sup> H. Bauer u. E. Breit, Ber. 39, 1919 (1906).

<sup>3)</sup> Straus u. Blankenhorn, Ann. Chem. 416, 254 (1918). Vgl. auch die Ansichten von Straus über diesen Gegenstand. <sup>4)</sup> Beim Betupfen orangerot. Vgl. W. Dilthey, dies. Journ. [2] 101, 199 (1921).

chromen besonders stark zum Ausdruck kommt, aber auch wie P. Pfeiffer<sup>1)</sup> gezeigt hat, bei positivierenden vorhanden ist und in einer weniger starken bathochromen Wirkung zum Ausdruck kommt, wenn sich das Auxochrom in der Ketonkomponente befindet. Aus der folgenden Tabelle ist dies an den Beispielen mit Hydroxyl- und Methoxygruppen zu entnehmen.

Aldehydseite	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}$	orange
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}$	orange
Ketonseite	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
$\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OCH}_3$	orangestichig gelb
$\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{OH}$	orange gelb

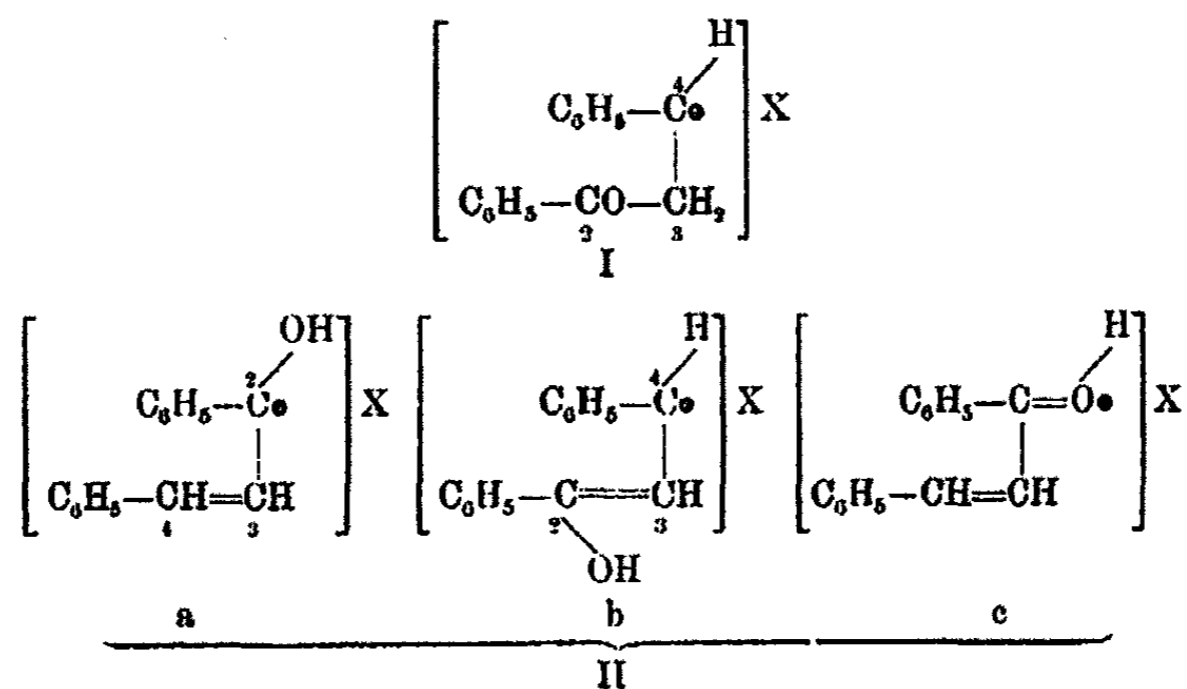
So wird es verständlich, daß das unter Nr. 3 der Tabelle C aufgeführte 4-Chlor-4'-methoxychalkon mit konz. Schwefelsäure eine Salzfarbe zeigt, die mit „Gelb“ nur wenig tiefer ist als die des unsubstituierten Chalkons, während das isomere 4-Methoxy-4'-chlorchalkon rotstichig orange Halochromie zeigt.

Daß die Wirkung der Halogene schwächer ist, als die der Nitrogruppe, geht auch besonders daraus hervor, daß sie die Eigenfarbe der Chalkone fast gar nicht beeinflussen. So sind z. B. die Chlorchalkone 1 und 6 der Tabelle C nur schwach grünlichgelb und in der Farbe kaum vom Chalkon selbst zu unterscheiden. Dasselbe gilt für die Bromderivate Tabelle A I Nr. 5, sowie A II Nr. 6, obgleich Brom etwas stärker tingiert als Chlor. Erst bei der Salzbildung, also im Ion, erhöht sich die Wirkung des Halogens, so daß sie sinnfällig wird. Die Halogene verhalten sich daher ganz wie die übrigen Auxo-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 70.

chrome bzw. Antiauxochrome, deren Wirkung ganz verschieden ist, je nachdem ob sie sich in einem polaren oder unpolaren (weniger polaren) Molekül befinden. Auf die Tatsache, daß die Salzbildung das entscheidende Moment für die intensive Farbwirkung der Auxochrome sei, wurde bereits im Jahre 1924<sup>1)</sup> hingewiesen, dieser Hinweis wurde 3 Jahre<sup>2)</sup> später wiederholt. Dieselbe Auffassung in ihrem Kernpunkt wenigstens teilt ebenfalls E. Weitz<sup>3)</sup>, leider jedoch ohne unsere älteren Arbeiten in dieser Hinsicht zu erwähnen.

Es ist klar, daß durch die Feststellung der verschiedenen optischen Wirkung ein und derselben Gruppe — insbesondere der Nitrogruppe — je nach ihrer Stellung im Chalkonmolekül die Frage der Formulierung der Chalkonsalze erneut aufgeworfen werden könnte. Diese Frage zerfällt in zwei Teile, nämlich 1. wohin geht bei der Salzbildung das Wasserstoffatom der Säure und 2. welches Atom wird Zentralatom des durch Wasserstoffaufnahme entstehenden positiven Ions. Folgende Formeln I und II mögen dies erläutern:



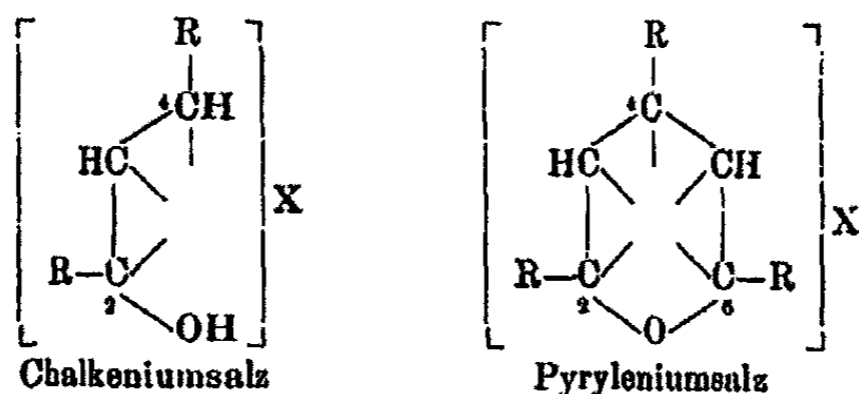
Die Formen I und IIa, b, c unterscheiden sich zunächst dadurch, daß das Säure-H-Atom in I an C-Atom(3) getreten ist (Salzbildung an der Äthylenlücke), dadurch würde C-Atom(4) zwangsläufig heteropolar und Zentrum des positiven Ions.

<sup>1)</sup> W. Dilthey, dies. Journ. [2] 109, 274 (1925).

<sup>2)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] 118, 328 (1928).

<sup>3)</sup> E. Weitz, Ztschr. f. Elektrochemie 34, 544 (1928).

Formulierung II ist dadurch gekennzeichnet, daß das Säure-H-Atom von dem Sauerstoff der Carbonylgruppe aufgenommen wird. Sie gestattet drei Formelarten zu konstruieren (a, b u. c), von denen c abzulehnen ist, da für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs keinerlei Beweise vorliegen. Eine Entscheidung zwischen den Formeln I und IIa u. b ist nicht so leicht, sie stellt uns vor die Frage, ob wir die Halochromie der Chalkone in Parallele mit derjenigen der Stilbene (Salzbildung an der Äthylenlücke) oder solcher Ketone auffassen sollen, die keine Äthylenlücke haben (Salzbildung an der CO-Gruppe). Es sei jedoch betont, daß bis heute kein absolut zwingender Grund vorliegt, von der von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> begründeten Auffassung — Addition an der CO-Gruppe — abzugehen. Sollte es wahrscheinlich werden, daß in gewissen Fällen nicht C-Atom(2), sondern C-Atom(4) heteropolar wird, so könnte dem durch Formel IIb Rechnung getragen werden, die aus IIa durch Verschiebung des Lückenbindungssystems entsteht. Man betrachtet diese Chalkeniumsals zweckmäßig gewissermaßen als halbe Pyryleniumsals<sup>2)</sup>,



bei denen die Frage, welches der C-Atome (2, 4 oder 6) heteropolar wird, für jedes Salz gesondert betrachtet werden muß.

Allerdings gibt es noch eine Möglichkeit als Erklärung für die ganz verschiedene optische Wirkung gewisser Atome oder Gruppen in verschiedenen Stellungen. Wie früher gezeigt wurde<sup>3)</sup>, gibt es eine ganze Reihe von Substanzen, deren tiefe Eigenfarbe am besten erklärt wird durch Auftreten eines

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 2. Aufl.

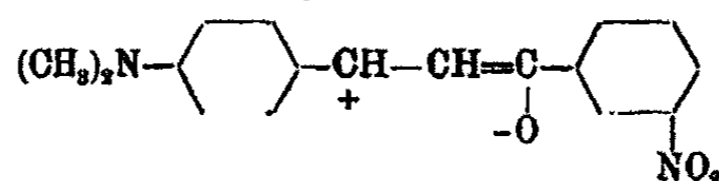
<sup>2)</sup> Die Namensänderung Pyrylium → Pyrylenium wurde von R. Scholl, *Ber.* **60**, 1885 (1927) angerogt. Vgl. W. Dilthey und Dinklage, *Ber.* **62**, 1836 (1929).

<sup>3)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger, *dis. Journ.* [2] **118**, 821 (1928).

intramolekularen Dipols, ebenso wie man Chinhydrone ihrer tiefen Farbe wegen als intermolekulare Dipole auffassen kann.<sup>1)</sup> Auch die Chalkone, deren Farbe von fast erreichter Farblosigkeit bis Gelborange reicht, gehören zu solchen Stoffen. Die Herausbildung eines solchen Dipols wäre z. B. in folgender Hinsicht möglich (Formel d und e):



es wäre alsdann die Aldehydseite als die positive, die Ketonseite als die negative Seite zu betrachten. Der Eintritt eines positivierenden Auxochroms in die Aldehydseite würde den polaren Charakter verstärken und demgemäß die Farbe bathochrom beeinflussen, während ein negativierendes Auxochrom, wie z. B. die Nitrogruppe, das Gegenteil bewirken würde. Auf der Ketonseite hingegen müßte folgerichtig der Eintritt einer Nitrogruppe, den negativen Teil verstärkend, bathochrom wirken. Die tiefste Eigenfarbe bei Chalkonen wäre demnach zu erwarten, wenn gleichzeitig auf der Aldehydseite positivierende, auf der Ketonseite negativierende Auxochrome eintreten, da alsdann der intermolekulare Dipol seine stärkste Ausbildung erführe. In der Tat bildet das von Rupe und Wasserzug<sup>2)</sup> dargestellte 4-Dimethylamino-3'-nitrochalkon

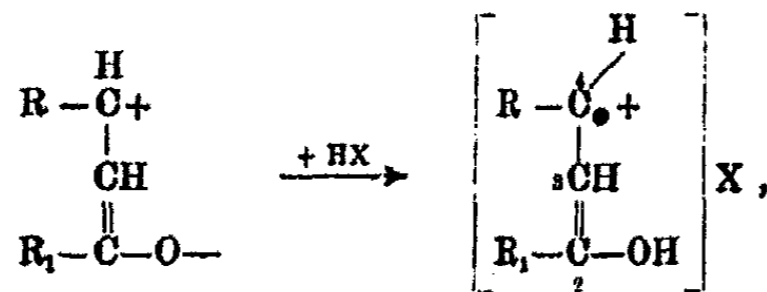


feuerrote Nadeln.

Bei der Halochromie würde die Regel auch stimmen, da alsdann durch reguläre Ionenbildung der intramolekulare Dipol verschwindet und in den normal-salzartigen übergeht. Damit tritt eine derartige Verstärkung ein, daß bathochrome Effekte entstehen. Betrachten wir die Salzbildung z. B. ausgehend von Formel e

<sup>1)</sup> W. König, dies. Journ. [2] 112, 85 (1926); R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1926, 564, 1929, 668; ferner Habilitationsschrift, Bonn 1927; E. Weitz, a. a. O. (1928); Dan Rădulescu u. F. Bărbulescu, Ztschr. phys. Chem. 5, 177 (1929).

<sup>2)</sup> H. Rupe u. D. Wasserzug, a. a. O.



so bestünde dieselbe in der Aufnahme des positiven Wasserstoffs am negativen Sauerstoff unter Bildung einer unpolaren Hydroxylgruppe. Dabei wird der negative Pol im Chalkon aufgehoben und vom Anion im Chalkeniumsalz übernommen, während der positive Pol an C-Atom 4 insofern verändert wird, als im neuen Ion alle organischen Chromophore auf ein koordinativ ungesättigtes heteropolares C-Atom zur Geltung kommen.<sup>1)</sup> Daß der Eintritt eines positivierenden Auxochroms (OH, OCH<sub>3</sub>) in R<sub>1</sub> schwächer bathochrom wirkt als in R, wäre nach der Formel ohne weiteres verständlich, ebenso wie die hypsochrome Wirkung einer Nitrogruppe in R. Nicht so leicht aber läßt sich die kräftig bathochrome Wirkung einer Nitrogruppe (Halogen) in R<sub>1</sub> begreifen, es sei denn, daß man die Erhaltung des intramolekularen Dipols bei der Salzbildung, wenn auch in abgeänderter Form, annimmt. Wie kompliziert diese Verhältnisse vor der Hand noch sind, wurde in dem der Nitrogruppe gewidmeten Kapitel gezeigt.

#### Schwefel und Selen an Stelle von Sauerstoff

##### Die Phenthiolgruppe, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S—

Im Zusammenhang mit der optischen Wirkung der Phenoxygruppe wurde die Phenthiolgruppe untersucht. Sie erscheint in Tabelle A I und II an letzter Stelle, übt also in der 4'-Stellung des Chalkons auf die Salzfarbe eine so starke bathochrome Wirkung aus, daß sie die anderen bisher untersuchten Atome oder Gruppen bei weitem übertrifft. Nun ist ja bekannt, daß ganz allgemein der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einen bathochromen Effekt auf die Halochromie bewirkt. Überraschend ist jedoch das Ausmaß, in dem dies der Fall ist. 4'-Phenoxychalkon (Tab. A I Nr. 6) liefert mit konz. Schwefel-

<sup>1)</sup> Vgl. W. Dilthey u. R. Wisinger, dies. Journ. [2] 118, 392 (1928), sowie Straus, Ann. Chem. 458, 249 (1927) u. a.



säure nur ein nach kurzer Zeit heller werdendes orangestichiges Gelb, die entsprechende Schwefelverbindung Nr. 11 jedoch eine rotorange Farbe. In der Anisaldehydreihe (Tab. A II) sind die Farben: Phenoxyverbindung (Nr. 2) rotstichig orange, Phenthiolverbindung (Nr. 11) violettrot. Der Unterschied ist also recht erheblich. Nach den obengeschilderten Erfahrungen bezüglich der verschiedenen Wirkung ein und derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Chalkonmoleküls ist dieses Resultat zunächst auf die 4'-Stellung zu beschränken. Chalkonderivate mit Phenoxy- oder Phenthiolgruppen in der Aldehydseite sind noch nicht dargestellt.

In der Annahme, daß ein Ersatz von Schwefel durch Selen eine weitere Vertiefung der Salzfarbe herbeiführen würde, wurde die Herstellung von Phenselenolchalkonen versucht. Leider bisher vergeblich. Es zeigte sich nämlich bei den Phenyläthern (O, S, Se) eine bemerkenswerte Verschiedenheit in ihrem Verhalten bei der Acylierung. Diphenyloxyd erlaubt zwar die Herstellung von Diacyldiphenyläthern, der Eintritt des zweiten Acyls oder Benzoyls ist jedoch so erheblich erschwert, daß die Monoacylderivate bei weitem leichter zugänglich sind, als die Diderivate. Beim Diphenylsulfid nun kehren sich die Verhältnisse vollständig um (Reis). Hier gelingt die Isolierung der Diacylderivate sehr leicht, während die Monovertreter nur unter Vorsichtsmaßregeln erhalten werden können. Beim Diphenylselenid endlich waren die Schwierigkeiten der Isolierung der Monoderivate bisher unüberwindlich. Um die optische Wirkung kennenzulernen, welche beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen entsteht, ist man daher auf einen Vergleich der Dichalkone angewiesen. Hier allerdings zeigt es sich, daß Selen, wie angenommen, die stärkste bathochrome Wirkung hat. Bevor jedoch dies erörtert wird, soll das Verhalten der drei Diphenyläther gegenüber Säuren näher betrachtet werden.

#### Das Verhalten von Diphenyloxyd, Diphenylsulfid und Diphenylselenid gegenüber konzentrierten Säuren

Alle Autoren stimmen darin überein, daß Diphenyloxyd mit konz. Schwefel- oder Überchlorsäure mit oder ohne Verdünnungsmittel für das Auge farblos bleibt, also keine Halo-

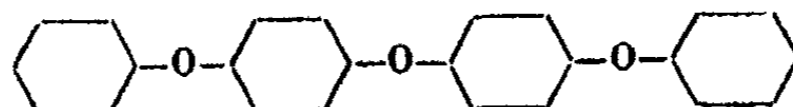
chromie zeigt. Beim Diphenylsulfid oder -selenid fehlen Angaben oder man spricht von violetter Farberscheinung. In der Tat erhält man beim Übergießen auch von sehr sorgfältig gereinigtem Diphenylsulfid mit konz. Schwefelsäure eine violette Farbe, aber man erkennt unschwer, daß dieselbe einer Oxydation ihre Entstehung verdankt. Denn auch das zu wiederholten Malen mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelte und so von eventuellen Verunreinigungen gereinigte Sulfid gibt mit neuer Schwefelsäure übergossen wiederum Violettfärbung, die von der Oberfläche her zunimmt und beim Durchschütteln mit Luft intensiver wird. Die Oxydation wird durch den Sauerstoff der Luft mitbewirkt, denn in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bleibt die Violettfärbung zunächst ganz weg, dasselbe ist der Fall in Eisessiglösung beim Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure, so daß man das Sulfid gegenüber konz. Säuren als ohne Halochromie bezeichnen darf. Beim Diphenylselenid kann man mit konz. Schwefelsäure auch bei Luftabschluß zunächst keine farblose Stufe beobachten, hier beteiligt sich die Säure an der Oxydation unter Auftreten von Schwefeldioxyd und Blaufärbung, die allerdings nach einiger Zeit wieder einer farblosen Lösung weicht, aus welcher das Selenid aber nicht zurückgewonnen werden kann. In verdünnter Lösung jedoch, z. B. in Eisessig, bewirkt tropfenweiser Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure keine Farbe. Diphenylselenid liefert demnach primär keine Halochromieerscheinung.

In welcher Weise man sich die durch Oxydation auftretende Farbe beim Diphenylsulfid bzw. -selenid erklären kann, sei kurz angedeutet. Da Diphenylsulfon mit konz. Säuren keine Farberscheinung zeigt, kann die Bildung einer  $\text{SO}_2$ -Gruppierung als Erklärungsmöglichkeit nicht in Frage kommen. Wohl aber ist denkbar, daß, wie bei der Oxydation von Salzen der Phenylendiamine, der Benzidine usw., das Säurewasserstoffatom der Oxydation anheimfällt und sich hier Salze bilden, die, in der Stickstoffreihe, den Ameniumsalzen ganz analog wären.



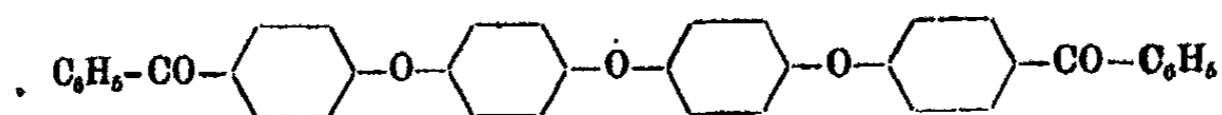
<sup>1)</sup> Eine ganz analoge Formulierung ergibt sich für die Salze des Thianthrens. Vgl. R. Wizinger, a. a. O.

Daß die Äthergruppierung zu keinerlei Farberscheinung mit Säuren Anlaß gibt, zeigt sich übrigens deutlich dadurch, daß der dreifache Sauerstoffäther



mit konz. Schwefelsäure farblos bleibt.

Aber auch in Ketonen ist ein Mehr oder Weniger an Diphenyläther-artig gruppierten Phenoxygliedern auf die Salzfarbe von relativ sehr geringem Einfluß, denn p,p'-Di-(benzoylphenoxy-phenyl)-äther



wird mit konz. Schwefelsäure nur gelb.

#### Die Halochromie der Acylderivate

Aus Gründen, die oben angeführt sind, können Monoacylderivate des Diphenylselenids nicht verglichen werden. Über die Monoacetyl- und Monobenzoylderivate des Diphenyloxyds Diphenylsulfids orientiert die folgende Übersicht.

Tabelle Q

	Eigenfarbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
CH <sub>3</sub> -CO -  - O -	farblos	gelb (schwach grünstichig)
CH <sub>3</sub> -CO -  - S -	farblos	gelborange (grünstichiger Ablauf)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO -	farblos	fast farblos
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO -  - O -	farblos	gelb
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO -  - S -	fast farblos	rotorange (grünstichiger Ablauf)

### Halochromie bei Chalkonderivaten



Man erkennt die deutlich bathochrome Wirkung, die Schwefel ausübt an Stelle von Sauerstoff, sowie die bathochrome Wirkung einer p-ständigen Phenoxy- und Phenthio-Gruppe im Benzophenon und Acetophenon.

Bei den Diacylderivaten konnten auch Selenverbindungen verglichen werden:

Tabelle R

	Eigenfarbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
$\text{CH}_3\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-CH}_3$	farblos	grünlichgelb
$\text{CH}_3\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-S-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-CH}_3$	fast farblos	grünstichig gelb (wird rasch braun <sup>1)</sup> )
$\text{CH}_3\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-Se-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-CH}_3$	fast farblos	orange
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	fast farblos	schwach gelbstichig
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-S-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	fast farblos	orange (gelbstichiger Ablauf)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-Se-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{-CO-C}_6\text{H}_5$	fast farblos	orangerot

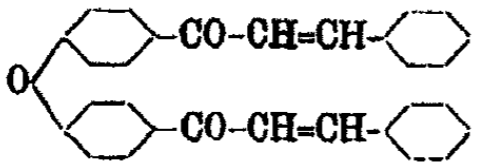
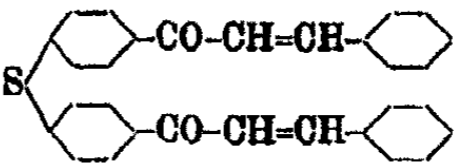
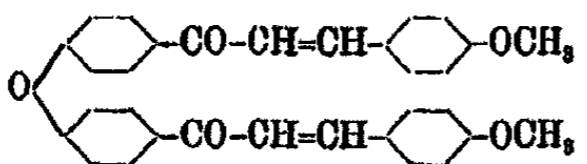
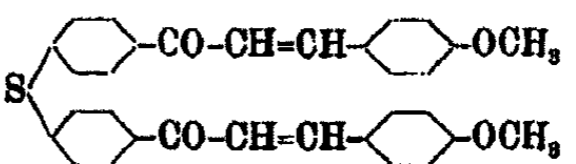
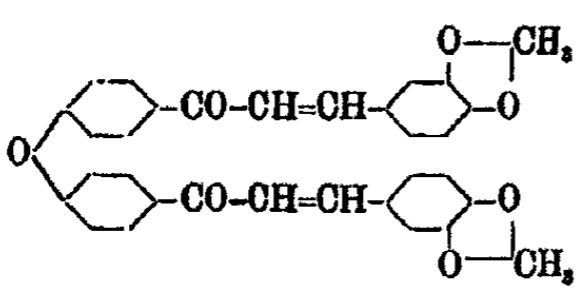
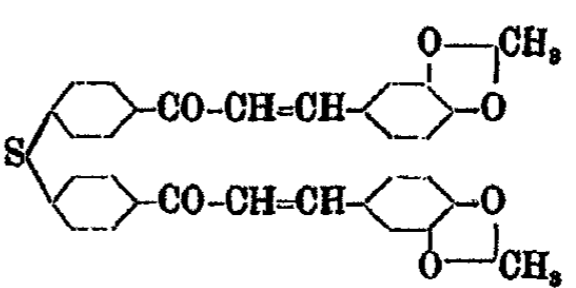
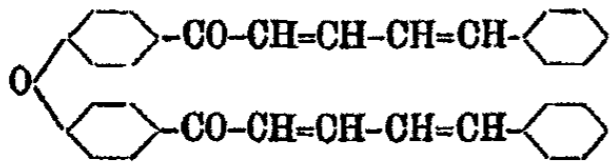
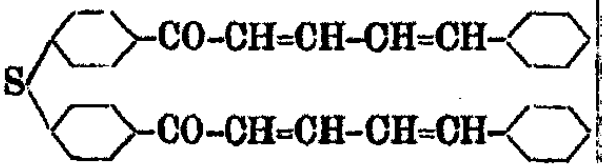
Auch hier erkennt man deutlich den bathochromen Einfluß, den der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen ausübt. Es findet sich ebenfalls die schon wiederholt betonte Eigentümlichkeit wieder, daß Mono- und Disubstitutionsprodukte sich in der Salzfarbe nur unbedeutend unterscheiden (vgl. die Tabellen Q und R).

### Die Dichalkone

Tabelle S orientiert nun über die Salzfarben der durch je ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom verbundenen

<sup>1)</sup> Ob die bräunliche Farbe eigentümlich ist, ist zweifelhaft, sie tritt bekanntlich auch beim Acetophenon auf, während Benzophenon fast keine Halochromie zeigt.

Tabelle

	Eigen- farbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Konz.	
	fast farblos	orange- gelb	
	fast farblos	rot- stichig orange	
	gelb	violett- stichig rot (wird schnell braun)	
	strohgelb	orange- stichig rot (Ablauf violett- stichig)	

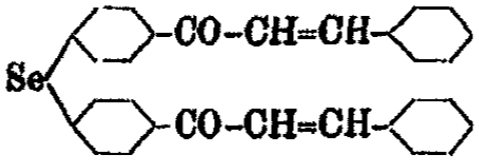
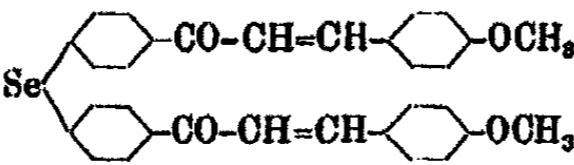
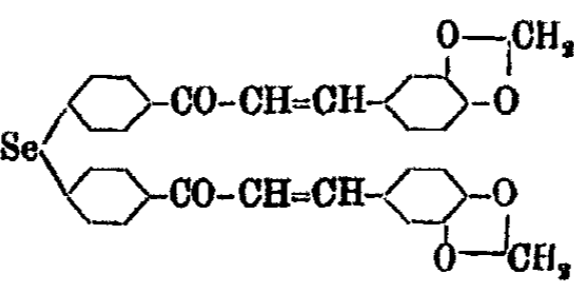
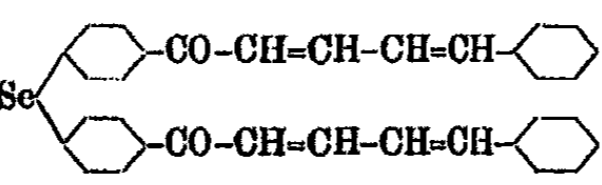
Doppelchalkone, und zwar ergibt sich in der Vertikalreihe der Einfluß in der Aldehydseite, während die Horizontalreihe die Farbänderung aufweist, die beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen auftritt. Sie ist durchweg leicht bathochrom, wenn auch in einigen Fällen die Farbe wenig geändert erscheint. Der Farbsprung von Sauerstoff zu Schwefel ist aber viel größer, als der von Schwefel zu Selen:

#### Triarylmethanderivate mit Sauerstoff-, Schwefel- und Selenbrücke

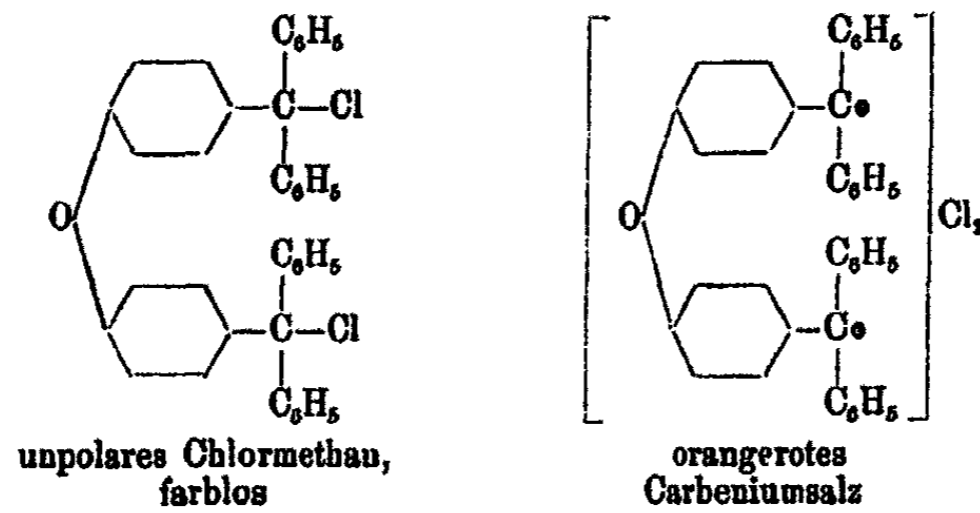
In der genannten Arbeit<sup>1)</sup> wurden Triphenylmethankörper, die sich vom Diphenyläther ableiten, bereits beschrieben und dabei gezeigt, daß die farblosen Halogenide, am besten die Chloride, beim Erhitzen in Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, in farbige Form übergehen, die in der Kälte wieder verblaßt und

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 117, 347 (1927).

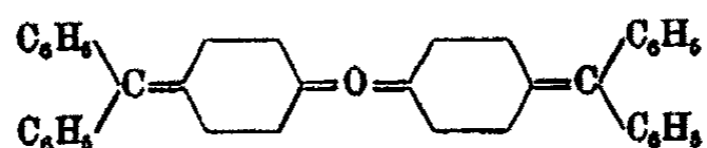
S

Eigenfarbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.		Eigenfarbe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz.
farblos	orange-rot (orange-roter Ablauf)		fast farblos	orange-stichig rot
hellgelb	rot-violett		fast farblos	rot-violett
tiefgelb	rot-violett		schwach gelb	violett (leicht rotstichig)
intensiv gelb	violett		gelb	violett (schwach blau-stichig)

daß dieser Farbwechsel recht oft wiederholt werden kann. Da die Erscheinung in allen Punkten analog ist der früher an auxochromfreien, einfachen Triarylcarbinolsalzen beobachteten, wurde ihre theoretische Deutung, wie bei jenen, in den Übergang eines unpolaren Chlormethans in ein polares Carbeniumsalz entsprechend folgender Formel angenommen:



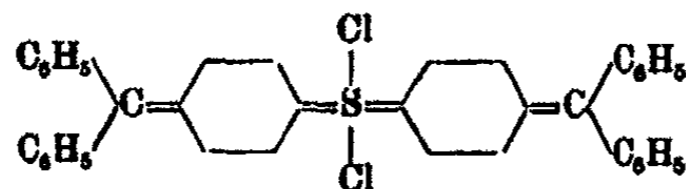
Es wurde zwar auch in Erwägung gezogen, den Übergang von Farblos zu Farbig entsprechend den alten Anschauungen unter Mitwirkung des Brückensauerstoffatoms durch eine chinoide Umlagerung zu formulieren, wobei dieses O-Atom, wenn nur ein Chlor an der Umlagerung beteiligt ist, in den vierwertigen, wenn aber beide Chloratome wandern, in den sechswertigen Zustand übergehen muß. Ganz abgesehen davon, daß bisher keinerlei Beweise für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs vorliegen, würde man mit solcher Annahme in einen Zustand zurückfallen, den Alfred Werner vor einem Menschenalter mit Erfolg bekämpft hat. Es gelang uns damals, einen Wahrscheinlichkeitsbeweis gegen die Valenzerhöhung des Sauerstoffs und damit gegen die chinoide Umlagerung zu erbringen. Wenn man nämlich dem obengenannten Dichlorid mittels Metallen die Halogenatome entzieht, so entsteht eine Verbindung, die, wenn sie ein Chinon mit vierwertigem Sauerstoff wäre, eine



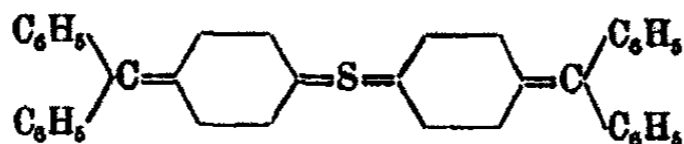
gewisse Beständigkeit, besonders gegenüber Luft, aufweisen müßte. Der durch Herausnahme der Halogene entstehende Körper erwies sich aber als so unbeständig, besonders gegen Sauerstoff, daß man ihn nur als Radikal ansprechen konnte. Er mußte also ohne Mitwirkung des Brückensauerstoffs entstanden sein. Demgegenüber könnte nun eingewandt werden, daß bei der anerkannt geringen Neigung des Sauerstoffs, in den vierwertigen Zustand überzugehen, dieser Schluß noch weiter gestützt werden müsse.

Mit diesem Ziel wurde nun das Brückensauerstoffatom durch Schwefel ersetzt. Schwefel geht mit oxydierenden Elementen (O, Cl) leicht in vier- oder sechswertigen Zustand über unter Bildung recht beständiger Verbindungen. Hier mußte sich also eine definitive Entscheidung erbringen lassen. Ohne besondere Schwierigkeit erhält man nun aus Dibenzoyldiphenylsulfid mit Phenylmagnesiumbromid und nachheriger Behandlung mit Chlorwasserstoff das der voranstehenden Sauerstoffverbindung ganz analoge Thiodichlorid. Dieses ist ebenso wie jenes in festem Zustande sowie in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur

farblos und nimmt in der Hitze, z. B. in Eisessig, violette Farbe an, die beim Abkühlen wieder zurückgeht usw. Das Farbsalz ist recht beständig, wird aber augenblicklich farblos, wenn man der heißen Lösung eine zur Bindung der Chloratome ausreichende Menge Natrium- oder Kaliumacetat hinzusetzt, wie denn auch die Farbe beim Erhitzen ausbleibt, wenn der Zusatz von Natriumacetat in der kalten Lösung schon vor dem Erwärmen geschehen war. Es ist hierdurch nachgewiesen, daß nur ein Funktionswechsel des Halogens den Farbwechsel bedingt. Wenn man diesen nun durch folgende Formulierung

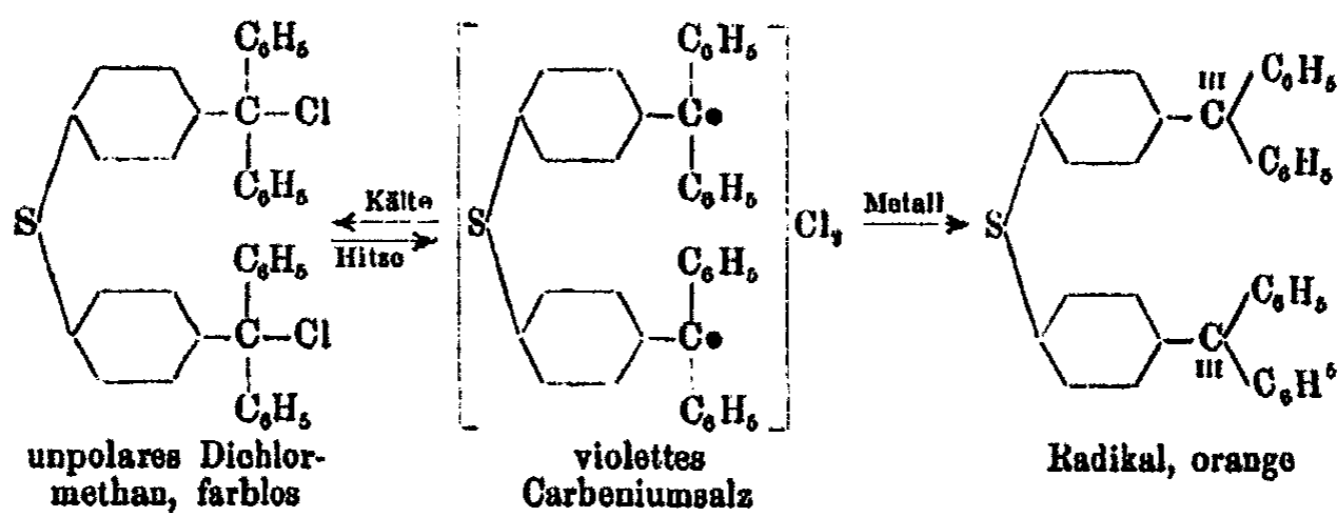


des farbigen Salzes zum Ausdruck bringen wollte, so würde eine solche Formel mit sechswertigem Schwefel valenztheoretisch keinerlei Bedenken haben. Es würde ferner ganz natürlich erscheinen, wenn unter Wegnahme der Halogene mittels Silbers, also durch Reduktion, die Verbindung mit vierwertigem Schwefel entstünde. Ein solcher Körper müßte gewiß ganz



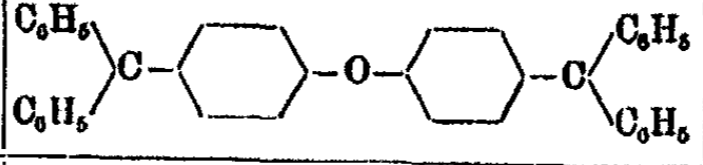
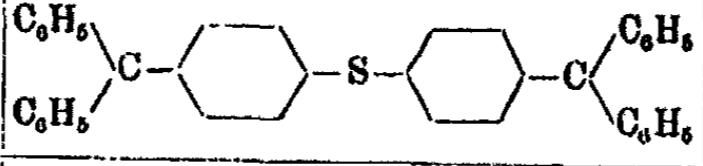
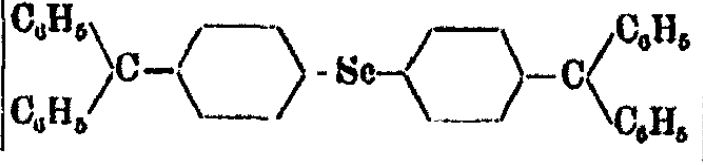
beständig sein und keinerlei Radikaleigenschaften zeigen. In Wirklichkeit verhält er sich aber durchaus wie ein Radikal und zwar noch dazu, wie ein sehr unbeständiges. Es gelang nicht, ihn in fester Form zu fassen und bei Berührung mit Luft wurde seine in der Kälte orangegelbe, in der Hitze dunkelorange Toluollösung zusehends blasser und schließlich ganz farblos. Die experimentellen Ergebnisse liegen also bei dem Sulfid durchaus analog denjenigen des Oxyds. Es darf also auch das Schwefelatom weder bei der Salzbildung, noch bei der durch Herausnahme der Halogene entstehenden radikalartigen Verbindung als direkt beteiligt angenommen werden. Die Übergänge werden vielmehr am zutreffendsten im Sinne folgender Formeln wiedergegeben:





Um eine weitere Sicherstellung dieses Resultates zu erzielen, wurde nun auch noch die Verbindung hergestellt, welche an Stelle von Sauerstoff bzw. Schwefel ein Selenatom enthält. Selen geht, wie Schwefel, leicht in vier- und sechswertigen Zustand über. Die Überlegungen, welche für Schwefel gelten, kommen daher auch für Selen in Betracht. Die entsprechende Dichlorverbindung, die aus Dibenzoyldiphenylselenid mit Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde, zeigte sich den Sauerstoff- und Schwefelvertretern als durchaus analog, gab also bei niedriger Temperatur farblose, bei höherer blaue Lösungen, ebenso wie die durch Entfernung der Chloratome durch Metalle entstehende in der Kälte gelbrote, in der Hitze (Toluol) bordeauxrote Verbindung durchaus Radikalcharakter aufwies, insbesondere also leicht in eine farblose Verbindung überging. Das Selenatom spielt daher ebensowenig wie Schwefel und Sauerstoff beim Farbwerden eine entscheidende Rolle, die den Halogenen zufällt, und darf daher nicht bei der Formulierung (Valenzerhöhung usw.) herangezogen werden. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß diese Atome einen indirekten Einfluß haben, der besonders bei der Farbnuance zum Ausdruck kommt und in der Richtung  $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$  sowohl bei den Salzen als auch bei den Radikalen bathochrom ist. Dabei ist aber deutlich zu sehen, daß die Salzfarben anderer Art und Natur sind als die Farben der Radikale. Es besteht auch zwischen der Farbe des Ions und des Radikals ein und derselben Verbindung ein schon mit dem bloßen Auge deutlich erkennbarer Unterschied. Wie bei den voranstehenden Chalkonen bedingt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einen größeren bathochromen Farbsprung als derjenige von Schwefel durch Selen.

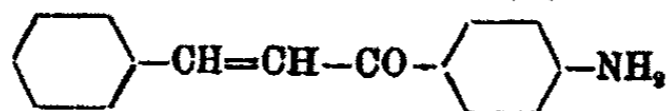
Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Farben von Radikal und Ion.

Farbe des Radikals in Toluol		Farbe des Ions in Eisessig + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder HClO <sub>4</sub>
tiefgelb		orangerot
Kälte orange-gelb Hitze dunkel-orange		violett
Kälte gelbrot Hitze bordeaux-rot		blau

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxyd orangerot, das Sulfid rotviolett, in dünnen Schichten blaustichig, das Selenid grünblau. Der Farbenunterschied zwischen Radikal und Ion ist deutlich in die Augen fallend.

### Versuche

#### 4'-Aminochalkon (N),



Scholtz<sup>1)</sup> hat gefunden, daß p-Aminoacetophenon mit Aldehyden in neutraler, alkoholischer Lösung Kondensationen an der Aminogruppe zu Schiffischen Basen, in alkalischer Lösung jedoch Anlaß zur Bildung von Dialkylidenverbindungen gegeben ist, indem sowohl Amino- als auch CH<sub>3</sub>-Gruppe in Reaktion treten. Diese Diarylidenverbindungen wurden durch Säuren an der Stickstoffverbinungsstelle gesprengt, was zu den freien Aminochalkonen führt. Die Bildung der Stickstoffkondensationsprodukte kann durch Arbeiten in saurem Medium vermieden werden. Man löst zu diesem Zweck je 1 Mol.

<sup>1)</sup> Scholtz, Ber. 37, 892 (1904).

p-Aminoacetophenon und Benzaldehyd in möglichst wenig Alkohol und sättigt die Lösung unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff. Es scheidet sich ziemlich bald das

Hydrochlorid als gelbes Pulver aus, welches durch Umlösen aus verdünnter Salzsäure in schönen gelblichen Blättchen erhalten wird.

0,0916 g gaben 0,0508 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ONCl$ :		Gefunden:
Cl	13,66	13,72 %

Die Base erhält man aus dem salzsauren Salz, indem man dessen warme alkoholische Lösung mit wäßrigem Ammoniak versetzt. Man erhält gelbe Blättchen, die sich in Wasser wenig, in Alkohol und Benzol leicht mit gelber Farbe lösen. In Ligroin sind sie schwer löslich und zwar in der Hitze farblos, scheiden sich daraus jedoch wieder in derben, gelben Nadeln ab, Schmp. 108°. In Mischprobe mit p-Aminoacetophenon, das bei 106—107° schmilzt, liegt bei 83—89°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Amin grünlichgelb, beim Zusatz von Wasser tritt Umschlag nach nahezu farblos ein.

0,1053 g gaben 0,3096 g  $CO_2$  und 0,0563 g  $H_2O$ .

0,10 g gaben 5,6 ccm N bei 28° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$ :		Gefunden:
C	80,71	80,21 %
H	5,8	5,98 „
N	6,27	6,84 „

Perchlorat. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit 70 Prozent. Überchlorsäure. Feine, fast farblose Krystalle, die sich gegen 196° zersetzen.

0,1085 g gaben 0,0469 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_6NCl$ :		Gefunden:
Cl	10,96	10,7 %

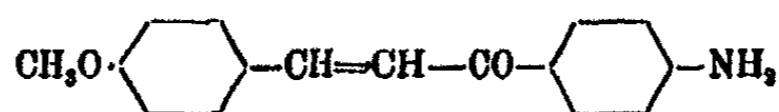
Acetylderivat. Dieses wurde, um zu zeigen, daß die Aminogruppe wirklich frei vorhanden ist, in üblicher Weise dargestellt und aus Alkohol in blaßgelben Blättchen erhalten, die bei 161° schmelzen.

0,1099 g gaben 0,3103 g  $CO_2$  und 0,0575 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$ :		Gefunden:
C	76,98	77,03 %
H	5,7	5,85 „

In konz. Schwefelsäure verhält sich das Acetylderivat wie das Amin.

4-Methoxy-4'-aminochalkon (N.),



Die Kondensation von p-Aminoacetophenon mit Anisaldehyd wurde in derselben Weise vorgenommen, wie mit Benzaldehyd. Man erhält das salzsaure Salz als gelbes Pulver.

0,1064 g gaben 0,0588 g AgCl.

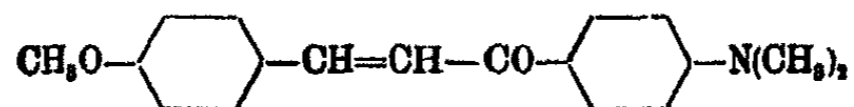
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ :		Gefunden:
Cl	12,24	12,89 %

Da es trotz mehrfacher Versuche nicht gelang die Base in reinem Zustande zu gewinnen, wurde ihr Acetylderivat bereitet, in dem die mit Ammoniak erhaltene Rohbase mit Acetanhydrid und Natriumacetat gekocht wurde. Die acetylierte Base krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 198°. Ihre Salzfarbe mit konz. Schwefelsäure ist dieselbe wie die, welche das salzsaure Salz mit konz. Schwefelsäure gibt, da wohl Entacetylierung eintritt.

0,1096 g gaben 0,2983 g  $\text{CO}_2$  und 0,0575 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ :		Gefunden:
C	73,19	73,01 %
H	5,81	5,87 „

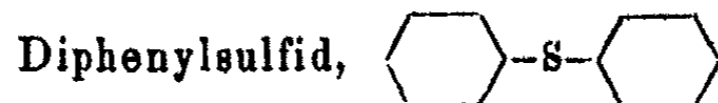
4-Methoxy-4'-dimethylaminochalkon (N.),



Anisaldehyd und p-Dimethylaminoacetophenon werden in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat kondensiert. Man erhält gelbe Krystalle (aus Alkohol), die bei 182° schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, beim Verdünnen mit Wasser wird sie fast farblos.

5,179 mg gaben 0,226 ccm N bei 19° und 754 mm.

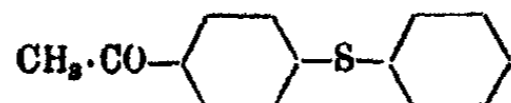
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ :		Gefunden:
N	4,98	5,08 %



Dieser Körper kann nach verschiedenen Methoden leicht erhalten werden. Bei richtiger Handhabung liefert das Verfahren von C. Graebe und W. Mann<sup>1)</sup>, welches in der Einwirkung von Natriumsulfid auf eine Phenyldiazoniumsalzlösung besteht, gute Ausbeuten. Da hierbei jedoch manchmal explosionsartige Reaktionsgeschwindigkeit, die mit Verharzungen einhergeht, auftritt, darf der Umweg über das Diphenylsulfon<sup>2)</sup>, welches durch Erhitzen mit Schwefel in Diphenylsulfid übergeführt wird, als der sicherere Weg bezeichnet werden.

In bequemer Weise läßt sich Diphenylsulfid auch aus Benzol und Schwefel mittels Aluminiumchlorid darstellen. Die Befreiung von Schwefel geschieht durch Destillation über Ullmannkupfer. Das Produkt bildet eine schwach gelbliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die bei 157—158° (16 mm) siedet. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, sofern die Probe bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) ausgeführt wird und man bemerkt, daß die Farbe von der Oberfläche her erscheint und zunimmt. Schließt man den Sauerstoff vollständig aus, indem man in einer Stickstoffatmosphäre arbeitet, so bleibt das Sulfid mit Schwefelsäure eine Zeitlang vollständig farblos, erst allmählich tritt auch hier Farbe auf. Dieses Farbwerden beruht auf einer Oxydation durch Luft bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, da die Farbe immer wieder auftritt, auch bei andauernd mit Sauerstoff behandeltem ganz reinem Produkt.

4-Acetyl-diphenylsulfid (R.),



In einer Lösung von 10 g Phenylsulfid in Schwefelkohlenstoff, die mit 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt war, läßt man in der Kälte während 12 Stunden, also ganz langsam, 6 g Acetylchlorid zutropfen. Nach Aufhören der HCl-Entwicklung wird noch 2 Stunden auf etwa 60° erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die Reaktions-

<sup>1)</sup> Ber. 15, 1683 (1882).

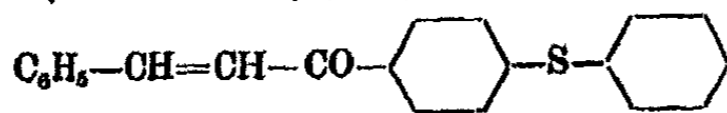
<sup>2)</sup> Ber. 27, 1761 (1894).

masse mit Eis und Salzsäure versetzt. Das einmal mit Benzol aufgenommene, ölige Rohprodukt, wurde mehrmals mit Ligroin und Tierkohle ausgekocht. Die nach Abdestillieren des Ligroins hinterbleibende noch gelbe Masse wird nun aus Petroläther mit Tierkohle umgelöst, wobei von etwa sich abscheidendem, dickem Öl abgegossen wird. Nach Wiederholung dieser Operation erhält man das Acetyldiphenylsulfid in farblosen Nadelchen vom Schmp. 65° bei einer Ausbeute von etwa 5 g. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure gelborange mit grünlichem Ablauf.

0,141 g gaben 0,3797 g CO<sub>2</sub> und 0,0686 g H<sub>2</sub>O.  
0,1850 g „ 0,1369 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> OS (M = 228):		Gefunden:
C	73,64	73,47 %
H	5,3	5,44 „
S	14,0	13,98 „

4-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid (R.),



1 Mol p-Acetyldiphenylsulfid wurde in der ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 1 Mol Benzaldehyd mit frisch bereitetem Natriummethylat im Überschuß versetzt. Am nächsten Tag hat das Kondensationsprodukt abgeschieden, welches nach Umlösen aus Ligroin in schwach grüngelblichen Krystallen vom Schmp. 95° erhalten wurde. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit orangem Ablauf.

0,1464 g gaben 0,4286 g CO<sub>2</sub> und 0,0692 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> OS (M = 316):		Gefunden:
C	79,7	79,87 %
H	5,1	5,29 „

Dibromderivat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CHBr.CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

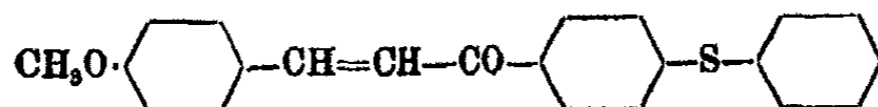
1,6 g p-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid werden in Chloroformlösung mit 0,8 g Brom versetzt. Die Bromfarbe verschwindet alsbald, da jedoch nichts ausfiel, wurde nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das Chloroform im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mehrmals aus Ligroin und Tierkohle um-

gelöst. Man erhält so farblose Nadeln (Reinausbeute 1 g), die bei 146—147° klar schmelzen. Die gelbe Schmelze bräunt sich bei weiterer Temperaturerhöhung bis gegen 152° Zersetzung eintritt.

0,1466 g gaben 0,1158 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{16}OSBr_2$ (M = 476):		Gefunden:
Br	88,6	88,47 %

4-Anisalacetyl-diphenylsulfid,

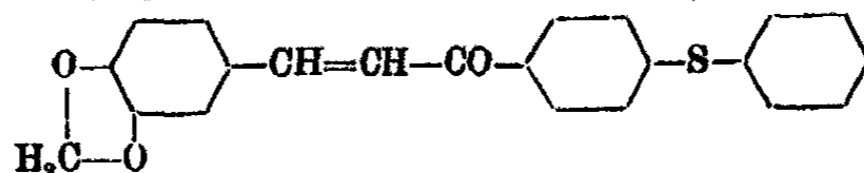


Die Darstellung dieses Chalkons geschah analog derjenigen der Benzalverbindung. Nach Umlösen aus Ligroin wurden schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 110° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen.

0,1571 g gaben 0,4892 g  $CO_2$  und 0,0760 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2S$ (M = 346):		Gefunden:
C	76,3	76,27 %
H	5,2	5,41 „

4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid,

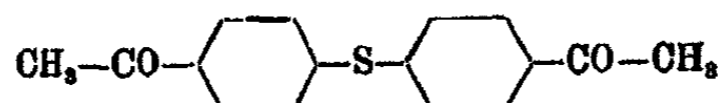


Entsprechend der Benzalverbindung dargestellt, erhält man die Verbindung aus Ligroin in kleinen, schwach gelben Nadelchen vom Schmp. 94—95°. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1466 g gaben 0,393 g  $CO_2$  und 0,062 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2S$ (M = 360):		Gefunden:
C	73,8	73,13 %
H	4,4	4,73 „

Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid,



10 g Diphenylsulfid, 20 g Acetylchlorid werden in Schwefelkohlenstoff anfangs unter Kühlung nach und nach mit 70 g

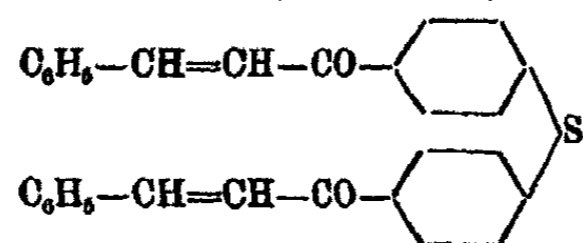
Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung (Dauer der Reaktion etwa 12 Stunden) wurde noch kurz auf 60° erwärmt. Der nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und Zersetzung mit Eis und Salzsäure verbleibende teigige Rückstand wurde nach Abpressen auf Ton zweimal aus Ligroin unter Tierkohlezusatz umgelöst. Man erhält so fast farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 90—91°. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt betrug 5 g. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Stehen nachdunkelt.

0,1802 g gaben 0,3885 g CO<sub>2</sub> und 0,0628 g H<sub>2</sub>O.

0,1624 g „ 0,1420 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S (M = 270):		Gefunden:
C	71,1	70,98 %
H	5,2	5,39 „
S	11,85	12,01 „

Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid,

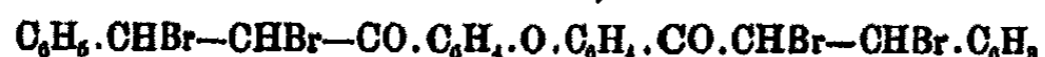


Die Kondensation von Di-p-acetylphenylsulfid mit Benzaldehyd geschah in methylalkoholischer Lösung mit frisch bereitetem Natriummethylat. Das gelbe Rohprodukt fiel sehr bald in quantitativer Ausbeute aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt man ganz schwach gelbliche, bei 150—151° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit orange Ablauf lösen.

0,139 g gaben 0,4097 g CO<sub>2</sub> und 0,0027 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S (M = 446):		Gefunden:
C	80,7	80,41 %
H	4,9	5,05 „

Tetrabromderivat des Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfids,



Die Addition von Brom an die Substanz erfolgte in Chloroformlösung. Da das Bromid nicht ausfiel, mußte das Chloro-

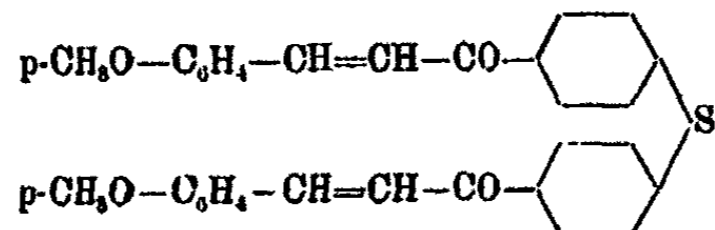


form im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mehrmals aus Benzol umgelöst werden. Man erhitzt so farblose Krystalle, die sich gegen  $220^{\circ}$  zersetzen, ohne jedoch einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

0,1088 g gaben 0,1036 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3SBr_2$ (M = 766):		Gefunden:
Br	41,7	40,56 %

Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid,

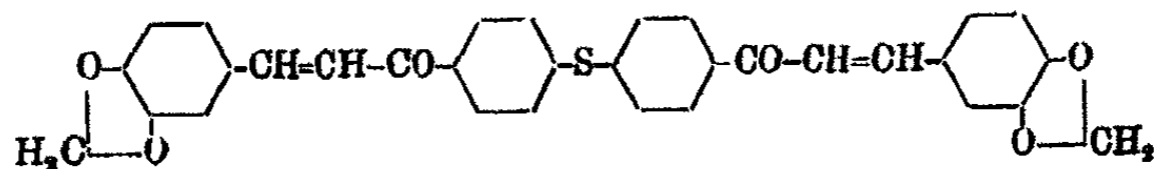


Ganz entsprechend der Benzalverbindung wird dieses Anisaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten. Es bildet aus Ligroin umgelöst blaßgelbe Krystalle, die bei  $178\text{--}179^{\circ}$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rotviolett lösen.

0,1316 g gaben 0,3643 g  $\text{CO}_2$  und 0,0626 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_4S$ (M = 506):		Gefunden:
C	75,85	75,52 %
H	5,2	5,82 „

Di-(4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid,

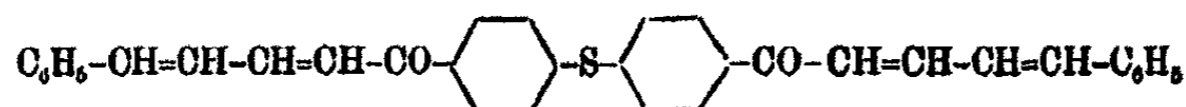


Die Kondensation von Piperonal und Diacetylphenylsulfid mit Natriummethylat erfolgt sehr leicht und quantitativ. Das Rohprodukt wird durch Umlösen aus Ligroin und Benzol gereinigt und bildet dann schwach gelbe Prismen, die bei  $150^{\circ}$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rotviolett mit violetter Ablauf lösen.

0,1296 g gaben 0,3402 g  $\text{CO}_2$  und 0,0488 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6S$ (M = 584):		Gefunden:
C	71,0	71,61 %
H	4,1	4,21 „

## Di-(4-cinnamalacetyl-phenyl)-sulfid,

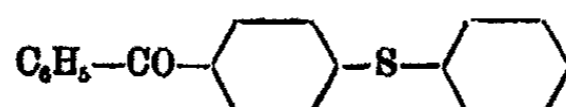


Diacetylphenylsulfid wurde, wie beschrieben, mit Zimt-  
aldehyd kondensiert. Das Produkt bildet nach dem Umlösen  
aus Benzol gelbe Prismen, die bei 176° schmelzen und sich  
in konz. Schwefelsäure violett lösen.

0,1487 g gaben 0,4474 g CO<sub>2</sub> und 0,0733 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S (M = 498):		Gefunden:
C	81,9	82,08 %
H	5,2	5,51 "

## 4-Benzoyl-diphenylsulfid,



Die Lösung von 20 g Diphenylsulfid (1 Mol) in Schwefel-  
kohlenstoff wird mit 20 g Aluminiumchlorid (1 1/2 Mol) versetzt  
und unter Eiskühlung ganz allmählich 14 g Benzoylchlorid  
(1 Mol) hinzugegeben. Dieses läßt man am besten aus einem  
Tropftrichter über Nacht zutropfen. Nach Aufhören der Chlor-  
wasserstoffentwicklung wird noch kurze Zeit auf dem Wasser-  
bade erwärmt und dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert.  
Nach Zersetzen der Aluminiumchloriddoppelverbindung mit  
Eis und Salzsäure und Umlösen des Rohproduktes aus Petrol-  
äther erhält man farblose Nadelchen vom Schmp. 71—72°. Ihre  
Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange mit grün-  
stichigem Ablauf.

0,185 g gaben 0,3898 g CO<sub>2</sub> und 0,0616 g H<sub>2</sub>O.

0,1842 g „ 0,1078 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> OS (M = 290):		Gefunden:
C	78,6	78,77 %
H	4,8	5,1 "
S	11,0	11,08 "

## Oxim des 4-Benzoyl-diphenylsulfids

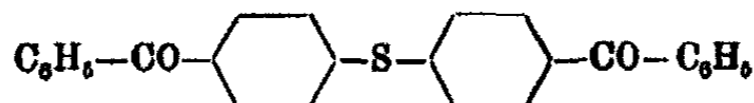
2,9 g obigen Benzoylderivats wurden in alkoholischer Lö-  
sung mit 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und einer alkoholischen  
Aufschlämmung von 1,4 g Bariumcarbonat 5 Stunden rück-  
fließend gekocht. Aus dem eingedampften heißen Filtrat kry-

stallisierte das Oxim aus. Es wurde aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umgelöst und in großen farblosen Prismen vom Schmp. 150° erhalten, die sich beim Aufbewahren langsam zersetzen.

0,1428 g gaben 5,5 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für  $C_{19}H_{18}ONS$  (M = 305): Gefunden:  
N 4,59 4,44 %

Di-(4-benzoyl)-sulfid,



9,3 g Diphenylsulfid (1 Mol), 16 g Benzoylchlorid ( $2\frac{1}{4}$  Mol) in 120 g Schwefelkohlenstoff werden nach und nach mit 72 g ( $3\frac{1}{2}$  Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Am nächsten Tage wurde durch kurzes Erwärmen die Salzsäureentwicklung beendet und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach wiederholtem Umlösen aus Benzol und Petroläther wurden fast farblose Krystalle vom Schmp. 169° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rotorange (mit gelbstichigem Ablauf) lösen. Die Ausbeute betrug 50—60% der Theorie.

0,1201 g gaben 0,3492 g  $CO_2$  und 0,053 g  $H_2O$ .

0,108 g „ 0,065 g  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{20}H_{18}O_2S$  (M = 394): Gefunden:  
C 79,2 79,32 %  
H 4,6 4,94 „  
S 8,13 8,27 „

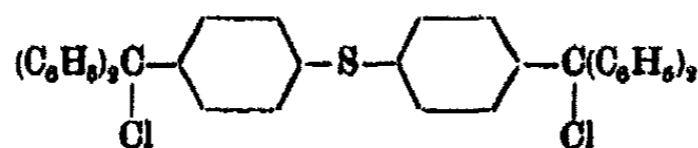
Dioxim des Di-(4-benzoyl-diphenyl)-sulfids

Die Darstellung dieses Oxims geschah entsprechend derjenigen des vorher beschriebenen Oxims mit Bariumcarbonat in alkoholischer Aufschlämmung. Gekocht wurden 8 Stunden. Die abfiltrierte, heiße alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt und das Oxim mehrmals aus Methylalkohol umgelöst. So wurden farblose, warzenförmige Krystalle erhalten, die gegen 203° schmolzen und sich beim Aufbewahren langsam zersetzten.

0,1488 g gaben 8,1 ccm N bei 23° und 758 mm.

Berechnet für  $C_{20}H_{20}O_2N_2S$  (M = 424): Gefunden:  
N 6,6 6,46 %

## 4,4'-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenylsulfid,



Zu einer aus 100 g Brombenzol, 7 g Magnesium und 350 ccm absolutem Äther bereitete Grignardlösung gibt man langsam eine Benzollösung von 40 g Dibenzoyldiphenylsulfid. Nach Einengen der Mischung bis auf etwa 200 ccm wurde noch 5 Stunden rückfließend gekocht und nach Stehen über Nacht das Benzol soweit wie möglich abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde alsdann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum in Essigsäureanhydrid aufgenommen. Nach dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in diese Lösung fiel alsbald das Chlorid aus, welches aus Eisessig umgelöst in fast farblosen Krystallen erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Chlorid betrug 20 g. Da das Produkt in heißem Eisessig mit violetter Farbe löslich ist, die beim Erkalten zurückgeht, bei Wiedererhitzen wieder auftritt usf., haben die aus Eisessig umgelösten Krystalle einen leichten rötlichen Anflug. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 162—163° bei langsamem Erhitzen, bei raschem Erhitzen kann er bis 175° getrieben werden, dies rührt vermutlich davon her, daß sich die Substanz beim Schmelzen violett färbt und dann Zersetzung erleidet.

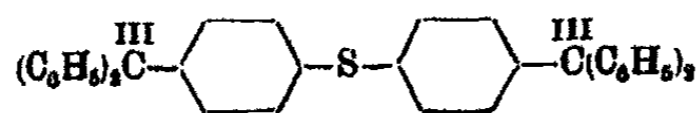
0,1285 g gaben 0,8586 g CO<sub>2</sub> und 0,0531 g H<sub>2</sub>O.

0,2010 g „ 0,1016 g AgCl (Carius).

Berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>SCl<sub>2</sub>:

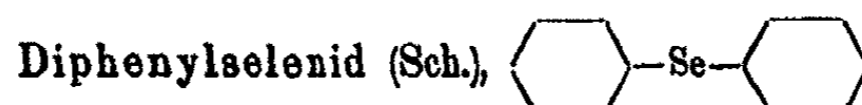
	Berechnet	Gefunden:
C	77,7	77,8 %
H	4,8	4,7 „
Cl	12,1	12,5 „

## Di-(triphenylmethyl)-sulfid (Sch.)



4 g des voranstehend beschriebenen Dichlorids wurden in 70 ccm trockenem Toluol gelöst und in der von Schmidlin angegebenen Apparatur mit 4 g fein verteiltem Silber versetzt.

Dann wurde die Luft im Apparat durch sauerstofffreien Stickstoff verdrängt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich alsbald immer dunkler und als keine Veränderung mehr sichtbar war — was nach wenigen Minuten der Fall ist —, wurde unter Luftabschluß filtriert. Es zeigte sich, daß der farbige Körper durchaus Radikaleigenschaften hatte. Er besitzt eine große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und geht leicht in einen farblosen Körper über. Die Farbe des Radikals ist in kaltem Toluol orangegelb, in der Hitze wird sie allmählich dunkel orange. Da es sich also nicht um einen chinon-, sondern einen radikalartigen Körper handelt, haben wir ihn ebenso wie das entsprechende, weiter unten erwähnte, selenhaltige Radikal mit Rücksicht auf die Arbeiten von Wittig<sup>1)</sup>, welcher sich speziell mit radikalartigen Verbindungen befaßt, nicht weiter untersucht.

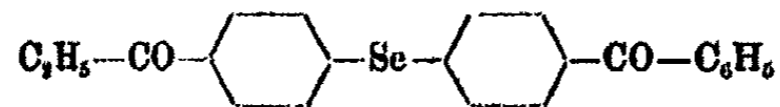


Diesen Körper bereitet man wohl am besten nach der Methode von F. Krafft und R. E. Leyons<sup>2)</sup>, indem man Diphenylsulfon mit metallischem Selen bis zur kräftigen Entwicklung von Schwefeldioxyd erhitzt, wozu eine Temperatur von gegen 300° nötig ist. Nach wiederholter Vakuumdestillation über feinverteiltem Kupfer wurde das Diphenylselenid; entsprechend den Angaben der genannten Forscher, als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 14 mm 164—165° war. Die Ausbeute betrug gegen 60% der Theorie. In konz. Schwefelsäure färbt sich Diphenylselenid violettblau; Zutritt von Luftsauerstoff ist für das Auftreten der Farbe nicht erforderlich. Trotzdem ist die Farbe eine Folge von Oxydationswirkung der Schwefelsäure, die hierbei selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Nach einiger Zeit verschwindet die violettblaue Farbe und alles Selenid geht in braungelbe Lösung, aus welcher es beim Eingießen in Wasser nicht unverändert regeneriert werden kann.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. G. Wittig u. M. Leo, Ber. 61, 855 (1928).

<sup>2)</sup> F. Krafft u. R. E. Leyons, Ber. 27, 1761 (1894).

## 4,4'-Di-benzoyl-di-phenylselenid (Sch.),

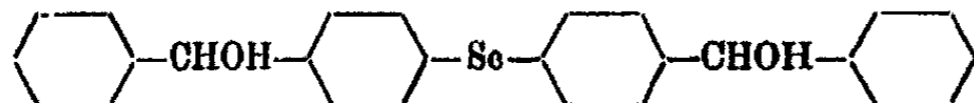


Die Darstellung dieses Körpers erfolgt aus Diphenylselenid, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, wobei man die beiden letztgenannten im Überschuß zur Anwendung bringt. Der Eingriff der beiden Benzoylreste findet relativ leicht statt, so daß es ohne große Vorsichtsmaßregeln gelingt, aus 25 g angewandtem Diphenylselenid 28 g ganz reines, aus Benzol oder Toluol umkrystallisiertes, bei 159—160° schmelzendes Dibenzoyldiphenylselenid zu erhalten. Das reine Präparat ist farblos, löst sich aber in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0,2301 g gaben 0,597 g CO<sub>2</sub> und 0,0925 g H<sub>2</sub>O.  
0,2873 g „ 0,0495 g Se.

Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Se:		Gefunden:
C	70,7	70,76 %
H	4,1	4,49 „
Se	17,95	17,28 „

## Di-benzhydrolyl-selenid (Sch.),



Zu einer Lösung von 20 g Ätznatron in 200 ccm Methylalkohol gibt man 6 g Dibenzoyldiphenylselenid und 20 g Zinkstaub und kocht 6 Stunden. Danach wurde vom Zink abgegossen und mit Wasser gefällt. Schließlich wurde das Produkt aus wenig Methylalkohol umgelöst und so in farblosen, bei 113—114° schmelzenden Krystallen erhalten, welche mit konz. Schwefelsäure dunkelblaue Halochromie zeigen. Die Ausbeute an reinem Hydrol betrug 3,5 g, das sind fast 75% der Theorie.

0,3169 g gaben 0,8178 g CO<sub>2</sub> und 0,1481 g H<sub>2</sub>O.  
0,3061 g „ 0,7888 g CO<sub>2</sub> „ 0,1451 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Se:		Gefunden:
C	70,1	70,88 70,2 %
H	5,0	5,48 5,3 „

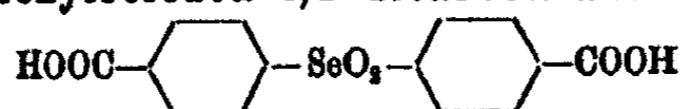


miniumchlorid portionsweise mit der Lösung von Diphenylselenid und Acetylchlorid vereinigt wurde. Die anfangs heftige Reaktion, bei welcher ein Überschuß von Säurechlorid und Aluminiumchlorid nicht schadet, mildert sich allmählich und wird auf dem Wasserbade vervollständigt. Bei der Zersetzung mit Wasser und Salzsäure schied sich das Acetylprodukt als bald erstarrendes dunkles Öl ab, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol in farblosen, bei 91—92° schmelzenden Blättchen erhalten wurde, die sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 70%.

0,2362 g gaben 0,5218 g CO<sub>2</sub> und 0,0968 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Se (M = 317):			Gefunden:
C	60,55		60,8 %
H	4,46		4,58 „

Diphenylselenon-4,4'-dicarbonsäure (Sch.),

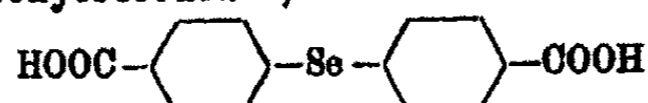


Eine Lösung von 15 g Natriumhydroxyd und 30 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser wurde nach Zugabe von 6,7 g Diacetyldiphenylselenid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die noch violette Lösung wurde dann durch Zusatz von etwas Alkohol entfärbt, und aus dem Filtrat durch Ansäuern ein farbloser Niederschlag gewonnen. Dieser ergab aus wenig Pyridin farblose Krystalle, deren Zersetzung oberhalb 340° beginnt unter Schwärzung und Sintern, ohne daß jedoch die Schmelze bei 350° beendet ist. Die Säure löst sich in Natronlauge, Ammoniak und auch in konz. Schwefelsäure farblos. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 4,5 g.

0,2211 g gaben 0,8846 g CO<sub>2</sub> und 0,0593 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Se (M = 353):			Gefunden:
C	47,58		47,47 %
H	2,86		3,01 „

Diphenylselenid-4,4'-dicarbonsäure (Sch.),



Die Reduktion der voranstehend beschriebenen Selenon-dicarbonsäure geschah durch vierstündiges Kochen derselben



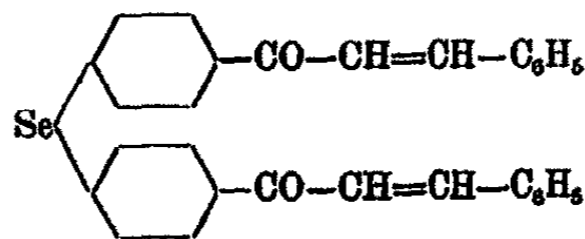
in Eisessiglösung unter Zugabe von Zinkstaub. Die Säure krystallisierte aus dem heißen Filtrat vom Zinkstaub als weißes Pulver aus, welches nach dem Umlösen aus Eisessig bei 321° bis 323° schmolz. Die Ausbeute betrug etwa 28%. Die in Wasser sehr schwer lösliche Säure löst sich in Ammoniak und Alkalien spielend leicht farblos, in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe auf.

0,1888 g gaben 0,8514 g CO<sub>2</sub> und 0,0518 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Se (M = 321):		Gefunden:
C	52,3	52,22 %
H	3,1	3,16 „

Die so erhaltene Diphenylseleniddicarbonsäure wurde nun mit der Säure verglichen, welche Lesser und Weiss<sup>1)</sup> durch Eintragen von diazotierter p-Aminobenzoesäure in eine Lösung von Selenwasserstoff in Kalilauge als gelbes Krystallpulver erhalten haben. Die genannten Autoren erhielten die Säure als gelbes Krystallpulver, welches in einem Falle bei 312—313°, in einem anderen bei 314—315° schmolz. Durch wiederholtes Umfällen aus Ammoniak kann die Säure jedoch als farblose Krystalle erhalten werden, die dann schließlich bei raschem Erhitzen auch etwas höher bei 322—323° schmelzen, jedoch ist der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängig, die Schmelze ist schwarzbraun. Beide Säuren zeigten in allen Punkten das gleiche Verhalten, ihr Schmelzpunkt lag bei 322—323° und auch die Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur. Da nun die aus p-Aminobenzoesäure hergestellte Dicarbonsäure sicher eine p,p'-Dicarbonsäure ist, muß die Acetylierung des Selendiphenyls in p-Stellung erfolgt sein.

4',4'-Di-chalkon-selenid (Sch.),



2,5 g Diacetyldiphenylselenid, 2 g Benzaldehyd wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Ätznatron in 80 ccm Methylalkohol versetzt. Die nach längerem

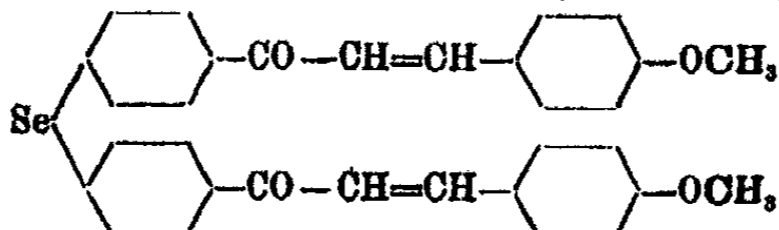
<sup>1)</sup> Lesser u. Weiss, Ber. 46, 2651 (1913).

Stehen abgeschiedene Substanz wurde aus Benzol umgelöst und so in gelblichen Krystallen vom Schmp. 155—156° erhalten. Mit konz. Schwefelsäure tritt orangestichig rote Halochromie auf. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 3,6 g.

0,3044 g gaben 0,8168 g CO<sub>2</sub> und 0,1217 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Se (M = 498):			Gefunden:
C	73,02		73,18 %
H	4,49		4,47 „

4',4'-Di-(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (Sch.),

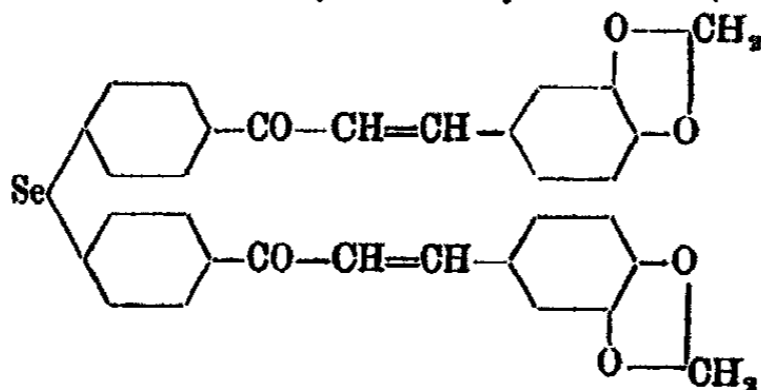


Die Darstellung dieses Körpers erfolgte analog derjenigen der entsprechenden Benzaldehydverbindung. Aus 2,5 g Diacetyldiphenylselenid und 2,5 g Anisaldehyd wurden 3,7 g der Di-anisalverbindung erhalten, welche aus Ligroin in schwach gelben Krystallen vom Schmp. 157—158° ausfällt. Mit konz. Schwefelsäure zeigt die Verbindung rotviolette Halochromie.

0,191 g gaben 0,4864 g CO<sub>2</sub> und 0,0782 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Se (M = 553):			Gefunden:
C	69,43		69,51 %
H	4,74		4,58 „

4',4'-Di-(3,4-3,4-dimethylenedioxy-chalkon)-selenid(Sch.),

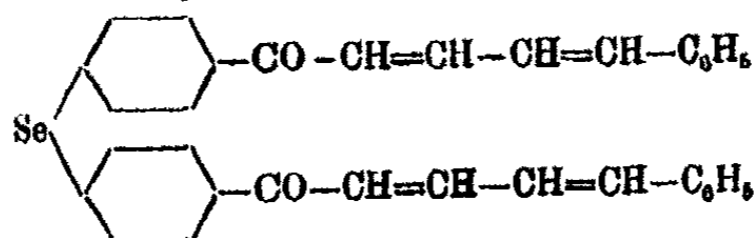


Auch hier fand die Kondensation mittels methylalkoholischen Natrons statt. Die Piperonalverbindung, welche in einer Ausbeute von über 70 % an Reinprodukt erhalten wurde, wurde aus Chloroform in schwach gelben Krystallen erhalten, die bei 195—196° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure leicht rotstichig violette, sehr bald bräunlich werdende Farbe zeigen.

0,2268 g gaben 0,550 g CO<sub>2</sub> und 0,0791 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Se (M = 581):		Gefunden:
C	66,08	66,22 %
H	3,81	3,9 „

Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (Sch.),

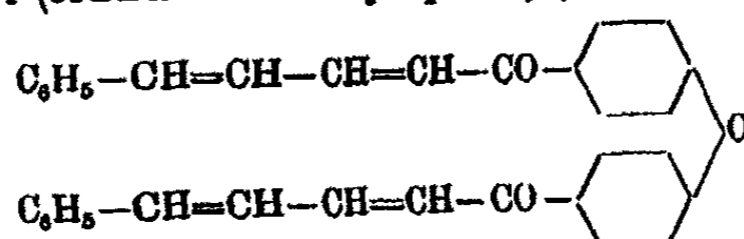


Diacetyldiphenyl-selenid und Zimtaldehyd wurden auf oben beschriebene Weise mit methylalkoholischem Natron kondensiert. Das Produkt wurde nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform in gelben, bei 166° unter Zersetzung schmelzenden, Krystallen erhalten, die mit konz. Schwefelsäure leicht bläulich violette Farbe zeigen. Die Ausbeute an Reinprodukte beträgt etwa 60%.

0,1793 g gaben 0,4908 g CO<sub>2</sub> und 0,0809 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Se (M = 545):		Gefunden:
C	74,82	74,7 %
H	4,81	5,05 „

Di-(cinnamal-acetyl-phenyl)-oxyd (Sch.),



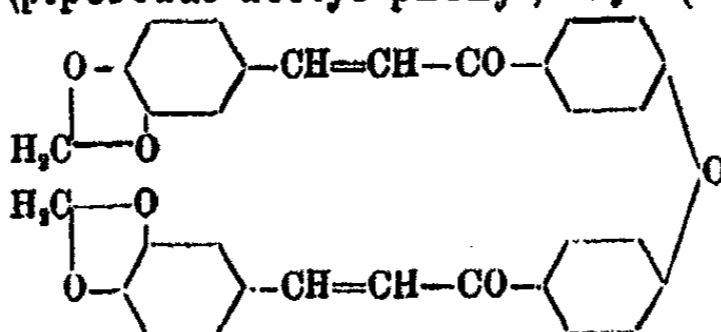
Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Diacetyldiphenyl-äther<sup>1)</sup> geschah in Methylalkohol mit Natriummethylat. Das Kondensationsprodukt bildet strohgelbe Krystalle, die bei 178 bis 179° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangefarbig rot mit violettstichigem Ablauf lösen.

0,1975 g gaben 0,6115 g CO<sub>2</sub> und 0,0975 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	84,6	84,5 %
H	5,4	5,52 „

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 117, 850 (1927).

## Di-(piperonal-acetyl-phenyl)-oxyd (Sch.),



Aus Piperonal und Diacetyl-diphenyläther, wie oben, erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp. 175—176°, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen. Diese Lösung wird rasch braun.

0,2579 g gaben 0,6987 g CO<sub>2</sub> und 0,1013 g H<sub>2</sub>O.

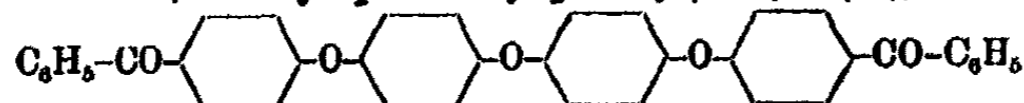
Berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>:

C 74,1  
H 4,28

Gefunden:

73,9 %  
4,4 „

## Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd (R.),



7,2 g p,p'-Diphenoxy-diphenyläther, welcher nach der Vorschrift von Ullmann und Sponagel<sup>1)</sup> bereitet wurde, 10 g Benzoylchlorid und 25 g Aluminiumchlorid ließ man in wenig Schwefelkohlenstoff zunächst unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich auf dem Wasserbad bei 50—60° aufeinander einwirken. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt wurde mit Benzol wiederholt ausgekocht und so in einer Ausbeute von 5,8 g ein farbloser, krystallinischer Körper erhalten, der bei 205—206° schmolz und mit konz. Schwefelsäure gelbe Halochromie zeigte.

0,1196 g gaben 0,3571 g CO<sub>2</sub> und 0,0507 g H<sub>2</sub>O.

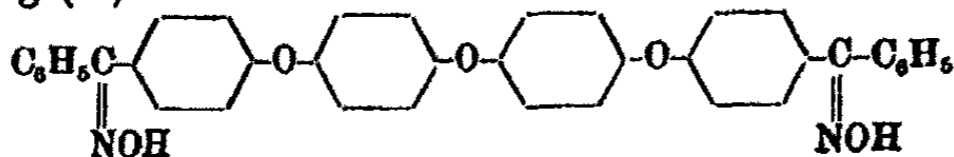
Berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>:

C 81,18  
H 4,66

Gefunden:

81,45 %  
4,74 „

Di-oxim der voranstehend beschriebenen Dibenzoylverbindung (R.).

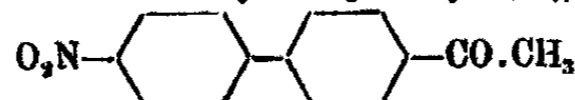


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 350, 101 (1906).

Das Dibenzoylderivat wurde in Pyridinlösung mit der entsprechenden Menge Hydroxylamin-hydrochlorid und einer Aufschlammung von Bariumcarbonat 5 Stunden zum Sieden erhitzt, alsdann in Wasser gegossen und zunächst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Das Dioxim bildet farblose Kryställchen, die bei 196—197° unter baldiger Zersetzung schmelzen.

3,168 mg<sup>1)</sup> gaben 0,187 ccm N bei 21° und 751 mm.  
 Berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (M = 592): Gefunden:  
 N 4,73 4,96 %

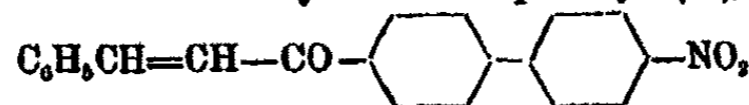
Nitro-acetyl-biphenyl (R.),



Die Acylierung des Nitro-biphenyls, welches man nach der Vorschrift von Ullmann<sup>2)</sup> erhält, bietet größere Schwierigkeiten. So gelang es bisher nicht, den Benzoylrest einzuführen. Auch die Acetylierung nach der Methode von Friedel und Crafts ausgeführt, ergab nur geringe Ausbeute an reinem Acetyl-derivat. Die Reinigung des in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsproduktes erfolgte durch wiederholtes Umkochen aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle. Es gelang auf diese Weise schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 152—153° zu erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure schwach gelb lösen.

0,1596 g gaben 7,9 ccm N bei 21° und 755 mm.  
 Berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N (M = 241): Gefunden:  
 N 5,8 5,7 %

Benzal-acetyl-nitrobiphenyl (R.),



1,2 g Acetyl-nitrobiphenyl wurden mit 0,7 g frisch destilliertem Benzaldehyd in möglichst wenig Alkohol mit Natriumäthylat-Lösung versetzt. Nach kurzem Umschütteln fiel das Reaktionsprodukt aus. Es wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert und so schließlich als etwas gelbliche Prismen erhalten, die bei 165—166° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwas über 1 g.

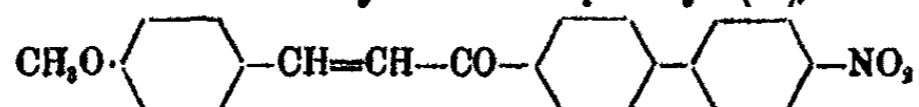
<sup>1)</sup> Analyse der Feinchemie, Tübingen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 332, 52 (1904).

0,1108 g gaben 4,0 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für  $C_{21}H_{16}O_3N$  (M = 329):      Gefunden:  
 • N                      4,25                      4,24 %

Anisal-acetyl-nitro-biphenyl (R.),

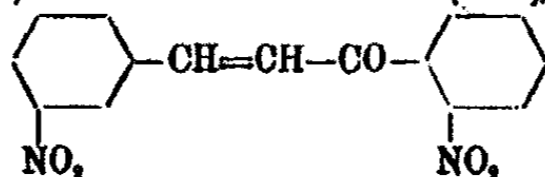


Dieses Produkt wurde in derselben Weise bereitet, wie die vorangehend beschriebene Benzylidenverbindung, und in guter Ausbeute erhalten. Es bildet aus Benzol intensiv gelbe Prismen vom Schmp. 198—199°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Farbe lösen.

0,1415 g gaben 4,6 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für  $C_{22}H_{17}O_4N$  (M = 359):      Gefunden:  
 N                      3,9                      3,89 %

3,2'-Di-nitro-chalkon (Sch.),

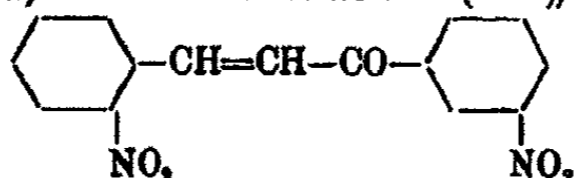


Dargestellt aus m-Nitrobenzaldehyd und o-Nitroacetophenon in Methanol mit Natronlauge, bildet dieses Chalkon nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ein schwach gelbes, sich leicht bräunendes, mikrokristallines Pulver, welches einen Schmelzpunkt von 195—196° unter Zersetzung hat. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit bräunlich gelber Farbe.

0,1878 g gaben 15,65 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für  $C_{16}H_{10}O_6N_2$ :                      Gefunden:  
 N                      9,4                      9,69 %

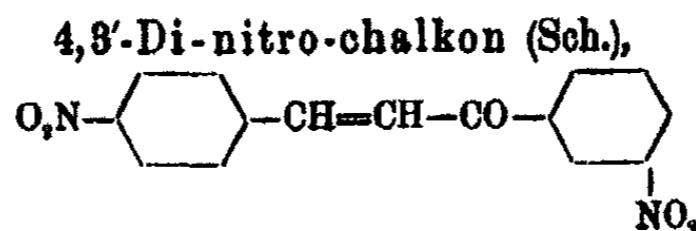
2,3'-Di-nitro-chalkon (Sch.),



Aus m-Nitro-acetophenon und o-Nitrobenzaldehyd in Methylalkohol mittels Natriummethylats erhalten und aus Eisessig umgelöst, bildet der Körper ein fein-kristallinisches Pulver, welches bei 160—161° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber, rasch nachdunkelnder Farbe löst.

0,2012 g gaben 16,5 ccm N bei 20° und 759 mm.

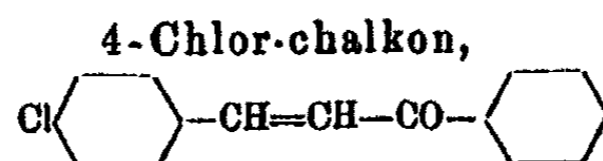
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$ :		Gefunden:
N	9,4	9,54 %



p-Nitrobenzaldehyd und m-Nitroacetophenon wurden in üblicher Weise in Methylalkohol mit Natriummethylat kondensiert. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Eisessig umgelöst und als orangefarbiges mikrokristallines Pulver erhalten, welches bei 223—224° zu dunkler Masse schmilzt (Sintern beginnt schon bei etwa 200°). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotstichig orange.

0,1873 g gaben 15,65 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$ :		Gefunden:
N	9,4	9,69 %



Dieses Chalkon wurde schon von R. v. Walther und W. Raetze durch Kondensation von p-Chlorbenzaldehyd mit Acetophenon dargestellt und in Form von feinen gelben Nadeln vom Schmp. 103—104° erhalten. Das von uns in Methylalkohol mit Natriummethylat gewonnene Chlorchalkon war aus Alkohol umgelöst, schwach grünlich gelb, schmolz aber scharf bei 115 bis 116°<sup>1)</sup>. Ob es sich hier um einen der in der Reihe der Chalkone zahlreich auftretenden Isomeriefälle handelt, wurde nicht untersucht. Die Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure ist gelb (etwas gelber als die Farbe des unsubstituierten Chalkons).

0,1354 g gaben 0,8676 g  $CO_2$  und 0,057 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$ :		Gefunden:
C	74,26	74,07 %
H	4,57	4,7 „

<sup>1)</sup> E. Weitz und A. Scheffer, Ber. 54, 2827 (1921), finden als Schmelzpunkt 113—114°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

## Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe

Von Joseph Loevenich und Karl Sipmann

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

In der Literatur ist eine große Anzahl von Methoden zur Darstellung organischer Selenverbindung aufgeführt; doch sind nur verhältnismäßig wenige Versuche beschrieben worden, die genannten Verbindungen unmittelbar aus den zugehörigen Kohlenwasserstoffen zu gewinnen.

Als erster unternahm Chabrié<sup>1)</sup> einen derartigen Versuch, indem er auf Benzol Selentetrachlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken ließ, wobei er tatsächlich einige selenhaltige Produkte erhielt, die er aber nicht näher definieren konnte. Krafft und Vorster<sup>2)</sup> wiederholten seine Versuche und stellten dabei fest, daß er Diphenylselenid und Diphenyldiselenid erhalten haben mußte.

In allerneuester Zeit veröffentlichten Lyons und Bradt<sup>3)</sup> ein Verfahren, bei dem sie durch Einwirkung von Selendioxyd auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Diphenylselenid, Diphenyldiselenid und Diphenylselenidchlorid erhielten.

Da über die Aluminiumchlorid-Reaktion mit Selenhalogeniden bei höheren Kohlenwasserstoffen nichts bekannt ist, unternahmen wir die vorliegende Untersuchung. An Stelle des von den anderen Autoren verwendeten Selentetrachlorids benutzten wir das Selenbromür, erstens, weil wir annahmen, daß die Bromverbindung leichter in Reaktion treten würde, und zweitens, weil wir festzustellen wünschten, ob bei der Ver-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 109, 182, 568 (1889).

<sup>2)</sup> Ber. 27, 1761 (1894); 29, 424 u. 428 (1896).

<sup>3)</sup> Ber. 60, 60—63 (1927).



wendung des Selenbromürs, dem man wohl meist noch die kettenförmige Formel  $\text{Br} \cdot \text{Se} - \text{Se} \cdot \text{Br}$  zuerteilt, eine Steigerung der Ausbeute an den wertvolleren Diseleniden einträte. Statt des Aluminiumchlorids verwandten wir sinngemäß Aluminiumbromid.

Bei unseren Versuchen mit Benzol erhielten wir in allen Fällen neben freiem Selen und wenig Brombenzol Diphenylselenid in Ausbeuten von 22, 24 und 27%, dagegen Diphenyldiselenid nur, wenn wir die Reaktion bei starker Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff vor sich gehen ließen und auch dann nur in 2% Ausbeute. Unsere Versuche, die Reaktion mit Hilfe schonender als Aluminiumchlorid wirkender Katalysatoren, wie z. B. Zinkchlorid oder Eisenchlorid, durchzuführen, hatten kein positives Ergebnis. Zum Schluß unserer Untersuchungen am Benzol ließen wir Selenbromür ohne Katalysator bei etwa 250° unter Druck darauf einwirken. Bei diesem Versuch trat keine Bildung selenhaltiger Verbindungen, sondern unter Abspaltung des gesamten Selens Bromierung der einen Hälfte des angewandten Benzols ein.

Die Versuche mit Toluol ergaben nur in einem Falle eine geringe Ausbeute an Ditoluylselenid, das durch seine Überführbarkeit in Diphensäure als o,o'-Ditoluylselenid erkannt werden konnte. In allen anderen Fällen trat unter Abspaltung des gesamten Selens Kernbromierung des Toluols ein. Die Verwendung anderer Katalysatoren führte zu demselben Ergebnis. Vollkommen gleichartig verlief die Reaktion mit m-Xylol und Anthracen.

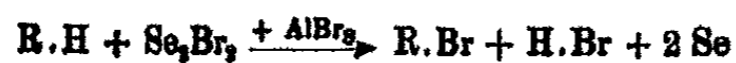
Bei unseren weiteren Versuchen mit Mesitylen und Naphthalin erhielten wir ebenfalls keine Selenverbindungen, sondern Brommesitylen und  $\alpha$ -Bromnaphthalin, außerdem aber kleinere Mengen Dimesityl und  $\alpha, \alpha'$ -Dinaphthyl.

Die Ergebnisse unserer Arbeit lassen klar erkennen, daß die Einwirkung von Selenbromür auf Kohlenwasserstoffe nicht nach der einfachen Gleichung:



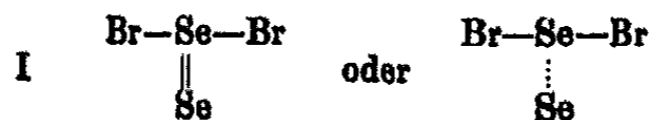
verläuft. Einerseits spricht dagegen die geringe und auch nur beim Benzol unter günstigsten Bedingungen erhältliche Aus-

beute an Diseleniden und außerdem die Tatsache, daß in den meisten Fällen Kernbromierung gemäß der Gleichung:



eintritt.

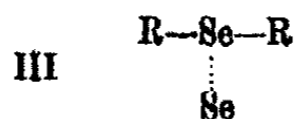
Die Tatsache, daß sich in größeren Mengen stets nur Monoselenid bildet, läßt darauf schließen, daß die beiden Selenatome im Selenbromür verschieden, vielleicht nach einer der folgenden Formeln gebunden sind.



Andererseits hat der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Föhr<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht, daß neben den normalen stabilen Diseleniden der Konstitution



labile mit vielleicht folgender Konstitution



vorkommen können.

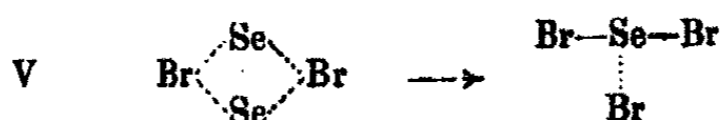
Es erscheint uns daher wahrscheinlich, daß sich bei der Reaktion mit Selenbromür zuerst Diselenide der Konstitution III bilden, die unter Abspaltung von Selen spontan in Monoselenide übergehen und daß andererseits in einzelnen Fällen eine Aufspaltung der so erhaltenen Monoselenide zu Selen und einem Diaryl erfolgt.

Um diese Tatsachen in der Formel des Selenbromürs zum Ausdruck zu bringen, zugleich aber auch, um zu erklären, warum das Selenbromür eine so stark bromierende Wirkung besitzt, schlagen wir eine Formel etwa folgender Art für dasselbe vor:



Diese Formel erklärt die Bromierungsreaktion und gibt gleichzeitig die Möglichkeit, unter Annahme einfacher Valenzschiebungen etwa nach folgendem Schema

<sup>1)</sup> Ber. 62, 2856 (1929).



zu einer Formel zu gelangen, die die vorwiegende Bildung von Arylmonoseleniden zwanglos zu erklären gestattet.

### Beschreibung der Versuche

#### Einwirkung von Selenbromür auf Benzol

##### I.

65,6 g Selenbromür und 32 g Benzol wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 53,6 g Aluminiumbromid zugefügt. Die in der Kälte einsetzende Reaktion wurde durch Erwärmung auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das erhaltene Reaktionsgemisch in eiskalte konzentrierte Salzsäure eingetragen und die organischen Bestandteile durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff vom ausgeschiedenen Selen und der wäßrigen Lösung getrennt.

Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde im Vakuum destilliert. Die bis 130°, 12 mm aufgefangene Fraktion wurde nach nochmaligem Destillieren als Brombenzol erkannt. Die von 130—165° aufgefangene zweite Fraktion wurde mit den flüssigen Anteilen der bis 210° aufgefangenen dritten Fraktion vereinigt und nochmals bei gewöhnlichem Druck zwischen 300 und 305° destilliert. Sie bestand aus 10,5 g oder 22,1% Diphenylselenid, das durch Überführen in das von Taboury<sup>1)</sup> dargestellte Diphenylselenidbromid vom Schmp. 141° identifiziert wurde. Der feste Anteil der dritten Fraktion ergab beim Umkrystallisieren aus Alkohol 1,6 g oder 1,9% Diphenyldiselenid in Form gelber Nadeln vom Schmp. 62°.

##### II.

65,6 g Selenbromür und 53,6 g Aluminiumbromid wurden gemischt und 32 g Benzol zugegeben. Die Reaktion wurde durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Bei der Aufarbeitung, die wie vorher geschah, erhielten wir bis 150°, 12 mm eine aus Brombenzol bestehende Frak-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. (3) 20, 761—765 (1909).

tion, während bis  $215^{\circ}$  11,5 g oder 24,1% Diphenylselenid erhalten wurden. Oberhalb  $215^{\circ}$  ging ein selenfreies harziges Öl über, das kein Diphenyldiselenid enthielt.

## III.

In 200 g Benzol wurden 65,6 g Selenbromür gelöst und in die Lösung innerhalb von 6 Tagen 100 g fein gepulvertes Aluminiumbromid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde nach dieser Zeit ohne vorheriges Erwärmen aufgearbeitet. Wir erhielten dieselben Fraktionen wie bei Versuch II. Ausbeute: 12,5 g oder 26,9% Diphenylselenid.

## Einwirkung von Selenbromür auf Toluol

## I.

36,8 g Toluol, 65,5 g Selenbromür und 53,6 g Aluminiumbromid wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff eingetragen und das Reaktionsgemisch, wie vorher beschrieben, aufgearbeitet. Aus der bis  $140^{\circ}$ , 12 mm aufgefangenen ersten Fraktion erhielten wir 14 g oder 37,5% Bromtoluol, und aus der zwischen 150 bis 185 aufgefangenen zweiten Fraktion bei nochmaligem Destillieren zwischen  $174-180^{\circ}$ , 13 mm 4,4 g oder 8,4% o,o'-Ditoluylselenid. Weitere Fraktionen konnten nicht gewonnen werden.

0,2569 g gaben 0,077 g Se.

Berechnet für  $C_{14}H_{14}Se$ :  
Se 30,2

Gefunden:  
30,0%

Das Ditoluylselenid wurde durch Destillation mit Kupferpulver in ein Ditoluyl übergeführt, das bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in Diphensäure überging. Es handelte sich hier also um o,o'-Ditoluylselenid.

## II.

36,8 g Toluol wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, etwa 10 g Aluminiumbromid zugegeben und im Laufe mehrerer Stunden 120 g Selenbromür eingetropt. Die Aufarbeitung ergab 35 g oder 54,2% o-Bromtoluol und nur Spuren selenhaltiger Verbindungen.

#### Einwirkung von Selenbromür auf Mesitylen

In 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 48 g Mesitylen gelöst, 65,6 g Selenbromür zugegeben und sodann portionsweise 53,6 g Aluminiumbromid eingetragen. Die nach der Aufarbeitung zurückbleibende zähe Masse wurde im Vakuum destilliert. Die zwischen 50 und 130° bei 12 mm aufgefangene erste Fraktion wurde wiederholt unter gewöhnlichem Druck destilliert und lieferte einige Gramm Mesitylbromid vom Sdp. 225°. Die bis 225°, 12 mm aufgefangene zweite Fraktion wurde aus Alkohol umkrystallisiert und ergab Dimesityl als weißes kristallinisches Pulver vom Schmp. 100°. Selenhaltige Produkte wurden nicht beobachtet.

#### Einwirkung von Selenbromür auf Naphthalin

51,2 g Naphthalin wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 65,6 g Selenbromür sowie 53,6 g Aluminiumbromid zugefügt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat wurden Naphthalin und  $\alpha$ -Bromnaphthalin in größeren Mengen nachgewiesen. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei fast das gesamte angewandte Selen zurückblieb. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde eingedampft und das zurückbleibende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten weiße Blättchen vom Schmp. 154°, die sich als  $\alpha, \alpha'$ -Dinaphthyl erwiesen. Selenhaltige Produkte wurden nicht beobachtet.

#### Einwirkung von Selenbromür auf Anthracen

71,2 g Anthracen, 65,6 g Selenbromür und 10 g Aluminiumbromid wurden in 1 Liter Schwefelkohlenstoff eingetragen und das Reaktionsgemisch zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure behandelt, getrocknet und mit Benzol extrahiert. In der Hülse verblieb das gesamte angewandte Selen. In der Lösung war kein selenhaltiger Stoff enthalten, so daß wir auf die Aufarbeitung verzichteten.

---

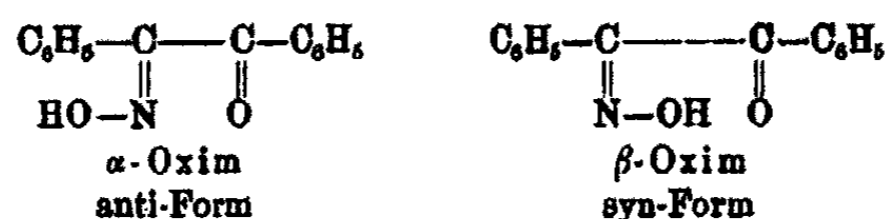
Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Die inneren Komplexsalze des  $\alpha$ -Benziloxims<sup>1)</sup>**

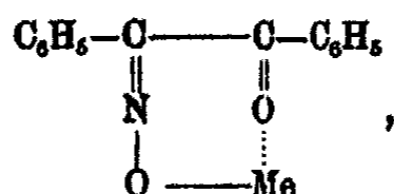
Von Paul Pfeiffer und Helene Buchholz

(Eingegangen 1. November 1929)

Im Gegensatz zu früheren Anschauungen müssen wir nach Meisenheimer das  $\alpha$ -Benzilmonoxim als anti- und das  $\beta$ -Benzilmonoxim als syn-Verbindung auffassen, gemäß den Formeln:



Durch die Arbeiten von Tschugajeff wissen wir, daß von diesen beiden Oximen nur die  $\alpha$ -, nicht aber die  $\beta$ -Form innere Metallkomplexsalze gibt. Erteilt man nun diesen Salzen, wie es ganz allgemein geschieht, die nachstehende Konstitutionsformel, nach der das Metallatom mittels Haupt- und mittels Nebenvalenz an Sauerstoff gebunden ist:

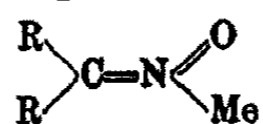


so sieht man sofort, daß die Fähigkeit des  $\alpha$ -Oxims, innere Komplexsalze zu bilden, nicht im Einklang mit der Meisenheimerschen Konfigurationsformel steht.

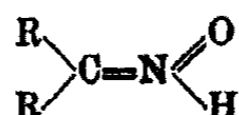
Diese Schwierigkeit kann man aber unter Beibehaltung der Meisenheimerschen Formeln sofort beheben, wenn man die durch nichts gestützte Annahme, daß in den Schwermetall-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die vorläufige Mitteilung von P. Pfeiffer und J. Richarz [Ber. 61, 108 (1928)].

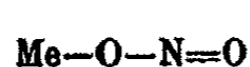
salzen der Oxime das Metallatom am Sauerstoff sitzt, fallen läßt und diesen Verbindungen die allgemeine Formel:



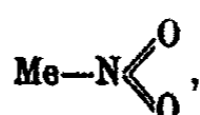
gibt, nach der sie sich von einem tautomeren Oxim:



ableiten. Daß eine solche Formulierung der Schwermetallsalze der Oxime berechtigt ist, zeigt die Tatsache, daß in der Kobaltreihe die  $\text{NO}_2$ -Verbindungen im allgemeinen in zwei isomeren Formen auftreten, als Nitrito- und als Nitroverbindungen:

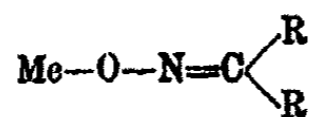


Nitritoverbb.

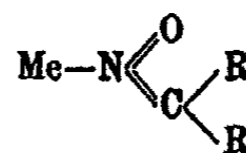


Nitroverbb.

von denen stets die ersteren außerordentlich labil sind und schon beim Lagern in die stabilen Nitroverbindungen übergehen, so daß sich die Bindung des Kobalts an Stickstoff als besonders stabil erweist. Diese  $\text{NO}_2$ -Verbindungen sind aber in ihrer Konstitution durchaus den Metallsalzen der Oxime an die Seite zu stellen, so daß von den beiden möglichen Formulierungen I und II der letzteren:



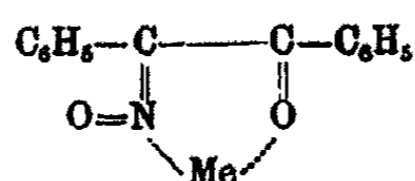
I



II

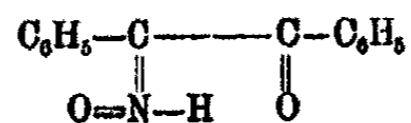
nur die zweite, nach der das Metallatom an Stickstoff gebunden ist, in Betracht kommen kann.<sup>1)</sup>

Das hat nun zur Folge, daß wir den inneren Komplexsalzen des  $\alpha$ -Benzilmonoxims die Konstitutionsformel:

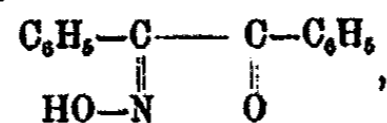


<sup>1)</sup> Diese Betrachtungen beziehen sich natürlich nicht auf die Alkali- und Erdalkalisalze der Oxime.

geben müssen, die in vollem Einklang mit der Meisenheimer'schen Konfigurationsformel des  $\alpha$ -Oxims steht; denn die Formel der zugrundeliegenden Wasserstoffverbindung:



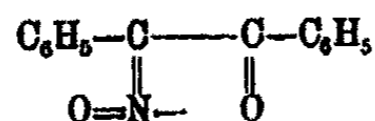
ist der Konfiguration nach identisch mit der Meisenheimer'schen anti-Formel:



da die Stellung des Oxim-Wasserstoffs konfiguratив nicht festgelegt ist.

Über die Entstehungsweise der inneren Komplexsalze des  $\alpha$ -Benziloxims sagen diese Betrachtungen naturgemäß nichts aus. Ich möchte mich hier der Ansicht von Hieber<sup>1)</sup> anschließen, nach der sich das Metallsalz zunächst koordinativ an den Oximstickstoff anlagert, worauf erst in zweiter Phase unter Säureabspaltung Substitution erfolgt.

Wesentlich ist noch die Prüfung der Frage, ob denn die Metallverbindungen des  $\alpha$ -Benziloxims wirklich innere Komplexsalze sind, ob also in ihnen das Metallatom außer an den Oximstickstoff noch mittels Nebenvalenz an den Carbonylsauerstoff gebunden ist. Oder anders ausgedrückt, wir müssen noch prüfen, ob in diesen Verbindungen der Oximrest:

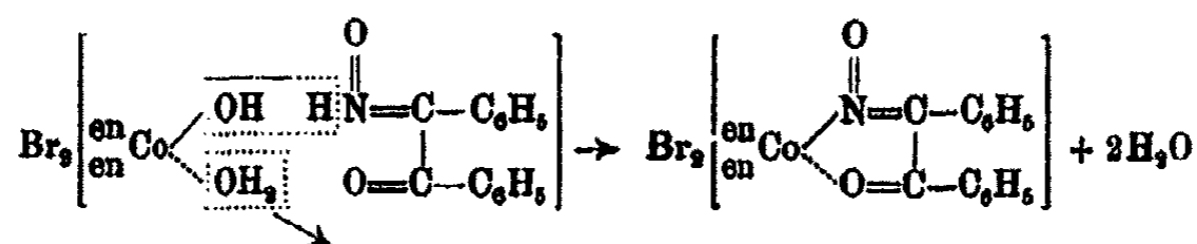


wirklich zwei Koordinationsstellen besetzt oder nur eine; im ersteren Falle würde ein inneres Komplexsalz, im letzteren aber ein gewöhnliches Salz vorliegen. Experimentell muß man hier so vorgehen, daß man den Oximrest in ein Metalliaksalz einbaut, dessen Zentralatom eine konstante Koordinationszahl hat, also am besten in ein komplexes Kobaltsalz.

Es gelang uns nun, das  $\alpha$ -Benzilmonoxim (aber nicht das  $\beta$ -Oxim!) mit *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Reaktion zu bringen und gemäß der folgenden Gleichung:

<sup>1)</sup> W. Hieber u. F. Leutert, Ber. 62, 1839 (1929).





ein Benzilmonoximo-diäthylendiaminkobaltisalz darzustellen.

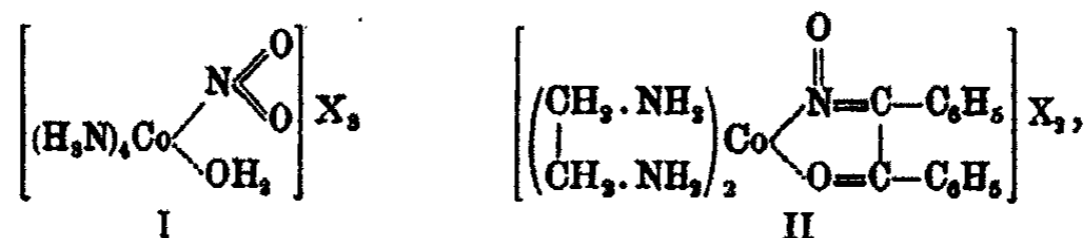
Durch doppelte Umsatzreaktionen ließ sich das Bromid in weitere Salze der Reihe überführen, die alle der allgemeinen Formel:



entsprechen, ein Beweis dafür, daß beide Bromatome Ionencharakter haben, also, gemäß unserer Formulierung, nicht zum komplexen Radikal gehören. Es wurden so das Jodid, Rhodanid, Perchlorat, Bichromat und Hexanitrokobaltiat der Reihe dargestellt und näher charakterisiert. Sie sind sämtlich, wie auch das Bromid, orangegelb bis orange gefärbt und lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion, und je nach der Konzentration mit gelber bis orangegelber Farbe.

In diesen Salzen nimmt nun ganz sicher der Oximrest  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$  zwei Koordinationsstellen ein, da Kobalt stets die Koordinationszahl 6 besitzt und koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen dieses Metalls nicht bekannt sind.

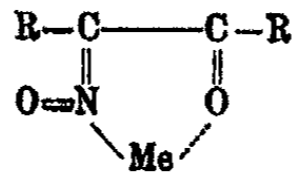
Damit ist also die innere Komplexsalznatur der äthylendiaminhaltigen Salze bewiesen. Darüber hinaus aber müssen wir aus der orangegelben Farbe der Salze den Schluß ziehen, daß in ihnen der Oximrest  $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}$  durch den Stickstoff an das Metallatom gebunden ist, ganz in Übereinstimmung mit unseren obigen Überlegungen. Denn eine ganz ähnliche, braungelbe Farbe besitzen die Nitro-aquo-tetramminsalze I,



von denen wir unsere Oximkomplexsalze II durch Substitution von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen durch organische Reste ableiten können, also durch einen Vorgang, der erfahrungsgemäß die Farbe der Verbindungen nicht wesentlich ändert,

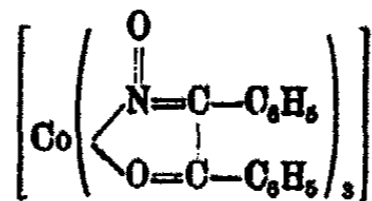
da der farbgebende Kern des Moleküls ( $\text{CoN}_2\text{O}$ ) unversehrt erhalten bleibt. Wäre der Oximrest durch sein Sauerstoffatom an Kobalt geknüpft, so müßten rote Salze vorliegen.

Wir dürfen nach diesen Ergebnissen annehmen, daß ganz allgemein die Schwermetallsalze der 1,2-Diketonmonoxime zu den inneren Komplexsalzen gehören und der Konstitutionsformel:

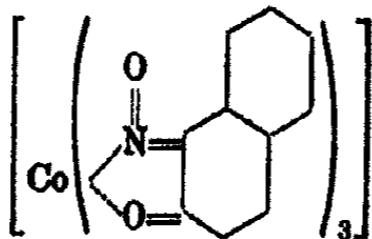


gehören.

Dem in der vorläufigen Mitteilung bereits beschriebenen Kobaltisalz des  $\alpha$ -Benzilmonoxims, für das wir eine neue Darstellungsweise gefunden haben, werden wir also die Formel:

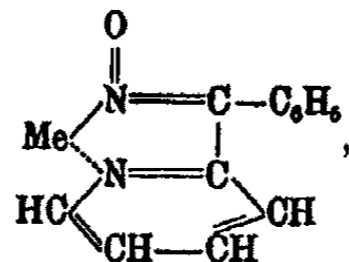


und dem analytisch wichtigen Kobaltisalz des Nitroso- $\beta$ -naphthols die Formel:



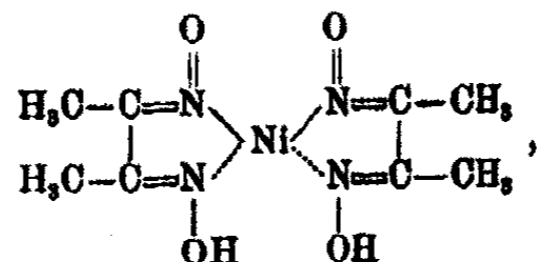
geben.

Diesen Salzen schließen sich noch die inneren Komplexsalze des  $\alpha$ -Benzoylpyridinoxims an<sup>1)</sup>:

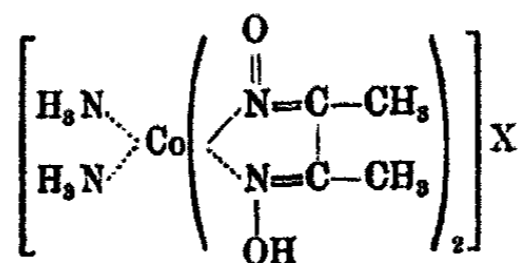


ferner die Schwermetallsalze der Dioxime der 1,2-Diketone. So werden wir das bekannte rote Nickelsalz des Dimethylglyoxims folgendermaßen schreiben:

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch B. Emmert u. K. Diehl, Ber. 62, 1738 (1929).



und ganz analog die Tschugajeffschen Dioximkobaltiaksalze formulieren, zu denen z. B. die Verbindungen:



gehören.

### Versuchstell

#### 1. Bromid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})]\text{Br}, 3\text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung des cis-Hydroxo-aquo-diäthylen-diaminkobaltibromids  $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$  führt man zunächst Kobaltchlorid  $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  in Praseochlorid  $[\text{en}_2\text{CoCl}_2]\text{Cl}$  über und setzt dieses mit Salpetersäure zu Praseonitrat  $[\text{en}_2\text{CoCl}_2]\text{NO}_3$  um. Dann behandelt man das Dichloronitrat in wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat und gewinnt so das Carbonatnitrat  $[\text{en}_2\text{Co}(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$ , welches mit Bromkalium in das Carbonatobromid  $[\text{en}_2\text{Co}(\text{CO}_3)]\text{Br}$  übergeht, das seinerseits mit Alkalien das gesuchte Hydroxo-aquobromid  $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$  liefert.<sup>1)</sup>

Man fügt zu der violettroten Lösung von 0,6 g Hydroxo-aquobromid in 2 ccm Wasser eine Lösung von 0,5 g  $\alpha$ -Benzilmonoxim (Schmp. 136°) in 2 ccm Alkohol und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad, wobei die Farbe der Lösung schnell nach Rotbraun umschlägt. Nach 3—4 Minuten läßt man erkalten; es scheidet sich dann ein rotes Öl ab, welches nach und nach erstarrt. Die erstarrte Masse verreibt man in einem Mörser mit etwas Wasser und trocknet dann

<sup>1)</sup> Ber. 60, 308 (1927); dies. Journ. [2] 39, 23 (1885); Helv. chim. acta I, 79 (1918). Nähere Einzelheiten siehe auch in der Dissertation von Helene Buchholz.

das orangegelbe Pulver auf Ton. Ausbeute an rohem Bromid knapp 1 g.

Zur Reinigung löst man 0,5 g rohes Bromid unter Erwärmen in nicht zuviel Wasser, filtriert und gibt das Filtrat zu einer konz., wäßrigen Lösung von 10 g Bromkalium. Es scheidet sich dann in einer Ausbeute von etwa 0,3 g das Bromid in schönen, orangeroten Krystallen ab, die, wenn nötig, noch einmal auf die gleiche Art gereinigt werden. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium oder an der Luft.

Das Bromid löst sich in Wasser klar mit orangestichig-gelber Farbe und neutraler Reaktion. Mit Kaliumbichromat fällt aus der konz. wäßrigen Lösung ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der unter der Mutterlauge allmählich krystallinisch wird. Wäßrige Platinchlorwasserstoffsäure gibt einen reichlichen gelben Niederschlag; er besteht aus mikroskopisch kleinen Kryställchen. Mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat entsteht ein violetter Niederschlag von mikroskopisch kleinen, violetten Nadelchen. Eine konz. wäßrige Lösung von Ferricyankalium gibt einen gelben voluminösen Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen unter der Mutterlauge krystallinisch wird und dann orange-farbene Täfelchen bildet; überschüssiges Ferricyankalium löst den Niederschlag wieder auf. Mit Natriumchromat, Ferrocyankalium und Dinatriumphosphat gibt die konz. wäßrige Bromidlösung keine Fällungen.

Analysiert wurden lufttrockene Substanzproben, da das durch Erhitzen entwässerte Salz an der Luft schnell wieder Wasser anzieht.

Probe I. Diese Probe enthielt 3 Moleküle Wasser.

7,777 mg	gaben	1,961 mg	CoSO <sub>4</sub> .
10,628 mg	„	bei 110°	einen Gewichtsverlust von 0,954 mg H <sub>2</sub> O.
Ber. für		[en <sub>2</sub> Co(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N)]Br <sub>2</sub> , 3H <sub>2</sub> O:	Gefunden:
Co	9,56		9,59 %
H <sub>2</sub> O	8,75		8,98 „

Probe II. Diese Probe enthielt nur etwa 2<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Moleküle H<sub>2</sub>O, hatte also an der Luft etwas Wasser verloren.

8,828 mg	gaben	bei 100°	einen Gewichtsverlust von 0,686 mg H <sub>2</sub> O.
7,115 mg	„	1,826 mg	CoSO <sub>4</sub> .
5,268 mg	„	3,156 mg	AgBr.
6,658 mg	„	0,687 ccm	N bei 15° und 757 mm.

Ber. für $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})]\text{Br}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
Co	9,64	9,76 %
Br	26,12	25,52 „
N	11,46	11,80 „
H <sub>2</sub> O	7,85	7,78 „

Beim Liegen an der Luft nahm die entwässerte Probe II in wenigen Stunden wieder das ursprüngliche Gewicht an.

### 2. Jodid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})]\text{J}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Man löst 0,9 g rohes Bromid auf dem Wasserbad in wenig Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat eine konz. wässrige Lösung von überschüssigem Jodkalium. Es fällt sofort ein orangegelber Niederschlag aus, der über Chlorcalcium getrocknet wird. Ausbeute 0,7 g. Aus warmem Wasser läßt sich das Jodid leicht umkrystallisieren.

Orangegelbe, kompakte Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Die Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Mit einer konz. wässrigen Lösung von Kaliumbichromat gibt sie eine gelbe, anscheinend amorphe Fällung, die sich allmählich in kleine, orangefarbene Nadelchen umwandelt. Mit 70 Prozent. wässriger Überchlorsäure entsteht ein Niederschlag von gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln. Eine gesättigte Kaliumchromatlösung gibt keine Fällung.

Lufttrockene Substanz (sie enthält  $1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ )

0,1059 g verloren beim Erwärmen 0,0088 g H<sub>2</sub>O.

0,1068 g gaben 0,0788 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	87,88	87,10 %
H <sub>2</sub> O	3,81	3,12 „

Wasserfreies Salz (bei 100° getrocknet)

0,1016 g gaben 0,0714 g AgJ.

2,690 mg „ 0,248 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
J	88,66	87,99 %
N	10,86	10,81 „

### 3. Rhodanid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})](\text{SCN})_2$

Man versetzt eine filtrierte wässrige Lösung von 0,4 g rohem Bromid mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Rhodankalium. Es entsteht ein voluminöser, gelber Nieder-

schlag, der aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Rhodankalium umkrystallisiert wird. Ausbeute 0,2 g.

Das reine Rhodanid bildet orangefarbene, glänzende Blättchen, die sich in Wasser, namentlich beim Erwärmen, mit orangegelber Farbe lösen. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Kaliumbichromat und Überchlorsäure charakteristische Niederschläge (vgl. beim Jodid).

Das neben Chlorcalcium getrocknete Salz verliert beim Erwärmen auf  $120^\circ$  nur 0,73%  $H_2O$ , ist also fast wasserfrei.

0,0808 g, bei  $120^\circ$  getrocknetes Salz, gaben 0,0512 g  $AgSCN$ .

3,284 mg, getrocknete Substanz, gaben 0,510 ccm N bei  $15^\circ$  und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
SCN	22,95	22,15 %
N	18,88	18,87 „

#### 4. Perchlorat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$

Das Perchlorat fällt aus einer filtrierten, wäßrigen Lösung des rohen Bromids durch tropfenweisen Zusatz von 70 Prozent, wäßriger Überchlorsäure als gelber, pulveriger Niederschlag aus. Erwärmt man ihn vorsichtig unter der Mutterlauge auf dem Wasserbad, so geht er wieder in Lösung. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann das Salz in gelben, mikroskopisch kleinen, prismatischen Kristallen aus. Ausbeute aus 0,9 g Bromid 0,5 g Perchlorat. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium.

Das Perchlorat ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser. Die gesättigte, wäßrige Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Sie gibt mit Kaliumbichromat, nicht aber mit Kaliumchromat einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag.

##### Wasserhaltiges Salz

0,1440 g gaben bei  $120^\circ$  einen Gewichtsverlust von 0,0052 g  $H_2O$ .

0,1479 g „ „  $120^\circ$  „ „ „ 0,0044 g  $H_2O$ .

	Berechnet für Monohydrat:	Gefunden:
$H_2O$	8,0	8,6 8,0 %

Der Wassergehalt des Salzes schwankt also bei verschiedenen Substanzproben etwas.

## Wasserfreies Salz

0,1051 g gaben 0,0277 g  $\text{CoSO}_4$ .  
 0,1560 g „ 15,4 ccm N bei 22° und 750 mm.  
 0,1325 g „ 0,0621 g AgCl (nach Carius im Bombenrohr).

	Berechnet:	Gefunden:
Co	9,80	10,02 %
N	11,68	11,27 „
Cl	11,79	11,59 „

5. Bichromat,  $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})]\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

Man fällt eine filtrierte, wäßrige Lösung des rohen Bromids mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumbichromat, filtriert die gelbe Fällung ab, löst sie auf dem Wasserbad wieder in Wasser und überläßt die Lösung nach Zusatz von wenig Kaliumbichromat der Krystallisation. Es scheiden sich allmählich nadelförmige, orangefarbene Kristalle ab. Ausbeute an rohem Bichromat 0,28 g aus 0,5 g Bromid.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Die konz., orangestichig gelb gefärbte Lösung reagiert neutral und gibt mit wäßriger Überchlorsäure eine gelbe Fällung, die unter dem Mikroskop büschelförmig angeordnete Nadelchen erkennen läßt.

Das neben Chlorcalcium getrocknete Produkt enthielt nur 0,7%  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Wasserfreies Salz

4,268 mg, bei 100° getrocknet, gaben 0,406 ccm N bei 19° und 764 mm.

0,1611 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0596 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ .

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,30	11,18 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$	37,55	37,00 „

## 6. Hexanitrokobaltiat,



Bildet sich als orangegelber Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird, wenn eine nicht zu konz., kalte, wäßrige Lösung des Bromids in Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung von Natrium-hexanitrokobaltiat versetzt wird. Läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht aus Wasser umkrystallisieren und wird daher zur Reinigung gründlich mit kaltem

Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Ausbeute aus 0,9 g Bromid etwa 0,5 g Doppelsalz. Trocknen auf Ton an der Luft. Analysiert wurde das lufttrockene Salz.

0,0729 g zeigten bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0510 g H<sub>2</sub>O.

0,1362 g gaben 0,0200 g Co.<sup>1)</sup>

0,1052 g „ 16,8 ccm N bei 26° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	14,58	14,68 %
N	18,68	18,28 „
H <sub>2</sub> O	7,12	6,99 „

### 7. Kobaltverbindung des $\alpha$ -Benzilmonoxims,



Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Natriumkobaltinitrit in 20 ccm 50 Prozent. Alkohol eine Lösung von 1 g  $\alpha$ -Benzilmonoxim in 10 ccm 96 Prozent. Alkohol und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang zum Sieden. Dann verdünnt man mit 45 ccm Wasser, kocht kurz auf, läßt über Nacht stehen und saugt ab. Krystallinischer Niederschlag (Ausbeute 0,77 g), der mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet wird.

Dunkelrotes Krystallpulver.

0,1918 g gaben 0,0154 g Co.

0,1122 g „ 5,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	8,07	8,08 %
N	5,74	5,64 „

Bonn, im Oktober 1929.

<sup>1)</sup> Abbrauchen mit konz. Schwefelsäure zu CoSO<sub>4</sub>, dann Elektrolysieren der Kobaltsalzlösung.



Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau

## Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate

Von S. Nametkin, A. Kitschkin und D. Kurssanoff

(Eingegangen am 14. November 1929)

Einer der gebräuchlichsten Methoden, die zur Darstellung der Homologen des Camphers dient, liegt die Grignardreaktion zugrunde. Das Wesen der Methode in ihrer Anwendung zur Gewinnung von Phenylderivaten des Camphers besteht in folgendem: Bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf Campher wird der tertiäre Phenylbornylalkohol gebildet, daraus durch Wasserabspaltung das Phenylcamphen, durch dessen Hydratation wird Phenylisoborneol erhalten; schließlich erhält man durch Oxydation dieses sekundären Alkohols den Phenylcampher. Die Anwendung dieser Methode in der Chemie des Camphers und des Fenchons führte seit den letzten 10 Jahren nicht nur zur Vergrößerung der Zahl der Campherderivate, sondern auch zur Vertiefung des Problems der Intramolekularumlagerung, die den Übergang vom Camphersystem zum System des Camphens ebenso wie vom System des Camphens zurück zum Camphersystem begleitet.

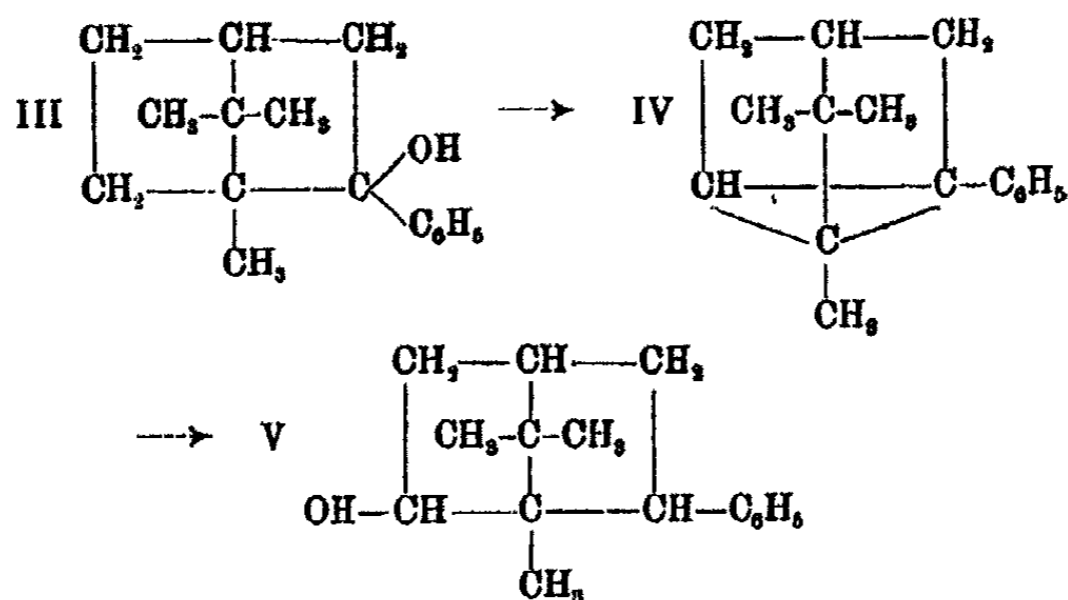
Die erwähnte Methode wurde zur Darstellung der phenylierten Campherderivate zuerst von Haller und Bauer<sup>1)</sup> angewendet. Sie erhielten den tertiären Phenylbornylalkohol (I), welcher letzterer durch Erhitzung mit Brenzweinsäure in Phenylcamphen verwandelt wurde. Allein weiter gingen diese Forscher nicht, vielleicht weil die Abspaltung von Wasser aus tertiären Alkoholen fast immer normal verläuft, das heißt ohne Isomerisation, wie sie zum Beispiel bei dem Übergang von Isoborneol in Camphen stattfindet. Die unzweifelhaft unrichtigen Vorstellungen des Überganges vom tertiären Phenylbornyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 142, 677 (1906).

alkohol zum Phenylcamphen führten jene Forscher zu einer Auffassung dieser Reaktion, nach welcher der erhaltene Kohlenwasserstoff nicht als Phenylcamphen, sondern als Phenylbornylen (II) bezeichnet werden müsse.



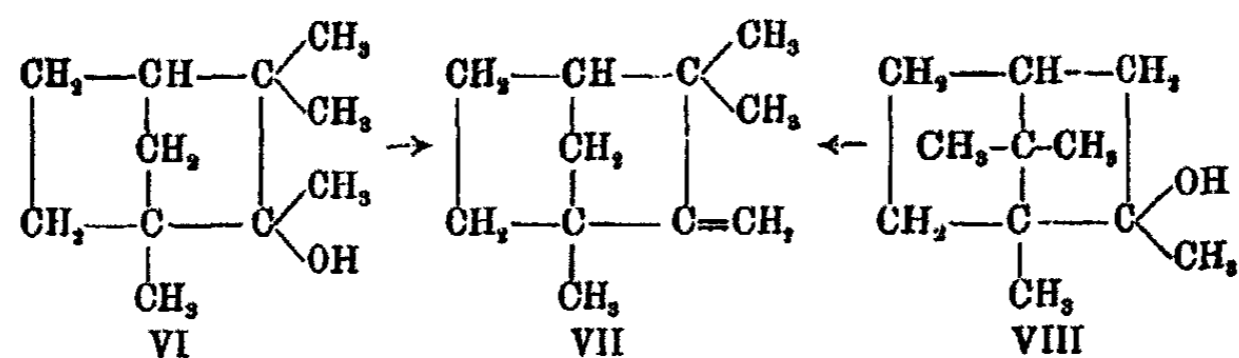
Bredt<sup>1)</sup>, der mit seinen Mitarbeitern die Umwandlungen von Methyl-, Phenyl- und Naphthylcampher und ihren Derivaten untersuchte, gab dafür eine andere Formulierung. Da bei der Wasserabspaltung aus Methylbornyl- und Methylfenchylalkohol ein und derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, zog Bredt aus dem Ergebnis dieser Versuche den Schluß, daß dieser Kohlenwasserstoff eine tricyclische Struktur habe und sich darum ebenso leicht wie Tricyclen unter Bildung des entsprechenden Isoborneols hydratieren müßte.<sup>2)</sup> Die letzte Ansicht erwies sich in vollem Einklang mit dem Experimente. Bredt erhielt wirklich neue sekundäre Alkohole, Methyl-, Phenyl- und Naphthylborneol, deren weitere Umwandlungen zu einer langen Reihe von Methyl-, Phenyl- und Naphthylderivaten des Camphers führten. Nehmen wir die Phenyl-derivate als Beispiel, so kann diese Umwandlung des tertiären Phenylbornylalkohols (III) zum sekundären Phenylisoborneol (V) durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 96 (1918).

<sup>2)</sup> Vgl. auch Ruzicka, Helv. 1, 110 (1918); S. Nametkin und M. Schlesinger, Ж. 51, 144 (1919).

Beinahe gleichzeitig entwickelte S. Nametkin<sup>1)</sup> eine ganz andere Vorstellung von diesen Umwandlungen. Davon ausgehend, daß die Wasserabspaltung aus Isoborneol immer von einer tiefgreifenden Umlagerung des Camphersystems begleitet ist, während die Dehydratation des tertiären Methylcamphenyls ohne Isomerisation verläuft und zu Camphen führt [Bouveault und Blanc<sup>2)</sup>, Moycho und Zienkowsky<sup>3)</sup>], kam der Verfasser zu dem Schluß, daß die Ursache der Bildung ein und desselben Kohlenwasserstoffs bei der Dehydratation zweier verschiedener tertiärer Alkohole, nämlich des Methylbornyl- und des Methylfenchylalkohols in einem prinzipiell verschiedenen Mechanismus der Reaktionen begründet sein muß. Die Wasserabspaltung aus dem tertiären Methylfenchylalkohol (VI) verläuft normal und führt zum Methylcamphen (VII); die Wasserabspaltung aus dem tertiären Methylbornylalkohol (VIII) führt zu demselben Methylcamphen, ist aber das Resultat einer tiefgehenden Umlagerung wie bei dem Übergang vom Borneol oder Isoborneol zu Camphen. So kann man die Entstehung des Methylcamphens aus den zwei genannten Alkoholen durch das folgende Schema ausdrücken:



In vollem Einklang mit der durch die Formel VII dargestellten Struktur des Kohlenwasserstoffs bewiesen wir, daß unter seinen Oxydationsprodukten sich Fenchon befindet.<sup>4)</sup> Außerdem untersuchten fast gleichzeitig mit Bredt, S. Nametkin und Fr. A. Chuchrikoff die Hydratation des  $\alpha$ -Methylcamphens. Indem wir diesen Prozeß ähnlich wie die Hydratation des Camphens nach G. Wagner formulierten (IX—X),

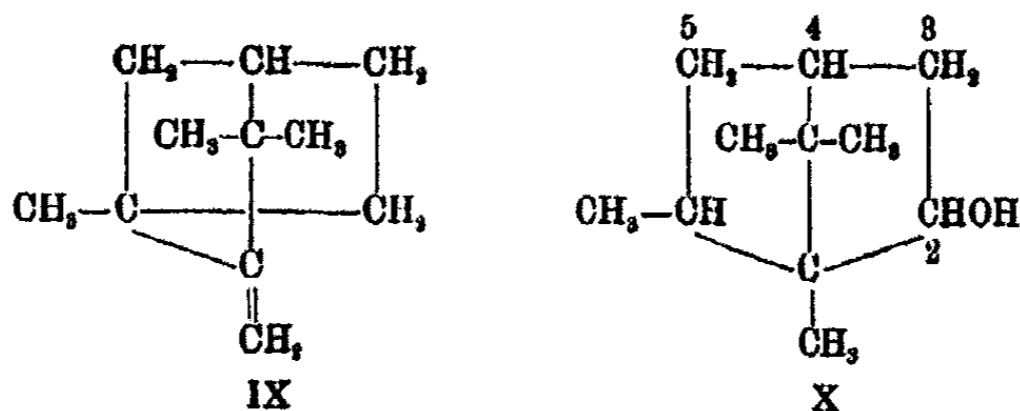
<sup>1)</sup> Ж. 50, 254 (1918); Ann. Chem. 432, 207 (1923).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 140, 93 (1905).

<sup>3)</sup> Ber. 38, 2461 (1905); Ann. Chem. 330, 58 (1905).

<sup>4)</sup> S. Nametkin u. M. Schlesinger, Ж. 51, 144 (1919); 50, 254 (1918).

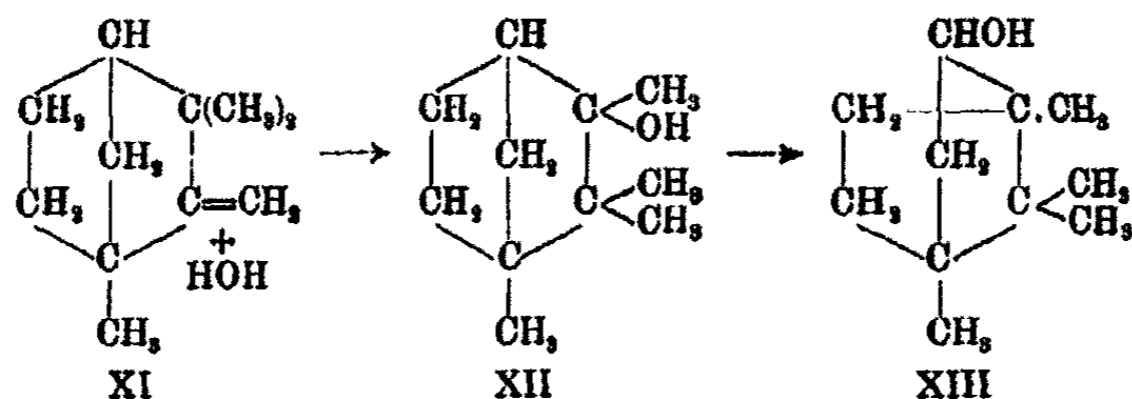
kamen wir zu denselben Vorstellungen über die Struktur des von uns erhaltenen Methylisoborneols, zu denen unabhängig von uns auch Bredt gekommen war, nämlich daß die vierte Methylgruppe des Methylisoborneols an das Kohlenstoffatom (6) oder nach Bredt an das Kohlenstoffatom (2) gebunden ist:



Bei der Verbreiterung unserer Untersuchungen sind wir naturgemäß zu dem Problem der Darstellung anderer substituierter Homologen des Camphers, und zwar zuerst der Phenylderivate, übergegangen. Sowohl die geringen Ausbeuten an tertiärem Phenylbornylalkohol, wie auch andere Schwierigkeiten nötigten Fr. Ordinsky, die die ersten Versuche in dieser Richtung machte, viel Mühe und Zeit aufzuwenden, um sicher festzustellen, daß auch hier die Reaktion ganz ähnlich verläuft. Jedoch wurde diese Arbeit vorderhand nicht zu Ende geführt. Das geschah einerseits wegen des Erscheinens der erwähnten Arbeit von Bredt und andererseits veranlaßten uns die in unserem Laboratorium beobachteten neuen Tatsachen an der Richtigkeit der von uns und von Bredt angenommenen Struktur des Methylisoborneols (X) zu zweifeln.

Die Überprüfung der Frage nach der Struktur des Methylisoborneols aus Methylcamphen und seiner nächsten Derivate konnten wir erst im Jahre 1927 beenden.<sup>1)</sup> Es erwies sich, daß alle diese Substanzen kein tertiäres Wasserstoffatom enthalten, so daß die vierte Methylgruppe nur die Stellung 4 in ihnen einnehmen kann. Wir schlugen daher das folgende Schema für den Übergang des  $\alpha$ -Methylcamphens (XI) zum 4-Methylisoborneol (XIII) dieser Arbeit vor.

<sup>1)</sup> S. Nametkin und Lydia Brüssoff, Ann. Chem. 459, 144 (1927).



Nachdem das Problem der Struktur des Methylisoborneols und seiner von uns und teilweise von Bredt erhaltenen Derivate gelöst war, kam wieder die Frage wegen der anderen, in gleicher Weise erhaltenen substituierten Homologen des Camphers und zuerst des Phenylcamphers an die Reihe. Darum gingen wir von neuem an die Darstellung des tertiären Phenylbornylalkohols und an die Untersuchung seiner Umwandlungen heran, und um so ausführlicher, da Bredt in seiner oben erwähnten Arbeit nur eine ganz kurze Beschreibung, eigentlich nur eine Aufzählung der von ihm erhaltenen Campherderivate gibt. In der vorliegenden Arbeit haben wir die folgenden Derivate des Phenylcamphers beschrieben:

1. Den tertiären Phenylbornylalkohol.
2.  $\alpha$ -Phenylcamphen.
3. Phenylisoborneol aus  $\alpha$ -Phenylcamphen.
4.  $\beta$ -Phenylcamphen.
5. Phenylcampher.
6. Phenylcamphan.

Aus dem oben Angeführten erhellt, daß das wichtigste Problem dieser Arbeit die Ortbestimmung der Phenylgruppe im Phenylisoborneol und in den Produkten der weiteren Umwandlungen dieses Alkohols war. Dazu wählten wir die Methode, die von S. Nametkin und L. Brüssoff beim Methylisoborneol mit gutem Erfolge angewendet wurde. Von dem Keton, in diesem Falle von dem Phenylcampher ausgehend, kamen wir zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Phenylcamphan, und unterwarfen diesen einem langdauernden Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure nach M. Konovaloff. Wenn das Phenylcamphan ein tertiäres Wasserstoffatom, das heißt die Gruppe CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> enthielt, so müßte sich unter den

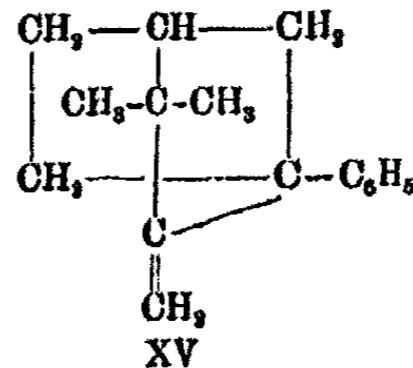
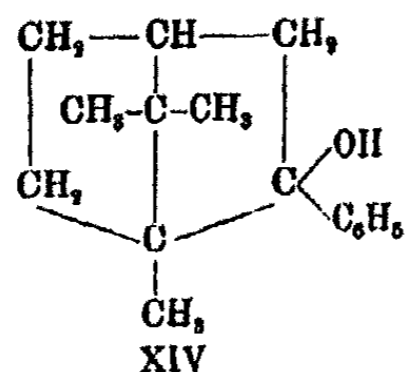
Produkten der Nitrierung die tertiäre Nitroverbindung befinden. Diese Ansicht wird durch das gesamte experimentelle Material über die Nitrierung der verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht nur der Fettreihe, sondern auch der cyclischen (Naphthene) und bicyclischen Kohlenwasserstoffe bestätigt. Von ganz besonderem Interesse ist in dieser Richtung die Nitrierung des Phenylcyclohexans, dessen Reaktion vor einigen Jahren von N. Kurssanoff<sup>1)</sup> untersucht wurde. Dieser Forscher zeigte, daß das wichtigste Reaktionsprodukt bei der Nitrierung jenes Kohlenwasserstoffs mittels verdünnter Salpetersäure die tertiäre Nitroverbindung (1,1)-Phenylnitrocyclohexan ist. Die Nitrierung unseres Phenylcamphans gab jedoch ganz andere Resultate. Trotz langdauernden Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure wurde keine Spur des tertiären Nitroproduktes erhalten. Da die gesamte Nitroverbindung restlos in Lauge löslich war, ist die sekundäre Nitroverbindung fast das einzige Produkt der Nitrierung des Phenylcamphans; die Pseudonitrolreaktion bestätigte diese Meinung durchaus.

Die Resultate der Nitrierung des Phenylcamphans zeigen mit voller Sicherheit, daß dieser Kohlenwasserstoff und deshalb auch die zu seiner Darstellung benutzten Produkte, der Phenylcampher und Phenylisoborneol, kein tertiäres Wasserstoffatom enthalten, mit anderen Worten, daß sie die Gruppierung  $>CH.C_6H_5$  nicht besitzen. Diese Feststellung bestimmt nicht nur den Ort der Phenylgruppe, sondern auch den ganzen Mechanismus der Hydratation des  $\alpha$ -Phenylcamphens aus dem tertiären Phenylbornylalkohol. Sicherlich haben wir hier eine Reihe Umwandlungen, die dem Übergange vom  $\alpha$ -Methylcamphen zum 4-Methylisoborneol ganz ähnlich sind und die in der erwähnten Arbeit von S. Nametkin und L. Brüssoff aufgeklärt wurden. Für den Fall der phenylierten Campherderivate können diese Umwandlungen durch folgendes Schema dargestellt werden.

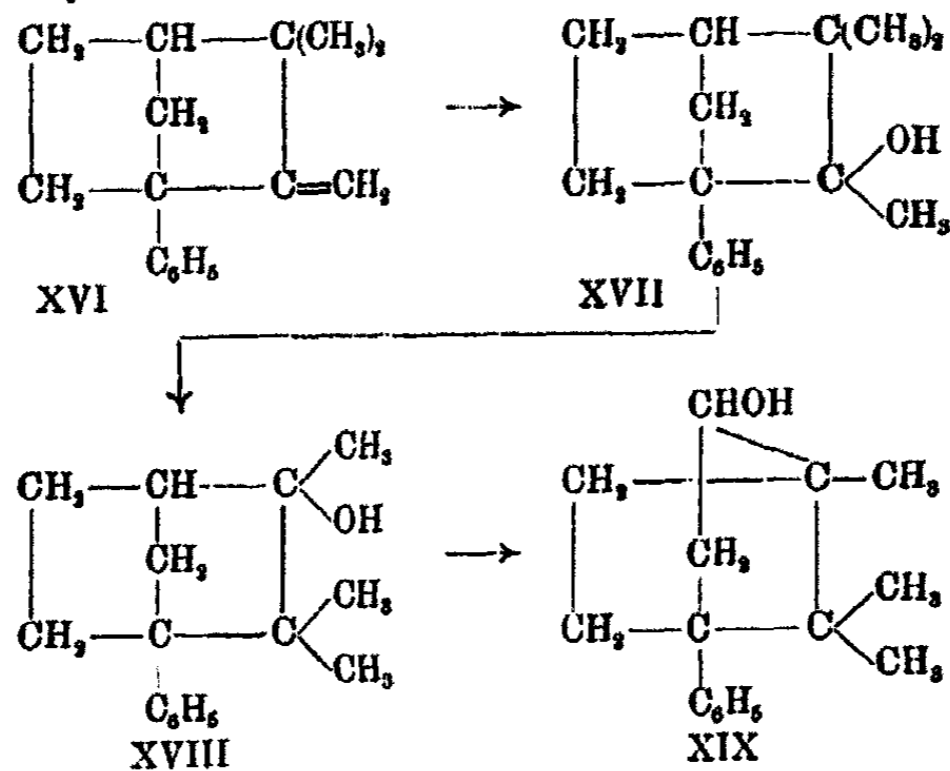
I. Der Übergang des tertiären Phenylbornylalkohols (XIV) in Phenylcamphen (XV):

---

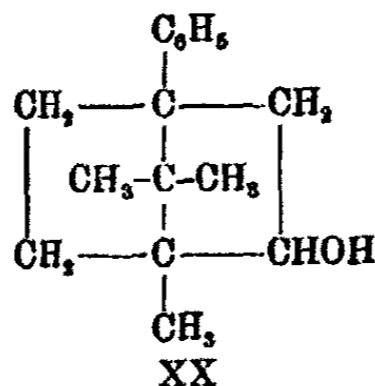
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 318, 309 (1901).



II. Die Umwandlung des  $\alpha$ -Phenylcamphens (XV—XVI) in Phenylisoborneol (XIX):

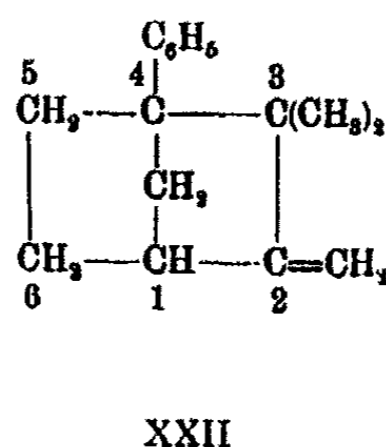
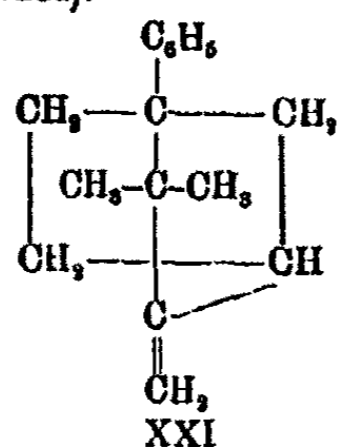


Das Hydratationsprodukt des  $\alpha$ -Phenylcamphens muß also die Struktur des 4-Phenylisoborneols haben (XX), und die Struktur seiner nächsten Derivate, wie des Phenylcamphers und Phenylcamphans, wird dadurch sicher bestimmt.



Damit ist aber die Untersuchung der verschiedenen Derivate des 4-Phenylisoborneols noch lange nicht vollendet, sondern streng genommen erst begonnen. Die Untersuchung der Produkte

der Wasserabspaltung aus 4-Phenylisoborneol ist eine der Arbeitsrichtungen, die besonders interessante Resultate verspricht. Diese wie auch die bei der Hydratation des Phenylcamphens stattfindenden Umlagerungen sind dazu notwendig, nur müssen sie in der umgekehrten Reihenfolge, das heißt von XIX zu XVI, durchgeführt werden. Es ist aber auch eine andere Richtung dieser Reaktionen denkbar. Man könnte sich vorstellen, daß auch hier, wie bei der Dehydratation des 4-Methylisoborneols, eine Pinakolinumlagerung nach dem vereinfachten Typus vor sich geht, infolge der nicht  $\alpha$ -, sondern  $\beta$ - oder 4-Phenylcamphen nach dem folgenden Schema entstehen würde (XXI bis XXII):



Da wir bei dieser Reaktion auch wirklich einen neuen, nicht flüssigen wie  $\alpha$ -Phenylcamphen, sondern einen krystallinen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$  erhielten, so muß man zu dem Schluß kommen, daß die erwähnte Reaktion in der gezeigten Richtung verläuft, und daß der krystallinische Kohlenwasserstoff höchstwahrscheinlich die Struktur des  $\beta$ - oder 4-Phenylcamphens (XII) besitzt. Der Umstand, daß dieses neue Phenylcamphen sich bei der Hydratation wieder leicht in das ursprüngliche 4-Phenylisoborneol (XX) verwandelt, bestätigt diese Ansicht. Die nähere Erforschung dieses Kohlenwasserstoffs und anderer Derivate des Phenylcamphers bildet das Ziel weiterer Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche

#### Tertiärer Phenylbornylalkohol (III)

Bei der Darstellung des tertiären Phenyl-bornyl-Alkohols aus Campher und Phenylmagnesiumbromid nach Grignard



macht sich die geringe Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprodukt unliebsam bemerkbar, die 20—30% der Theorie nicht überschreitet. Ungefähr die gleichen Ausbeuten an tertiärem Alkohol wurden auch von anderen Forschern bei dieser Reaktion beobachtet. Auf Grund der Untersuchungen von Forster<sup>1)</sup> und besonders von M. Bredt-Savelsberg<sup>2)</sup> könnte man vermuten, daß die Ursache so geringer Ausbeute in der Fähigkeit des Camphers begründet ist, in den Lösungen nicht nur in der Keton-, sondern auch in der Enolform zu existieren.<sup>3)</sup>

Nach den Ergebnissen der Arbeiten von M. Bredt-Savelsberg steht der Prozentgehalt an Enolform des Camphers in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel sowie von anderen Bedingungen. Mit Phenylmagnesiumbromid in absolutem Äther erhält man z. B. 21.4% der Enolform. Um den Gehalt an Enol zu senken und damit die Ausbeute an tertiärem Alkohol zu vergrößern, versuchten wir den Äther durch andere Lösungsmittel wie Benzol oder Pyridin in Gegenwart nur geringen Mengen Äthers zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg.

Man erhält bei der Darstellung des Phenylbornylalkohols nebenher immer erhebliche Menge vom Biphenyl.

Wenn man zur Isolierung des reinen tertiären Phenylbornylalkohols das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, geht das Biphenyl mit dem nicht in Reaktion getretenen Campher über. Destilliert man dann nach Bredt den Campher mit Wasserdampf über, wobei der tertiäre Alkohol fast quantitativ Wasser abspaltet, so bleibt das Biphenyl bei dem Phenylcamphen. Da aber die Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe sehr nahe beieinander liegen, sind sie schwer zu trennen.

Obgleich das Abdestillieren des Camphers im Vakuum viel Arbeit macht, ist das doch anscheinend die einzige Methode zur Darstellung des reinen tertiären Phenylbornylalkohols.

<sup>1)</sup> Soc. 79, 644 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. 50, 262 (1917); Dies. Journ. 107, 65 (1924).

<sup>3)</sup> Nicht ohne Interesse ist das Faktum, daß die Lösungen des Camphers keine für die Enole charakteristischen Färbungen mit FeCl<sub>3</sub> geben.

Sdp. 173—174° bei 16—17 mm; Schmp. 41°. Farblose krystallinische Masse.

0,1294 g gaben 0,8968 g CO<sub>2</sub> und 0,1102 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> OH:		Gefunden:
C	83,41	83,63 %
H	9,63	9,53 „

Nach Haller und Bauer liegt der Siedepunkt dieses Alkohols bei 157—158° (12 mm); Schmp. 40—41°. Nach Bredt ist der Sdp. 119—120° bei 2—2,5 mm, Schmp. 41°.

#### α-Phenylcamphen (XV—XVI)

Zur Darstellung des reinen α-Phenylcamphens muß man von dem krystallinischen Alkohol ausgehen. Die Wasserabspaltung wurde von Haller und Bauer mittels Brenzweinsäure ausgeführt. Bredt benutzte dazu den Kaliumbisulfat. Wir führten die Dehydratation des tertiären Alkohols durch Erhitzen mit 50 Prozent Schwefelsäure bei 70—80° und auch mit Bisulfat bei 150—160° aus. Im letzteren Fall entsteht, wie es scheint, einheitliches Produkt.

α-Phenylcamphen stellt eine fast farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit dar; Sdp.<sub>9,5</sub> 131°, Sdp.<sub>16</sub> 147°.

$$d_4^{20} = 0,9795; \quad n_{20} = 1,5447.$$

Mol.-Refr. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>: Ber. 67,62      Gef. 67,85

0,1250 g gaben 0,4145 g CO<sub>2</sub> und 0,1051 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> :		Gefunden:
C	90,50	90,44 %
H	9,50	9,41 „

#### Essigester des 4-Phenylisoborneols

1 Teil 4-Phenylcamphen wurde (nach Bertram und Walbaum) mit 2,5 Teilen Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure im Laufe von 6 Stunden auf 50—60° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen. Dabei fiel der Essigester als schweres Öl aus, das allmählich krystallisierte. Das beigemischte Biphenyl hindert sehr das Krystallisieren der Substanz. Die Ausbeute an Ester war ungefähr 50%, was mit Bredts Angaben übereinstimmt. Da wir aber ebenso wie Bredt fast ausschließlich mit einem stark durch

Biphenyl verunreinigten  $\alpha$ -Phenylcamphen operierten, muß die wahre Ausbeute an Ester viel größer sein.

Der Essigester des 4-Phenylisoborneols stellt eine farblose krystallinische Substanz dar. Nach Trocknen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Ligroin liegt sein Schmelzpunkt bei  $87^{\circ}$ . Bredt gibt denselben Schmelzpunkt und den Sdp.  $137^{\circ}$  bei 2 mm. Unser Versuch, den Ester bei höherem Druck (10 mm) zu destillieren, schlug fehl, der Ester zersetzte sich in Essigsäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff.

0,1333 g gaben 0,3888 g  $\text{CO}_2$  und 0,1053 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2$ :		Gefunden:
C	79,86	79,55 %
H	8,89	8,84 „

#### 4-Phenylisoborneol (XX)

Wir erhielten diesen sekundären Alkohol durch Kochen seines Essigesters auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich der Alkohol in fast theoretischer Ausbeute als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol erhielten wir 4-Phenylisoborneol in farblosen nadelförmigen Krystallen vom Schmp.  $115,5$ — $116^{\circ}$ . Bredt gibt denselben Schmelzpunkt ( $115$ — $116^{\circ}$ ) an.

0,1210 g gaben 0,3687 g  $\text{CO}_2$  und 0,1038 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{OH}$ :		Gefunden:
C	83,41	83,10 %
H	9,63	9,60 „

#### 4- oder $\beta$ -Phenylcamphen (XXII)

Um aus 4-Phenylisoborneol Wasser abzuspalten, erhitzen wir den Alkohol 5 Stunden lang im Ölbad bei etwa  $150$  bis  $160^{\circ}$  mit dem doppelten Gewicht von Kaliumbisulfat. Nach der Beendigung des Erhitzen wurde zu der erkalteten Masse kaltes Wasser hinzugefügt, das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Aus 20 g 4-Phenylisoborneol wurden 7 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt  $128$ — $129^{\circ}$  bei 7 mm gewonnen.

$D_4^{20} = 0,9919$ ;  $n_{20} = 1,5449$ .

Beim Abkühlen erstarrte der Stoff zu einer farblosen kristallinen mit etwas Öl durchsetzten Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatte der Kohlenwasserstoff den Schmp. 32,5°.

0,1011 g gaben 0,3852 g CO<sub>2</sub> und 0,0849 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> :		Gefunden:
• C	90,50	90,42 %
H	9,50	9,40 „

Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes mit denen des  $\alpha$ -Phenylcamphens läßt keinen Zweifel, daß hier ein neuer Kohlenwasserstoff,  $\beta$ -Phenylcamphen, vorliegt.  $\alpha$ -Phenylcamphen kann sich auch, wie oben erwähnt, aus dem 4-Phenylisoborneol bilden; das tritt wahrscheinlich auch ein, da bei der Wasserabspaltung aus 4-Phenylisoborneol neben dem kristallinen  $\beta$ -Phenylcamphen auch eine gewisse Menge eines öligen Stoffes, wie es scheint  $\alpha$ -Phenylcamphen, erhalten wird.

Zur Feststellung der Eigenschaften des  $\beta$ -Phenylcamphens wurde der Kohlenwasserstoff mittels Essigsäure nach Bertram und Walbaum in den Essigester umgewandelt. Bei der üblichen Arbeitsweise wurden aus 1,5 g  $\beta$ -Phenylcamphen 0,6 g des kristallinen Esters gewonnen. Sein Schmelzpunkt war identisch mit dem Schmelzpunkt des oben beschriebenen Essigesters des 4-Phenylisoborneols (87—88°). Bei der Umsetzung von 0,5 g des aus  $\beta$ -Phenylcamphen gewonnenen Esters mit der alkoholischen Lauge entstand ein Alkohol vom gleichen Schmelzpunkt 115—116° wie bei dem 4-Phenylisoborneol. Auch ein Gemisch gleicher Mengen dieser beiden Alkohole hatte denselben Schmelzpunkt, so daß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Auf diese Weise wurde bewiesen, daß sich bei Hydratation des  $\beta$ -Phenylcamphens derselbe Alkohol wie bei der Hydratation des  $\alpha$ -Phenylcamphens, nämlich 4-Phenylisoborneol bildet

#### 4-Phenylcampher

Als die beste Methode des Überganges zu diesem Keton erwies sich die Oxydation des 4-Phenylisoborneols mit Chromsäure.

12 g 4-Phenylisoborneol wurde zu 4,5 g Chromsäure in Essigsäurelösung hinzugefügt und eine Stunde lang auf dem

Wasserbade erhitzt. Dann wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Phenylcampher abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausbeute an Keton 9 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der 4-Phenylcampher bei 67,5—68°. Für denselben Stoff gibt Bredt den Schmp. 68° an. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert 4-Phenylcampher in schönen langen, schräg abgeschnittenen Prismen.

0,1028 g gaben 0,3185 g CO<sub>2</sub> und 0,0812 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O:		Gefunden:
C	84,15	84,50 %
H	8,84	8,84 „

Die Bildung des Semicarbazons des 4-Phenylcamphers verläuft in Gegenwart von Wasser ziemlich langsam. Erst nach Verlauf von 5—6 Tagen zeigten sich die ersten Drusen des Semicarbazons. Im ganzen wurde das Gemisch 20 Tage lang stehen gelassen. Die aus der Lösung abgeschiedenen einzelnen Krystalle hatten die Form von länglichen Prismen (0,5 cm lang und mehr), die meistens zu Drusen vereinigt waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmolz das Semicarbazon bei 189—190° in vollem Einklang mit Bredts Angaben.

Um das Hydrazon des 4-Phenylcamphers zu gewinnen, wurde das Keton (12 g) mit Hydrazinhydrat (8 g) im Einschmelzrohre 8 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein schneeweißer Stoff, wurde in der Menge von 12 g (94 % der Theorie) erhalten. Das Hydrazon ist im Wasser nicht löslich, wenig in Äther, reichlich in Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Hydrazons ist 119,5—120°.

#### 4-Phenylcamphan und seine Nitrierung

Wir erhielten diesen Kohlenwasserstoff durch Zersetzung des Hydrazons des 4-Phenylcamphers nach der katalytischen Methode von N. M. Kischner und L. Wolff. Das Hydrazon (10 g) wurde 8 Stunden lang auf 180—190° im Einschmelzrohre erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde starker Druck beobachtet. Nach erneutem Erhitzen des Rohres bis 200—205° entstand kein neuer Druck. Das Reaktionsprodukt wurde mit

Wasser verdünnt, die ölige Schicht mit Äther extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels die Substanz im Vakuum destilliert. Die Ausbeute am Kohlenwasserstoff war 7,6 g, d. h. 85,5 %. Sdp. 147,5—148° bei 14 mm. Schmp. 13,5°.

$$d_4^{20} = 0,9817, \quad n_{20} = 1,5887.$$

Mol.-Refr. für  $C_{16}H_{22}$ : Ber. 68,09      Gef. 68,32.

0,1092 g gaben 0,8595 g  $CO_2$  und 0,1005 g  $H_2O$ .

Berechnet für $C_{16}H_{22}$ :		Gefunden:
C	89,64	89,79 %
H	10,36	10,30 „

6,7 g Phenylcamphan wurden mit 30 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,075) in einem Einschmelzrohr 18 Stunden lang auf 135—140° erhitzt; dann wurde das Erhitzen auf 140 bis 145° mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 noch 30 Stunden lang fortgesetzt. Das Verfahren wurde alle 6 Stunden unterbrochen, um die Gase entweichen zu lassen. Beim Öffnen des Rohres wurde starker Druck beobachtet. Während der Nitrierung des Kohlenwasserstoffs wurde die ölige Schicht immer schwerer und sank zuletzt auf den Boden des Rohres. Von diesem von der Salpetersäure abgetrennten und mit Wasser gewaschenem Öl wurden 6,3 g gewonnen. Das Öl wurde mit warmer alkoholischer Lauge sorgsam durchgearbeitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und die wäßrig-alkoholische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Man erhielt folgende Resultate:

1. Nach dem Sättigen mit Kohlensäure hatte sich aus der wäßrig-alkoholischen Lösung eine schwere Schicht, die sekundäre Nitroverbindung, in einer Menge von 4,4 g abgeschieden. Also war das sekundäre Nitrophenylcamphan das Hauptprodukt der Reaktion. Es bildet ein auch in der Kälte nicht krystallisierbares Öl, das die Pseudonitrolreaktion gibt und sich beim Erhitzen vollständig in Lauge löst.

2. Außer dem sekundären Phenylnitrocamphan wurden 1,8 g eines in Alkali unlöslichen Öles erhalten. Die qualitative Reaktion auf Stickstoff gab ein negatives Resultat. Daraus schließen wir, daß bei der Nitrierung des Phenylcamphans keine tertiäre Nitroverbindung erhalten wird. Dieses Resultat entscheidet über den Ort der Phenylgruppe in Phenylcamphan, wie das schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde.

Beim Erhitzen des in Alkali unlöslichen Öles blieb der größte Teil desselben bei 160° (17 mm) undestilliert. Da wir bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf gesättigte bicyclische Kohlenwasserstoffe neben den Nitroverbindungen immer die Bildung der entsprechenden Ketone beobachteten, durften wir annehmen, daß wir auch hier ein Keton, nämlich den Phenylcampher, vor uns hätten. Der Theorie nach wäre es jedoch möglich, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf das 4-Phenylcamphan in zwei verschiedenen ( $\alpha$ - oder  $\beta$ ) Richtungen verlief, was einerseits zu dem ursprünglichen 4-Phenyl- $\alpha$ -campher, andererseits zum 4-Phenyl- $\beta$ -campher führen würde (vgl. XX).

Bei der Umsetzung dieses stickstofffreien Öls mit Semicarbazid gelang es nicht nur, die oben entwickelten Vorstellungen über seine chemische Natur, sondern auch die Struktur des erhaltenen Ketons festzustellen. Bei längerem Stehen des Öles mit der Semicarbazidlösung schied sich 0,6 g Semicarbazon in undeutlich krystallinischer Form aus. Nach halbstündigem Kochen mit aktiver Kohle wurde das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete dann große, nadelartige, zu Drusen vereinigte Krystalle. Im Aussehen waren sie von dem Semicarbazon des 4-Phenyl- $\alpha$ -camphers nicht zu unterscheiden. Das Semicarbazon schmolz, ebenso wie das Semicarbazon des 4-Phenyl- $\alpha$ -camphers ohne Zersetzung bei 189—190°. Denselben Schmelzpunkte zeigte auch die Mischung gleicher Mengen der beiden Semicarbazone.

0,1156 g gaben 14,8 ccm N bei 9° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{23}ON_3$ :	Gefunden:
N	14,74
	14,93 %

Man kann es daher als sicher ansehen, daß das bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf 4-Phenylcamphan entstandene Keton den 4-Phenyl- $\alpha$ -campher vorstellt. Somit wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf diesen Kohlenwasserstoff die  $\alpha$ -ständige Methylengruppe angegriffen; also die gleiche Stelle wie bei dem nicht substituierten Camphan, für das wir den entsprechenden Beweis schon vor längerer Zeit in unserem Laboratorium geführt haben.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> S. Nametkin, *Ж* 47, 409 (1915).

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie  
in Wien

## Zur Kenntnis der „Methanol-trisulfosäure“

Von Paul Fantl und Julius Fisch

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

Vor kurzer Zeit hat Raschig<sup>1)</sup> die Streitfrage nach der Konstitution der Carbonyl-Bisulfitverbindungen wieder aufgenommen. Neue Tatsachen haben diesen Forscher bestimmt, die Bisulfitverbindungen als echte Sulfonsäuren aufzufassen, also mit direkter Bindung des Schwefels an Kohlenstoff zum Unterschied der bislang angenommenen Konstitution, wonach Schwefel unter Vermittlung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden sein sollte, d. h. daß diese Verbindungsklasse Ester der schwefligen Säure darstellen.

Eigentlich stehen heute der Raschigschen Auffassung nur zwei Verbindungen im Wege. Die eine, als  $\alpha$ -Oxy-isopropyl-sulfosäure Schroeters<sup>2)</sup>, die zweite als Oxy-methanol-trisulfosäure v. Pechmanns.<sup>3)</sup> Beide Verbindungen werden als ziemlich stabil bezeichnet, während normale Bisulfitverbindungen leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen. Raschig fand, daß nach der von Schroeter aufgefundenen Reaktion nicht die Oxysäure selbst, sondern der entsprechende Methyläther gebildet wird.



Erst beim Verseifen entsteht Oxy-isopropyl-sulfosäure (Acetonbisulfit), die leicht in Aceton und schweflige Säure zerfällt.

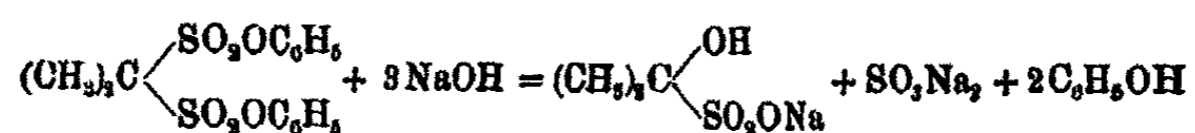
<sup>1)</sup> Raschig, Ber. 59, 859, 2025 (1926); Raschig u. Prahl, Ber. 61, 179 (1928); Ann. Chem. 442, 265 (1926).

<sup>2)</sup> Schroeter, Ann. Chem. 418, 248 (1918).

<sup>3)</sup> v. Pechmann, Ber. 28, 2374 (1898).

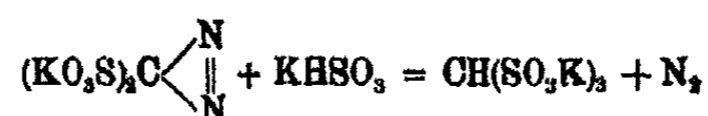


Schroeter<sup>1)</sup> hat im vorigen Jahre seine Versuche wieder aufgenommen und bleibt im Gegensatz zu Raschig bei der Ansicht, daß die von ihm erhaltene Verbindung eine wahre Oxy-sulfosäure darstellt, und nicht in ihre Komponenten (Aceton und Schweflige Säure) zerfällt.



Die bereits obengenannte Oxy-methan-trisulfosäure, vor langer Zeit dargestellt, ist bisher in ihrer Konstitution unwidersprochen geblieben. Diese Verbindung ist durchaus beständig, was nach Raschig von einer Oxy-methan-sulfosäure nicht zu erwarten ist. Es war daher von Interesse, diese Verbindung erneut darzustellen und ihre Eigenschaften zu prüfen. Denn wenn schon Oxy-methan-monosulfosäuren unbeständig sind, so müßte erst recht eine Oxy-methan-trisulfosäure leicht zerfallen. Das Kaliumsalz der v. Pechmannschen Verbindung läßt sich leicht erhalten und stellt eine schön krystallisierende Verbindung dar. Man kann dieses Salz mit verdünnten Säuren wie mit verdünnten Alkalien kochen, in beiden Fällen tritt keine nennenswerte Veränderung auf. Metallbestimmungen im Kalium- und Bariumsalz ließen es möglich erscheinen, daß es sich nicht um eine Oxy-, sondern um die Methan-tri-sulfosäure handelt. Wahrscheinlich wurde diese Annahme, als es gelang, über das Bariumsalz die freie Säure zu isolieren, die eine durchaus beständige, sehr hygroskopische Verbindung ist und einen Schmp. von etwa 150° zeigt, in Übereinstimmung mit der von Bagnall<sup>2)</sup> bereits beschriebenen Methan-trisulfosäure. Bewiesen wurde schließlich diese Ansicht durch die Bestimmung des Silbergehaltes im wasserhaltigen und im wasserfreien Silbersalz.

Es entsteht also aus diazo-methan-disulfosaurem Kali und Bisulfit nicht methanol-, sondern methan-trisulfosaures Kalium.



<sup>1)</sup> Schroeter, Ber. 61, 1616 (1928).

<sup>2)</sup> Bagnall, Soc. 75, 278.

Wir wollen nicht vergessen, daß diese Untersuchung noch zu Lebzeiten von weiland Prof. Emil Fromm durchgeführt und von ihm mit größtem Interesse verfolgt wurde.

### Beschreibung der Versuche

#### Kaliumsalz der „Methanol-trisulfosäure“ (methan-trisulfosaures Kalium)

Die Darstellung des Kaliumsalzes erfolgte nach den Angaben v. Pechmanns.<sup>1)</sup>

0,1289 g verlieren bei 110° 0,0062 g Wasser.

0,1176 g verlieren bei 110° 0,0056 g Wasser.

0,1268 g gaben, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht, 0,0847 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0,1289 g gaben, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht, 0,0855 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Berechnet für COH(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 4,45; K 29,00 %.

„ „ OH(SO<sub>3</sub>K)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 4,64; K 30,19 „.

Gef.: H<sub>2</sub>O 4,81 4,76; K 29,97 29,77 %.

#### Methan-trisulfosaures Barium

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge heißer BaCl<sub>2</sub>-Lösung erhalten; krystallisiert aus viel salzsaurem Wasser; das Krystallwasser wird erst bei 160° vollständig abgegeben.

0,1718 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0258 g H<sub>2</sub>O.

0,1489 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0218 g H<sub>2</sub>O.

0,1045 g, 0,1813 g gaben, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht, 0,0670 g, 0,0884 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für [COH(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>, 9H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 14,57; Ba 37,04 %.

„ „ [OH(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>, 9H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 15,00; Ba 38,16 %.

Gef.: H<sub>2</sub>O 15,02 14,80; Ba 37,73 37,38 %.

#### Methan-trisulfosaures Silber

10 g Ba-Salz der Methan-trisulfosäure werden in heißem Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Filtrat mit überschüssigem feuchten Ag<sub>2</sub>O 2 Stunden geschüttelt. Der Überschuß an Ag<sub>2</sub>O wurde abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und das Silbersalz mit Alkohol gefällt; farblose Kristalle in Wasser leicht löslich.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, Ber. 28, 2381 (1896).

0,1325 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0041 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1625 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0051 g H<sub>2</sub>O.  
 0,3151 g verbrauchten 10,91 ccm n/10-KCNS.  
 0,1843 g gaben 0,1326 g AgCl.  
 0,1077 g (krystallwasserfrei) verbrauchten 5,62 ccm n/10-KCNS.  
 Berechnet für CH(SO<sub>3</sub>Ag)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 3,03; Ag 54,41 %.  
 „ „ COH(SO<sub>3</sub>Ag)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 2,95; Ag 52,98 %.  
 „ Gef.: H<sub>2</sub>O 3,09 3,14; Ag 54,72 54,04 %.  
 Berechnet für CH(SO<sub>3</sub>Ag)<sub>3</sub>: Ag 56,10 %.  
 „ „ COH(SO<sub>3</sub>Ag)<sub>3</sub>: Ag 54,59 %; Gef.: 56,29 %.

#### Methan-trisulfosäure

5 g Ba-Salz werden in viel heißem Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach dem Erkalten wurde vom BaSO<sub>4</sub> abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom Wasser vollständig befreit. Nach mehreren Tagen hinterbleiben lange farblose Nadeln, welche an die Luft gebracht, sehr bald zerfließen. Die Säure löst sich unzersetzt spielend in Wasser und Alkohol auf und verhält sich in dieser Lösung wie eine starke Säure. Eine sehr rasch vorgenommene Schmelzpunktbestimmung ergab etwa 150°. Wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit war eine Analyse nicht durchführbar. Bagnall gibt als Schmelzpunkt der Methan-trisulfosäure 150 bis 153° an.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie  
in Wien

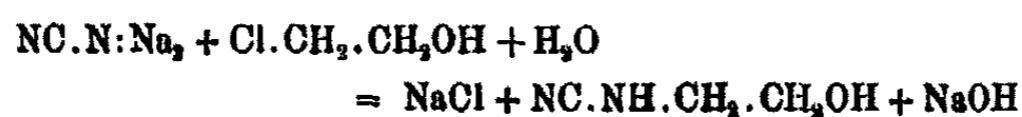
## Guanidino-Äthylalkohol

Von Emil Fromm†

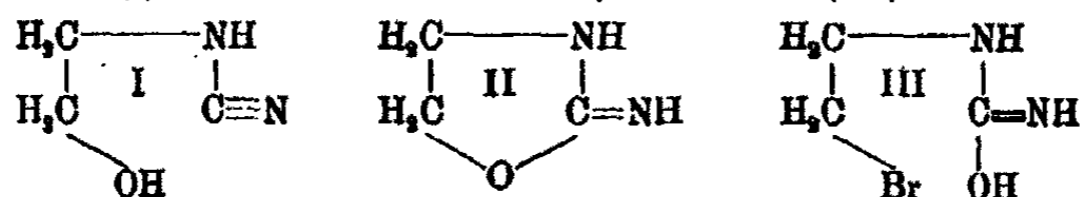
unter Mitarbeit von Paul Fautl und Julius Fisch

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

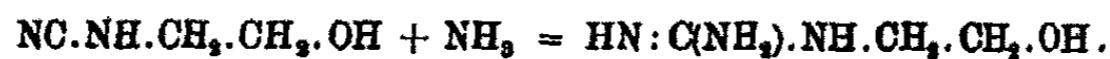
Fromm hat vor einigen Jahren mit Honold<sup>1)</sup> aus Natriumcyanamid und Äthylen-chlorhydrin eine als „Cyanamido-Äthylalkohol“ bezeichnete Substanz erhalten:



Bald darauf<sup>2)</sup> wurde aber gezeigt, daß dieser Stoff ein 2-Amido-oxazolin (II) ist, denn er erwies sich identisch mit einer von Gabriel<sup>3)</sup> hergestellten Substanz, die der Autor aus Kaliumcyanat und bromwasserstoffsäurem Bromäthylamin erhalten hatte. Dieser Stoff muß nach seinen beiden Synthesen ringförmige Struktur haben, da er sowohl aus Cyan-amido-äthylalkohol (I) als auch aus Bromäthyl-harnstoff (III) entsteht:



Das Chlorhydrat dieser Substanz addiert, wie schon Fromm und Honold gezeigt haben, ein Molekül Ammoniak und führt zum Guanidino-äthylalkohol:



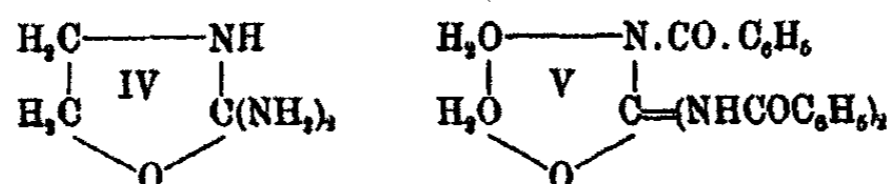
Nachdem erkannt war, daß der genannte „Cyanamido-äthylalkohol“ ein Oxazolin ist, formulierten Fromm und Frieder

<sup>1)</sup> Ber. 55, 902 (1922).

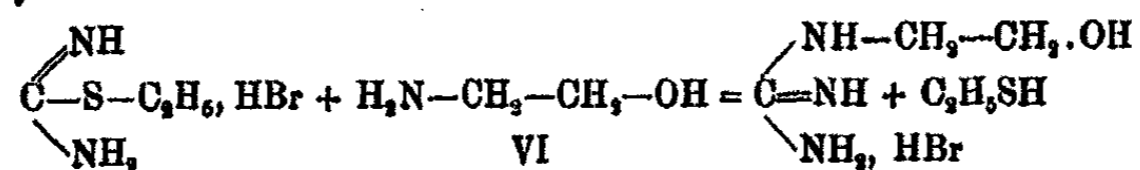
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 442, 180 (1925).

<sup>3)</sup> Ber. 22, 1199 (1889).

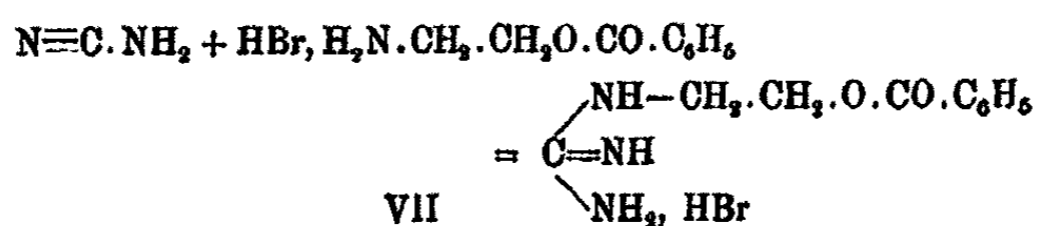
das Salmiak-additionsprodukt (IV) und dessen Tribenzoat (V) folgendermaßen:



Der nach der Formulierung von Fromm und Frieder noch fehlende Guanidino-äthylalkohol konnte nach der Synthese von Wheeler<sup>1)</sup> aus Aminoäthanol und Äthylpseudo-thioharnstoffhydrobromid entstehen:



Als man aus dem Reaktionsprodukt den vermeintlichen Guanidino-äthylalkohol als Benzoat isolierte, erhielt man dasselbe Tribenzoat, das Fromm früher in der Hand hatte. Demnach müßte sich entweder der nach jener Gleichung entstandene Stoff zu Diamino-oxazolidin (IV) ringförmig kondensiert haben, oder der  $\mu$ -Amino-oxazolidinring war bei der Einwirkung von Salmiaklösung zum Guanidino-äthylalkohol aufgesprengt worden. Die Entscheidung gelingt auf folgendem Wege: Nach Gabriel<sup>2)</sup> erhält man aus Bromäthylbenzamid, Amino-äthyl-o-benzoat. (Zur Charakterisierung dieser Substanz wurden mit Senfölen die gut krystallisierenden Sulfoharnstoffe hergestellt.) Das Amino-äthyl-o-benzoat addiert, wie zu erwarten, Cyanamid zum Guanidino-äthylalkohol-o-benzoat:



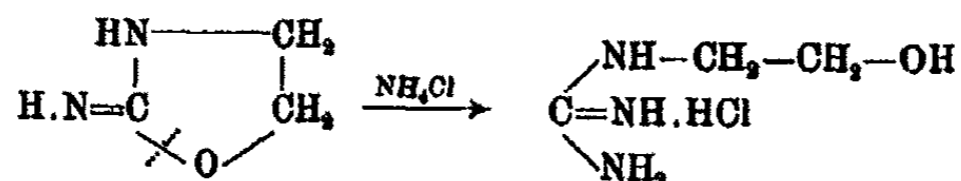
Hier kann gar kein Zweifel sein, daß tatsächlich das Benzoat des Guanidino-äthylalkohols mit offener Kette vorliegt. Man müßte denn die unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Benzoylgruppe ebenso wie ein Wasserstoffatom gewandert sein könnte. Benzoyliert man das Monobenzoat weiter, so kommt

<sup>1)</sup> Wheeler u. Jamieson, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1467.

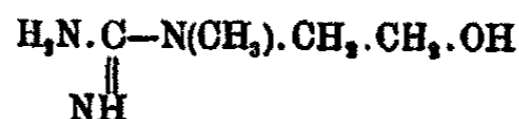
<sup>2)</sup> Ber. 23, 2495 (1890).

man zu demselben Tribenzoat, daß bereits Fromm in Händen gehabt hat und dieses muß nun tatsächlich das Tribenzoat des Guanidino-äthylalkohols sein und nicht das eines Diamino-oxazolidins.

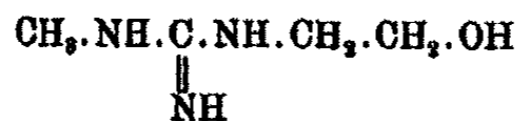
Es steht demnach fest, daß bei der Einwirkung von Cyanamid auf Äthylendioxyd ein ringförmiges  $\mu$ -Amido-oxazolin entsteht und ebenso ist es zweifellos, daß dieser Ring mit Salmiak aufgespalten wird.



Der Stoff, den bereits Fromm und Honold als Guanidino-äthylalkohol angesprochen haben, hat tatsächlich eine offene Kette und ist nicht ein Ring, wie Fromm und Frieder später behauptet haben. Da kein Grund vorliegt, daß Methylaminchlorhydratlösung auf  $\mu$ -Amino-oxazolin wesentlich anders wirkt, als Salmiaklösung, so muß der Stoff, den Fromm und Frieder als 2-Methyl-diamino-oxazolidin beschrieben haben, als Methyl-guanidino-äthylalkohol angesprochen werden. Dieser Stoff ist ein Isomeres des Kreatinols von Schotte und Priewe<sup>1)</sup>



und entspricht der Formel eines Meta-kreatinols



### Beschreibung der Versuche

#### Allyl-Sulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-Benzoes

Nach Gabriel<sup>2)</sup> wurde Bromäthylaminbromhydrat mit Benzoylchlorid behandelt und das erhaltene Produkt ( $\beta$ -Bromäthylbenzamid) durch Kochen mit Wasser in das Bromhydrat des Aminoäthanol-o-benzoates übergeführt. 2 g des erhaltenen Produktes wurden mit der äquimolekularen Menge Allylsenöl

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1927, II, 1079.

<sup>2)</sup> Gabriel, Ber. 22, 2222 (1889); Ber. 23, 2495 (1890).

und alkoholischer KOH  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Vom ausgefallenen KBr wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung eingeeengt. Beim Erkalten fällt der Sulfoharnstoff in farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Stoff bei  $92^{\circ}\text{C}$ . In analoger Weise wurde auch der Phenylsulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-benzoates dargestellt. Farblose Nadeln Schmp.  $108^{\circ}$ .

Allylsulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-benzoats:

0,1396 g gaben 0,3017 g  $\text{CO}_2$  und 0,0771 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
3,843 mg gaben 0,846 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 744 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ :		Gefunden:
C	59,04	58,94%
H	6,11	6,18 „
N	10,80	10,87 „

Phenylsulfoharnstoff:

5,785 mg gaben 0,470 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ :		Gefunden:
N	9,88	9,41%

Tribenzoat des Guanidino-äthyl-alkohols.

S-äthyl-pseudo-thioharnstoff-hydrobromid wurde aus 1,6 g fein gepulvertem Thioharnstoff und 2,2 g Bromäthyl bereitet. Nach Stehen über Nacht wurde eine alkoholische Lösung von 5 g Aminoäthanol-o-benzoat-hydrobromid und 1,1 g KOH (1 Mol) zugefügt. Als bald fiel KBr aus und der Geruch des Äthylmerkaptans trat auf. Am nächsten Tag wurde die Lösung von KBr filtriert und im Vakuum eingeeengt. Nach vollständigem Verjagen des Alkohols wurde mit Sodalösung aufgenommen und benzoyliert. Es resultierte eine weiße schleimige Masse, die unter Alkohol fest wurde. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmp.  $156^{\circ}$ . Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit dem von Fromm und Honold beschriebenen Tribenzoat ergab keine Depression.

0,1315 g gaben 0,3347 g  $\text{CO}_2$  und 0,0835 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
3,429 mg „ 0,309 ccm N bei  $20^{\circ}$  und 755 mm.

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_3$ :		Gefunden:
C	69,37	69,42%
H	5,10	5,40 „
N	10,12	10,43 „

**Pikrat des Guanidino-äthylalkohol-o-Benzozats (VII)**

1 g Cyanamid wurde in absolut alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von 5 g Aminoäthanol-o-benzoat-hydrobromid 5 Stunden im Rohr auf 115° erhitzt. Ein Teil der Lösung wurde vom Alkohol vollständig befreit und mit Sodalösung aufgenommen und benzooyliert. Es resultierte das oben beschriebene Tribenzoat vom Schmp. 156°. Der Rest des Rohrinhaltes wurde mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadelchen, Schmp. 186°.

0,1889 g gaben 0,2171 g CO<sub>2</sub> und 0,0455 g H<sub>2</sub>O.

0,1402 g „ 0,2244 g CO<sub>2</sub> „ 0,0446 g H<sub>2</sub>O.

8,216 mg „ 0,525 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	44,02	44,82 48,65 %
H	3,70	3,80 3,56 „
N	19,27	19,11 — „

**Pikrat des Guanidino-äthylalkohols (VI)**

Cyanamid und Aminoäthanol-bromhydrat in äquimolekularen Mengen wurden in absolut alkoholischer Lösung im Rohr 5 Stunden auf 115° erhitzt. Ein Teil des Rohrinhaltes wurde vom Alkohol befreit und benzooyliert. Es wurde das mehrfach beschriebene Tribenzoat vom Schmp. 156° erhalten. Der Rest wurde mit Pikrinsäurelösung gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 147°.

0,1255 g gaben 0,1498 g CO<sub>2</sub> und 0,0431 g H<sub>2</sub>O.

5,568 mg „ 1,22 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:
C	32,52	32,55 %
H	3,64	3,84 „
N	25,30	24,95 „



Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden

Von Paul Pfeiffer und Bernd Eistert

(Eingegangen am 27. November 1929)

Paul Pfeiffer und Robert Wizinger<sup>1)</sup> haben vor kurzem gezeigt, daß beim Ersatz von Wasserstoff durch Halogen in den Diaryläthylenen der Formel  $R_2C=CH_2$  als Zwischenprodukte salzartige, farbige Verbindungen auftreten, entsprechend dem Schema:



sie haben dann unter Zugrundelegung dieser Tatsache eine neue Substitutionstheorie aromatischer Verbindungen entwickelt.

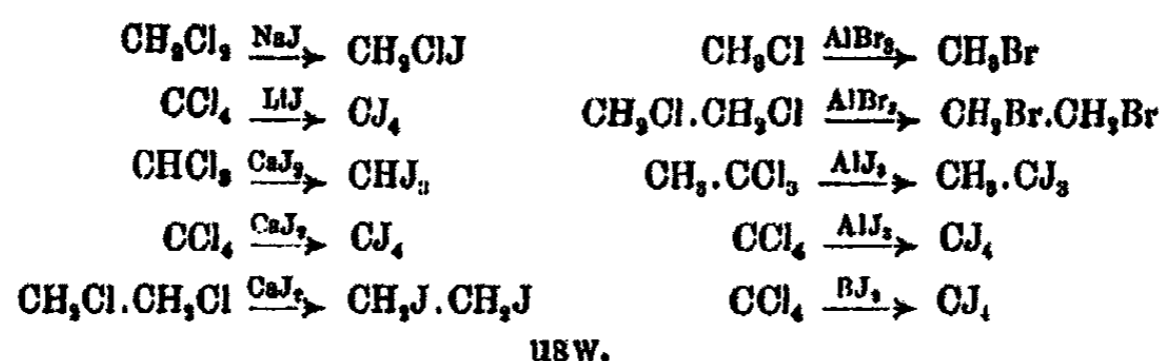
Uns interessierte nun die Frage, ob sich beim gegenseitigen Austausch von Halogenatomen ähnliche Zwischenprodukte nachweisen lassen. Wenn das auch nicht der Fall ist, so hat unsere Untersuchung doch einige interessanten Gesetzmäßigkeiten ergeben, die wir im folgenden mitteilen wollen.

Über den gegenseitigen Ersatz von Fluor, Chlor, Brom und Jod in organischen Halogeniden liegen bereits zahlreiche Beobachtungen vor, nach denen wir je nach der Natur des angewandten anorganischen Halogenids einen Austausch in der Richtung I oder II haben:

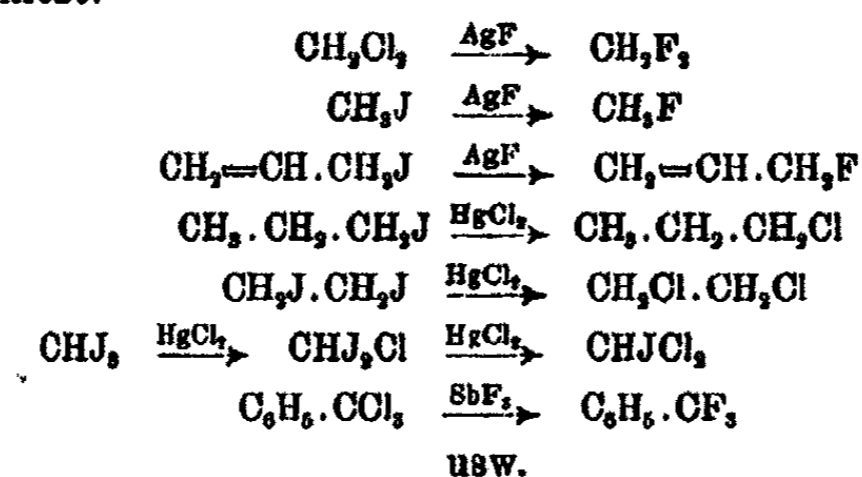


Eine Umwandlung nach dem Schema I bewirken vor allem die Alkali- und Erdalkalihalogenide, die Aluminiumhalogenide und das Borjodid:

<sup>1)</sup> A. 461, 182 (1928).



Für das Schema II kommen die Silber- und Quecksilberhalogenide in Betracht, denen sich noch das Antimonfluorid anschließt:

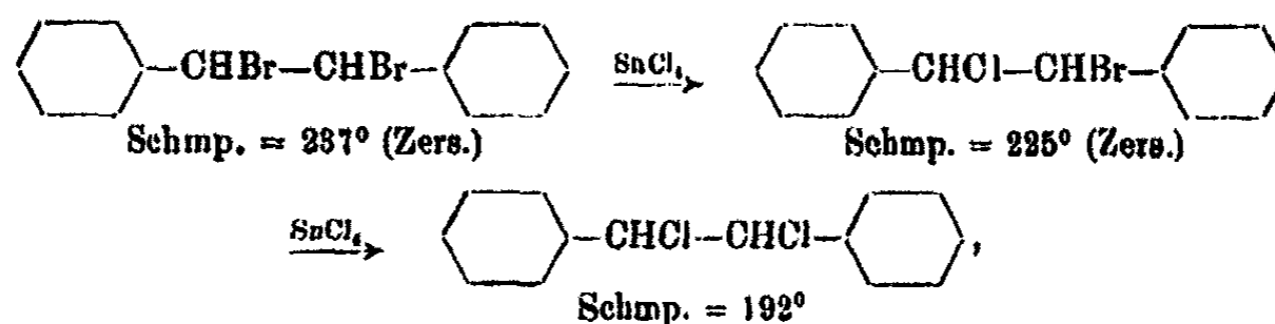


Leider fehlt bisher eine systematische Untersuchung auf diesem Gebiet, durch die erst die Frage entschieden werden kann, ob für die Richtung des Austausches in erster Linie Löslichkeitsunterschiede maßgebend sind, oder aber der polare bzw. nichtpolare Charakter des anorganischen Halogenids. Es erscheint uns verfrüht, hierauf schon jetzt eine eindeutige Antwort geben zu wollen.

Wir selbst haben den Ersatz von Brom durch Chlor bei den Bromiden der Stilbenreihe studiert, also bei einer scharf abgegrenzten Klasse von Verbindungen, wir arbeiteten in Benzollösung und nahmen als Austauschmittel Zinntetrachlorid, wodurch wir den Vorteil hatten, daß sich die Reaktionen in einem homogenen Medium abspielten, der Einfluß von Löslichkeitsunterschieden also wegfiel.

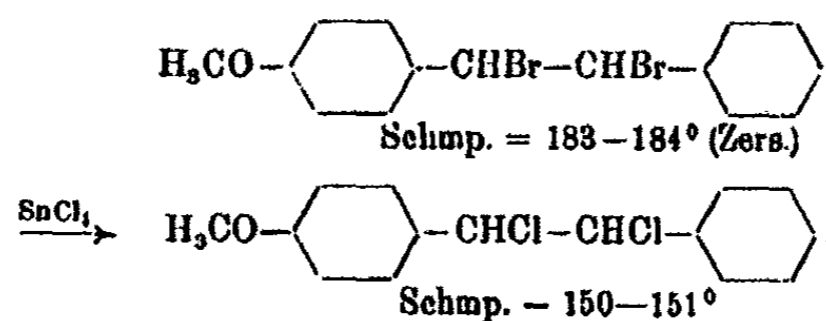
Behandelt man eine Benzollösung von Stilbenbromid etwa 5 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinntetrachlorid, so wird ein und nur ein Bromatom gegen Chlor ausgetauscht, kocht man aber eine Benzollösung des Bromids etwa eine halbe Stunde lang mit  $\text{SnCl}_4$ , so werden beide

Bromatome durch Chlor ersetzt. Wir haben so das folgende Reaktionsschema:

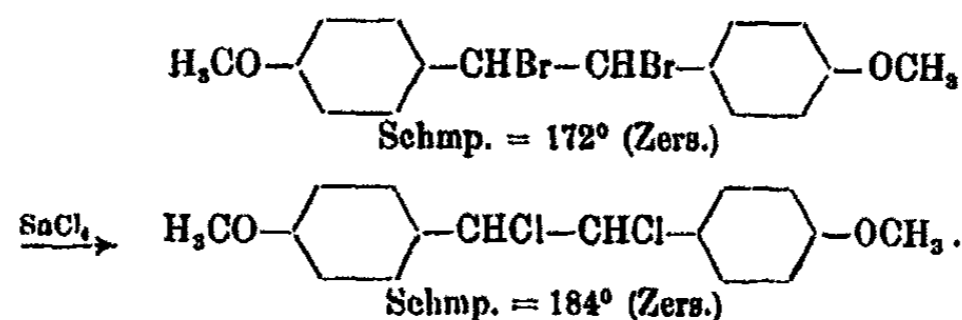


dessen Mittelglied bisher noch unbekannt war.

Noch reaktionsfähiger als das Stilbenbromid selbst ist sein 4-Methoxyderivat. In der gleichen Zeit, in der sich beim Stilbenbromid ein Bromatom gegen Chlor austauschen läßt, wird das 4-Methoxystilbenbromid in das Dichlorid der Reihe übergeführt, dem nur noch wenig Dibromid oder Chloridbromid beigemischt ist:



Führt man in das 4-Methoxystilbenbromid noch eine weitere p-ständige Methoxylgruppe ein, so erhält man eine Substanz, in der sich der Austausch von Brom durch Chlor geradezu spielend leicht vollzieht. Versetzt man die Benzollösung des Dimethoxystilbenbromids bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinntetrachlorid und läßt sie dann eine halbe Minute lang stehen, so ist das Dibromid restlos in das Dichlorid übergegangen:

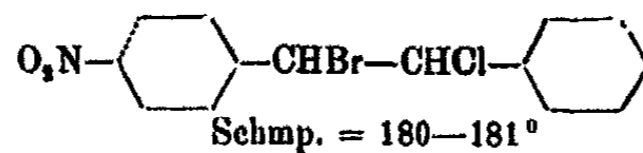


Voraussetzung für das Gelingen des Versuchs ist die Anwendung von ganz trockenem, thiophenfreiem Benzol und die

genaue Einhaltung der angegebenen Reaktionsdauer. Läßt man das ursprünglich schwach rosafarbene Reaktionsgemisch einige Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt man es kurze Zeit, so färbt es sich immer dunkler, worauf sich dann grüne, harzartige Massen absetzen.

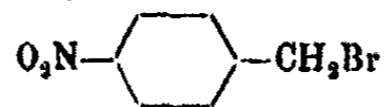
Während nach alledem das positivierende Methoxyl auflöckernd auf die Bindung des Broms in unseren Verbindungen einwirkt, übt die negativierende Nitrogruppe die entgegengesetzte Wirkung aus.

Im 4-Nitrostilbenbromid kann man, auch bei längerem Kochen der mit Zinntetrachlorid versetzten Benzollösung, nicht mehr als ein Bromatom durch Chlor austauschen; das zweite Bromatom ist durch die Wirkung der Nitrogruppe reaktionslos geworden. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Nitrogruppe dasjenige Bromatom beeinflusst, welches sich in der dem Nitrophenylrest benachbarten Methylengruppe befindet, daß also dem Chloridbromid die Formel:



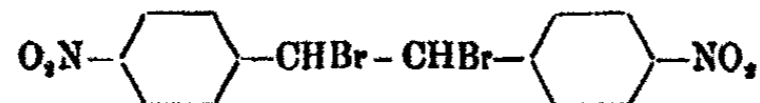
zukommt.

Beweisend für diese Annahme ist die Tatsache, daß auch 4-Nitrobenzylbromid,



stabil gegen Zinntetrachlorid ist, während Benzylbromid selbst ein locker gebundenes Bromatom enthält, das beim Erwärmen des Bromids in Benzollösung mit Zinntetrachlorid zwar nicht gegen Chlor, wohl aber gegen Phenyl ausgetauscht wird, so daß Diphenylmethan entsteht.

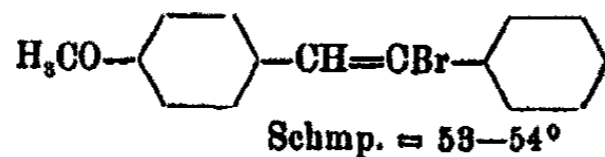
Nach dem Verhalten des 4-Nitrostilbenbromids gegen Zinntetrachlorid war zu erwarten, daß das 4,4'-Dinitrostilbenbromid:



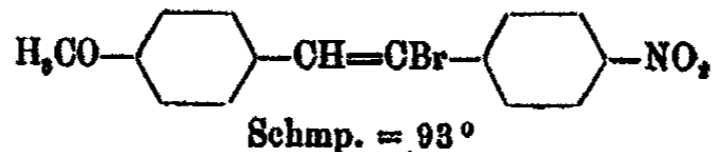
beim Kochen mit  $\text{SnCl}_4$ -haltigem Benzol ganz unverändert bleiben würde. Das ist in der Tat der Fall; beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wird das Ausgangsmaterial wieder unverändert zurückgewonnen.



Bekanntlich schmelzen die meisten Dibromide der Stilbenreihe unter Zersetzung. Das gilt für das Stilbenbromid selbst, wie auch für seine Nitro- und Methoxyderivate. Näher untersucht haben wir die Schmelzprodukte des 4-Methoxystilbenbromids und des 4,4'-Methoxynitrostilbenbromids. Es liegen hier die Monobromkörper:



und

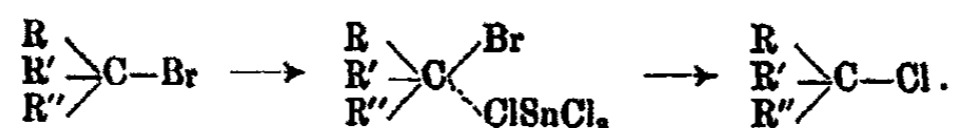


vor, die aus den Dibromiden unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen. Bei ihrer Formulierung ist die naheliegende Annahme gemacht worden, daß das Bromatom der an den methoxylierten Benzolkern gebundenen CHBr-Gruppe als Bromwasserstoff ausgetreten ist.

Über den näheren Verlauf der von uns untersuchten Ersatzreaktion läßt sich noch kein abschließendes Urteil fällen. Gegen die naheliegende Annahme, daß sich das  $\text{SnCl}_4$ -Molekül primär an das Bromatom des Bromids anlagert, worauf dann innerhalb des Komplexmoleküls der Austausch von Brom durch Chlor einsetzt, spricht die Tatsache, daß Triphenylmethylbromid beim Erwärmen der Benzollösung mit überschüssigem Zinntetrachlorid keine Veränderung erleidet, obgleich gerade in diesem Falle leicht die orangefarbene, salzartige Molekülverbindung:



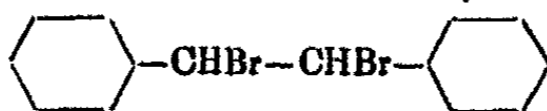
entsteht. Möglicherweise geht der Austausch von Brom durch Chlor mit Hilfe von Zinntetrachlorid so vor sich, daß das  $\text{SnCl}_4$ -Molekül zunächst mit einem Chloratom koordinativ an das zentrale Kohlenstoffatom tritt, worauf dann Abspaltung von  $\text{SnCl}_3\text{Br}$  erfolgt, unter Übergang der Nebenvalenzbindung des Chloratoms in eine Hauptvalenzbindung:



Macht man diese Annahme, so erhält man auf Grund der Pfeifferschen<sup>1)</sup> Theorie der Waldenschen Umkehrung eine einfache Erklärung für die Tatsache, daß unsere Ersatzreaktion mit einer sterischen Umlagerung verbunden sein kann.

### Versuchstell

#### 1. Stilbenbromid,



Die Darstellung des Stilbens geschah nach C. Hell<sup>2)</sup> aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Durch Einwirkung von Brom auf Stilben wurden nach den Angaben von J. Wislicenus und F. Seeler<sup>3)</sup> die beiden isomeren Bromide erhalten. Die  $\alpha$ -Form bildete Nadelchen, die bei 237° unter Zersetzung schmolzen, die  $\beta$ -Form Blättchen vom Schmelzpunkt 110—111°. Untersucht wurde die  $\alpha$ -Form.

Verhalten des  $\alpha$ -Bromids gegen Zinntetrachlorid bei Zimmertemperatur. Man löst unter Erwärmen 0,5 g Bromid in 50 ccm reinem Benzol, läßt auf 25—30° abkühlen und gibt 5 ccm Zinntetrachlorid hinzu. Nach 5 Minuten verdünnt man die farblos gebliebene Lösung mit Benzol auf das doppelte Volumen, schüttelt mit 10 ccm wäßriger Natriumacetatlösung aus, trennt die Benzolschicht ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft im Vakuum ein. Es hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder Ligroin farblose Nadelchen bildet, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

4,817 mg gaben 10,030 mg CO<sub>2</sub> und 1,78 mg H<sub>2</sub>O.  
3,253 mg „ 1,278 mg Halogen.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CHCl.CHBr.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> :		Gefunden:
C	56,85	56,79%
H	4,09	4,14
Hal.	39,10	39,30

<sup>1)</sup> A. 363, 124 (1911); Z. a. Ch. 87, 240 (1914).

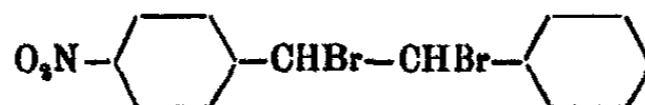
<sup>2)</sup> B. 37, 453 (1904).

<sup>3)</sup> B. 28, 2693 (1895).

Verhalten des  $\alpha$ -Bromids gegen Zinntetrachlorid beim Erwärmen. Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Bromid in 50 ccm reinem Benzol nach Zusatz von 5 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden und arbeitet wie oben auf. Das Reaktionsprodukt bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, breite, farblose Nadeln, die bei 192° ohne Zersetzung schmelzen und sich auch bei 240° noch nicht zersetzen. Der Mischschmelzpunkt mit Stilbenchlorid vom Schmp. 191—193° (dargestellt nach Zincke<sup>1)</sup>) gab keine Erniedrigung. Es findet also beim Arbeiten in der Wärme ein Austausch beider Bromatome gegen Chlor statt.

4,691 mg gaben 11,475 mg CO <sub>2</sub> und 1,95 mg H <sub>2</sub> O.		
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> .CHCl.CHCl.C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> :		Gefunden:
C	66,96	66,71%
H	4,82	4,65

## 2. 4-Nitrostilbenbromid,



Darstellung des 4-Nitrostilbens nach P. Pfeiffer und R. Sergiewskaja<sup>2)</sup> aus 4-Nitrophenylessigsäure, Benzaldehyd und Piperidin. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 155°. Der Schmelzpunkt des Bromids (fast farblose Blättchen) ist von Pfeiffer und Sergiewskaja zu 198° angegeben worden. Beim Umkrystallisieren aus Xylol steigt er auf 205—206° (Zersetzung).

Zum Ersatz von Brom durch Chlor erhitzt man eine Lösung von 0,5 g Bromid in 100 ccm reinem Benzol nach Zusatz von 5 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang zum Sieden und arbeitet nach den Angaben unter 1 auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 180—181° (Schmelzpunkt des Bromids 205° Zers., des Chlorids 150°). Es liegt hier ein Chloridbromid der Reihe vor.

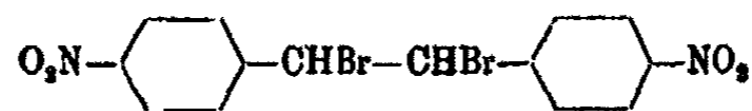
4,611 mg gaben 8,850 mg CO <sub>2</sub> und 1,22 mg H <sub>2</sub> O.		
3,128 mg „ 1,034 mg Halogen.		
Ber. für O <sub>2</sub> N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHBr.CHCl.C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		Gefunden:
C	49,84	49,39%
H	3,26	2,96
Hal.	33,91	33,06

<sup>1)</sup> B. 10, 1002, Anm. 1 (1877).

<sup>2)</sup> B. 44, 1109 (1911).



## 3. 4,4'-Dinitrostilbenbromid,



Zur Darstellung des 4,4'-Dinitrostilbens vgl. die Angaben bei J. Strakosch<sup>1)</sup> und K. Elbs und F. Bauer.<sup>2)</sup> Läßt sich bequem dadurch erhalten, daß man ein äquimolekulares Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure, dem man etwas Piperidin zusetzt, 1 Stunde lang auf 170—180° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin schmilzt das Dinitrostilben bei 286°; Schmelzpunkt der Verbindung nach Strakosch oberhalb 280°.

Das Bromid des 4,4'-Dinitrostilbens ist zuerst von Elbs und Bauer beschrieben worden. Am zweckmäßigsten wird das Bromid so dargestellt, daß man die Lösung des Dinitrostilbens in Eisessig mit überschüssigem Brom versetzt und dann einige Minuten kocht. Aus Aceton umkrystallisiert: Fast farblose, glänzende Kryställchen, die bei 288° unter Zersetzung schmelzen.

Verhalten gegen SnCl<sub>4</sub>. Man schlämmt 0,5 g Bromid in 200 ccm Benzol auf, gibt 7 ccm Zinntetrachlorid hinzu und kocht 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten schüttelt man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure durch, saugt ab und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Schwachgelbe, derbe, glitzernde Krystalle vom Schmelzpunkt (Zersetzung) 288°. — Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression. Es findet also kein Ersatz von Brom durch Chlor statt.

4,852 mg gaben 6,940 mg CO<sub>2</sub> und 1,03 mg H<sub>2</sub>O.

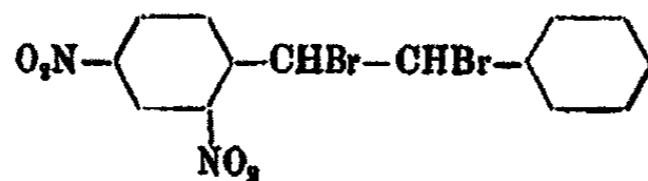
3,169 mg „ 1,174 mg Halogen.

Ber. für O <sub>2</sub> N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CHBr.CHBr.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> :		Gefunden:
C	39,07	39,01 %
H	2,35	2,38
Br	37,21	37,05

<sup>1)</sup> B. 6, 328 (1873).

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. [2] 34, 343 (1886).

## 4. 2,4-Dinitrostilbenbromide,



2,4-Dinitrostilben, dargestellt nach J. Thiele und R. Escales<sup>1)</sup> bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 139—140°. Von ihm leiten sich zwei Bromide ab, die nach den Angaben von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> dargestellt wurden. Die  $\alpha$ -Form besteht aus gelblichen Nadelchen vom Schmp. 185°, die  $\beta$ -Form aus gelblichen, derben Kryställchen vom Schmp. 145—146°.

Verhalten des  $\alpha$ -Bromids gegen  $\text{SnCl}_4$ . Man versetzt eine Lösung von 1 g  $\alpha$ -Bromid in 100 ccm Benzol mit 10 ccm Zinntetrachlorid und kocht eine halbe Stunde auf dem Wasserbad; dann läßt man erkalten, schüttelt mit verdünnter Salzsäure gut durch, wäscht die benzolische Schicht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verdampft das Benzol im Vakuum. Es hinterbleibt ein öliges Rückstand, der nach dem Verreiben mit etwas Alkohol fest wird. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Eisessig erhält man nebeneinander bräunlich gefärbte, warzenförmige Krystalle und feine Nadelchen, die sich nach dem Waschen mit etwas Äther mit Hilfe einer Pinzette einigermaßen voneinander trennen lassen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig werden die beiden Verbindungen völlig rein erhalten. Es liegen isomere Chloridbromide des 2,4-Dinitrostilbens vor von denen das höherschmelzende als  $\alpha$ -Form, das niedriger schmelzende als  $\beta$ -Form bezeichnet werden soll. Das  $\alpha$ -Chloridbromid bildet fast farblose Krystallwarzen vom Schmp. 161 bis 162°, das  $\beta$ -Chloridbromid fast farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 145—146°.

Wird das  $\beta$ -Bromid auf die gleiche Weise wie das  $\alpha$ -Bromid mit Zinntetrachlorid behandelt, so entstehen wiederum die beiden isomeren Chloridbromide mit den Schmp. 161—162° und 145—146°.

<sup>1)</sup> B. 34, 2843 (1901).

<sup>2)</sup> B. 45, 1815 (1912).

Analyse des  $\alpha$ -Chloridbromids

4,639 mg gaben 7,470 mg  $\text{CO}_2$  und 1,11 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 3,061 mg „ 0,919 mg Halogen.

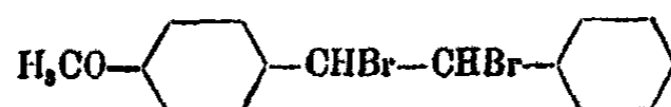
Ber. für $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ :		Gefunden:
C	43,58	43,92 %
H	2,62	2,68 „
Hal.	29,95	30,02 „

Analyse des  $\beta$ -Chloridbromids

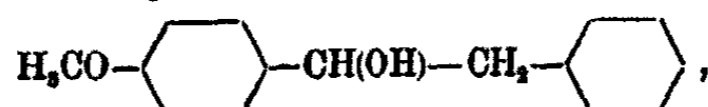
4,650 mg gaben 7,420 mg  $\text{CO}_2$  und 1,02 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 3,553 mg „ 1,069 mg Halogen.

Ber. für $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ :		Gefunden:
C	43,58	43,52 %
H	2,62	2,45 „
Hal.	29,95	30,09 „

## 5. 4-Methoxystilbenbromid,



Darstellung des 4-Methoxystilbens nach C. Hell<sup>1)</sup> aus Anisaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Wir erhielten hierbei zunächst das niedrigschmelzende Carbinol:



welches erst beim Erhitzen im Vakuum Wasser abspaltete und in das gesuchte Methoxystilben überging. Wir destillierten daher das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 20 mm Druck. Das Methoxystilben ging dann zwischen 200° und 220° über; es wurde aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 136°.

Die Darstellung des Methoxystilbenbromids geschah nach R. von Walther und A. Wetzlich.<sup>2)</sup> Die Autoren geben als Schmp. 177° an; nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin lag der Schmelzpunkt unseres Produktes bei 183—184° (Zersetzung). Nach der Analyse war das Dibromid rein.

4,810 mg gaben 8,590 mg  $\text{CO}_2$  und 1,65 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 3,003 mg „ 1,267 mg Br.

<sup>1)</sup> Ber. 37, 457 (1904).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 176 (1900).

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_5$ : Gefunden:		
C	48,65	48,70 %
H	3,88	3,84 „
Br	48,24	48,17 „

HBr-Abspaltung. Wird das Methoxystilbenbromid im Ölbad allmählich auf 180—190° erwärmt, so entwickelt sich Bromwasserstoff, aber kein Brom, und es entsteht p-Methoxy- $\mu'$ -bromstilben. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Dibromid etwa 5 Minuten lang auf die angegebene Temperatur, läßt erkalten, verreibt den braunen Rückstand gut mit Äther, filtriert und dunstet das Filtrat ein. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das beim Verreiben mit etwas Methylalkohol fest wird. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Petroläther mit Tierkohle um. Gelbe, derbe Nadelchen vom Schmp. 53—54°.

4,498 mg gaben 10,290 mg  $CO_2$  und 1,93 mg  $H_2O$ .  
 3,463 mg „ 0,955 mg Br.

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CH=CHBr.C_6H_5$ : Gefunden:		
C	62,28	62,46 %
H	4,43	4,81 „
Br	27,68	27,58 „

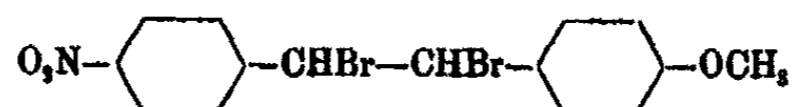
$SnCl_4$ -Einwirkung. Man löst 0,5 g Dibromid unter Erwärmen in 70 ccm thiophenfreiem Benzol, kühlt auf 25—30° ab, gibt 5 ccm Zinntetrachlorid hinzu und läßt unter Chlorcalciumverschluß 5 Minuten lang bei dieser Temperatur stehen. Dann gießt man das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 70 ccm Benzol und 200 ccm natriumacetathaltigem Wasser, trennt die Schichten voneinander, wäscht die Benzolschicht mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft im Vakuum ab. Der mehrfach aus Ligroin umkrystallisierte Rückstand bildet farblose Nadeln, die bei 150—151° unter geringer Zersetzung schmelzen.

5,011 mg gaben 11,710 mg  $CO_2$  und 2,23 mg  $H_2O$ .  
 3,157 mg „ 0,994 mg Halogen.

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CHCl.CHCl.C_6H_5$ : Gefunden:		
C	64,06	63,78 %
H	5,00	4,76 „
Halog.	25,8	31,5 „
		12*

Das Reaktionsprodukt besteht also im wesentlichen aus dem Dichlorid der Reihe, dem aber noch etwas Chloridbromid oder Dibromid beigemischt ist. In der Literatur ist das Dichlorid noch nicht beschrieben.

6. 4,4'-Nitromethoxystilbenbromid,



Das 4,4'-Nitromethoxystilben ist zuerst von R. von Walther und A. Wetzlich<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wir erhielten es durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Nitrophenyl-essigsäure und Anisaldehyd mit etwas Piperidin auf 150—160°. Die Reaktionsdauer betrug 3 Stunden. Aus Eisessig kristallisiert das Nitromethoxystilben in goldgelben Blättchen vom Schmp. 138°.

Zur Darstellung des noch unbekanntes Bromids gibt man zu einer Lösung von 2,5 g des Stilbens in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur 1,7 g Brom. Nach einstündiger Reaktionsdauer saugt man den entstandenen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Xylol um. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, die unter Zersetzung bei 166° schmelzen.

5,890 mg gaben 8,720 mg CO<sub>2</sub> und 1,45 mg H<sub>2</sub>O.

3,211 mg „ 1,224 mg Br.

Ber. für O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHBr.CHBr.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>: Gefunden:

C	48,80	44,12 %
H	3,16	3,01 „
Br	38,98	38,18 „

Erhitzt man das Bromid eine Viertelstunde lang im Öl-bade auf 150—170°, läßt dann erkalten und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man gelbe Blättchen vom Schmp. 93°, in denen der Monobromkörper



vorliegt.

4,898 mg gaben 9,600 mg CO<sub>2</sub> und 1,69 mg H<sub>2</sub>O.

3,820 mg „ 0,918 mg Br.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 184 (1900).

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,89	54,12 %
H	3,62	3,91 "
Br	23,95	24,08 "

Bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf das Dibromid (in Benzollösung) erhielten wir farblose Blättchen, die bei 200° unter Bräunung und Zersetzung schmolzen; die Analysendaten stimmten auf keine einfache Formel.

#### 7. 4,4'-Dimethoxystilbenbromid

Das Dimethoxystilben wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt, zunächst nach K. Elbs<sup>1)</sup> durch Reduktion des Kondensationsproduktes von Chloralhydrat und Anisol mit Zinkstaub und etwas Ammoniak in alkoholischer Lösung, wobei eine Umlagerung erfolgt (die Ausbeute betrug etwa 20% der berechneten Menge), dann dadurch, daß Dioxystilben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert wurde. Beide Produkte krystallisierten in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 211°.

Zur Bromierung wurde eine Lösung des Stilbens in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Brom versetzt.<sup>2)</sup> Farblose Nadeln, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

4,647 mg gaben 8,165 mg CO<sub>2</sub> und 1,73 mg H<sub>2</sub>O.  
8,029 mg „ 1,214 mg Br.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,00	47,92 %
H	4,08	4,17 "
Br	40,00	40,08 "

Versetzt man eine Lösung von 0,5 g Dimethoxystilbenbromid in 150 ccm thiophenfreiem, absolut trockenem Benzol bei 25° mit 5 ccm Zinntetrachlorid, so tritt sofort eine schwach rosa Färbung ein, die sich immer mehr vertieft (bei Feuchtigkeitszutritt dunkelgrüne Färbung). Nach 1/2 Minute gießt man die Flüssigkeit unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 47, 68 (1899).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu K. Kopp, Ber. 25, 601 (1892) und P. Hoering und K. P. Gräler, 42, 1207 (1909).

100 ccm Benzol und 200 ccm wäßriger Natriumacetatlösung und arbeitet nach den Angaben beim Methoxystilbenbromid das Reaktionsgemisch auf. Aus Ligroin und aus Xylol krystallisiert das erhaltene Produkt in farblosen Nadelchen, die unter Zersetzung bei 184° schmelzen und gemäß der Analyse aus dem noch unbekanntem Dimethoxystilbenchlorid bestehen.

4,752 mg gaben 10,860 mg CO<sub>2</sub> und 2,25 mg H<sub>2</sub>O.  
 3,097 mg „ 0,688 mg Halogen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,74	62,33 %
H	5,19	5,30 „
Hal.	22,80	22,06 „

Läßt man Zinntetrachlorid etwas länger als angegeben auf Dimethoxystilbenbromid in Benzollösung einwirken, oder erhöht man bei der Reaktion die Temperatur, so bilden sich mehr oder weniger harzartige grüne Massen, die sich sehr schwer mit wäßriger Natriumacetatlösung umsetzen. Beim Aufarbeiten wird schließlich eine gelbe Benzollösung erhalten, die beim Verdunsten ein braungelbliches Harz hinterläßt.

### 8. Benzylbromid<sup>1)</sup>

Darstellung nach J. Schramm.<sup>2)</sup> Durch Einwirkung von Brom auf Toluol im direkten Sonnenlicht. Reinigung durch fraktionierte Destillation; Siedepunkt der Hauptfraktion zwischen 195° und 205°. Eine Lösung von 3 g Benzylbromid in 75 ccm Benzol wurde nach Zusatz von 30 ccm Zinntetrachlorid in einem Schliffkolben am Steigrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben und die Benzolschicht mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine farblose Flüssigkeit, die bei 255—256° siedete. Das Destillat erstarrte allmählich zu farblosen Nadeln und schmolz dann bei 26—27°; es lag Diphenylmethan vor.

<sup>1)</sup> Die Untersuchung der Verbindungen 8, 9, 10 und 11 ist von Herrn Dr. Hansen ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Ber. 18, 608 (1885).

9. 4-Nitrobenzylbromid,  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Br}$ 

Darstellung des 4-Nitrobenzylbromids nach C. Wachen-dorff<sup>1)</sup> aus p-Nitrotoluol und Brom im Bombenrohr. Seiden-glänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99—100°.

3 g 4-Nitrobenzylbromid, gelöst in 50 ccm Benzol, wurden nach Zusatz von 30 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde nach den Angaben unter 8. aufgearbeitet. Die Benzollösung hinter-ließ beim Verdunsten große, farblose Nadeln vom Schmp. 99 bis 100°. Ausbeute 2,6 g. Ein Gemisch dieser Nadeln mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression; das Bromid war also unverändert geblieben.

10. Diphenylmethylbromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ 

Das Diphenylmethylbromid, dargestellt aus Diphenyl-methan und Brom, gereinigt durch Vakuumdestillation, bildete farblose Krystalle vom Schmp. 42—43° (Literatur-Schmelz-punkt 45°<sup>2)</sup>).

Die mit 20 ccm Zinntetrachlorid versetzte Lösung von 2 g Diphenylmethylbromid in 50 ccm Benzol wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser durch-geschüttelt und die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, fil-triert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestil-lieren des Benzols hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der etwas Öl enthielt. Er wurde zwischen zwei beschwerte Tonplatten gebracht und so 4 Stunden lang im Kühlschrank abgepreßt. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Masse vom Schmp. 73° (Ausbeute 0,7 g).

Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden gut ausgebil-dete, durchsichtige Krystalle erhalten, die benzolhaltig waren und bei 78—79° schmolzen. Sie verwitterten über Paraffin im Vakuum unter Benzolabgabe und schmolzen dann bei 92,5°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 185, 266 (1877).

<sup>2)</sup> Siehe hierzu Friedel u. Balsohn, Bull. (2) 33, 339 (1880); P. J. Montagne, Rec. 25, 405 (1900).



Es lag also Triphenylmethan vor, welches nach der Literatur benzolhaltig bei 78,2°, benzolfrei bei 92,5° schmilzt.

11. Triphenylmethylbromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$

Triphenylmethylbromid, dargestellt aus Triphenylcarbinol und Bromwasserstoff, bildete gelbstichige Krystalle vom Schmelzpunkt 152°.

0,1868 g gaben 0,0805 g AgBr (Zersetzung der Substanz mit wäßriger Soda).

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ :		Gefunden:
Br	24,75	25,18 %

Gibt man unter Vermeidung von jeglichem Feuchtigkeitszutritt zu einer Lösung von 2 g Triphenylmethylbromid in 60 ccm Benzol 20 ccm Zinntetrachlorid, so fällt ein orange-farbener Niederschlag aus, der mit der Mutterlauge eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht wird. Die pulvrige Fällung wird dann in einer besonderen Apparatur, die vollen Abschluß der feuchten Luft gestattet, abfiltriert, mit absolutem Benzol und wenig absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1288 g gaben 0,1580 g AgCl + AgBr.

0,1580 g dieses Gemisches gaben 0,1098 g Ag.

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}, \text{SnCl}_4$ :		Gefunden:
Br	18,69	11,48 %
Cl	24,29	24,06 „

Es liegt hier im wesentlichen die  $\text{SnCl}_4$ -Verbindung des Bromids vor. Der etwas zu geringe Bromgehalt zeigt, daß trotz aller Vorsicht eine geringe Menge des Bromids zum Carbinol hydrolysiert worden ist.

Bonn, im November 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

## Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden

Von Karl Lorey

(Eingegangen am 28. November 1929)

Die Tatsache, daß eine den Molekülverbindungen  
 $\text{CaCl}_2 \dots (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>1)</sup>  
 und  
 $\text{CaCl}_2 \dots (\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>2)</sup>  
 ähnliche Verbindung von Calciumchlorid mit Diazoessigester  
 von der Zusammensetzung



existiert, erweckte die Vermutung, daß noch andere Verbindungen von Diazoessigester mit Calciumsalzen erhalten werden könnten, zumal jene Verbindung meist wechselnde Zusammensetzungen aufwies. Die Untersuchungen ergaben eine Reihe neuer Verbindungen, die sich dadurch auszeichnen, daß sich ein Molekül Diazoessigester meist mit mehreren Molekülen der anorganischen Komponente verbindet.

Diazoessigester wurde mit wasserfreiem Calciumchlorid, -sulfat und -carbonat, sowie mit Calcium- und Magnesiumoxyd einige Zeit in Berührung gebracht, und zwar entweder

1. durch Verreiben der Komponenten,
2. durch Stehenlassen des Gemisches (etwa 24 Stunden),
3. durch etwa  $\frac{1}{2}$  stündiges Siedenlassen des Diazoessigesters über der Komponente im Vakuum (etwa 15 mm) unter Rückfluß.

<sup>1)</sup> Menschutkin, Chem. Zentralbl. 1906, 1716.

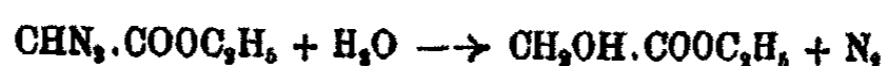
<sup>2)</sup> Strecker, Ann. Chem. 91, 355 (1854).

<sup>3)</sup> Lorey, Inauguraldiss. S. 86, Leipzig 1926.

Die erhaltenen Verbindungen wurden kurz abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen, möglichst rasch zwischen Fließpapier trocken gepreßt und sofort der Analyse unterworfen. Diese wurde folgendermaßen ausgeführt:

1. Durch längeres Evakuieren im Chlorcalciumexsiccator konnte der Diazoessigester vollkommen entfernt werden; die Gewichts-differenz vor und nach Evakuierung gab somit den Gehalt an Ester an.

2. Durch verdünnte wäßrige Schwefelsäure wurde aus dem in der Verbindung enthaltenen Diazoessigester Stickstoff entwickelt



und im Azotometer gemessen.

3. In der vom Diazoessigester befreiten Komponente wurde bei Calciumchlorid der Halogengehalt titrimetrisch mit n/10-Silbernitratlösung ermittelt, bei Calciumcarbonat und -oxyd, sowie bei Magnesiumoxyd wurden die Oxyde, bei Calciumsulfat dieses selbst gewichtsanalytisch bestimmt.

Die erhaltenen Verbindungen sollen nur aufgezählt werden, ebenso seien die angeführten Analysen sowie die Methode, nach der die Verbindung erhalten wurde, nur kurz skizziert.

Anzahl der Moleküle		Herstellungsmethode
Diazoessigester	Zweite Komponente	
1	$\text{CHN}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	1 $\text{CaCl}_2$ Verreiben der Komponenten
1	"	2 " a) Verreiben der Komponenten b) Siedenlassen des Esters über $\text{CaCl}_2$
1	"	2 $\text{CaSO}_4$ Verreiben der Komponenten
1	"	3 " Siedenlassen des Esters über $\text{CaSO}_4$ (10 Minuten)
1	"	6 " Siedenlassen des Esters über $\text{CaSO}_4$ ( $\frac{1}{2}$ Stunde)
1	"	6 $\text{CaCO}_3$ Verreiben der Komponenten
1	"	6 $\text{CaO}$ a) Siedenlassen des Esters über $\text{CaCO}_3$ b) Stehenlassen des Gemisches c) Verreiben der Komponenten
1	"	1 $\text{MgO}$ Siedenlassen, Stehenlassen u. Verreiben

Die Analysen ergaben im allgemeinen keine gut mit der Theorie übereinstimmenden Werte, wie es auch bei der Unbeständigkeit der Verbindungen nicht anders erwartet werden kann.



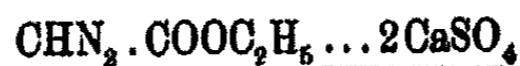
Erhalten durch Verreiben von  $\text{CaCl}_2$  mit Diazoessigestern und Waschen mit Äther.

	Gefunden:	Theoretisch:
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	48,8	49,8 %
Ester . . . . .	51,7	50,7 „



Erhalten I. durch Verreiben und Waschen mit Äther,  
II. durch Siedenlassen des Diazoessigesters unter Rückfluß im Vakuum über Calciumchlorid und Waschen mit Äther.

	Gefunden:		Theoretisch:
	I.	II.	
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	68,7	64,1	66,1 %
Ester . . . . .	36,8	35,9	33,9 „



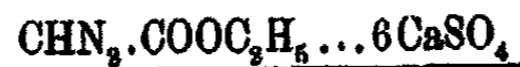
Erhalten durch Verreiben der Komponenten und Abpressen mit Fließpapier.

	Gefunden:	Theoretisch:
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	70,7	70,5 %
Ester . . . . .	29,8	29,5 „



Erhalten durch Sieden im Vakuum unter Rückfluß (10 Min.) und Auspressen zwischen Fließpapier.

	Gefunden:	Theoretisch:
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	76,9	78,2 %
Ester . . . . .	23,1	21,8 „



Erhalten durch Sieden im Vakuum unter Rückfluß ( $\frac{1}{2}$  Stde.) und Auswaschen mit Äther.

	Gefunden:	Theoretisch:
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	87,8	87,8 %
Ester . . . . .	12,2	12,2 „



Erhalten durch Verreiben und Abpressen.

	Gefunden:	Theoretisch:
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	88,7	84,0 %
Ester . . . . .	16,3	16,0 „

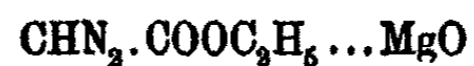


Erhalten I. durch Sieden im Vakuum und Abpressen,  
 II. durch Stehenlassen der Komponenten und Abpressen,  
 III. durch Verreiben und Auswaschen mit Äther.

	Gefunden:			Theoretisch:
	I.	II.	III.	
CaO . . . . .	74,3	71,9	74,8	74,7 %
Ester . . . . .	25,7	28,1	25,2	25,3 „

Hier wurde auf drei verschiedene Methoden dieselbe Verbindung erhalten, was als Beweis für die tatsächliche Existenz dieser Verbindungen herangezogen werden kann.

Die entsprechende Verbindung von einem Molekül Diazoessigester mit sechs Molekülen Magnesiumoxyd zu erhalten, gelang nicht. Mehrere Versuche ergaben immer nur



	Gefunden:	Theoretisch:
MgO . . . . .	26,1	26,1 %
Ester . . . . .	73,9	73,9 „

#### Eigenschaften und Konstitution

Die vorstehenden Verbindungen bilden lockere Pulver von weißgelber bis kanariengelber Farbe. Ein Lösungsmittel wurde nicht gefunden. Mit Wasser werden die Komponenten zurückgebildet. Sie verlieren im Vakuum sämtlichen Diazoessigester und geben diesen auch beim Erwärmen fast vollständig entweder langsam oder unter Verpuffen ab. Sie riechen stark nach Diazoessigester, welcher beim Schütteln mit absolutem Äther vollständig in diesen übergeht. Mit verdünnten wäßrigen Säuren wird quantitativ Stickstoff entwickelt. Alles deutet darauf hin, daß der Ester nur lose gebunden ist.

Die Molekülverbindung  $\text{CHN}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots 2 \text{CaSO}_4$  entspricht durchaus dem Hemihydrat des Calciumsulfats  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaSO}_4$ .

Verreibt man dieses Hemihydrat mit Diazoessigester, so nimmt es Diazoessigester auf; wahrscheinlich nach folgender Reaktionsgleichung:

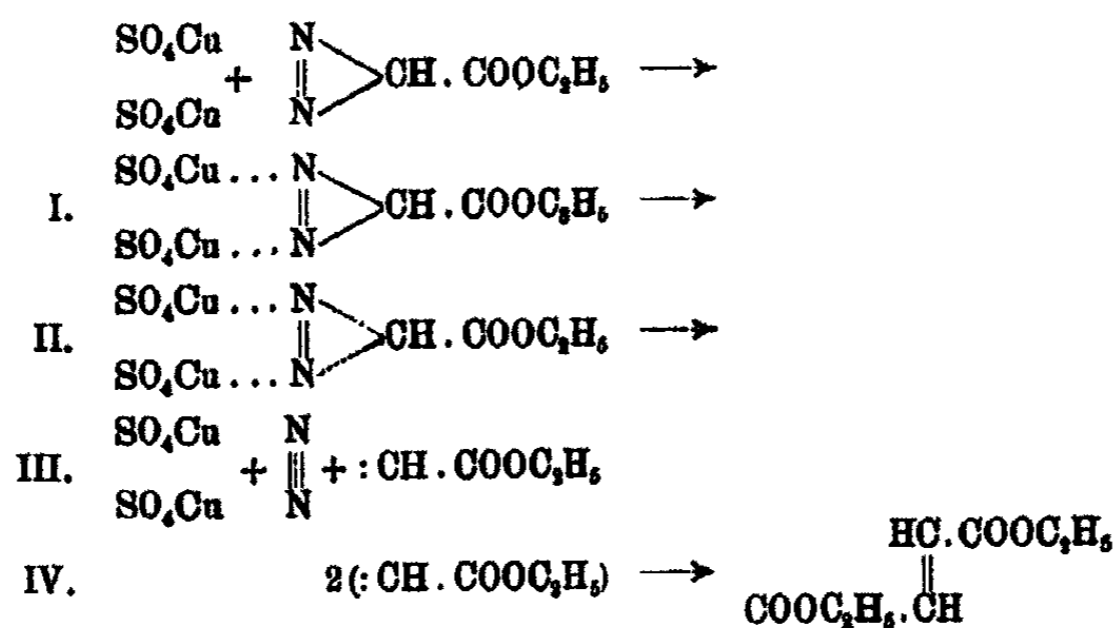


denn dem resultierenden Gemisch entspricht annähernd das Resultat der Analyse:

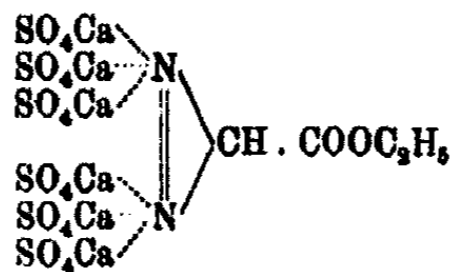
	Gefunden:	Theoretisch:
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	78,2	72,5 %
H <sub>2</sub> O . . . . .	6,0	4,8 „
Ester . . . . .	20,8	22,8 „

Die bisher erwähnten Verbindungen wurden außerdem noch durch isobaren Abbau sichergestellt.

Verbindungen von Schwermetallsalzen mit Diazoessigester zu erhalten, scheiterte an deren Unbeständigkeit. Wasserfreies Cuprisulfat reagiert spontan mit Diazoessigester unter Feuererscheinung und Entwicklung von brenzligen Dämpfen. Es gelang, das Reaktionsprodukt zu fassen und als Fumarsäurediäthylester zu identifizieren. Läßt man nämlich auf Diazoessigester, der in absolutem Äther gelöst ist, bei 27° wenig wasserfreies Kupfersulfat einwirken, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung fast quantitativ Fumarsäurediäthylester. Diese Reaktion läßt einige Schlüsse auf die Konstitution solcher Verbindungen, wie z. B. CHN<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...6CaSO<sub>4</sub>, zu. Da eine geringe Menge wasserfreies Kupfersulfat eine größere Menge Diazoessigester zersetzt, selbst aber unverändert bleibt, so muß man eine katalytische Wirkung annehmen. Deren Mechanismus könnte man sich folgendermaßen vorstellen:



Man kann also annehmen, daß die Reaktion des Diazoessigesters mit Calciumsulfat schon bei der ersten Stufe stehen bleibt, und daß die Verbindung  $\text{CHN}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot 6\text{CaSO}_4$  z. B.



konstituiert ist, vielleicht unter Auflösung der Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen.

\_\_\_\_\_

Mitteilung aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala  
(Prof. Dr. L. Ramberg)

## Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsen- verbindungen, speziell Arsonessigsäure II<sup>1)</sup>

Von Bertil Englund

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 8. November 1929)

In einer früheren Arbeit (1) wurde eine Methode beschrieben, die sich zum Studium der Konfiguration der Polyoxyverbindungen eignet. Es wurde dort gezeigt, daß gewisse Arsenverbindungen leicht mit solchen organischen Körpern reagieren, in denen wenigstens zwei Hydroxylgruppen einander räumlich nahe stehen. In dieser Hinsicht stimmten die Ergebnisse mit denen der „Borsäure“- und „Aceton“-methoden von Böseken (2) überein. Als Maß des Reaktionsvermögens diente der Quotient

$$L = \frac{\text{Löslichkeitszunahme der Arsenverbindung}}{\text{Diolkonzentration}},$$

der bei nicht zu großen Konzentrationen einen für das betreffende Diol charakteristischen, konstanten Wert annimmt. Als Lösungsmittel diente 99 prozent. Eisessig.

Im folgenden wird über einige neuen mit der „Arsenmethode“ erhaltenen Resultate und über eine Modifikation derselben berichtet werden.

### 1. Die aliphatischen Glykole

#### a) Darstellung

Da mehrere der hier untersuchten einfachen Glykole wenig bekannt sind, werde ich zunächst ihre Darstellung und Eigenschaften kurz besprechen.

<sup>1)</sup> Literaturhinweise am Schlusse des Aufsatzes.



**Butan-1,2-diol.** Die Dämpfe von reinem norm. Butylalkohol wurden bei  $500^{\circ}$  über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus Ammoniumalaun) geleitet. Das gebildete Butylen wurde mit NaOH gewaschen und in gekühltem Brom oder besser einer Chloroformlösung von Brom aufgenommen. 100 g Brom wurden in einer Stunde verbraucht. Das  $\alpha$ -Butylendibromid wurde fraktioniert und der bei  $163$ – $167^{\circ}$  übergehende Anteil durch Kochen mit Pottaschelösung in Diol verwandelt. Nach 30 Stunden war alles gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgelaugt und die Lösung auf dem Ölbad bis  $220^{\circ}$  destilliert. Durch vorsichtiges Fraktionieren wurde das Glykol isoliert. Sdp.  $189$ – $191^{\circ}$  (Thermometer ganz im Dampf). Dickflüssig, von schwach süßem und etwas bitterem Geschmack.

**2-Methyl-propan-1,2-diol.** Darstellung aus Isobutylalkohol, sonst wie bei Butan-1,2-diol. Siedepunkt des Isobutylendibromids  $148$ – $149^{\circ}$ , Siedepunkt des Glykols  $180$ – $183^{\circ}$ . Dickflüssig, schmeckt süß.

**Butan-2,3-diol, meso.** Vgl. Böeseken und Cohen (3). 50 g reiner sekundärer Butylalkohol wurde im Laufe von 2 Stdn. in 100 ccm Phosphorsäure, spez. Gew. 1,7, bei  $210^{\circ}$  eingetröpfelt. Lebhaftes Gasentwicklung. Das Gas wurde mit NaOH gewaschen und in 45 g gut gekühltem Chloroform aufgenommen. Als Absorptionsgefäß diente ein 30 cm langes Zehnkugelrohr nach Ekman. Zu der Butenlösung wurde eine berechnete Menge Brom in Chloroform bei  $0^{\circ}$  gesetzt. Durch wiederholtes Fraktionieren wurde das „Pseudobutylendibromid“ mit Siedepunkt  $155$ – $156^{\circ}$  rein erhalten. Überführung in Diol wie oben. Siedepunkt des Glykols  $184^{\circ}$ . Dickflüssig, von süßem Geschmack.

**Butan-2,3-diol, racem.** Vgl. Böeseken und Cohen (3). Zu einer wie oben dargestellten Lösung von Buten in Chloroform wurde unter kräftigem Turbinieren eine gekühlte Mischung von Essigsäureanhydrid und Perhydrol (30 %) bei  $-10^{\circ}$  geträpfelt. Die Peressigsäure wird vom Buten aufgenommen; der Verlauf der Reaktion läßt sich durch Probeentnahme und Titrieren verfolgen. Nach 15 Stunden war die Reaktion beendet, die stark saure Lösung wurde mit konz. KOH neutrali-

siert und das Glykol mit Chloroform kontinuierlich ausgezogen und dann fraktioniert. Sdp. 178—182°. Dickflüssig, schmeckt süß und bitter.

Bemerkung. Es wurden Versuche unternommen, Butan-2,3-diole durch Reduktion von Diacetyl mit Natrium zu erhalten; sie führten jedoch zu sekundärem Butylalkohol. — Mit 3-Amino-butanol-2 konnte zwar die Umsetzung mit Nitrit durchgeführt werden, ein Glykol ließ sich aber aus den Reaktionsprodukten nicht isolieren.

Butan-1,3-diol (nach Halpern(4). 11 g Acetaldo in 250 ccm Wasser wurden mit 6 g aktiviertem Aluminium behandelt. Nach 2 Tagen wurde filtriert und die wäßrige Lösung eingedampft, bis eine sirupöse Flüssigkeit zurückblieb, und diese der Destillation unterworfen. Siedepunkt des Glykols 205—208°. Dickflüssig, von süßem Geschmack.

Pentan-1,4-diol (nach Semmler(5). Zu 5 g Valerolacton in 100 ccm absolutem Alkohol wurden schnell 15 g Na gesetzt. Das nach kurzer Zeit entstehende Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt, die Lösung mit Eisessig neutralisiert, vom auskristallisierten Acetat befreit und mit Äther kontinuierlich ausgezogen. Siedepunkt des Glykols 220°. Dickflüssig, schmeckt schwach süß.

Hexan-2,5-diol. Acetylaceton wurde mit Natrium folgendermaßen reduziert. Die ätherische Lösung des Diketons wurde in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche über Wasser geschichtet. Etwa die doppelte der zur Reduktion nötigen Menge Natrium wurde in kleinen Stücken allmählich zugegeben. Die wäßrige Schicht wurde durch Zusatz von Eisessig möglichst neutral gehalten. Schließlich wurde das Glykol ausgeäthert und isoliert. Sdp. 218°.

Dekan-1,10-diol. Sebacinsäuredimethylester, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Sebacinsäure mit Schwefelsäure als Katalysator in sehr guter Ausbeute erhältlich, wurde wie Acetylaceton mit Natrium in ätherischer Lösung reduziert. Das Diol krystallisierte aus Äther, wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 71°. Schmeckt zuerst bitter, dann durchdringend süßlich.

## b) Meßresultate

Das Verhalten der Glykole gegen Arsenverbindungen wurde durch Löslichkeitsmessungen untersucht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind schon früher beschrieben worden.

Es bezeichnet

$g$  die eingewogene Menge Glykol in Gramm,

$M$  das Mol.-Gew. des Glykols,

$V$  das Volumen Lösungsmittel in ccm,

$v$  das beim Titrieren der Probe (2 ccm) verbrauchte Volumen 0,05/n-KBrO<sub>3</sub>-Lösung,

$v_0$  das entsprechende Volumen für  $g = 0$ .

Dann wird

$$L = \frac{v - v_0}{80} \cdot \frac{1000 g}{M V}.$$

$L_s$  bezieht sich auf die Messungen mit Arsonessigsäure als Bodensubstanz,  $L_T$  auf die Kontrollversuche mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>1)</sup>

Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. I wiedergegeben und können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1.  $\alpha$ -Glykole haben bedeutend größeren Effekt auf die Löslichkeit der Arsenverbindungen als andere Glykole.

2. Die Einführung von Alkylradikalen in Glykole vermehrt deren Effekt. Es macht sich ein deutlicher Einfluß von Anzahl und Stellung der Substituenten bemerkbar.

3. Stereoisomere haben verschiedene Effekte.

Tabelle I

$v_0 = 2,44$

	$M$	$g$	$V$	$v$	$L_s$	$L_T$
Äthan-1-2-diol	62,1	0,0713	7	5,04	0,198	0,150
 CH <sub>2</sub> OH		1175	5	9,55	228	
 CH <sub>2</sub> OH		3238	5	20,52	214	
					206	
Propan-1-2-diol	76,1	0565	4	7,36	331	244
 CH <sub>2</sub> -CHOH		1494	4	14,36	304	
 CH <sub>2</sub> OH		1880	4	17,40	302	
					312	

<sup>1)</sup> Vgl. dieses Journ. [2] 122, 125 (1929).

Tabelle I (Fortsetzung)

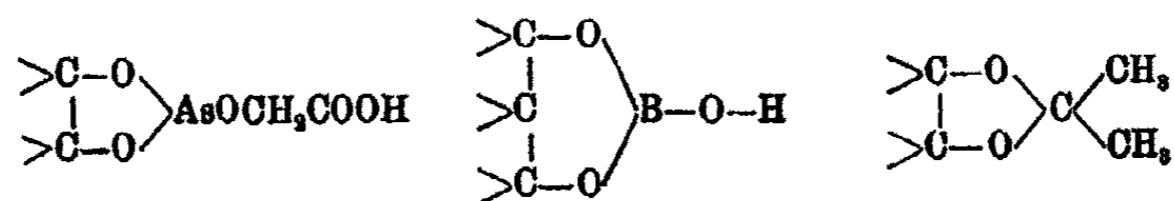
	<i>M</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>v</i>	<i>L<sub>S</sub></i>	<i>L<sub>T</sub></i>
Butan-1-2-diol $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90,1	0,0477 0941 1450	4 4 4	7,06 11,39 15,61	0,487 429 408 <hr/> 425	0,482
2-Methyl-propan-1-2-diol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{COH} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90,1	0457 0985 1539	4 4 4	6,81 11,29 15,72	429 404 388 <hr/> 407	362
Butan-2-3-diol meso $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHOH} \end{array}$	90,1	0477 0925 1698	4 4 4	7,37 11,40 18,18	467 436 417 <hr/> 440	485
Butan-2-3-diol racem. $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHOH} \end{array}$	90,1	0428 0914 1237	4 4 4	5,75 9,87 11,64	350 341 335 <hr/> 342	394
Pinakon $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{COH} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 > \text{COH} \end{array}$	118,1	0513 1144 1522	5 5 5	6,09 10,24 12,41	525 504 485 <hr/> 505	480
Propan-1-3-diol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	76,1	0640 1104 2487	5 5 5	3,26 3,79 5,34	061 058 055 <hr/> 058	031
Butan-1-3-diol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90,1	0913 1208 2755	6 4 4	3,21 3,85 5,15	057 053 045 <hr/> 052	061
Pentan-1-4-diol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	104,1	0541 1000	5 4	2,94 3,45	060 053 <hr/> 057	015
Hexan-2-5-diol $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHOH} \end{array}$	118,1	1979 2038	5 3	5,26 7,01	105 099 <hr/> 102	117
Dekan-1-10-diol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	174,1	0494	3,5	2,83	060	029

Aus dem Verhalten der stereoisomeren Butan-2,3-diole (sogen. Pseudobutylenglykole) sieht man, daß die sterischen Verhältnisse in den Glykolemolekülen von größter Bedeutung für deren Reaktionsvermögen sind und (was meines Wissens bisher nicht gezeigt ist) sogar größere Unterschiede hervorrufen als die, welche zwischen Glykolen, in denen die Hydroxylgruppen an primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen stehen, vorausszusehen sind. Ein näheres mathematisches Studium der heterogenen Gleichgewichte zeigt, daß die untersuchten  $\alpha$ -Glykole demselben „Reaktionstypus“ wie Äthylenglykol und Pinakon angehören: es bilden sich Diglykolester der Arsonessigsäure.

$L$  ist ein relatives Maß der chemischen Einwirkung. (Siehe weiter unten.)

### c) Reaktionsmechanismus

Die charakteristische Reaktionsweise der Polyoxyverbindungen mit Arsenverbindungen, Borsäure, Ketonen und Aldehyden hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß Verbindungen mit einer besonderen Struktur entstehen. Es wird allgemein angenommen, daß diese Reaktionen in der Bildung cyclischer Strukturen bestehen, z. B.



Diese Frage ist in den letzten Jahren von neuen Gesichtspunkten aus bearbeitet worden. Auf die umfassenden Arbeiten von Böseken und seinen Schülern kann hier nur verwiesen werden. (Literaturhinweise in meiner früheren Veröffentlichung.) Beim Studium der Bildung cyclischer Acetale sind verschiedene Forscher zu teilweise widersprechenden Ergebnissen gelangt. So finden Dworzak und Lasch (6), daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykole mit gleichgroßer Ausbeute Acetale mit aliphatischen Aldehyden geben, Hill, Hibbert und Timm (7, 8), daß im allgemeinen 6-gliedrige Ringe (also aus  $\beta$ -Glykolen) leichter als 5- und 7-gliedrige entstehen. Dworzak und Herrmann (9) zeigen in einer neulich erschienenen Arbeit, daß die Ketone bei der Reaktion mit Glykolen die Bildung von 5-Ringen bevorzugen,

die Aldehyde dagegen die von 6-Ringen. Außerdem macht sich wenigstens bei Ketonen ein weiterer Einfluß geltend: die im Molekül vorhandenen Methylgruppen beeinträchtigen die Acetalbildung, was die angeführte einfache Regel kompliziert.

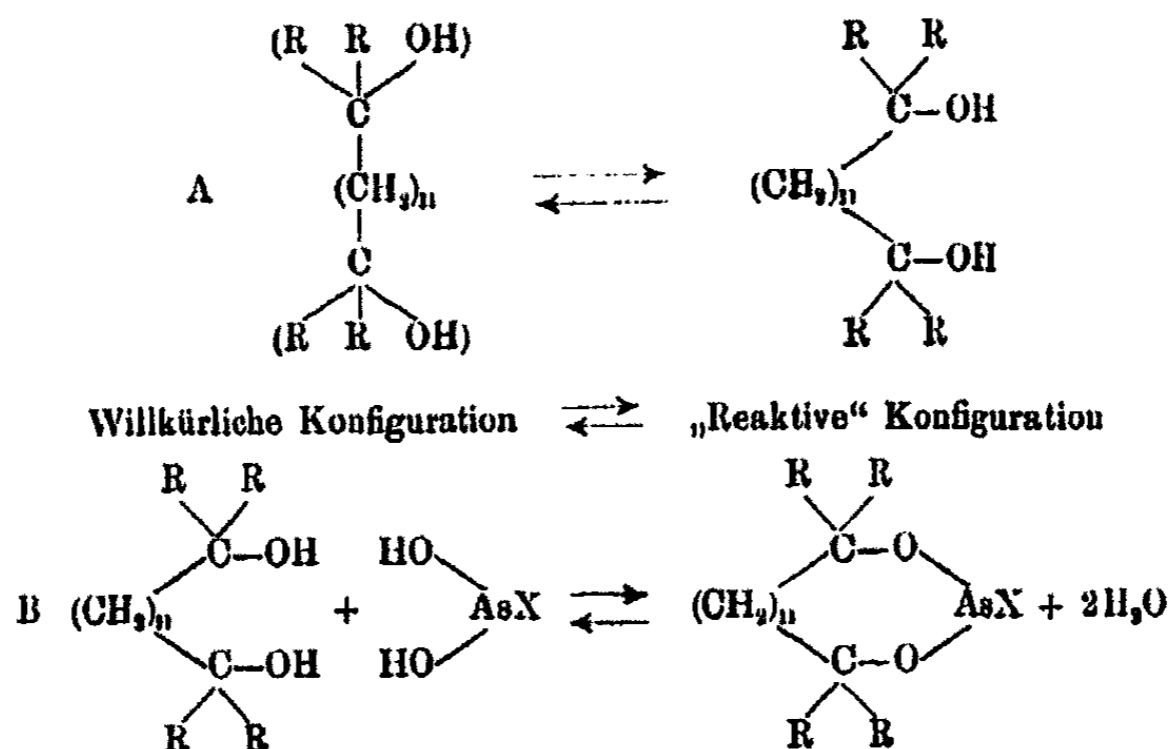
In diesem Zusammenhang verdienen einige schon 1905 von Petrenko-Kritschenko (10) in einem Aufsatz „Über die Leichtigkeit der Bildung ringförmiger Verbindungen“ ausgesprochenen Ansichten Beachtung. „Die Bildung cyclischer Verbindungen hängt von zwei Faktoren ab: von der Arbeit, die zur Überführung der offenen Kette in die ringförmige Konfiguration erforderlich ist und weiter von der Arbeit die beim Übergang der letzteren in den entsprechenden Cyclus geleistet wird.“ Petrenko-Kritschenko hat die Reaktion der Chlorhydrine mit Kali sowie die der Dibromide mit Zinkstaub experimentell geprüft und gefunden, daß die  $\alpha$ -Verbindungen viel leichter reagieren als die anderen. Er zieht aus seinen Ergebnissen den Schluß, „daß das Spannungsverhältnis der zu erhaltenden Ringe keine ausgesprochen dominierende Rolle spielt.“ Und weiter, „daß die Lehre, nach welcher die fünf- und sechsgliedrigen Ringe im Vergleiche zu den anderen sich leichter bilden, zu allgemein ist und daher begrenzt werden muß.“

---

Man kann die Reaktion zwischen einem aliphatischen Glykol  $(\text{CH}_2)_n(\text{CR}_2\text{OH})_2$  und einer Arsenverbindung  $\text{XAs}(\text{OH})_2$  als aus zwei prinzipiell verschiedenen, konsekutiven Gleichgewichten zusammengesetzt auffassen. Sie kann dann durch folgende Formelbilder dargestellt werden (S. 198).

Es soll hierzu bemerkt werden, daß diese Formeln eigentlich nicht Gleichgewichte, wie solche gewöhnlich gefaßt werden, versinnlichen. Die Symbolen bezeichnen ja nicht die chemischen Individuen, sondern diejenigen Moleküle, deren Konfiguration zwischen gewissen Grenzen liegt.

Die Lage des Gleichgewichts  $A$  zwischen den „reaktiven“ Molekülen (d. h. denen, in welchen die Hydroxylgruppen eine die Reaktion mit den am Arsen gebundenen Gruppen ermöglichende Stellung haben) und allen anderen Glykolmolekülen ist von ihren sterischen Verhältnissen abhängig. In erster Linie sind hier die Biagsamkeit der Kohlenstoffkette und die



intramolekularen Kräfte von Bedeutung. Das Gleichgewicht *B* veranschaulicht die eigentliche chemische Reaktion. Die wichtigsten Faktoren, welche die Lage dieses Gleichgewichtes beeinflussen, sind: die Stabilität des entstehenden Ringsystems, der chemische Charakter der OH-Gruppen und die individuellen Eigenschaften der Arsenverbindung.

Wenn nun z. B. in einer Serie von Glykolen, die unter den gleichen äußeren Bedingungen mit einer gewissen Substanz reagieren, nur chemisch gleichartige Substituenten *R* eingehen und der Ringtypus infolge der Struktur festgelegt ist, können die sterischen Verhältnisse studiert werden. (Ganz besonders gilt ja dies für Stereoisomere, was schon von Hermans (11) betont worden ist.) In einem solchen Fall sind die *L*-Werte für die Lage des Gleichgewichtes *A* charakteristisch. Ein relativ großer *L*-Wert bedeutet dann mit anderen Worten, daß die Hydroxyle in der betreffenden Verbindung einander im Mittel verhältnismäßig nahe stehen.

In der erwähnten Serie von  $\alpha$ -Glykolen sind die Faktoren, die das Gleichgewicht *B* bestimmen, einander von Fall zu Fall möglichst ähnlich. Es sei hier bemerkt, daß *B* die beiden möglichen Reaktionstypen (Reaktionen mit 1 oder 2 Mol. Diol) umfaßt, was natürlich den hier hervorgehobenen prinzipiellen Unterschied von *A* und *B* nicht beeinflusst. Da die aliphatischen  $\alpha$ -Glykole nach dem vorliegenden präparativen und rech-

nerischen Material demselben Reaktionstypus angehören, wird die Bedeutung des Quotienten  $L$  als Maß der sterischen Verhältnisse nicht beeinträchtigt.

Schwieriger gestaltet es sich, aus den vorliegenden Tatsachen Schlüsse über die Konfiguration der  $\alpha$ -Glykole zu ziehen. Die Verhältnisse sind hier nicht so übersichtlich wie z.B. bei Hydrobenzoinen, Benzpinakon und Weinsäuren, wo gewisse Radikale die Konfiguration der Moleküle bestimmen. Bei den aliphatischen Glykolen gibt es keine derartigen dominierenden Gruppen. Wie aus der Zusammenstellung in Tab. II ersichtlich ist, gehen die durch Phenyl- und Methylsubstitution im Äthylenglykol verursachten Effekte in entgegengesetzter Richtung. Eine naheliegende Annahme, daß die Substitution den chemischen Charakter der OH-Gruppen verschiedenartig beeinflusst, ist nicht stichhaltig, da ja bei den Paaren von Stereoisomeren der Effekt umgekehrt ist. Die kühne Hypothese Böesekens, daß Methylgruppen einander anziehen (obwohl er sonst meint, daß gleiche Gruppen einander abstoßen), kann zwar das Verhalten der drei hier genannten Glykole erklären, steht aber mit den chemischen Eigenschaften der übrigen von mir geprüften Glykole in keinem Zusammenhang. Ohne auf diese subtilen Fragen näher einzugehen, sei hier nur angeführt, daß sich die gefundenen Effekte qualitativ abschätzen lassen, wenn man annimmt, daß sich Alkylgruppen und Hydroxylgruppen gegenseitig abstoßen (unter Zugrundelegung des gewöhnlichen dynamischen Modells des Glykolemoleküls). Diese Fragen könnten vielleicht durch eine Untersuchung der allgemeinen Symmetrieverhältnisse solcher Moleküle sowie durch Messungen ihrer Dipolmomente näher geklärt werden.

Tabelle II

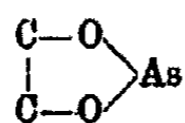
	$R = C_6H_5$	$R = CH_3$
$\begin{array}{c} CRHOH \\   \\ CRHOH \end{array}$ racem.	$L_S = 0,480$	0,342
$\begin{array}{c} CRHOH \\   \\ CRHOH \end{array}$ meso.	0,860	0,440
$\begin{array}{c} CR_2OH \\   \\ CR_2OH \end{array}$	0,050	0,505



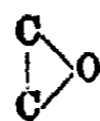
Tabelle III

	$n = 0$ $\alpha$ -Glykol 5-Ring	$n = 1$ $\beta$ -Glykol 6-Ring	$n = 2$ $\gamma$ -Glykol 7-Ring
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$I_S = 0,206$	0,058	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	0,244	0,052	0,057
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{COH} \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	0,407	—	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{CH}_3-\text{CHOH} \end{array}$	meso. 0,440 racem. 0,342	—	0,102

Über die Tendenz zur Ringbildung bei strukturell verschiedenen Glykolen orientiert die schematische Tab. III. Es ist nicht möglich, die Bildung des cyclischen Systems für sich zu studieren, da man hier von den sterischen Faktoren (d. h. Gleichgewicht  $A$ ) nicht absehen kann. Wir betrachten hier den „Bruttoeffekt“. Der große Unterschied zwischen  $\alpha$ -Glykolen und den Glykolen mit längerem Abstand zwischen den Hydroxylen ist auffallend. Diese Befunde stimmen mit Petrenko-Kritschenkos überein. Die Reaktion, die hier zur Bildung eines 5-gliedrigen Ringes



führt, entspricht der Entstehung des 3-gliedrigen Ringes



bzw. der Doppelbildung bei den von ihm untersuchten Reaktionen. Obwohl die hier erörterten Heteroringsysteme natürlich nicht in allen Beziehungen mit homocyclischen Kohlenstoffringen vergleichbar sind, sei hier auf die Ergebnisse verwiesen, zu denen Wojnicz-Sianozencki(12) in einer mathematischen Studie über die Kinematik der offenen, gesättigten Kohlenstoffkette in ihrer Beziehung zu Baeyers Spannungstheorie gelangte. Er zeigt u. a., daß durch Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in der Kette die Doppelbindung leichter entsteht als andere geschlossene Systeme.

Es ist vorauszusehen, daß eine Verlängerung der Kohlenstoffkette zwischen den OH-Gruppen das Reaktionsvermögen eines Glykols in zweierlei Richtungen beeinflußt: die Zunahme der Biogsamkeit wirkt der Verlängerung des strukturellen Abstandes entgegen. Der vielleicht unerwartet große Effekt des Hexan-2,5-diols zeigt, daß geeignete Substitution günstige Reaktionsbedingungen für ein  $\gamma$ -Glykol hervorrufen kann.

2. Untersuchung einiger anderen Verbindungen mit der „Arsenmethode“

Aromatische Nitroverbindungen

Im weiteren Verlauf der Untersuchung von substituierten Phenolen wurden einige Nitrokörper geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

	Arsenmethode					Borsäuremethode
	M	g	V	v	$L_g$	$\Delta \mu$ bei $c = 1/32$
	$v_0 = 2,44$					
Phenol . . . . .	94,1	0,8102	5	2,48	0,000	—
1,2,4-Di-nitrophenol .	184,1	1270	5	2,54	0,009	—
1,2,6-Di-nitrophenol .	184,1	1218	5	2,54	0,009	—
Brenzcatechin . . . .	110,1	1176	5	5,37	0,170	2,8
4-Nitrobrenzcatechin .	155	1179	5	8,56	0,092	6,0
3-Nitrobrenzcatechin .	155	1830	5	3,05	0,032	24,5

Wie ersichtlich, haben die Nitrobrenzcatechine kleineren Effekt als Brenzcatechin. Meulenhoff(13) hat nun gefunden,

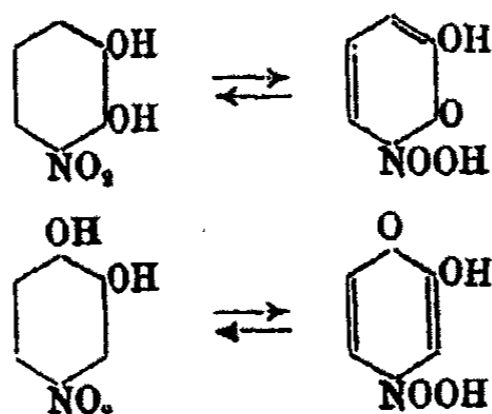
daß die Nitrobrenzcatechine stärkere komplexe Borsäuren als Brenzcatechin bilden; er hat übrigens auch gezeigt, daß einige aliphatische Nitroalkohole die Leitfähigkeit der Borsäure stark positiv beeinflussen (z. B. Nitro-tricarbinol-methan  $\text{CNO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$  stärker als Pentaerythrit  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  und Dioxy-nitrobutan  $\text{CCH}_2\text{NO}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$  viel stärker als Pentaglykol  $\text{C}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$ !).

Es ist festgestellt, daß die Einführung von Substituenten in den Benzolkern einen Einfluß auf den chemischen Charakter der Phenolgruppen und somit auch auf die Effekte gegen Borsäure und Arsenverbindungen ausübt. Tabelle V enthält die von mir bzw. von Böeseken und Ouwehand (14) ermittelten Werte für einige Verbindungen, bei denen die Lage der reagierenden Hydroxyle im Benzolkern durch die Substitution nicht verändert worden sein dürfte. Die beiden Me-

Tabelle V

	$L_S$	$L_T$	$\Delta\mu$ $\sigma = 1/32$	$\Delta\mu$ $\sigma = 1/64$
Brenzcatechin . . . .	0,170	0,460	2,8	
Protocatechusäure . .	053	160		9,6
Pyrogallol . . . . .	285		3,2	
Gallussäure . . . . .	087	170	0,9	6,2

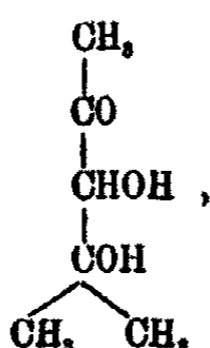
thoden geben übereinstimmende Resultate. Bei den Nitro-körpern besteht dagegen eine Divergenz, deren Erklärung vielleicht darin gefunden werden kann, daß die Nitrobrenzcatechine mit tautomeren aci-Formen, Nitronsäuren, in Gleichgewicht stehen können:



Ihr Charakter von starken Säuren kann durch die Anwesenheit einer  $\text{NOOH}^+$ -Gruppe erklärt werden und ihre starke Farbe wäre mit der chinoiden Struktur verträglich.

Es wurde nun an einigen Nitrophenolen festgestellt, daß Arsenverbindungen durch die Nitrogruppe nicht beeinflusst werden. Da Carboxyle (in  $\alpha$ -Stellung) mit Borsäure reagieren, wäre es möglich, daß sich auch Nitrogruppen so verhalten.

Trimethylglycerose  
Dimethyl-acetyl- $\alpha$ -glykol,



wurde nach den Vorschriften von Böeseken und Dommissé (15) über Diacetonalkohol und Mesityloxyd dargestellt. Siedepunkt bei 10 mm = 105°. Es wurde gefunden

	$L_g$	$L_T$
	0,145	0,140
Zum Vergleich:		
für Äthylenglykol . . . .	0,200	0,150
für Cis-cyclopentandiol . .	0,390	0,420

Böeseken hat aus dem großen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit von Borsäure geschlossen, daß das freie Glykol wie einige seiner Derivate cyclische Struktur mit den beiden Hydroxylen in cis-Stellung besitzt. Meine Werte dürften nicht zu derartigen Schlüssen berechtigen. Der Widerspruch läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Verbindung mit Borsäure als Keton reagiert.

Die Ergebnisse von Messungen mit einigen Verbindungen verschiedener Körperklassen werden schließlich in Tabelle VI mitgeteilt.

### 3. Über eine Modifikation der Methode

Es war zu vermuten, daß die Arsenmethode einen Beitrag zu den Konfigurationsfragen der höheren Alkohole und der Zuckerarten liefern konnte. Da indessen diese Körper in dem bisher benutzten Lösungsmittel, Eisessig, schwer löslich sind,

Tabelle VI

	<i>M</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>v</i>	<i>L<sub>S</sub></i>
<i>v<sub>0</sub> = 2,44</i>					
Tritanol, (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> COH . . . . .	280,1	0,0891	5	2,61	0,012
Acetylaceton, CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .CO.CH <sub>3</sub> . . . . .	100,1	1411	5	2,74	018
Saligenin, HO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	124,1	1684	4	3,04	028
Etylenmercaptan, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (SH) <sub>2</sub> . . . . .	94,2	0808	5	4,78	174
Dimethylglyoxim, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (NOH) <sub>2</sub> . . . . .	116,1	0880	5	2,65	018
Benzildioxim-β, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (NOH) <sub>2</sub> . . . . .	240,1	0679	4	2,53	016
„ „ γ . . . . .	240,1	1428	4	2,88	037

habe ich versucht, die Heterogengleichgewichte mit anderen flüssigen Medien zu realisieren. Die Resultate einiger Messungen mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Bodensubstanz und Wasser als Medium sind in Tabelle VII zusammengestellt. Die verhältnismäßig große Eigenlöslichkeit des Trioxyds in Wasser ist ein Nachteil; um deutliche Effekte zu erhalten, muß die Konzentration der Alkohole größer als sonst sein. *L* wurde wie früher berechnet (*L'<sub>T</sub>*).

Tabelle VII

*v<sub>0</sub> = 15,80*

	<i>M</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>v</i>	<i>L'<sub>T</sub></i>	<i>L<sub>T</sub></i>
Äthylenglykol, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> . . . . .	62,1	0,2443	5	16,10	0,005	0,150
Trimethylenglykol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (OH) <sub>3</sub> . . . . .	76,1	2658	5	14,59	neg.	030
Pinakon, C <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> . . . . .	118,1	2966	5	17,90	052	275
d-Weinsäure, (CHOH.COOH) <sub>2</sub> . . . . .	150	4875	5	18,50	052	165
Erythrit, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> . . . . .	122	4079	5	21,00	097	900
Mannit, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (OH) <sub>6</sub> . . . . .	182	5254	5	29,90	308	—
Dulcit, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (OH) <sub>6</sub> . . . . .	182	5380	5	37,18	455	—

Die ermittelten Löslichkeitseinflüsse sind im allgemeinen kleiner als die entsprechenden in Eisessig, was ja wegen der Hydrolyse der entstehenden Ester zu erwarten ist. Qualitativ stimmen sie mit den Hauptergebnissen dieser Untersuchung überein. Besonders beachtenswert ist der große Einfluß von angehäuften Hydroxylgruppen und der Unterschied zwischen den isomeren Zuckeralkoholen.

Die Löslichkeit des Trioxyds wird, wie ersichtlich, durch Trimethylenglykol erniedrigt. Ohne Rücksicht auf eine even-

tuelle chemische Reaktion kann es a priori als wahrscheinlich betrachtet werden, daß die Löslichkeit einer anorganischen Verbindung in Wasser von einem mehrwertigen Alkohol herabgesetzt wird. Dieser „Aussalzeffekt“ erklärt nun eine sonst merkwürdige Tatsache: die Kurven, die den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Glykolkonzentration veranschaulichen, sind nämlich für einige Substanzen (Äthylenglykol, Brenzcatechin, Mesoweinsäure) schwach S-förmig gekrümmt. Die  $L$ -Werte gehen durch ein flaches Maximum. Tabelle VIII enthält die mit Brenzcatechin für  $As_2O_3$  in Eisessig ermittelten

Tabelle VIII  
 $v_0 = 0,11$ .  $M = 110,1$

$g$	$V$	$v$	$L_T$
0,0507	8	2,00	0,410
0589	6	3,17	418
0590	5	4,04	460
0915	5	6,77	498
1480	5	9,78	458
1800	5	11,07	418
2729	5	(9,16)	

Zahlen und Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Verhältnisse. Ich bin geneigt anzunehmen, daß die Glykolemoleküle

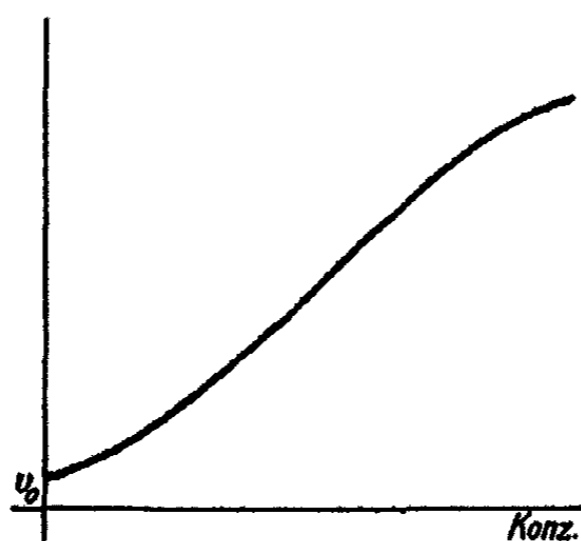


Fig. 1

auf die Moleküle der Arsenverbindung „aussalzend“ wirken. Es würde also das zunächst paradoxal erscheinende Verhältnis bestehen, daß dieselbe Verbindung löslichkeits-steigernd und -erniedrigend wirkt! Aus dem gesamten Material ist leicht

zu ersehen, daß durchaus nicht alle organischen Verbindungen die Eigenlöslichkeit der Arsenverbindungen herabsetzen. Bei Arsonessigsäure wurde bei den bisher studierten ungefähr 70 Körpern niemals ein negativer Effekt gefunden. Die Mittelwerte von  $L$  und die Werte der Gleichgewichtskonstanten sind nach meinen Erfahrungen von diesen, numerisch kleinen „Unregelmäßigkeiten“ nicht beeinflusst.

#### 4. Einige präparative Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen mit Arsonessigsäure und Arsentrioxyd laufen mit einer einzigen Ausnahme parallel: für Pentaerythrit ist  $L_B$  klein, 0,090,  $L_T$  dagegen sehr groß, 0,960. Mehrere Versuche, Pentaerythritester von Arsonessigsäure und Arsensäure darzustellen, sind gescheitert.

#### Pentaerythrit-Arsenigsäure

Ein Gemenge von 2 Mol. Pentaerythrit mit 1 Mol.  $As_2O_3$  schmilzt bei gelindem Erhitzen zu einer klaren Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei neuerlichem Erhitzen bei ungefähr  $90^\circ$  schmilzt. Das Reaktionsprodukt ist in warmem Chloroform, Aceton, Alkohol und Pyridin gut löslich, aus den Lösungen krystallisieren keine einheitlichen Verbindungen. (Der Arsengehalt schwankte zwischen 28,8% und 35,2%.) Durch sehr vorsichtige Vakuumdestillation habe ich aus der Schmelze eine Verbindung isolieren können. Ich erhielt bei drei Versuchen ein zähes, wasserhelles Destillat, das fast sogleich krystallisierte (die Destillation wird am bestem im Säbelkolben ausgeführt). Schmp.  $102-103^\circ$ .

Präparat I. Siedepunkt bei 11 mm  $160-165^\circ$ :

0,0938 g verbrauchten 17,83 ccm 0,05/n-KBrO<sub>3</sub>.  
0,1078 g gaben 0,1134 g CO<sub>2</sub> und 0,0488 g H<sub>2</sub>O.

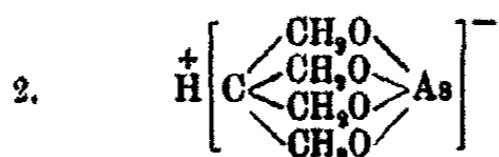
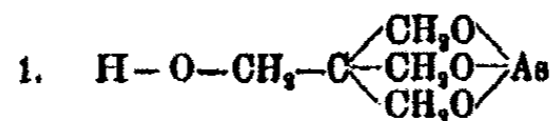
Präparat II. Siedepunkt bei 11 mm  $169-170^\circ$ :

0,0969 g verbrauchten 18,60 ccm 0,05/n-KBrO<sub>3</sub>.

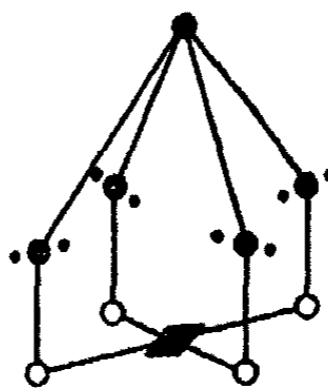
	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> As (208,0):	I.	II.
As	36,04	35,82	35,97%
C	28,85	28,70	— „
H	4,4	4,5	— „

Die Existenz einer Verbindung, die auf 1 Atom As 1 Mol. des vierwertigen Alkohols enthält, ist also sichergestellt. Sie

ist als der einzige bisher bekannte Ester eines  $\beta$ -Glykols und einer As-Säure von Interesse. Für diesen Körper kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



Von diesen halte ich die Formel 2 mit koordinativ vierwertigem Arsen für die wahrscheinlichste. Unter Annahme pyramidalen Konfiguration des Pentaerythrits schlage ich folgende Raumformel für das negative „komplexe“ Ion vor (Fig. 2). Die Bedingung für einen derartigen Molekularbau besteht darin, daß die vier Koordinationsstellen des dreiwertigen Arsens in derselben Ebene liegen (in einem „Koordinationsquadrat“). Es ist jedoch nicht notwendig, daß das Zentralatom selbst in dieser Ebene liegt. Es ist nicht befremdend, daß keine beständigen Ester des Pentaerythrits bekannt sind mit Säuren mit fünfwertigem Arsen, wo die Bindestellen in den Eckpunkten eines Oktaeders liegen.



● = C  
○ = O  
• = H  
■ = As  
Fig. 2

#### Erythrit-Arsenigsäure

2 Mol. gewöhnlicher Erythrit und 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  wurden zusammen vorsichtig erwärmt, wobei Wasser entweicht und eine klare Lösung entsteht. Bei 12 mm destilliert bei ungefähr  $160^\circ$  eine sehr viskose Flüssigkeit, die langsam zu Glas erstarrt. Das Produkt enthielt 37,5% As, während für eine mit dem Pentaerythritester analoge Verbindung 38,5% berechnet wird.

#### Dipinakon-Arsenigsäure

Pinakon löst, wie Glykol und Glycerin, in der Wärme beträchtliche Mengen  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Eine Schmelze mit 4 Mol. Pinakon und 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  erstarrt beim Abkühlen vollständig. Durch

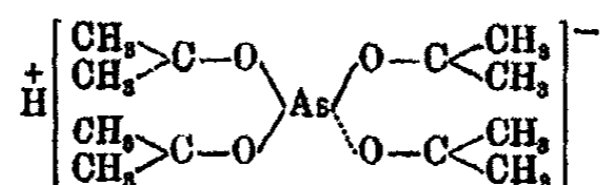


Vakuumdestillation kann daraus ein Ester erhalten werden, der aus Chloroform umkrystallisiert werden kann. Schmp. 110°.

0,1208 g verbrauchten 15,73 ccm 0,05/n-KBrO<sub>3</sub>.

Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> As (308,2):	Gefunden:
As 24,33	24,40 %

Als Strukturformel wird in Analogie mit dem Vorhergehenden angenommen:



Hier ist indessen keine Annahme über die Lage der Koordinationsstellen nötig.

In Pyridin und Anilin ist die Verbindung leicht löslich; aus den Lösungen krystallisiert die ursprüngliche Verbindung.

Versuche mit Kakodylsäure haben gezeigt, daß sich Ester von Glykol, Pinakon und Pentaerythrit unter den für Ester von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Säuren RAsO(OH)<sub>2</sub> gefundenen Bedingungen nicht darstellen lassen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Literaturhinweise

1. Englund, dies. Journ. [2] 122, 121 (1929).
2. Böeseken, Rec. 40, 553 (1922); Bull. soc. Belg. 37, 385 (1923).
3. Böeseken u. Cohen, Rec. 47, 889 (1928).
4. Halpern, Monatsh. 22, 63 (1901).
5. Semmler, Ber. 39, 2852 (1906).
6. Dworzak u. Lusch, Monatsh. 51, 59 (1920).
7. Hill u. Hibbert, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 3124 (1923).
8. Hibbert u. Timm, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 1283 (1924).
9. Dworzak u. Herrmann, Monatsh. 52, 83 (1929).
10. Petrenko-Kritschenko u. Konschin, Ann. Chem. 342, 51 (1905).
11. Hermans, Z. f. phys. Chem. 113, 337 (1924).
12. Wojnicz-Sianozencki, Roczniki Chemji 1, 244 (1921); ref. Chem. Zentralbl. 1923, III, 191.
13. Meulenhoff, Diss. Delft 1924.
14. Böeseken u. Ouwehand, Rec. 40, 574 (1921).
15. Böeseken u. Dommissie, Rec. 45, 493 (1926).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

## Über raumisomere Cyclohexanderivate

Von K. v. Auwers und F. Dersch

(Eingegangen am 4. Dezember 1929)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, welche Schwierigkeiten sich einer sicheren Bestimmung der Konfiguration einfacher Cyclohexanderivate entgegenstellen. Im besonderen erschien es fraglich, wieweit die Regeln Gültigkeit besitzen, auf denen Skita in seinen umfangreichen Untersuchungen über hydroaromatische Verbindungen die Konfigurationsbestimmung zahlreicher Körper aufgebaut hat. Am gründlichsten ist das Problem für die 6 paarweise raumisomeren Monomethyl-cyclohexanole von Gough, Hunter und Kenyon<sup>2)</sup> behandelt worden; die Erfahrungen dieser Autoren sind uns bei der Fortsetzung der früheren Arbeit von großem Nutzen gewesen.

In erster Linie haben wir uns mit den 1,2-Methylcyclohexanolen beschäftigt.

### Darstellung, Derivate und Umwandlungsprodukte

Bei allen Darstellungsweisen dieser Substanzen entstehen regelmäßig Gemische der beiden stereoisomeren Formen, von denen bald die eine, bald die andere überwiegt. Daß sich in Gegenwart von Alkali vorzugsweise die *trans*-Formen methylierter Cyclohexanole bilden, während Säuren die Entstehung der *cis*-Isomeren begünstigen, hat schon vor 30 Jahren Knoevenagel<sup>3)</sup> erkannt, doch betonte er ausdrücklich, daß die von ihm erhaltenen Präparate vermutlich keine völlig einheitlichen chemischen Individuen waren. Skita<sup>4)</sup> dagegen nahm an, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen ausschließlich die eine oder die andere Modifikation gewonnen werden könne. Ein

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. der ges. Naturw. zu Marburg 62, 118 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 1562.

<sup>2)</sup> Soc. 128, 2052 (1926).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 297, 128 (1897).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 431, 8 (1923).

Beweis hierfür fehlt jedoch, denn ein solcher würde nur dann erbracht sein, wenn nachgewiesen worden wäre, daß die zur Charakterisierung der verschiedenen Formen benutzten Derivate jeweils aus ihnen allein ohne Beimengung der isomeren Verbindungen entstanden.

Um zu einwandfreien Präparaten zu gelangen, ist es erforderlich, die Carbinole zunächst in feste Derivate zu verwandeln, diese durch Umkrystallisieren zu reinigen und schließlich aus ihnen die Alkohole zurückzugewinnen. Als geeignet für diesen Zweck hat Schmelzer<sup>1)</sup> beim 1,2-Methyl-cyclohexanol das p-Nitrobenzoylderivat und den sauren Phthalsäureester erkannt. Auch die englischen Forscher haben diese beiden Arten von Abkömmlingen zur Reindarstellung der beiden 1,2-Methyl-cyclohexanole benutzt, wobei sie für die Isolierung der *trans*-Form dem Phthalsäureester, für die des Isomeren dem Nitrobenzoat den Vorzug gaben.

Wir haben nach beiden Verfahren gearbeitet und nach beiden gleich gute Präparate erhalten, doch ist auch nach unseren Erfahrungen für die Reingewinnung größerer Mengen des *trans*-Carbinols der Weg über das saure Phthalat mehr zu empfehlen.

Es erhebt sich die Frage, ob bei der Überführung der Carbinole in die genannten Derivate oder bei ihrer Rückgewinnung ganz oder zum Teil ein Konfigurationswechsel stattfinden kann. Denn wenn auch bei der Esterifizierung von Carbonsäuren und der Verseifung ihrer Ester die Reaktion sich in der Regel nicht unmittelbar am asym. Kohlenstoffatom abzuspielen scheint<sup>2)</sup>, so ist doch, wie manche Beobachtungen<sup>3)</sup> lehren, die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung nicht ausgeschlossen.<sup>4)</sup>

Nach unseren Versuchen ist bei der *trans*-Form des 1,2-Methyl-cyclohexanols nichts von einer solchen zu merken. Behandelt man ein Produkt, das reich an *trans*-Derivat ist, in Gegenwart von Pyridin mit p-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man in guter Ausbeute ein Esterpräparat, das sich

<sup>1)</sup> Dissert., Marburg 1922.    <sup>2)</sup> Holmberg, Ber. 45, 2997 (1912).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. die Acetylierung des Chinins (s. unten).

<sup>4)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Vgl. zu dieser Frage auch die soeben erschienene Arbeit von Hüchel, Ann. Chem. 477, 137 (1930).

leicht auf den konstanten Schmelzpunkt  $65^{\circ}$ , den auch die englischen Forscher angeben, bringen läßt. Wird das aus dem Ester zurückgewonnene Carbinol erneut mit Nitrobenzoylchlorid behandelt, so schmilzt der entstandene Ester sogleich bei der richtigen Temperatur. Entsprechendes gilt für das bei  $124\text{--}125^{\circ}$  schmelzende saure Phthalat.

Um zu prüfen, ob etwa bei einer Veresterung frei werdender Chlorwasserstoff eine Umlagerung herbeiführen könne, ließen wir auf *trans*-Carbinol, das über das *p*-Nitrobenzoat gereinigt worden war, Acetylchlorid ohne Zusatz von Pyridin einwirken. Nach der Verseifung des Esters erhielt man ein Carbinolpräparat, das reinen *p*-Nitrobenzoesäureester vom Schmp.  $65^{\circ}$  lieferte.

Ebenso wurde aus *trans*-Präparaten regelmäßig das bekannte, von verschiedenen Forschern beschriebene Phenylurethan vom Schmp.  $105\text{--}106^{\circ}$  erhalten.

Alle Beobachtungen von uns sprechen dafür, daß bei der Umsetzung des *trans*-Carbinols mit Säurechloriden und anderen Agentien, durch die das Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt wird, kein Konfigurationswechsel eintritt und ebensowenig bei der Verseifung derartiger Umsetzungsprodukte. Auch aus den Literaturangaben erhält man den gleichen Eindruck.

Weniger klar sind die Verhältnisse bei der *cis*-Form. Wir arbeiteten zunächst mit einem Präparat, das unter genauer Einhaltung der Skitaschen Vorschrift<sup>1)</sup> durch katalytische Hydrierung von 1,2-Methyl-cyclohexanon in saurer Lösung hergestellt worden war. Seiner spez. Zähigkeit nach (s. unten) konnte das Produkt annähernd reines *cis*-Carbinol sein.

Bei der Behandlung mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin entstand eine Substanz, deren Schmelzpunkt bei etwa  $55^{\circ}$  konstant wurde, jedoch etwas unscharf blieb. Für reines *cis*-Derivat war dieser Schmelzpunkt zu hoch, denn die englischen Forscher geben für ihn  $35\text{--}36^{\circ}$  an. Auch gab das fragliche Produkt mit reinem *trans*-Nitrobenzoat ( $65^{\circ}$ ) keine Depression. Anscheinend lag also dieser Körper in nicht ganz reiner Form vor. Aus den Mutterlaugen eine konstant schmelzende Substanz zu isolieren, gelang nicht.

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 17.

Ähnlich verlief ein Versuch zur Darstellung des sauren Phthalsäureesters. Das Rohprodukt bestand zum größeren Teil aus dem *trans*-Derivat (124—125°), das beim Umkrystallisieren leicht rein erhalten wurde; dagegen konnte das offenbar daneben vorhandene Isomere nicht in einwandfreiem Zustande erhalten werden.

Ebenso entstanden bei der Einwirkung von Phenylisocyanat — der Versuch wurde zweimal angestellt — Mischprodukte, aus denen sich unschwer reines *trans*-Phenylurethan (105—106°) herausarbeiten ließ, während aus den Mutterlaugen trotz häufigen Umkrystallisierens keine Substanz von konstantem Schmelzpunkt gewonnen werden konnte. Die leichter löslichen Anteile schmolzen zwischen 70° und 80°.

Für die Erklärung dieser Beobachtungen bieten sich zwei Möglichkeiten: entweder enthielt das für die Versuche verwendete Carbinol trotz seiner Darstellungsweise beträchtliche Mengen des *trans*-Isomeren, oder es war bei den verschiedenen Reaktionen in größerem oder geringerem Umfang Waldensche Umkehrung eingetreten. Nun haben zwar die englischen Forscher in einem nach Skita dargestellten Präparat des *cis*-Carbinols einen Gehalt von nicht weniger als 38% *trans*-Derivat festgestellt. Aber unser Präparat müßte sogar über 50% davon enthalten haben, was nicht nur an sich unwahrscheinlich ist, sondern auch unvereinbar mit seiner geringen spez. Zähigkeit ist. Man wird also zu der Annahme gedrängt, daß das *cis*-Isomere labiler als die *trans*-Form ist und bei Umsetzungen leichter einem Konfigurationswechsel unterliegt.

Um diese Frage genauer zu prüfen, stellten wir reines *cis*-Carbinol nach den Angaben von Gough, Hunter und Kenyon auf dem theoretisch interessanten Weg über das *p*-Toluolsulfonat der *trans*-Form dar und ließen auf dieses Präparat unter den bekannten Bedingungen *p*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylisocyanat einwirken. Das *p*-Nitrobenzoat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren scharf und konstant bei 52°, also bei etwa der gleichen Temperatur wie die früher gewonnene Probe. Im Gegensatz zu jener gab es aber mit reinem *trans*-Derivat eine Depression, denn der Schmelzpunkt sank auf 35—41° herab. Das Phenylurethan schmolz konstant bei 88°, eine Mischung der *trans*-Verbindung bei 79°.

Ob diese beiden Präparate vollkommen einheitlich waren, ist zweifelhaft. Für das p-Nitrobenzoat des reinen *cis*-Carbinols geben jene Autoren 35—36° an. Es ist möglich, daß das von uns verwendete Methyl-cyclohexanol nicht ganz frei von *trans*-Form war, und der aus ihm gewonnene Ester trotz seines konstanten Schmelzpunktes ein Gemisch der beiden Isomeren war. Ebensogut ist es aber möglich, daß der reine Ester tatsächlich bei 52° schmilzt, und das Präparat der englischen Forscher durch etwas *trans*-Derivat verunreinigt war.

Ähnlich steht es mit dem Phenylurethan. Skita gibt den Schmelzpunkt zu 95° an. Da aber Gough, Hunter und Kenyon fanden, daß ein Urethan aus einem Gemisch von etwa  $\frac{2}{3}$  *cis*- und  $\frac{1}{3}$  *trans*-Carbinol bei 94—96° schmolz, war sicherlich auch das Skitasche Präparat entsprechend dem Befund jener Autoren ein Mischprodukt. Die Frage, ob unser konstant bei 88° schmelzendes Urethan oder das der englischen Forscher vom Schmp. 78—80° eine einheitliche Substanz war muß einstweilen offengelassen werden, da dieselben Möglichkeiten wie beim p-Nitrobenzoat bestehen.

Trotz der noch vorhandenen Unsicherheiten läßt sich nicht verkennen, daß zwischen den Ergebnissen der Umsetzungen unserer beiden Präparate von *cis*-Carbinol ein gewisser Gegensatz besteht. Denn aus dem ersten entstanden überwiegend *trans*-Derivate, aus dem zweiten dagegen hauptsächlich *cis*-Verbindungen. Aus unseren Versuchen scheint uns hervorzugehen, daß tatsächlich das *cis*-Carbinol mehr zur Waldenschen Umkehrung neigt als das *trans*-Isomere, daß aber dieser Vorgang durch die An- oder Abwesenheit von *trans*-Carbinol beeinflusst wird. Wenn ein Präparat von *cis*-Carbinol, das eine nicht zu vernachlässigende Menge der *trans*-Verbindung enthält, mit irgendwelchen Agentien behandelt wird, die den Wasserstoff im Hydroxyl durch Radikale ersetzen können, so regt anscheinend die Bildung von *trans*-Derivaten dazu an, daß auch ein gewisser Teil des *cis*-Carbinols bei den Umsetzungen in diese Substanzen übergeht, und zwar scheint diese Wirkung um so stärker zu sein, je größer die Menge des ursprünglich vorhandenen *trans*-Carbinols ist. Es erinnert dies an die Erscheinung, daß manche labilen Pyrazol- und Indazol-derivate in die stabilen Formen übergehen, sobald diese

vorhanden sind; allerdings besteht der Unterschied, daß bei diesen schon Spuren die Umwandlung bewirken.

Um diese Verhältnisse völlig aufzuklären, wäre es erforderlich, größere Mengen des *cis*-Carbinols darzustellen, dieses unter milden Bedingungen in konstant schmelzende Derivate überzuführen, es aus diesen zurückzugewinnen und nunmehr zu prüfen, ob dieses so gewonnene reinste Präparat bei der Rückverwandlung in seine Derivate ausschließlich jene Produkte mit den konstanten Schmelzpunkten liefert. Wir haben diese Versuche leider nicht durchführen können, weil die Skitasche Methode keine brauchbaren Präparate von *cis*-Carbinol liefert, bei dem Verfahren der Engländer aber die Ausbeuten so unbefriedigend sind, daß wir darauf verzichten mußten, uns auf diesem Wege reinstes *cis*-Carbinol in genügender Menge zu verschaffen.

Zusammenfassend läßt sich daher bis jetzt nur sagen, daß beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im *trans*-1,2-Methylcyclohexanol Konfigurationsänderungen nicht beobachtet wurden, solche aber beim *cis*-Isomeren möglich sind, wobei das Maß dieser Umlagerungen von Umständen abhängt, die noch nicht ganz klar erkannt worden sind.

Wenn nach dem Gesagten schon Reaktionen, die nicht unmittelbar am asym. Kohlenstoffatom eingreifen, zu einer Änderung der Konfiguration führen können, so muß natürlich erst recht damit gerechnet werden, wenn das gesamte Hydroxyl des Carbinols ersetzt wird. Ein Beispiel hierfür liegt bereits in der Literatur vor. Als Gutt<sup>1)</sup> und Zelinsky<sup>2)</sup> gleichartige Präparate von *trans*-1,2-Methylcyclohexanol in das entsprechende Chlorid und weiter in die Hexahydro-*o*-toluylsäure verwandelten, erhielt der eine Forscher als Endprodukt die *trans*-Form dieser Säure, der andere dagegen das *cis*-Isomere. Es mußte daher mindestens in einer der beiden Versuchsreihen an einer Stelle eine Waldensche Umkehrung eingetreten sein. Ungeachtet dieser ihm bekannten Tatsache glaubte Skita, der die raumisomeren 1,2-Methylcyclohexanole auf dem Wege über das Jodid in die hydrierten Toluylsäuren überführte, diese Reak-

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2064 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 2680 (1908).

tionsfolge zur Bestimmung der Konfiguration dieser Säuren benutzen zu dürfen. Aus dem *trans*-Carbinol gewann er ausschließlich die feste, aus dem *cis*-Isomeren die flüssige Säure und verteilte dementsprechend die Raumformeln auf die beiden Säuren. Das Ergebnis stimmt mit der Auffassung der Säuren durch Perkin jun. überein. Darnach hätten sich bei den Skitaschen Versuchen die Reaktionen am asym. Kohlenstoffatom aller Wahrscheinlichkeit nach ohne irgendwelche Verschiebung abgespielt, denn gegen die Möglichkeit doppelter, in entgegengesetztem Sinne verlaufender Konfigurationsänderungen spricht schon der glatte Verlauf der Prozesse.

Um diese Verhältnisse aus eigener Anschauung kennen zu lernen, haben wir uns zunächst eingehend mit dem Chlorid und dessen Umwandlung in die Säure befaßt.

Gutt stellte das Chlorid mit Phosphorpentachlorid dar, während Zelinsky das Carbinol mit Salzsäure auf 120—130° erhitzte. Die beiden Präparate unterschieden sich deutlich in ihren Konstanten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Sdp. <sub>100</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Präparat von Gutt (PCl <sub>5</sub> )	88—89°	0,9788	1,4628
„ „ Zelinsky (HCl)	91—92°	0,9699	1,4575

Da Gutt aus seinem Chlorid die feste *trans*-Hexahydro-*o*-toluylsäure erhielt, Zelinsky dagegen aus dem seinigen die flüssige *cis*-Säure, so liegt am nächsten der Schluß, daß unter dem Einfluß der heißen Salzsäure eine Waldensche Umkehrung stattfindet, während die Umsetzung mit Pentachlorid normal verläuft.

Bei der Nacharbeitung sind wir zu wesentlich anderen Ergebnissen gekommen. Erstens erhielten wir niemals ein Präparat von so hohem spez. Gewicht und Brechungsvermögen wie Gutt, sondern sämtliche Produkte schlossen sich in ihren Konstanten eng an das Zelinskysche Präparat an (siehe unten Tab. I). Im ganzen wurden 7 Präparate untersucht, von denen fünf aus *trans*-Carbinol teils mit Pentachlorid, teils mit Salzsäure hergestellt wurden, zwei desgleichen aus der *cis*-Verbindung, doch erwies sich von diesen das mit Chlorphosphor gewonnene als nicht ganz rein.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften sämtlicher Proben konnte entweder darauf beruhen, daß tatsächlich in allen



Fällen dieselbe Verbindung entstanden war, bei der einen oder der anderen Darstellungsweise also eine Umlagerung stattgefunden hatte. Es war aber auch denkbar, daß die raumisomeren 1,2-Chlor-methyl-cyclohexane sich in ihren Konstanten so wenig voneinander unterscheiden, daß man aus ihnen nicht erkennen konnte, ob die eine oder die andere Form oder ein Gemisch von beiden vorlag.

Es liegt auf der Hand, daß auf diese Fragen eine sichere Antwort vorläufig nicht gegeben werden kann. Denn die physikalischen Konstanten geben keine Auskunft; bei jeder chemischen Umsetzung aber droht die Gefahr der Waldenschen Umkehrung. Zudem ist eine glatte Rückverwandlung des Chlorids in das Carbinol nicht möglich. Wir mußten uns daher damit begnügen, die einzelnen Präparate unter gleichförmigen Bedingungen in die Hexahydro-o-toluylsäure überzuführen und aus dem Verlauf dieser Umsetzungen einige Schlüsse zu ziehen.

Bei 3 Versuchen entstand anscheinend nur die *cis*-Form der Säure, denn das Reaktionsprodukt blieb auch bei starker Abkühlung vollkommen flüssig und lieferte nur ein Amid vom Schmp. 151—153°. Von den zu diesen Versuchen dienenden Chloridpräparaten waren zwei aus reinem *trans*-Carbinol gewonnen, und zwar eins mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, das andere durch Erhitzen mit Salzsäure. Das dritte war aus reinem *cis*-Carbinol und Salzsäure bereitet. Etwas anders verlief ein vierter Versuch, bei dem größere Mengen eines mit Chlorphosphor aus *trans*-Carbinol dargestellten Chlorids verarbeitet wurden. Das Reaktionsprodukt war zwar auch flüssig, erstarrte aber in einer Kältemischung und erwies sich als ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Säure, denn das über das Chlorid gewonnene rohe Amid ließ sich in eine Fraktion vom Schmelzpunkt 180—181° und eine solche vom Schmp. 151—153° zerlegen. Daß bei der Überführung der raumisomeren Säuren in ihre Chloride mit Hilfe von Thionylchlorid keine Umlagerung erfolgt, wurde durch Rückverwandlung der Chloride in die Säuren erwiesen; ebensowenig kommt bei der Behandlung der Chloride mit Ammoniak ein Konfigurationswechsel in Betracht.

Unsere Versuche zeigen, daß sich die Reaktionsfolge



in verschiedener Weise abspielen kann und ihr Verlauf sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen läßt. Der Übergang des *cis*-Carbinols in die flüssige Hydro-toluylsäure darf mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Folge normaler Umsetzungen betrachtet werden, denn daß jene Verbindung die *cis*-Form der Säure darstellt, ist nach mannigfachen Analogien kaum zu bezweifeln, und die Möglichkeit einer doppelten Waldenschen Umkehrung besteht zwar theoretisch, braucht aber fürs erste praktisch nicht in Betracht gezogen zu werden.

Der Konfigurationswechsel auf dem Wege vom *trans*-Carbinol zur *cis*-Säure tritt darnach bei der Umwandlung des Alkohols in das Chlorid ein, was zahlreichen bekannten Beobachtungen bei anderen Hydroxylverbindungen entspricht. Beim Erhitzen mit Salzsäure findet nach den bisherigen Versuchen von Zelinsky und von uns diese Umlagerung regelmäßig und vollständig statt; deshalb wurde stets nur die *cis*-Säure erhalten. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol hängt es offenbar von den äußeren Umständen ab, ob und wie weit eine Umkehrung erfolgt. Unser Chlorid, das ausschließlich *cis*-Säure lieferte, war in der Weise dargestellt worden, daß man den Chlorphosphor ohne zu kühlen in eine ätherische Lösung des Carbinols eintrug und zum Schluß das Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Gutt, der die *trans*-Säure erhielt, hat vielleicht bei niedrigerer Temperatur gearbeitet, doch ist darüber nichts angegeben. Als wir die Umsetzung bei 0° durchzuführen suchten, erhielten wir ein Präparat, das noch unverändertes Carbinol enthielt. Bei der weiteren Verarbeitung auf Säure entstand aus ihm ein Gemisch der beiden Modifikationen, in dem die *cis*-Form stark überwog. Daß ein Versuch mit einer größeren Menge Carbinol und Chlorphosphor schließlich gleichfalls zu einem Gemisch beider Säuren führte, wurde bereits gesagt.

Wir gingen nunmehr zur Untersuchung des Jodids über. Das erste Präparat, das durch kurzes Aufkochen von reinem *trans*-Carbinol mit starker Jodwasserstoffsäure gewonnen worden war, lieferte bei der Behandlung mit Magnesium und Kohlendioxyd an Stelle der nach Skita<sup>1)</sup> zu erwartenden festen Hexa-

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 18 u. 23.

hydro-*o*-toluylsäure die flüssige *cis*-Form. Da möglicherweise die bei der Darstellung des Jodids angewandte hohe Temperatur hieran schuld sein konnte, wurde ein zweites Präparat des Jodids genau nach Skitas Vorschrift durch Erwärmen des Carbinols mit rauch. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bereitet, jedoch wiederum entstand als Endprodukt *cis*-Hydrotoluylsäure. Ebenso verlief ein Versuch, in dem ein auf die gleiche Weise dargestelltes Kontrollpräparat des Jodids diente; nur war der *cis*-Säure anscheinend etwas von dem *trans*-Isomeren beigemischt. Schließlich versuchte man noch, das Jodid aus dem Carbinol bei Zimmertemperatur darzustellen, jedoch blieb die Umsetzung unvollständig, und bei der weiteren Verarbeitung wurde keine Säure erhalten.

Warum in Gegensatz zu Skitas Beobachtung bei unseren Versuchen regelmäßig ein Konfigurationswechsel stattfand und an welcher Stelle der Reaktionsfolge dies geschah, vermögen wir vorläufig nicht anzugeben. Bemerkenswert sei, daß die Überführung des Jodids in die Säure stets weit weniger glatt verlief als die entsprechende Umwandlung des Chlorids. Auch Skita erzielte nur schlechte Ausbeuten an Säure. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der Einwirkung des Magnesiums das lockerer gebundene Jod z. T. als Jodwasserstoff austritt.

Auf den Versuch, auch das *cis*-Carbinol über das Jodid in eine Hydrotoluylsäure zu verwandeln, mußten wir leider verzichten, da wir keine genügende Menge reinen Ausgangsmaterials zur Verfügung hatten.

Die Gesamtheit der von anderen Forschern und uns mit dem Chlorid und Jodid angestellten Versuche zeigt deutlich, daß bei Cyclohexanderivaten Reaktionen, die auf Substitutionen an einem asymmetrischen Kohlenstoff beruhen, bis auf weiteres keine sichere Grundlage für Konfigurationsbestimmungen bilden können.

#### Physikalische Konstanten

Es fragt sich, ob die Konfiguration raumisomerer 1,2-Cyclohexanderivate mit Hilfe ihrer physikalischen Konstanten zuverlässiger ermittelt werden kann. In Betracht gezogen wurden früher Siedepunkt, Dichte, Brechungsindices und spez. Exaltationen. Von sonstigen Konstanten, an die man denken

könnte, hat bisher nur die spez. Zähigkeit eine gewisse praktische Bedeutung gewonnen. Bereits Knoevenagel (a. a. O.) hat darauf hingewiesen, daß von raumisomeren Cyclohexanolen die *trans*-Formen erheblich zäher als die *cis*-Derivate sind, und hat diesen Unterschied in manchen Fällen zur Konfigurationsbestimmung benutzt. Später ist diese Konstante bei den Chemikern ziemlich in Vergessenheit geraten, und erst die englischen Forscher haben wieder ihre Bedeutung betont.

In Tab. I haben wir einige Konstanten von Präparaten der besprochenen Verbindungen zusammengestellt. Die Daten der englischen Forscher für  $d$ ,  $n$  und  $E\Sigma_D$  sind von der Temperatur  $25^\circ$  auf  $20^\circ$  umgerechnet worden. Fortgelassen sind die Werte für die Exaltation des Zerstreuungsvermögens, da sie für alle diese Substanzen nahe um Null herum liegen und daher nicht charakteristisch sind. Fortgelassen sind weiter die Daten zahlreicher Kontrollbestimmungen, die ausnahmslos Werte lieferten, die mit den erst erhaltenen nahezu identisch waren. Fortgelassen sind endlich auch, um das Zahlenmaterial nicht allzu sehr anschwellen zu lassen, die Ergebnisse von Bestimmungen an einer größeren Zahl von Kontrollpräparaten, da auch sie nur geringfügige Abweichungen von den in der Tab. I mitgeteilten Daten aufwiesen.

Tabelle I<sup>1)</sup>  
Raumisomere 1,2-Methyl-cyclohexanderivate

Nr.	Substanz	Sdp. °	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_D^{20}$	$\eta^{20}$	Autor
I, 1	<i>trans</i> -Carbinol	166,2—166,7	0,929	1,4590* <sup>2)</sup>	-0,19	—	Skita
2		77—79 (20'')	0,927	1,4619*	-0,01	0,886	Kenyon
3		75 (20'')	0,926	1,4606	-0,03	0,820 <sup>3)</sup>	
4		74 (20'')	0,926	1,4623	+0,03	0,849 <sup>4)</sup>	
5		70 (16'')	0,926	1,4620	+0,01	— <sup>5)</sup>	
II, 1	<i>cis</i> -Carbinol	169,5—170,5	0,984	1,4628*	-0,20	—	Skita
2		77—78 (20'')	0,927	1,4639*	+0,12	0,155	Kenyon
3		77 (20'')	0,984	1,4647	-0,10	0,171 <sup>6)</sup>	

<sup>1)</sup> Werte bei höherer Temperatur sind in sämtlichen Tabellen durch kursiven Druck gekennzeichnet. — <sup>2)</sup> Mit Sternchen versehene Zahlen sind Werte für  $n_D^{20}$ . — <sup>3)</sup> Über das p-Nitrobenzoat gereinigt. — <sup>4)</sup> Über das saure Phthalat gereinigt. — <sup>5)</sup> Aus dem Acetat von reinem *trans*-Carbinol zurückgewonnen. — <sup>6)</sup> Aus dem p-Toluolsulfonat des *trans*-Carbinols.

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	Substanz	Sdp. °	$d_4^{20}$	$n_{D,20}^{20}$	$E \Sigma_D^{20}$	$\eta^{25}$	Autor
III, 1 2	<i>trans</i> -Acetat	79—80 (20'') 78 (20'')	0,947 0,947	1,4412* 1,4387	+0,33 +0,09	0,0233 0,0195 <sup>1)</sup>	Kenyon
IV, 1 2	<i>cis</i> -Acetat	79—80 (20'') 80 (20'')	0,947 0,947	1,4399* 1,4406	+0,20 +0,19	0,0211 0,0198 <sup>2)</sup>	Kenyon
V, 1 2 3	Chlorid	50 (17'') 50 (17'') 46 (16'')	0,969 0,970 0,971	1,4580 1,4593 1,4587	+0,11 +0,13 +0,05	0,0146 <sup>3)</sup> — <sup>4)</sup> 0,0158 <sup>5)</sup>	
VI, 1 2	Jodid	97 (30'') 97 (30'')	1,532 1,528	1,5379 1,5373	+0,28 +0,31	— <sup>6)</sup> — <sup>7)</sup>	
VII	<i>trans</i> -Hydro- toluylsäure	—	0,956 <sup>8)</sup>	1,4373 <sup>9)</sup>	+0,33 <sup>10)</sup>	0,0313 <sup>11)</sup>	
VIII, 1 2 3 4	<i>cis</i> -Hydro- toluylsäure	140 (20'') 140 (20'') 140 (20'') —	0,963 <sup>8)</sup> 1,010 1,009 1,014	1,4367 <sup>9)</sup> 1,4577 1,4576 1,4613	+0,11 <sup>10)</sup> —0,06 —0,04 —0,01	0,0328 <sup>11)</sup> — <sup>12)</sup> — <sup>13)</sup> — <sup>14)</sup>	
IX, 1 2	<i>trans</i> -Säure- chlorid	80 (16'') 94 (25'')	1,047 1,046	1,4655 1,4655	+0,01 +0,18	0,0190 <sup>15)</sup> 0,0193 <sup>16)</sup>	
X, 1 2 3 4	<i>cis</i> -Säure- chlorid	93 (25'') 80 (16'') 94—95 (25'') 80 (16'')	1,048 1,049 1,049 1,047	1,4662 1,4664 1,4662 1,4656	+0,15 +0,14 +0,14 +0,16	— <sup>16)</sup> — <sup>16)</sup> — <sup>17)</sup> 0,0189 <sup>17)</sup>	
XI, 1 2	<i>trans</i> -Säure- äthylester	100 (25'') 100 (25'')	0,937 0,938	1,4400 1,4408	±0,00 +0,03	0,0189 <sup>18)</sup> 0,0195 <sup>19)</sup>	
XII, 1 2	<i>cis</i> -Säure- äthylester	100 (25'') 100 (25'')	0,939 0,937	1,4408 1,4406	+0,01 +0,04	0,0191 <sup>20)</sup> — <sup>20)</sup>	

<sup>1)</sup> Aus *trans*-Carbinol, das über das saure Phthalat gereinigt war. — <sup>2)</sup> Aus reinem *cis*-Carbinol (Präparat II, 3). — <sup>3)</sup> Aus reinem *trans*-Carbinol mit Salzsäure. — <sup>4)</sup> Desgl. mit Phosphorpentachlorid. — <sup>5)</sup> Aus reinem *cis*-Carbinol mit Salzsäure. — <sup>6)</sup> Bei hoher Temperatur dargestellt. — <sup>7)</sup> Auf dem Wasserbad dargestellt. — <sup>8)</sup>  $d_4^{16,2}$ . — <sup>9)</sup>  $n_{D,20}^{16,2}$ . — <sup>10)</sup>  $E \Sigma_D^{16,2}$ . — <sup>11)</sup>  $\eta^{20,1}$ . — <sup>12)</sup> Aus Chlorid, das aus *trans*-Carbinol mit Salzsäure bereitet war. — <sup>13)</sup> Desgl. mit Phosphorpentachlorid bereitet. — <sup>14)</sup> Aus dem Jodid. — <sup>15)</sup> Aus verschiedenen Präparaten von *trans*-Säure mit Thionylchlorid. — <sup>16)</sup> Zur Säuredarstellung dienten Präparate des Chlorids aus *trans*-Carbinol und Salzsäure. — <sup>17)</sup> Desgl. aus *trans*-Carbinol und Phosphorpentachlorid. — <sup>18)</sup> Aus dem Säurechlorid und abs. Alkohol. — <sup>19)</sup> Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. — <sup>20)</sup> Aus dem Säurechlorid und abs. Alkohol.

Eine Durchsicht der Tab. I lehrt, daß im allgemeinen aus den Konstanten dieser Verbindungen wenig oder nichts über ihre Konfiguration zu entnehmen ist. Am besten steht es in dieser Beziehung noch mit den Carbinolen. Hier ist besonders der Unterschied in der spez. Zähigkeit so scharf ausgeprägt, daß man aus dieser Konstante ohne weiteres ersehen kann, ob man das *cis*- oder das *trans*-Derivat vor sich hat. Die englischen Forscher sind sogar der Ansicht, daß man aus der spez. Zähigkeit eines Gemisches der Carbinole dessen prozentische Zusammensetzung genau berechnen könne. Wieweit dies zutrifft, erscheint uns zweifelhaft, denn bei unseren Präparaten, auch wenn sie sorgfältig gereinigt waren, waren die Werte für  $\eta$  nie ganz konstant, sondern schwankten z. T. ziemlich beträchtlich. Beispielsweise fanden wir für ein Präparat von *trans*-Carbinol einen Wert für  $\eta^{25}$ , der noch höher war, als der von jenen Autoren für reinstes *trans*-Derivat angegebene. Noch auffälliger ist aber folgendes: Ein nach Skita bereitetes Präparat von *cis*-Carbinol, das, wie die Veresterungsversuche zeigten, beträchtliche Mengen der *trans*-Verbindung enthielt, schien seiner spez. Zähigkeit nach sehr reines *cis*-Derivat zu sein, denn  $\eta^{25}$  war 0,150, statt 0,155. Dagegen war ein anderes Präparat, das nach seinen chemischen Umsetzungen reines *cis*-Carbinol sein konnte, zäher —  $\eta^{25} = 0,171$  statt 0,155 —, als diese Substanz nach den englischen Forschern sein soll. Bereits früher wurde darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß es gerade bei hydroaromatischen Alkoholen schwierig ist, einwandfreie Werte für ihre physikalischen Konstanten zu gewinnen, da die Art der Vorbehandlung, namentlich des Trocknens, einen gewissen Einfluß ausübt. Möglicherweise hängt auch das Schwanken der Werte von  $\eta$  mit der Vorgeschichte der Präparate zusammen; es wäre der Mühe wert, durch besondere Versuche diesen Punkt aufzuklären.

Von den übrigen Konstanten der isomeren Carbinole scheidet der Siedepunkt für die Unterscheidung aus. Unsere Beobachtungen über Dichte, Brechungsindex und spez. Exaltation des Brechungsvermögens entsprechen der Regel, daß bei *cis*-Derivaten die beiden ersten Konstanten größer sind, die dritte aber kleiner als bei den *trans*-Isomeren

<sup>1)</sup> Auwers, Ann. Chem. 410, 261 (1915).

ist. Nach unseren Bestimmungen sind die Unterschiede genügend groß, um umgekehrt aus diesen Zahlen die Konfiguration der Substanzen zu bestimmen. Auffallenderweise haben aber die englischen Forscher im Gegensatz zu Skita und uns die Dichte beider Formen völlig gleich gefunden, während beim Brechungsindex Skitas Wert von dem jener Autoren und den unsrigen abweicht. Dadurch wird das Gesamtbild der Zahlen so schwankend, daß darunter die Sicherheit der Schlüsse leidet.

Bei allen übrigen in der Tab. I verzeichneten Substanzen leisten die physikalischen Konstanten für die Konfigurationsbestimmung überhaupt nichts, da die Werte für die *cis*- und *trans*-Formen wenn nicht ganz, so doch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Höchstens bei den Hexahydro-*o*-toluylsäuren tritt die oben erwähnte Regel einigermaßen klar hervor. Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß auch die  $\eta$ -Werte bei diesen Substanzen nicht zur Entscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Form herangezogen werden können, denn nirgends findet man bei ihnen ähnliche charakteristische Unterschiede wie bei den Carbinolen. Erwähnt sei, daß die spez. Zähigkeit der *cis*-Hydrotoluylsäure auch bei 60° höher gefunden wurde als die der *trans*-Verbindung.

Das Gesamtergebnis unserer Versuche über die 1,2-Methylcyclohexanole und deren Umwandlungsprodukte lud nicht dazu ein, die entsprechenden 1,3- und 1,4-Derivate in gleich ausführlicher Weise zu untersuchen; auch war die Zeit unserer gemeinsamen Tätigkeit abgelaufen. Soweit die Untersuchung der 1,3- und 1,4-Methylcyclohexanole bereits gediehen war, bestätigte sie, von Kleinigkeiten abgesehen, im wesentlichen die Angaben von Gough, Hunter und Kenyon; von der Wiedergabe unserer Beobachtungen kann daher, zumal sie nicht viel über das Anfangsstadium hinausgekommen sind, abgesehen werden. Hauptsächlich wurde die Arbeit abgebrochen, weil sie kein praktisches Ergebnis versprach. Denn bereits frühere Versuche hatten zusammen mit den Angaben in der Literatur erkennen lassen, daß auch bei den genannten Verbindungen die Spektrochemie nur in sehr bescheidenem Maße zur Konfigurationsbestimmung beitragen kann. Besonders ungünstig liegen die Verhältnisse in der 1,3-Reihe, denn neuere Beob-

achtungen haben bestätigt, daß für die Verbindungen dieser Reihe die Regel, nach der *cis*-Derivate größere Dichte und höheren Brechungsindex besitzen sollen, nicht ausnahmslos gilt. Bald versagt die Regel bei der einen, bald bei der anderen Konstante; irgendwelche Gesetzmäßigkeit ist nicht zu erkennen, und auch die Annahme, die Regellosigkeit könne durch die mangelhafte Beschaffenheit der untersuchten Substanzproben bedingt sein, läßt sich nicht halten, da die Erscheinung auch bei sorgfältigst gereinigten Präparaten auftritt. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß diese anscheinenden Anomalien vermutlich mit dem räumlichen Bau der fraglichen Substanzen zusammenhängen. So lange man sich den Cyclohexanring starr dachte, durfte man zwischen den physikalischen Konstanten von *cis*- und *trans*-Derivaten zwar nicht dem Betrage, aber dem Sinne nach gleiche Unterschiede erwarten, gleichgültig, um welche Reihe es sich handelt. Ist aber der Ring, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, beweglich, so können bei den verschiedenen möglichen Formen die Abstände der Substituenten voneinander innerhalb weiter Grenzen schwanken<sup>1)</sup>, und damit hören die früher denkbaren einfachen gesetzmäßigen Berechnungen auf.

Wenn es schon bei den Biderivaten des Cyclohexans oft schwer ist, Präparate — mögen sie fest oder flüssig sein — von unzweifelhafter Einheitlichkeit zu gewinnen, so wachsen diese Schwierigkeiten naturgemäß bei den Tri- und Tetra-substitutionsprodukten, da bei diesen Substanzen die Isomeriemöglichkeiten zahlreicher sind. Und ebenso tritt bei diesen Körpern die Unzulänglichkeit der Methoden zur Konfigurationsbestimmung noch stärker zutage. Allerdings nehmen mit der Zahl der Substituenten die Unterschiede in den Eigenschaften der in ihrem Bau am stärksten voneinander abweichenden Isomeren zu, wie seinerzeit am Beispiel zweier ausgesprochener *cis*- und *trans*-Formen des *sym.* Tetramethyl-cyclohexans gezeigt werden konnte.<sup>2)</sup> Man wird daher vielleicht extreme *cis*-Modifikationen von Tri- und Tetraderivaten, d. h. solche, in denen sich alle Substituenten auf der gleichen Seite der Ringebene befinden, an ihren Konstanten als solche erkennen können,

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Kuhn u. Wassermann, *Helv. Act.* 11, 58 ff. (1928).

<sup>2)</sup> *Ann. Chem.* 420, 91 (1919).



zumal wenn es an Vergleichspräparaten nicht fehlt, und die Reinigungsmethoden genügende Gewähr für die Einheitlichkeit der Substanzen bieten. Wir halten es jedoch kaum für möglich, mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln die Konfiguration solcher Verbindungen einwandfrei festzustellen, bei denen die Substituenten auf beide Seiten verteilt sind.

Allerdings glaubt Skita für eine Reihe von Dimethyl-cyclohexanolen und -hexylaminen diese Aufgabe „mit aller Schärfe“ gelöst zu haben.<sup>1)</sup> Bei aller Anerkennung des hierfür von ihm beigebrachten experimentellen Materials und dessen geschickter Verwertung können wir uns jedoch diesem Glauben nicht anschließen. Daß Hydrierungen, auch wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden, vielfach zu Gemischen von Stereoisomeren führen, hat auch Skita selber beobachtet. Wir sind der Meinung, daß jener Verlauf der Hydrierung die Regel bildet und, wenn überhaupt, nur ausnahmsweise einheitliche Substanzen entstehen. Der Umstand, daß Skita in manchen Fällen aus einem Reduktionsprodukt nur ein Benzoylderivat oder Phenylurethan oder sonstiges festes Umwandlungsprodukt erhielt, bildet keinen Beweis für einen vollkommen einseitigen Verlauf der Reaktion, solange nicht nachgewiesen ist, daß die fraglichen Substanzen in annähernd quantitativer Ausbeute entstanden und schon als Rohprodukt nahezu schmelzpunktrein waren.

Daß sich Skita über die Beschaffenheit seiner Präparate mitunter geirrt haben kann, ist für den Fall des *cis*-1,2-Methyl-cyclohexanols (s. oben) sicher festgestellt worden. Auch die Reinheit seiner Präparate der *cis*-Formen vom 1,3- und 1,4-Methyl-cyclohexanol erscheint zweifelhaft, da er für die Phenylurethane dieser Verbindungen wesentlich andere Schmelzpunkte fand als die englischen Forscher. Allerdings erweckt umgekehrt auch die Angabe dieser Autoren, nach der die Phenylurethane der raumisomeren 1,4-Carbinole bei der gleichen Temperatur schmelzen sollen, einigen Zweifel, so daß dieser Punkt noch der Klärung bedarf. Auch bei den von Skita beschriebenen Dimethyl-cyclohexanolen vermißt man vorläufig jede Gewähr für deren Einheitlichkeit, denn in keinem Fall ist eine dieser Verbindungen über ein konstant schmelzendes Derivat

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 427, 255 (1921); Ber. 56, 2294 (1923).

gereinigt und dann quantitativ in dieses zurückverwandelt worden. Hierzu kommt, daß die Phenylurethane einiger dieser Substanzen nur als Öle gewonnen werden konnten. Hier wird der Verdacht, daß Gemische vorgelegen haben, fast zur Gewißheit, denn nach allen sonstigen Beobachtungen sind die Phenylurethane von einheitlichen Cyclohexanolen regelmäßig gut krystallisierende Körper, die erst weit oberhalb der Zimmertemperatur schmelzen.

Besser steht es in dieser Beziehung um die von Skita dargestellten methylierten Cyclohexylamine, die aus allem Anschein nach einheitlichen festen Derivaten (Benzoylverbindungen) abgeschieden wurden. Zu wünschen wäre nur, daß genau geprüft würde, ob beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Salzsäure auf 130—140° die Gefahr einer Waldenschen Umkehrung ausgeschlossen ist.

Zu den Grundsätzen, nach denen Skita die Konfiguration der einzelnen Cyclohexanole und Cyclohexylamine bestimmt, gestatten wir uns folgende Bemerkungen:

Daß für die Monosubstitutionsprodukte dieser Carbinole und Amine und ebenso für die entsprechenden Säuren, also anscheinend allgemein für Biderivate des Cyclohexans, die Regel gilt, daß in Gegenwart von Säuren die *cis*-Formen, ohne Säure die *trans*-Isomeren in überwiegender Menge entstehen, darf als feststehend angesehen werden. Es fragt sich jedoch, ob man diese Gesetzmäßigkeit ohne weiteres auch bei mehrfach methylierten Verbindungen voraussetzen darf, da die bereits vorhandenen Substituenten je nach ihrer gegenseitigen Stellung auf die Konfiguration des entstehenden neuen Körpers möglicherweise einen wechselnden Einfluß ausüben können. Die physikalischen Konstanten können dabei leider noch weniger zur Entscheidung herangezogen werden als bei den Bisubstitutionsprodukten des Cyclohexans. Denn mit Ausnahme der extremen *cis*-Formen stellen alle diese Verbindungen gleichzeitig *cis*- und *trans*-Derivate von wechselnder gegenseitiger Lage der verschiedenen Substituenten dar, und es ist klar daß die schon bei den einfach methylierten Substanzen nur in wenigen Fällen deutlich hervortretenden Unterschiede durch die sich kreuzenden Einflüsse völlig verwischt werden.

Die von Skita befolgten Leitsätze reichen somit nicht

aus, um die Richtigkeit seiner Raumformeln für die von ihm dargestellten Cyclomethanderivate zu verbürgen. Einen Schritt weiter würde man vielleicht kommen durch Bestimmung der spez. Zähigkeit von sorgfältigst gereinigten Präparaten, doch darf man sich u. E. auch hiervon nicht zu viel versprechen, da sich bei raumisomeren Tri- und Tetraderivaten wiederum entgegengesetzte Einflüsse mehr oder weniger ausgleichen werden, so daß auch die  $\eta$ -Werte ihren bezeichnenden Charakter verlieren können. Überdies sind selbst bei einfach gebauten raumisomeren Carbinolen die Unterschiede in der spez. Zähigkeit mitunter nur gering.<sup>1)</sup>

Zur Ergänzung unserer Untersuchung über die 1,2-Methylcyclohexanole haben wir ein paar optische Bestimmungen mit den  
1,2-Cyclohexandiolen

und einigen ihrer Umwandlungsprodukte ausgeführt. Denn da über die Konfiguration der beiden Stammsubstanzen kein Zweifel herrscht, konnte an ihnen geprüft werden, ob sich die spektrochemischen Regeln über *cis*- und *trans*-Derivate hier bewähren.

Da das *trans*-Cyclohexandiol über 100° schmilzt, konnte es nicht in homogenem Zustande, sondern nur in Lösung untersucht werden. Verwendet wurde zu diesem Zweck Chinolin, nachdem die Untersuchung der wenig unter 100° schmelzenden *cis*-Form im gleichen Mittel und im Schmelzfluß ergeben hatte, daß die auf beiden Wegen gefundenen Werte befriedigend übereinstimmten. Ferner wurden die flüssigen Diacetate der beiden Glykole untersucht, sowie ein 1,2-Chlor-cyclohexanol und zwei Präparate des 1,2-Dibrom-cyclohexans, die aus den beiden Diolen mit Phosphortribromid hergestellt waren. Da jedoch die Konfiguration bzw. Einheitlichkeit des Chlorderivates zweifelhaft war, und die Dibromide sich als nicht völlig rein erwiesen, sehen wir von der Veröffentlichung der betreffenden Bestimmungen ab. Dagegen fügen wir in der Tab. II noch die Konstanten der Acetonverbindung des *cis*-Diols bei.

Die Tab. II zeigt, daß bei diesen Verbindungen die mehrfach erwähnte Regel gilt. Besonders klar tritt dies bei den

<sup>1)</sup> Lanquil, Chem. Zentralbl. 1927, II, 2187. — Vgl. auch Hückel, a. a. O., S. 187 und 156.

Tabelle II

Nr.	Substanz	Siedep. °	$d^{20}$	$n_{D_0}^{20}$	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E(\Sigma_D - \Sigma_a)$
1	Aceton- verbindung	78 (24'')	0,980	1,4479	-0,01	$\pm 0,00$	+5 %
2	<i>cis</i> -Diol <sup>1)</sup>	—	—	—	-0,06	-0,06	+1 %
	" " <sup>2)</sup>	—	—	—	-0,40	-0,36	-5 %
3	<i>trans</i> -Diol <sup>2)</sup>	—	—	—	-0,16	-0,11	+9 %
4	<i>cis</i> -Diacetat <sup>1)</sup>	120 (15'')	1,090	1,4500	-0,08	-0,09	$\pm 0$ %
5	<i>trans</i> -Diacetat <sup>1)</sup>	123 (14'')	1,077	1,4464	+0,05	+0,04	-2 %

Diacetaten zutage: die *cis*-Form hat größere Dichte und höheren Brechungsindex, aber kleinere Exaltationen des Brechungsvermögens. Bei den Glykolen konnten Dichte und Brechungsindex nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Bei den  $E \Sigma$ -Werten der *cis*-Form ist zu berücksichtigen, daß an den für den Schmelzfluß gefundenen Zahlen in der Refraktion eine Temperaturkorrektur von ungefähr -0,8 angebracht werden muß. Die Beobachtungsreihen im Schmelzfluß und in Chinolin geben also übereinstimmend für  $E \Sigma_{\text{Refr.}}$  etwa -0,35, d. h. einen Wert, der gleichfalls niedriger ist, als der für das *trans*-Isomere gefundene. Die großen Unterschiede für  $E(\Sigma_D - \Sigma_a)$  dürften Zufallswerte sein. Bei allen optisch normalen oder fast normalen Substanzen spielt das Zerstreungsvermögen keine Rolle; daher sind auch die für  $E \Sigma_{\text{Disp.}}$  der Diacetate erhaltenen Werte bedeutungslos. Daß auch die Acetonverbindung sich als optisch normal erweist, zeigt, daß der in ihr enthaltene fünfgliedrige Heterocyclus, wie zu erwarten war, keine spektrochemische Wirkung ausübt.

Als Palfray und Rothstein<sup>3)</sup> die raumisomeren Formen des 1,4-Cyclohexandiols oder Chinitis mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin oder mit Essigsäureanhydrid acetylierten, erhielten sie aus der *trans*-Verbindung das zugehörige Acetat in nahezu reiner Form, während die *cis*-Form Gemische der beiden isomeren Ester lieferte. Ein Teil des Materials hatte also eine Konfigurationsänderung erlitten.<sup>4)</sup> Bei unseren

<sup>1)</sup> Mittelwerte. <sup>2)</sup> In Chinolin. <sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1928, II, 143.

<sup>4)</sup> Vgl. das Verhalten des *cis*-1,2-Methyl-cyclohexanols bei der Veresterung (s. oben).

Versuchen wurden die 1,2-Diole in der Kälte mit Acetylchlorid ohne Pyridin behandelt. Weder bei der *cis*-, noch bei der *trans*-Form trat Umlagerung ein, denn jedes der beiden Acetate lieferte beim Stehen mit alkoholischer Lauge glatt das Diol, aus dem es entstanden war, zurück.

### Experimenteller Teil

Aus der großen Zahl unserer Einzelversuche geben wir im folgenden eine Auswahl. Da die Mehrzahl der Verbindungen nach bekannten Vorschriften dargestellt wurde, genügen im allgemeinen kurze Angaben oder Hinweise auf die Literatur. Auch die physikalischen Konstanten haben wir meist weggelassen, da sie in Tabelle III und IV verzeichnet sind, zum Teil auch bereits im ersten Teil erwähnt wurden.

#### I. 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

Als Ausgangsmaterial diente ein technisches Produkt<sup>1)</sup>, das aus reinem *o*-Kresol nach dem Sabatierschen Verfahren dargestellt worden war. Es bestand zum allergrößten Teil aus der *trans*-Verbindung, so daß aus ihm diese Substanz und ihre Abkömmlinge leicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten.

#### *trans*-1,2-Methyl-cyclohexanol und Derivate

*p*-Nitrobenzoat. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen. Beispielsweise gab man 15 g techn. Carbinol, 18,6 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 17 g trockenes Pyridin zusammen, ließ das Gemisch über Nacht stehen und krystallisierte den entstandenen Ester aus einem Gemisch von 95% Ligroin und 5% absolutem Alkohol um. Nadeln vom Schmp. 65°.

Saures Phthalat. Wurde gleichfalls in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Aus 114 g Carbinol, 148 g Phthalsäureanhydrid und 75 g Pyridin, die zusammen 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, erhielt man 195 g rohen Ester vom Schmp. 119—120°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 124—125°. Aus der Mutterlauge konnte etwas von der isomeren *cis*-Verbindung isoliert

<sup>1)</sup> Der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen a/Rh., danken wir verbindlichst für Überlassung dieses Präparates.

werden, doch war die Menge regelmäßig sehr gering. Bei Verarbeitung von 342 g Carbinol wurden nur 2,5 g reines *cis*-Produkt gewonnen, das bei 87° schmolz; die englischen Forscher fanden 89—90° als Schmelzpunkt.

**Carbinol.** Durch Erwärmen mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhielt man aus beiden Estern das reine *trans*-Carbinol. Sdp.<sub>747</sub>: 165—166°. Mit p-Nitrobenzoylchlorid lieferten diese Präparate einen Ester, der sofort den richtigen Schmp. 65° besaß.

**Acetat.** Reines Carbinol wurde mit überschüssigem Acetylchlorid digeriert und darauf durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp.<sub>24</sub>: 82°. Bei einem zweiten Versuch gab man zu 2,3 g Carbinol 2 g Acetylchlorid unter Eiskühlung hinzu, ließ einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und rektifizierte dann. Sdp.<sub>30</sub>: 78°. Dichte und Brechungsindizes der beiden Präparate stimmten vollkommen überein; das aus ihnen durch Verseifung zurückgewonnene Carbinol gab reines p-Nitrobenzoat. Bei der Acetylierung war also die Konfiguration unverändert geblieben.

**Phenylurethan.** Äquimolekulare Mengen von reinem Carbinol und Phenylisocyanat ließ man eingeschmolzen bei Zimmertemperatur stehen, bis die Masse völlig erstarrt war. Das Urethan wurde in annähernd quantitativer Ausbeute gewonnen und besaß den richtigen Schmp. 105—106°. Aus verdünntem Alkohol kann es gut umkrystallisiert werden.

#### *cis*-1,2-Methyl-cyclohexanol und Derivate

1,2-Methyl-cyclohexanon wurde nach den Angaben von Skita<sup>1)</sup> in Gegenwart von kolloidalem Platin hydriert. Die spez. Zähigkeit des erhaltenen Präparates —  $\eta^{25} = 0,150$  — deutete darauf hin, daß es annähernd reines *cis*-Carbinol war, denn nach Gough, Hunter und Kenyon ist die spez. Zähigkeit des völlig reinen Körpers bei 25° 0,155. Im Gegensatz dazu gewannen die genannten Autoren nach dem gleichen Verfahren ein Präparat, aus dessen spez. Zähigkeit sie auf einen Gehalt von nur 62% *cis*-Carbinol schlossen. Ob die beiden Präparate tatsächlich so verschieden in ihrer Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 431, 17 (1923).

waren, wurde jedoch zweifelhaft, als wir einige Derivate von dem unserigen darstellten.

Der Schmelzpunkt des *p*-Nitrobenzoates lag nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von viel Petroläther und wenig absolutem Alkohol zwischen 52° und 55° und ließ sich auf keine Weise erhöhen. Da eine Mischung mit reinem *trans*-Derivat (65°) keine Depression zeigte, war zu vermuten, daß das Produkt wesentlich aus dieser Substanz bestand.

Ähnlich war es mit dem sauren Phthalsäureester. Als man 3,8 g des Carbinols mit 4,9 g Phthalsäureanhydrid und 2,6 g Pyridin bis zur Auflösung des Anhydrids auf dem Wasserbade erwärmte, bekam man 5 g eines Rohproduktes, das bei 97–107° schmolz. Durch einmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 124°; es lag also nunmehr reines *trans*-Derivat vor.

Ein in der oben angegebenen Weise aus 0,5 g Carbinol dargestelltes Präparat des Phenylurethans schmolz als Rohprodukt (0,7 g) zwischen 80° und 90° zu einer trüben Masse zusammen, die bei 100–104° klar wurde. Einmaliges Umkrystallisieren erhöhte den Schmelzpunkt auf 101–105°, zweimaliges auf 104–106°. Von diesem hoch schmelzenden Produkt wurden 0,5 g gewonnen. Aus der Mutterlauge isolierte man knapp 0,1 g einer Substanz vom Schmp. 77–80°.

Ein zweiter Versuch, der unter starker Kühlung durchgeführt wurde, lieferte ein Rohprodukt vom Schmp. 72–86°, das sich etwa zur Hälfte in reines *trans*-Phenylurethan (104° bis 105°) verwandeln ließ, jedoch enthielten auch die Mutterlauge noch von dieser Substanz, denn die aus ihnen ausfallenden Krystallfraktionen erhöhten ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren mehr und mehr. Das offenbar daneben vorhandene *cis*-Phenylurethan ließ sich nicht in reinem Zustande gewinnen; sein Schmelzpunkt lag zuletzt bei 71–74°.

*cis*-Carbinol. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem *cis*-Carbinol, das *p*-Toluolsulfonat der *trans*-Form, vermochten wir anfangs nicht in festem Zustande zu gewinnen. Wir danken Herrn Kenyon verbindlichst für wertvollen Rat und gefällige Überlassung einiger Substanzproben, denn mit dieser Unterstützung gelang schließlich die Herstellung der Substanz. Wesentlich war, daß man zu dem Gemisch von

Carbinol und Pyridin das p-Toluolsulfochlorid in Anteilen unter Kühlung zufügte. Die Aufarbeitung geschah nach Vorschrift.<sup>1)</sup> Das anfangs wiederum ölige Reaktionsprodukt wurde bei ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte fest. Schmp.: 27—28°, wie angegeben. Die Umwandlung dieses Esters in das Acetat des *cis*-Carbinols wurde gleichfalls nach der Vorschrift der englischen Forscher durchgeführt. Erst nach vielfachem Fraktionieren erhielt man ein Produkt, das unter 20 mm Druck konstant bei 80° siedete und als rein angesehen wurde. Seine Menge war gering und damit auch die des aus ihm durch Verseifung mit alkoholischer Lauge in der Kälte gewonnenen *cis*-Carbinols. Die Versuche mit diesem Alkohol konnten daher nur in beschränktem Maßstab durchgeführt werden.

p-Nitrobenzoat. Wurde nach der Pyridinmethode gewonnen. Das Rohprodukt schmolz bei 46—50°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 50°, nach zweimaligem bei 52°; weiteres Umkrystallisieren veränderte ihn nicht mehr. Ein Gemisch etwa gleicher Teile dieses Produktes und des reinsten *trans*-p-Nitrobenzoates schmolz zwischen 35° und 41°.

Phenylurethan. Das in üblicher Weise dargestellte Urethan schmolz in rohem Zustande bei 62°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 88° und blieb bei dieser Temperatur stehen. Ein Gemisch mit *trans*-Derivat (105°) schmolz bei 79°.

#### 1,2-Chlor-methyl-cyclohexan

a) *trans*-Carbinol wurde mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure 4½ Stunde im Rohr auf 120—130° erhitzt. Zur Reinigung nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit Wasser und verdünnter Soda-lösung durch, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte zum Schluß. Die Reinheit des Präparates wurde durch eine Chlorbestimmung erwiesen.

0,1112 g gaben 0,1200 g AgCl.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl:  
Cl            20,8

Gefunden:  
26,7 %

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 2067.



b) Zu einer ätherischen Lösung von *trans*-Carbinol gab man ohne zu kühlen die berechnete Menge Phosphorpentachlorid und erwärmte darauf etwa  $\frac{1}{3}$  Stunde auf dem Wasserbade. Die Aufarbeitung geschah wie bei dem ersten Versuch. Eine Wiederholung dieses Versuches unter Eiskühlung und ohne nachträgliches Erwärmen lieferte ein Produkt, das, wie eine Chlorbestimmung ergab, noch unverändertes Carbinol enthielt.

c) und d) Entsprechende Versuche wurden mit reinem *cis*-Carbinol angestellt. Das mit Salzsäure gewonnene Produkt war rein; das mit Phosphorpentachlorid dargestellte enthielt ungefähr 1% Chlor zu wenig.

#### 1,2-Jod-methyl-cyclohexan

a) *trans*-Carbinol wurde mit etwa der achtfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure kurz bis zum Aufsieden erhitzt. Nach der üblichen Reinigung ging das Jodid unter 30 mm Druck konstant bei 97° über. (Skita: Sdp.<sub>30</sub> 96°.)

b) und c) Bei zwei weiteren Versuchen erwärmte man nach der Vorschrift von Skita das Gemisch von Carbinol und Jodwasserstoffsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die so gewonnenen Präparate stimmten in ihren Eigenschaften fast völlig mit dem ersten überein. Die Ausbeuten betragen 80% der Theorie und mehr.

d) 12 g Carbinol wurden 36 Stunden bei Zimmertemperatur mit 100 g rauchender Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Nach dem Verhalten bei der Rektifikation bestand das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Jodid und unverändertem Carbinol.

#### *trans*-Hexahydro-*o*-toluylsäure und Derivate

Bei keinem der Versuche, das Chlorid oder Jodid nach dem Grignardschen Verfahren in die hydrierte Toluylsäure überzuführen, erhielten wir die reine *trans*-Form; diese trat vielmehr, wenn überhaupt, nur neben dem Isomeren auf. Auch eine quantitative Umwandlung der *cis*-Form in die feste Säure, wie sie nach Angabe von Skita<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende flüssige Säure erfolgen soll, ist uns

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 23.

nicht gelungen, vielmehr erhielten wir hierbei regelmäßig Gemische der beiden Säuren. Wir haben daher die für unsere Versuche erforderliche *trans*-Säure nach der Vorschrift von Kay und Perkin<sup>1)</sup> durch Hydrierung der *o*-Toluylsäure hergestellt. Das Präparat besaß den richtigen Schmp. 51–52°.

**Chlorid.** Aus 11 g Säure und 20 g Thionylchlorid erhielt man 11 g Säurechlorid, das unter 25 mm Druck bei 95–96° siedete. Ließ man die Substanz mit alkoholischer Lauge stehen und säuerte dann an, so erhielt man die feste Säure unverändert zurück.

**Amid.** Durch Verreiben des Chlorids mit konz. wäßrigem Ammoniak unter Kühlung entstand ein Produkt, das roh bei 170°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 180–181° schmolz, also reines *trans*-Amid war. Das niedriger schmelzende Amid der *cis*-Säure wurde in der Mutterlauge nicht gefunden.

**Äthylester.** Ein Präparat wurde aus dem Chlorid und Alkohol dargestellt, ein anderes durch Veresterung der festen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. Beide stimmten in ihren Konstanten überein und lieferten nach dem Erwärmen mit alkoholischer Lauge auf dem Wasserbade beim Ansäuern ausschließlich feste Säure zurück.

#### *cis*-Hexahydro-*o*-toluylsäure und Derivate

a) 20 g Methyl-cyclohexyl-chlorid, das mit Salzsäure bereitet war, löste man in 50 g Äther, gab 3,6 g Magnesium hinzu und leitete nach vollendeter Umsetzung trockenes Kohlendioxyd ein. Nach der Aufarbeitung erhielt man 10 g flüssige Säure, die unter 20 mm Druck bei 140° siedete. Feste Säure konnte in dem Präparat nicht nachgewiesen werden.

b) Ebenso verlief ein Versuch, zu dem Chlorid benutzt wurde, das mit Phosphorpentachlorid dargestellt worden war.

In beiden Fällen verwandelte man die entstandene Säure in das Chlorid und weiter in das Amid. Dieses schmolz nach 1–2 maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 151–153°; hochschmelzendes Amid war nicht vorhanden.

c) Als man den zweiten Versuch mit einer größeren Substanzmenge wiederholte, blieb die erhaltene Säure zwar bei

<sup>1)</sup> Soc. 87, 1072 (1905).

Zimmertemperatur auch flüssig, erstarrte aber in einer Kältemischung zu einer Masse, die bei  $+8^{\circ}$  wieder zerfloß. Man verwandelte das Produkt in das Amid und krystallisierte dieses systematisch aus Alkohol um. Etwa die Hälfte des Rohproduktes, das bei  $158^{\circ}$  schmolz, konnte in reines *trans*-Amid ( $181^{\circ}$ ) übergeführt werden. Von dem leichter löslichen und darum schwerer zu reinigenden *cis*-Amid ( $153^{\circ}$ ) wurde nur eine verhältnismäßig geringe Menge in völlig reinem Zustande gewonnen. Genaueres läßt sich über das Mengenverhältnis der beiden Isomeren nicht angeben.

d) Ein Präparat von Methyl-cyclohexyl-chlorid aus reinem *cis*-Carbinol lieferte in schlechter Ausbeute eine flüssige Säure, deren Amid als Rohprodukt zwischen  $120^{\circ}$  und  $135^{\circ}$  schmolz. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der konstante Schmp.  $151-153^{\circ}$  erreicht. Das Säurepräparat bestand also in der Hauptsache aus der *cis*-Form.

e) und f) Aus zwei Präparaten des Jodids — einem bei  $100^{\circ}$  und einem bei höherer Temperatur dargestellten — erhielt man ebenfalls, allerdings in schlechter Ausbeute, die *cis*-Säure, wie der Schmp.  $151-153^{\circ}$  des Amids bewies.

g) Bei einem anderen Jodidpräparat, das auf dem Wasserbade bereitet worden war, verlief die Umsetzung mit Magnesium und Kohlendioxyd so mangelhaft, daß das Amid der in geringer Menge entstandenen flüssigen Säure nicht vollkommen gereinigt werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolz das Präparat bei  $136^{\circ}$ ; Mischproben mit reinem *cis*- und *trans*-Amid ließen erkennen, daß das Produkt nicht ganz reines *cis*-Amid war.

h) Gänzlich mißglückte ein Versuch, das in der Kälte dargestellte, carbinolhaltige Jodid in eine hydrierte Toluylsäure zu verwandeln, denn es wurde überhaupt keine Säure erhalten.

Chlorid. Wurde in allen Fällen mit Hilfe von Thionylchlorid aus der flüssigen Säure dargestellt und lieferte diese zurück. Seine Konstanten stimmen mit denen des *trans*-Isomeren überein.

Amid. Wurde durch Verreiben des Chlorids mit konz. wäßrigem Ammoniak erhalten. Schmp.  $151-153^{\circ}$ .

Äthylester. Entstand quantitativ beim Stehenlassen des Chlorids mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols. Bei der Verseifung erhielt man die *cis*-Säure zurück.

## II. 1,2-Cyclohexandiole und deren Acetate

Ein Teil des *cis*-Diols wurde durch Oxydation von Cyclohexen mit Kaliumpermanganat gewonnen. Für die Darstellung größerer Mengen erwies es sich jedoch bequemer, ein käufliches Gemisch der beiden Isomeren nach der Vorschrift von Derx<sup>1)</sup> mit Hilfe von Aceton in seine Bestandteile zu zerlegen. Aus 40 g Diolgemisch, 519 g Aceton und 4 Liter = 6,5 g Chlorwasserstoff erhielt man 25 g Acetonverbindung der *cis*-Form. Unter gewöhnlichem Druck siedete die Substanz in Übereinstimmung mit der Angabe von Derx bei 182°, unter 24 mm bei 78°. Eine schwach gelbliche Färbung blieb trotz mehrfacher Destillation im Vakuum bestehen. Das aus dem Acetonderivat durch Erwärmen mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure in Freiheit gesetzte *cis*-Diol siedete unter 14 mm Druck bei 118°; sein Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 96°, statt 99°.

Die Menge des *trans*-Diols, die bei diesem Versuch gewonnen wurde, betrug 20 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther besaß die Substanz den richtigen Schmelzpunkt 104°; der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 120°.

Um die Diole in ihre Acetylderivate überzuführen, versetzte man sie unter Eiskühlung vorsichtig mit etwa der 1½ fachen Menge Acetylchlorid und ließ die Mischungen 2 Tage stehen. Dann verjagte man das überschüssige Acetylchlorid, schüttelte mit verdünnter Sodalösung durch, trocknete in Äther und rektifizierte zum Schluß. Das *cis*-Derivat war schwach gelblich gefärbt und siedete unter 15 mm Druck bei 120°. Das *trans*-Isomere war farblos und roch angenehm; sein Siedepunkt lag unter 14 mm bei 123°.

Brunel<sup>2)</sup>, der die Substanz durch Erhitzen des Diols mit Essigsäureanhydrid gewonnen hatte, fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 253°.

Als man die Acetate 2 Tage mit alkoholischer Lauge stehen ließ, wurde aus jedem das entsprechende Diol in reinem Zustande zurückgewonnen.

<sup>1)</sup> Rec. 41, 330 (1922).

<sup>2)</sup> A. ch. [8] 6, 248 (1905).

## III. Beobachtungsmaterial

In den folgenden beiden Tabellen sind die Daten derjenigen Bestimmungsreihen zusammengestellt, aus denen die Werte der Tabellen I und II berechnet wurden. Nur die Versuchsdaten für die Bestimmung der spez. Zähigkeit sind der

Tabelle III: 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t °	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>	n <sub>He</sub> <sup>t</sup>	n <sub>B</sub> <sup>t</sup>	n <sub>γ</sub> <sup>t</sup>
I, 3 4 5	<i>trans</i> -Carbinol	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'	114,11	14,2	0,9805	1,46075	1,46317	1,46898	1,47879
				15,5	0,9299	1,46205	1,46486	1,47018	1,47478
				17,5	0,9284	1,46068	1,46317	1,46865	1,47351
II, 3	<i>cis</i> -Carbinol	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O'	114,11	14,3	0,9388	1,46442	1,46728	1,47250	1,47725
III, 2	<i>trans</i> -Acetat	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O''O''	156,18	16,9	0,9496	1,48770	1,44015	1,44547	1,45009
IV, 2	<i>cis</i> -Acetat	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O''O''	156,18	17,8	0,9488	1,48880	1,44156	1,44657	1,45119
V, 1 2 3	Chlorid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Cl	182,56	18,4	0,9700	1,45598	1,45870	1,46489	1,46948
				16,5	0,9784	1,45817	1,46088	1,46666	1,47154
				12,0	0,9785	1,45985	1,46227	1,46774	1,47271
VI, 1 2	Jodid	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> J	224,02	21,1	0,5801	1,58312	1,58787	1,54770	1,55661
				20,8	1,5267	1,58279	1,58696	1,54787	1,55627
VII	<i>trans</i> -Hexahydro- o-toluylsäure	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O''O''	142,11	78,2	0,9564	1,43501	1,43731	1,44287	1,44686
VIII, 1 2 3 4	<i>cis</i> -Hexahydro- o-toluylsäure	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O''O''	142,11	77,7	0,9634	1,43451	1,43691	1,44238	1,44716
				20,1	1,0094	1,45528	1,45770	1,46340	1,46820
				22,8	1,0060	1,45390	1,45632	1,46208	1,46684
				18,1	1,0158	1,45967	1,46218	1,46797	1,47285
IX, 1 2	<i>trans</i> -Säurechlorid	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O''Cl <sup>AO</sup>	160,56	18,0	1,0489	1,46354	1,46635	1,47262	1,47807
				18,0	1,0474	1,46294	1,46635	1,47202	1,47747
X, 1 2 3 4	<i>cis</i> -Säurechlorid	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O''Cl <sup>AO</sup>	160,56	20,0	1,0488	1,46344	1,46616	1,47242	1,47786
				16,8	1,0528	1,46493	1,46802	1,47398	1,47932
				20,8	1,0485	1,46334	1,46606	1,47242	1,47767
				16,8	1,0497	1,46418	1,46704	1,47310	1,47863
XI, 1 2	<i>trans</i> -Säureäthyl- ester	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O''O''	170,14	17,8	0,9398	1,48848	1,44096	1,44648	1,45103
				18,6	0,9430	1,44020	1,44366	1,44814	1,45285
XII, 1 2	<i>cis</i> -Säureäthyl- ester	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O''O''	170,14	21,1	0,9376	1,48801	1,44028	1,44569	1,45021
				17,6	0,9394	1,48931	1,44166	1,44707	1,45149

Raumersparnis halber fortgelassen worden. Gearbeitet wurde mit einem Ostwaldschen Viscosimeter, das mit Wasser bei 25,0°, 60,0° und 90,1° geeicht wurde, und zwar wurden die Auslaufzeiten für 2, 2,25, 2,5, 3, 4 und 5 ccm bis auf Zehntel Sekunden bestimmt. Die Dichten sind, wie üblich, auf den luftleeren Raum reduziert.

Tabelle III: 1,2-Methyl-cyclohexanole und Umwandlungsprodukte

$M_a$		$M_D$		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		$E M_a$	$E M_D$	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$	Nr.		
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.							
33,71	33,64	33,85	33,79	0,50	0,51	0,81	0,81	-0,07	-0,06	+0,01	$\pm 0,00$	I, 3		
	33,74		33,88		0,51		0,80	+0,03	+0,03	+0,01	-0,01		4	
	33,71		33,86		0,50		0,80	$\pm 0,00$	+0,01	$\pm 0,00$	-0,01			5
33,71	33,57	33,85	33,74	0,50	0,50	0,81	0,79	-0,14	-0,11	$\pm 0,00$	-0,02	II, 3		
43,02	43,18	43,21	43,35	0,66	0,67	1,07	1,06	+0,11	+0,14	+0,01	-0,01	III, 2		
43,02	43,27	43,21	43,50	0,66	0,66	1,07	1,05	+0,25	+0,29	$\pm 0,00$	-0,02	IV, 2		
37,08	37,15	37,19	37,34	0,58	0,59	0,94	0,94	+0,12	+0,15	+0,01	$\pm 0,00$	V, 1		
	37,17		37,36		0,59		0,93	+0,14	+0,17	+0,01	-0,01		2	
	37,06		37,26		0,58		0,92	+0,03	+0,07	$\pm 0,00$	-0,02			3
44,85	45,45	45,13	45,75	0,95	1,03	1,55	1,66	+0,60	+0,62	+0,08	+0,11	VI, 1		
	45,58		45,82		1,03		1,66	+0,68	+0,69	+0,08	+0,11		2	
38,81	38,77	38,48	38,95	0,58	0,61	0,95	0,92	+0,46	+0,47	+0,03	-0,03	VII		
38,81	38,45	38,48	38,64	0,58	0,59	0,95	0,97	+0,14	+0,16	+0,01	+0,02	VIII, 1		
	38,22		38,39		0,59		0,93	-0,09	-0,09	+0,01	-0,02		2	
	38,25		38,42		0,59		0,93	-0,06	-0,06	+0,01	-0,02			3
	38,29		38,47		0,60		0,94	-0,02	-0,01	+0,02	-0,01			
42,00	42,20	42,19	42,42	0,68	0,71	1,11	1,14	+0,20	+0,23	+0,03	+0,03	IX, 1		
	42,22		42,48		0,71		1,13	+0,22	+0,29	+0,03	+0,02		2	
42,00	42,22	42,19	42,43	0,68	0,70	1,11	1,12	+0,22	+0,24	+0,02	+0,01	X, 1		
	42,18		42,42		0,70		1,11	+0,18	+0,23	+0,02	$\pm 0,00$		2	
	42,20		42,42		0,71		1,12	+0,20	+0,23	+0,03	+0,01			3
	42,22		42,44		0,70		1,13	+0,22	+0,25	+0,02	+0,02			
47,62	47,59	47,83	47,83	0,73	0,76	1,18	1,18	-0,03	$\pm 0,00$	+0,03	$\pm 0,00$	XI, 1		
	47,57		47,88		0,74		1,18	-0,05	+0,05	+0,01	$\pm 0,00$		2	
47,62	47,64	47,83	47,85	0,73	0,72	1,18	1,15	+0,02	+0,02	-0,01	-0,03	XII, 1		
	47,67		47,89		0,73		1,14	+0,05	+0,06	$\pm 0,00$	-0,04		2	

Tabelle IV: 1,2-Cyclohexandiole und Derivate

Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t °	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>
1	Acetonverbindung des <i>cis</i> -Diols	100	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	156,18	13,8	0,9851	1,44836
2	<i>cis</i> -Diol	100	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	116,10	101,1	1,0318	1,45500
		100			101,3	1,0297	1,45480
	Chinolin	18,728	-		19,9	1,0962	1,59894
		100			19,9	1,0946	1,61743
3	<i>trans</i> -Diol Chinolin	11,300	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	116,10	19,8	1,0951	1,60367
		100			19,8	1,0940	1,61867
4	<i>cis</i> -Diacetat	100	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	200,18	20,5	1,0898	1,44788
		100			21,5	1,0897	1,44708
5	<i>trans</i> -Diacetat	100	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	200,18	20,0	1,0771	1,44425
		100			20,1	1,0769	1,44415

Tabelle IV: 1,2-Cyclohexandiole und Derivate

$n_{\text{He}}^t$	$n_{\beta}^t$	$M_{\alpha}$		$M_{\text{D}}$		$M_{\beta} - M_{\alpha}$		E $M_{\alpha}$	E $M_{\text{D}}$	E ( $M_{\beta} - M_{\alpha}$ )	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1,45089	1,45621	42,47	42,46	42,65	42,65	0,61	0,64	-0,01	± 0,00	+0,08	1
1,45726	1,46287	30,63	30,53	30,76	30,66	0,44	0,45	-0,10	-0,10	+0,01	2
1,45697	1,46248		30,58		30,71		0,44	-0,05	-0,05	± 0,00	
1,60674	1,62641		30,16		30,84		0,42	-0,47	-0,42	-0,02	
1,62603	1,64836										
1,61162	1,68208	30,63	30,45	30,76	30,68	0,44	0,48	-0,18	-0,18	+0,04	3
1,62727	1,64977										
1,44971	1,45534	49,27	49,12	49,51	49,35	0,75	0,76	-0,15	-0,16	+0,01	4
1,44942	1,45496		49,08		49,30		0,75	-0,19	-0,21	± 0,00	
1,44650	1,45206	49,27	49,38	49,51	49,60	0,75	0,75	+0,11	+0,09	± 0,00	5
1,44630	1,45176		49,38		49,59		0,78	+0,11	+0,08	-0,02	

<sup>1)</sup>  $n_{\beta}^t = 1,45674$ .



## Über die Zusammensetzung des Mandelöls Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosen- kernöl

Von A. Heiduschka und C. Wiesemann

(Eingegangen am 22. November 1929)

5/18-109  
Die vorliegende Arbeit befaßt sich in der Hauptsache mit dem Mandelöl. In Anbetracht der häufigen Verfälschung des Mandelöls durch Aprikosenkernöl erschien es uns jedoch von Wichtigkeit, auch das Aprikosenkernöl in den Kreis unserer Untersuchungen einzubeziehen, und seine Zusammensetzung möglichst weitgehend sicherzustellen. Hierbei leitete uns die Absicht, durch Vergleich beider Öle Grundlagen für ihre Unterscheidung zu finden. Denn trotz der weitgehenden Verwendung beider Öle, besonders in der Technik, besteht die merkwürdige Tatsache, daß die über sie vorhandenen Angaben in der Literatur nur sehr unvollständig und mangelhaft sind.

Die zur Untersuchung verwendeten Öle wurden von der Firma Gehe & Co. A.-G. Dresden geliefert.

Bereits vor fast 100 Jahren versuchte Gusserow<sup>1)</sup>, die Bestandteile des Mandelöls zu erforschen. Nach seinen Befunden soll es kein Stearin enthalten und hauptsächlich aus Triolein bestehen. Viel später gelang es dann Hazura<sup>2)</sup>, durch Anwendung seiner Bromierungsmethode aus den flüssigen Fettsäuren verschiedener Öle, darunter auch des Mandelöls, die Linolsäure und die Ölsäure als Bromadditionsprodukte zu isolieren. Jedoch wurde von ihm kein Weg angegeben, diese ungesättigten Fettsäuren auch nur annähernd quantitativ abzuscheiden. Nach seinen Untersuchungen sind im Mandelöl „ziemlich bedeutende Mengen“ Linolsäure vorhanden. Erst Farnsteiner<sup>3)</sup> benutzte Hazuras Bromierungsmethode zur

<sup>1)</sup> Benedikt-Ulzer, Anal. d. Fette u. Wachsarten, 1908, S. 778.

<sup>2)</sup> Monatsh. 10, 247 (1899).

<sup>3)</sup> Z. f. Nahr. u. Genußm. 1899.

annähernd quantitativen Trennung der ungesättigten Säuren. Er fand, daß die Bromide der Linolsäure im Gegensatz zu denen der Ölsäure in eiskaltem Petroläther fast unlöslich seien. Zu diesen seinen Versuchen verwendete er auch das Mandelöl und stellte in ihm 5,97% Linolsäure fest.

Seitdem trat ein Stillstand in der Erforschung der Natur des Mandelöls ein. Man beschränkte sich lediglich auf die Bestimmung der physikalischen und chemischen Kennzahlen des Öls und seiner Gesamtfettsäuren.

Neuerdings hat Kaufmann<sup>1)</sup> der großen Reihe der Kennzahlen eine weitere hinzugefügt: die rhodanometrische Jodzahl. Er stellte fest, daß sich freies Rhodan an einfach ungesättigte Fettsäuren oder deren Glyceride, gleich dem Jod, quantitativ anzulagern vermag, an doppelt ungesättigte jedoch nur zur Hälfte. Mit Benutzung von Jodzahl und rhodanometrischer Jodzahl errechnete er nun die Zusammensetzung von natürlichen Fetten, die aus zwei ungesättigten und einem gesättigten Bestandteil oder aus drei ungesättigten Bestandteilen zusammengesetzt waren. Seine Angaben über das Mengenverhältnis der ungesättigten Bestandteile des Mandelöls lauten:

Ölsäure . . .	88,78 %
Linolsäure . . .	14,77 „

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Angaben über die Zusammensetzung des Mandelöls sehr verschieden und sehr unvollständig sind.

Die nun von uns ausgeführte Untersuchung über die Zusammensetzung des Mandelöls ergab folgende Befunde:

Das verwendete Öl besaß hellgelbe Farbe, sein Geruch und Geschmack waren mild und angenehm.

Kennzahlen:

Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	0,9180
Refraktion bei 25° . . . . .	65,8
Refraktion bei 40° . . . . .	57,4
Optische Drehung im 100 mm-Rohr	-0,07°
Verseifungszahl . . . . .	188,8
Jodzahl . . . . .	99,36
Hehnersche Zahl . . . . .	94,22
Reichert-Meißelsche Zahl . . .	0,00

<sup>1)</sup> Z. f. Lebensm. 51, 15 (1926).

Polenskesche Zahl . . . . .	0,00
Säurezahl . . . . .	1,24
Acetylzahl . . . . .	5,66
Unverseifbares . . . . .	0,50

Aus diesen Konstanten konnten bereits wichtige Schlüsse für das Wesen des Mandelöls gezogen werden. Die Werte für die Reichert-Meißlsche und für die Polenskesche Zahl ließen erkennen, daß flüchtige wasserlösliche und flüchtige wasserunlösliche Fettsäuren nicht vorhanden sein konnten. Aus der Acetylzahl mit dem sehr niedrigen Werte von 5,61 durfte man entnehmen, daß freie alkoholische Hydroxylgruppen höchstens spurenweise vertreten sein konnten. Die hohe Jodzahl deutete darauf hin, daß außer der Ölsäure noch andere ungesättigte Fettsäuren Bestandteile des Mandelöls sein mußten.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der festen und flüssigen Fettsäuren wurde erstens nach der Vorschrift von Twitchell<sup>1)</sup>, und zweitens gleichfalls nach Twitchell, jedoch mit einer von uns ausprobierten Verfeinerung der Methode vorgenommen.

Twitchells Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Die alkoholische Lösung (Alkohol 95 Prozent.) der Fettsäuren wird mit einer unzureichenden Menge alkoholischen 1,5 Prozent. Bleiacetats gefällt, so daß alle festen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren als Bleisalze ausfallen, während die flüssigen Säuren zum größten Teile als solche, zum übrigen Teile als Bleisalze in Lösung bleiben. Die gefällten Bleisalze werden 1 mal aus 100 ccm 95 Prozent. Alkohol unter Zusatz von 0,5 ccm Eisessig umkrystallisiert. Der Eisessigzusatz bezweckt hierbei, daß gebildete Bleidoppelsalze von gesättigten und ungesättigten Säuren beseitigt werden.

Trotz strengster Einhaltung der Twitchellschen Vorschrift besaßen die über die Bleisalze isolierten festen Fettsäuren eine beträchtliche Jodzahl (36,00—55,32). Für diesen Jodzahlbefund gab es nun zwei Erklärungen:

Entweder waren unter den erhaltenen festen Säuren feste ungesättigte vorhanden, oder den festen Säuren waren noch flüssige ungesättigte beigemischt. In diesem Falle würde die

<sup>1)</sup> Eng: 13, 806 (1921).

Twitchellsche Trennung über die Bleisalze nicht quantitativ verlaufen sein.

Um hierüber Klarheit zu bekommen, wurden Versuche angestellt, denen der Gedanke zugrunde lag, die nach Twitchell gewonnenen festen Bleiseifen durch mehrfache Umkrystallisierung einer weiteren Reinigung zu unterziehen und das Fortschreiten des Reinigungsprozesses durch Bestimmung der Jodzahl der nach jeder Krystallisation freigelegten Fettsäuren genau zu verfolgen.

Es zeigte sich, daß durch dreimalige Umkrystallisierung der festen Bleiseifen feste Säuren isoliert wurden, die die Jodzahl 0 besaßen, also ausschließlich aus gesättigten Fettsäuren bestanden, und deren Gehalt prozentual beträchtlich zurückgegangen war.

War es nun durch diese dreimalige Umkrystallisierung wirklich gelungen, eine vollständig quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren herbeizuführen? Waren nicht etwa außer den flüssigen ungesättigten Säuren auch feste gesättigte in der alkoholischen Mutterlauge gelöst geblieben? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die zuletzt erhaltenen reinen gesättigten Fettsäuren nochmals, also einer vierten Bleisalzumkrystallisierung nach Twitchell unterworfen, hierauf wieder freigelegt und bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die in Form ihrer Bleiseifen viermal umkrystallisierten festen Säuren keinen Mengenunterschied im Vergleich zu den dreifach umkrystallisierten zeigten. Hiermit war der Beweis erbracht, daß bereits durch dreimalige Umkrystallisierung der Bleisalze eine quantitative Trennung der festen und ungesättigten Säuren erfolgt war.

Für das Mandelöl ergab die verbesserte Trennungsmethode folgende Zusammensetzung der Fettsäuren:

feste Säuren . . . .	3,10 %
flüssige Säuren . . . .	96,82 „

Die festen Säuren besaßen die Jodzahl 0. Demnach waren die festen Säuren und die gesättigten Säuren identisch. Da sich nun der Gehalt eines Öls an gesättigten Fettsäuren ( $G$ ) aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren ( $J_1$ ) und derjenigen der flüssigen Fettsäuren ( $J_2$ ) nach folgender Formel berechnen läßt:

$$\frac{100 - G}{100} = \frac{J_1}{J_2}, \text{ somit } G = \frac{100(J_2 - J_1)}{100},$$

so gewann man durch diese Berechnung eine weitere Kontrolle des auf experimentellem Wege gefundenen Wertes der gesättigten Fettsäuren. Im vorliegenden Falle ergab sich durch Einsetzung der zugehörigen Werte, nämlich 104,7 für die Jodzahl der Gesamtfettsäuren und 108,0 für die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, in die Gleichung der Gehalt an gesättigten Fettsäuren zu

$$G = \frac{100(108,0 - 104,7)}{100} = 3,05 \%.$$

Der berechnete Wert stimmte also mit dem experimentell gefundenen von 3,10% überein.

Zur völligen Erkennung der festen Säuren trugen die Bestimmungen des Schmelzpunktes und des mittleren Molekulargewichts bei. Die Ergebnisse waren folgende:

Schmelzpunkt . . . .	62,1°
Mittleres Molekulargewicht	256,40

Diese Zahlen stimmen praktisch mit den für Palmitinsäure in der Literatur angegebenen (Schmp. 62,6°, Mol.-Gew. 256,25) überein. Es darf daher mit Bestimmtheit angenommen werden, daß die gesättigten Fettsäuren des Mandelöls lediglich aus Palmitinsäure bestehen.

Zur Identifizierung der flüssigen Fettsäuren des Mandelöls wurde zur Prüfung auf höher ungesättigte Säuren, insbesondere Linolensäure, die Bestimmung der von Hehner und Mitchell<sup>1)</sup> ausgearbeiteten und von Eibner und Muggenthaler<sup>2)</sup> verfeinerten Hexabromidzahl ausgeführt.

Das Ergebnis war, daß in dem Gemisch der flüssigen Fettsäuren des Mandelöls Linolensäure und noch höher ungesättigte Fettsäuren nicht nachgewiesen werden konnten. Somit konnten in den flüssigen Säuren also nur noch ein- und zweifach ungesättigte Fettsäuren enthalten sein. Zu ihrer Trennung wurde wiederum die Bromierungsmethode nach Hazura angewendet.

<sup>1)</sup> Analyst 23, 313 (1898).

<sup>2)</sup> Farbenz. 18, 131 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 567.

Aus den erhaltenen Bromadditionsprodukten, die noch auf ihren Schmelzpunkt, Bromgehalt und ihr mittleres Molekulargewicht untersucht wurden, ergab sich für die flüssigen Säuren des Mandelöls folgende Zusammensetzung:

Ölsäure . . . . .	79,47 %
Linolsäure . . . . .	20,58 „

Die Zusammensetzung der Gesamtfettsäuren des Mandelöls gestaltete sich schließlich folgendermaßen:

Palmitinsäure . . . . .	3,10 %
Ölsäure . . . . .	77,00 „
Linolsäure . . . . .	19,90 „
	100,00 %

### Praktischer Teil

#### Bestimmung des Glycerins nach Shukoff und Schestakoff<sup>1)</sup>

Das Verfahren beruht darauf, daß freies Glycerin mit pulverförmigem, trockenem Natriumsulfat gemischt und dann mit trockenem Aceton im Soxhletschen Apparat vollständig extrahiert wird. Das bei der Ausführung der Hehnerzahlbestimmung erhaltene saure Glycerinwasser wurde mit Pottasche schwach alkalisch gemacht und bei höchstens 80° zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 g trockenem Natriumsulfat vermischt, und das erhaltene fast trockene Pulver in einem Soxhletschen Apparat (mit Glaschliffen) mit durch ausgeglühte Pottasche getrocknetem Aceton 4 Stunden lang extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Glycerin 4 Stunden lang bei 75° bis höchstens 80° getrocknet, erkalten gelassen und gewogen. 3,1155 g Mandelöl wurden angewendet, die gefundene Menge Glycerin betrug 0,3115 g oder 10,00 % der Einwage.

#### Trennung und quantitative Bestimmung der festen und der flüssigen Fettsäuren

##### A. Twitchellsches Bleisalz-Alkohol-Verfahren

a) Feste Säuren: Vom Gesamtfettsäuregemisch wurden ungefähr 10 g genau abgewogen und in 50 ccm heißem 95-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 18, 294 (1905).

prozent. Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine heiße Lösung von etwa 1,5 g Bleiacetat in 50 ccm 95 prozent. Alkohol zugesetzt. Das Gemisch wurde langsam erkalten und über Nacht stehen gelassen. Die gefällten Bleisalze wurden hierauf gut abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol von 15° gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar blieb. Dann wurde der Niederschlag in das Fällungsgefäß zurückgespült, mit 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erhitzt, langsam erkalten und mehrere Stunden bei 15° stehen gelassen. Die umkrystallisierten Bleiseifen wurden wieder wie oben filtriert und ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die nun frei gewordenen Fettsäuren wurden in Äther gelöst und nach der Schichtentrennung mit Wasser gewaschen, bis dieses gegen Methylorange neutral reagierte. Zuletzt wurde die Fettsäurenlösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther unter Durchleitung von Kohlensäure abdestilliert, und die zurückbleibenden festen, rein weißen, kristallinen Fettsäuren gewogen. Die Ergebnisse von drei Versuchen waren folgende:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,2030 g	0,6980 g	6,84
2. Versuch . .	10,1000 g	0,4540 g	4,50
3. Versuch . .	10,0840 g	0,4578 g	4,54

Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlsg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,2630 g	11,46 ccm	55,32
2. Versuch . .	0,1080 g	8,06 ccm	36,00
3. Versuch . .	0,1130 g	8,25 ccm	36,58

b) Flüssige Säuren: Die beiden alkoholischen Filtrate, die von der Fällung und Umkrystallisierung der Bleisalze der festen Säuren herstammten und die flüssigen Fettsäuren enthalten mußten, wurden vereinigt, und aus ihnen der Alkohol im Wasserbade unter Durchleitung von Kohlensäure vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende Gemisch von flüssigen Säuren wurde mit verdünnter Salpetersäure versetzt, um aus möglicherweise vorhandenen Bleisalzen die Fettsäuren freizulegen, und alsdann in Äther gelöst. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die Fettsäurenlösung mit Wasser gewaschen, bis dieses

gegen Methylorange neutral reagierte, und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagung des Lösungsmittels in einem nur 60° warmem Wasserbade und unter Durchleitung von Kohlensäure wurden schließlich die zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren im Vakuumexsiccator erkalten gelassen und gewogen. Die gefundene Menge an flüssigen Fettsäuren betrug:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge flüssige Säuren	Prozente flüssige Säuren
1. Versuch . .	10,2080 g	9,4940 g	92,80
2. Versuch . .	10,1000 g	9,8520 g	95,82
3. Versuch . .	10,0840 g	9,5870 g	95,07

### B. Verfeinerung des Twitchellschen

#### Bleisalz-Alkohol-Verfahrens durch mehrmalige Umkrystallisierung der alkoholunlöslichen Bleisalze

a) Feste Säuren: 1. Zweifache Umkrystallisierung: Um den Reinheitsgrad der nach Twitchell erhaltenen festen Säuren zu prüfen, wurden von neuem etwa 10 g des Gesamtfettsäurengemisches genau abgewogen. Die Trennung der festen und der flüssigen Säuren wurde bis zur Umkrystallisierung der Bleisalze genau nach der Vorschrift von Twitchell ausgeführt. Anstatt aber nun nach dem einmaligen Umkrystallisieren die Freilegung der festen Säuren vorzunehmen, wurden die Bleisalze nach gutem Absaugen und kurzem Auswaschen mit 95 prozent. Alkohol wieder in das Fällungsgefäß zurückgespült, alsdann mit 100 ccm 95 prozent. Alkohol und 0,5 ccm Eisessig versetzt, zum Sieden erhitzt, langsam erkalten und mehrere Stunden bei 15° stehen gelassen. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert, gut abgesaugt und mit 95 prozent. Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wurde. Die festen Säuren wurden nun wie oben durch Salpetersäure freigelegt, in Äther gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel wieder befreit und gewogen. Die Ergebnisse von zwei Parallelversuchen waren folgende:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,0970 g	0,8663 g	8,65
2. Versuch . .	10,0240 g	0,8719 g	8,71



## Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,1480 g	1,48 ccm	12,70
2. Versuch . .	0,1190 g	1,20 ccm	12,81

2. Dreifache Umkrystallisierung: Dieses niedriger als nach dem ursprünglichen Twitchellschen Verfahren gefundene Resultat gab Veranlassung, die Fettsäurentrennung mit neu abgewogenen Mengen Gesamtfettsäuren nochmals durchzuführen und dabei die Umkrystallisierung der Bleiseifen dreimal vorzunehmen. Die Versuche führten zu folgendem Ergebnis:

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge feste Säuren	Prozente feste Säuren
1. Versuch . .	10,0170 g	0,8085 g	8,08
2. Versuch . .	10,0500 g	0,8186 g	8,12

## Jodzahl der gefundenen festen Säuren:

	Angew. Menge feste Säuren	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlg.	Gefundene Jodzahl
1. Versuch . .	0,1280 g	0,00 ccm	0,00
2. Versuch . .	0,1350 g	0,14 ccm	0,18

Diese Jodzahlen bewiesen, daß in den so gewonnenen festen Säuren keine ungesättigten mehr vorhanden sein konnten, insbesondere keine festen ungesättigten. Die beträchtlichen Jodzahlen der nach nur einmaliger und doppelter Umkrystallisierung erhaltenen festen Säuren waren sicherlich darauf zurückzuführen, daß kleine Mengen flüssiger Säuren zwischen den einzelnen Bleisalzkrystallen festgehalten und durch kalten Alkohol nicht herausgelöst wurden.

Es war nun noch der Nachweis zu erbringen, daß die zuletzt durchgeführte Trennung auch wirklich quantitativ verlaufen war, denn es konnte angenommen werden, daß außer den flüssigen ungesättigten Säuren auch feste gesättigte in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst geblieben waren. Zu diesem Zwecke diente die im nächsten Abschnitt beschriebene weitere Verarbeitung.

3. Vierfache Umkrystallisierung: 10,5130 g Gesamtfettsäuren wurden abgewogen und über ihre Bleisalze getrennt. Die Fällung wurde hierbei viermal wiederholt. Die schließlich

isolierten festen Säuren betragen 0,8312 g oder 3,15% der Einwage, also die gleiche Menge, die durch nur dreimalige Umkrystallisierung erhalten wurde.

b) Flüssige Säuren: Zur quantitativen Bestimmung der flüssigen Säuren wurden die vier alkoholischen Filtrate, die bei der Ausführung der dreimaligen Umkrystallisierung erhalten worden waren, vereinigt und nach der Vorschrift von Twitchell weiter behandelt. Die gefundene Menge an flüssigen Säuren betrug, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, im Mittelwerte 96,32%.

	Angew. Menge Ges.-Fettsäuren	Gefund. Menge flüssige Säuren	Prozente flüssige Säuren
1. Versuch . .	10,0170 g	9,6400 g	96,21
2. Versuch . .	10,0500 g	9,6910 g	96,43

Ihre Jodzahl betrug 108,0.

#### Weitere Untersuchung der festen Fettsäuren

Zur Identifizierung der festen Säuren wurden die Bestimmungen des Schmelzpunktes und der Neutralisationszahl, aus welcher das mittlere Molekulargewicht berechnet werden konnte, ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende. Schmp. 62,1°.

##### Neutralisationszahl:

Angewandte Menge . . . . .	0,0857 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge . . . . .	13,92 ccm
Neutralisationszahl . . . . .	218,85
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	256,40

Diese Werte stimmten mit den für Palmitinsäure theoretischen (Schmp. 62,6°, mittleres Mol.-Gew. 256,25) überein.

#### Untersuchung der flüssigen Fettsäuren

##### A. Prüfung auf drei- und mehrfach ungesättigte Fettsäuren

Zum Nachweis höher ungesättigter Fettsäuren wurde die Bestimmung der Hexabromidzahl folgendermaßen ausgeführt: Etwa 10 g der Gesamtfettsäuren wurden genau abgewogen und mit trockenem Äther zu 100 ccm gelöst. 20 ccm dieser ätherischen Fettsäurenlösung wurden auf -10° abgekühlt, dann wurde Brom in Tropfen zufließen gelassen, bis ein geringer

Überschuß hiervon vorhanden war. Nach 40 Minuten war die Bromierung zu Ende geführt. Es wurde dann noch 2 Minuten lang umgeschüttelt und 2 Stunden bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  stehen gelassen. Da nach Ablauf dieser Zeit eine Abscheidung von ätherunlöslichen Bromidkrystallen nicht eingetreten war, war der Beweis erbracht, daß drei- und mehrfach ungesättigte Säuren im Mandelöl nicht vorhanden waren.

**B. Trennung und annähernd quantitative  
Bestimmung der ein- und zweifach ungesättigten  
Fettsäuren**

Die Bromierung der flüssigen Säuren nach dem Verfahren von Hazura wurde in folgender Weise vorgenommen: 5 g flüssige Fettsäuren wurden genau abgewogen, in 50 ccm leicht siedendem Petroläther gelöst und auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Dann wurde tropfenweise Brom zufließen gelassen, bis ein geringer Überschuß desselben an der bleibenden Braunfärbung zu erkennen war. Während der Bromierungsdauer trat zwar nur eine Trübung der Fettlösung ein, nach weiterem zweistündigen Stehen bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  jedoch hatte sich ein beträchtlicher weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Petrolätherlösung wurde vom Niederschlag vorsichtig durch einen bei  $110^{\circ}$  getrockneten Glasfiltertrichter abdekantiert, mit auf  $-10^{\circ}$  abgekühltem Petroläther auf das Filter geschlämmt und gut nachgewaschen. Die reinweißen Krystalle wurden noch eine Minute lang abgesaugt, 2 Stunden bei  $80-85^{\circ}$  getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die Ergebnisse zweier Parallelversuche waren folgende:

	Angew. Menge flüssige Säuren	Gefund. Menge petrolätherunlösliche Bromide	Prozente
1. Versuch . .	5,0005 g	0,9980 g	19,96
2. Versuch . .	4,9510 g	0,9970 g	20,14

Das Petrolätherfiltrat wurde mit 3 Prozent Natriumthio-sulfatlösung zur Befreiung von unverbrauchtem Brom mehrere Male ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Natrium-sulfat getrocknet. Nach Vertreibung des Petroläthers unter Durchleiten von Kohlensäure wurden die Bromderivate im Vakuumexsiccator erkalten gelassen, gewogen und zunächst in Prozenten der Einwage angegeben.

	Angew. Menge flüssige Säuren	Gefund. Menge petrolätherlösliche Bromide	Prozente
1. Versuch . . .	5,0005 g	7,4070 g	148,12
2. Versuch . . .	4,9510 g	7,3480 g	148,41

### C. Weitere Untersuchung der Bromadditionsprodukte

1. Petrolätherunlösliche Bromide: Zu ihrer Erkennung wurden folgende Bestimmungen vorgenommen. Schmelzpunkt: 113,5°.

Bromgehalt: 0,1410 g Bromide wurden abgewogen, die Menge an gefundenem Bromsilber betrug 0,1765 g, der Prozentgehalt an Brom 53,27%.

#### Neutralisationszahl:

Angewandte Menge . . . . .	0,2570 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge . . . . .	4,80 ccm
Neutralisationszahl . . . . .	98,92
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	597,40

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, stimmten die gefundenen Werte mit den für Tetrabromstearinsäure theoretischen praktisch überein:

	Gefundene Werte	Für Tetrabromstearin- säure theoret. Werte
Schmelzpunkt . . . . .	113,5°	114,0°
Bromgehalt . . . . .	53,27 %	53,38 %
Neutralisationszahl . . . . .	98,92	—
Mittleres Mol.-Gewicht . . . . .	597,40	599,94

Die Entbromung der Tetrabromfettsäuren wurde nach der Arbeitsweise von Grün und Janko<sup>1)</sup> ausgeführt: Etwa 1 g Tetrabromfettsäuren wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 g Zinkstaub am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurden 15 ccm 5/n-alkoholische Salzsäure so langsam zutropfen gelassen, daß das Zufießen ungefähr 20 Minuten dauerte, und noch weitere 20 Minuten im Sieden erhalten. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, das den Alkohol, den Chlorwasserstoff und die entstandenen Salze löste. Die abgeschiedenen entbromten Ester wurden in Äther gelöst, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen

<sup>1)</sup> Z. f. Dtsche Öl- u. Fettind. 41, 553 u. 572 (1921).

und nach der Schichtentrennung vom Lösungsmittel befreit. Die Verseifung der Ester und die Freilegung der Fettsäuren wurden nach den üblichen Verfahren ausgeführt.

Angewandte Menge . . . . .	0,0860 g
Verbrauch an n/10-Thiosulfatlösung . . . . .	12,20 ccm
Jodzahl . . . . .	179,90

Die theoretische Jodzahl für Linolsäure beträgt 181,12.

Sämtliche zur Erkennung der petrolätherunlöslichen Bromide ausgeführten Versuche ließen also lediglich auf Bromderivate der Linolsäure schließen.

2. Petrolätherlösliche Bromide. Zur weiteren Erforschung dieser Bromide wurden die gleichen Kennzahlen bestimmt, wie dies bei den Tetrabromiden geschah. Die gefundenen Werte ergaben sich wie folgt:

Bromgehalt:			
	Angew. Menge Bromide	Gef. Bromsilber	Prozente Brom
1. Versuch:	0,1645 g	0,1505 g	88,92
2. Versuch:	0,1585 g	0,1445 g	88,80

Neutralisationszahl:	
Angewandte Menge . . . . .	0,8800 g
Verbrauch an n/10-Kalilauge . . . . .	17,44 ccm
Neutralisationszahl . . . . .	117,90
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	475,90

Jodzahl der entbromten Fettsäuren:			
	Angew. Menge	Verbrauch an n/10-Thio- sulfatlösung	Jodzahl
1. Versuch:	0,2765 g	22,80 ccm	102,89
2. Versuch:	0,2395 g	19,20 ccm	101,67

Zum Vergleiche dieser Befunde mit den theoretischen Kennzahlen der Bromderivate der Ölsäure und der Linolsäure dienen folgende Nebeneinanderstellungen:

	Gef. Werte für petrolätherlösl. Bromide		Theoret. Ölsäure- dibromid	Werte für Linolsäure- tetrabromid
	1. Vers.	2. Vers.		
Bromgehalt . . . . .	88,92%	88,80%	86,18%	53,83%
Neutralisationszahl	117,90	—	126,90	98,52
Mittl. Mol.-Gew. . . . .	475,90	—	442,11	599,94

Jodzahl . .	Gef. Werte für die entbromten Fettsäuren		Theoret. Jodzahl für Ölsäure    Linolsäure	
	1. Vers.	2. Vers.		
	102,99	101,67	89,98	181,12

Aus diesen Zahlen ging hervor, daß nur ein Gemisch von Di- und Tetrabromfettsäure vorliegen konnte, und zwar von Derivaten der Ölsäure und der Linolsäure. Denn nur diese beiden Säuren konnten nach allen mit dem vorliegenden Mandelöl bisher ausgeführten Versuchen noch in Betracht kommen.

#### D. Berechnung der quantitativen Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren.

1. Petrolätherunlösliche Bromide. Da der petrolätherunlösliche Teil der bromierten flüssigen Säuren nur aus dem Bromderivat der Linolsäure bestand, so läßt sich sein Gehalt an Linolsäure durch Multiplikation der gefundenen Procente Tetrabromstearinsäure mit dem Faktor 0,4667 errechnen:

	Gefundene Menge Tetrabromstearinsäure	Berechnete Menge Linolsäure
1. Versuch:	19,96%	9,31%
2. Versuch:	20,14	9,40

2. Petrolätherlösliche Bromide. (Berechnung unter Zugrundelegung der gefundenen Menge Bromderivate und deren Bromgehalt.)

Der Prozentgehalt der Mischung an Dibromid ( $a$ ) und an Tetrabromid ( $b$ ) wird aus dem Bromgehalt ( $B$ ) mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet:

$$a + b = 100$$

$$\frac{36,18 a}{100} + \frac{53,38 b}{100} = B.$$

Betrag nun der Bromgehalt bei dem ersten Versuche 38,92%, bei dem zweiten Versuche 38,80%, so ergeben sich folgende Werte:

1. Versuch:	$a = 84,02\%$ ;	$b = 15,98\%$
2. Versuch:	$a = 84,72$	$b = 15,28$

Betruhen weiterhin die petrolätherlöslichen Bromide ( $R$ ) 148,12% der Einwage bei dem ersten Versuche, und 148,41%

der Einwage bei dem zweiten Versuche, so läßt sich nach den Formeln:

$$\frac{a \cdot R}{100} = \% \text{ Dibromid}; \quad \frac{b \cdot R}{100} = \% \text{ Tetrabromid}$$

berechnen, wieviel Prozente Ölsäuredibromid und Prozente Linolsäuretetrabromid aus den flüssigen Fettsäuren erhalten wurden:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Versuch: } & \frac{84,02 \times 148,12}{100} = 124,46 \% \text{ Dibromid,} \\ & \frac{15,98 \times 148,12}{100} = 23,66 \% \text{ Tetrabromid.} \\ 2. \text{ Versuch: } & \frac{84,72 \times 148,41}{100} = 125,74 \% \text{ Dibromid,} \\ & \frac{15,28 \times 148,41}{100} = 22,67 \% \text{ Tetrabromid.} \end{aligned}$$

Aus den Prozenten Dibromid ergibt sich der Gehalt der flüssigen Fettsäuren an Ölsäure durch Multiplizieren mit 0,6382, aus den Prozenten Tetrabromid der Gehalt an Linolsäure durch Multiplizieren mit 0,4667:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Versuch: } & 124,46 \times 0,6382 = 79,48 \% \text{ Ölsäure,} \\ & 23,66 \times 0,4667 = 11,04 \% \text{ Linolsäure.} \\ 2. \text{ Versuch: } & 125,74 \times 0,6382 = 80,25 \% \text{ Ölsäure,} \\ & 22,67 \times 0,4667 = 10,58 \% \text{ Linolsäure.} \end{aligned}$$

Die flüssigen Fettsäuren des Mandelöls setzen sich also zusammen aus:

	1. Versuch	2. Versuch	Mittelwert
Ölsäure . . . .	79,48 %	80,25 %	79,84 %
Linolsäure . . .	9,81 „	9,40 „	20,62 „
	11,04 „	10,58 „	
			100,46 %

#### Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

1. Das vorliegende Mandelöl besteht fast ausschließlich aus Triglyceriden der Palmitinsäure, der Ölsäure und der Linolsäure. Mono- und Diglyceride sind höchstens spurenweise vorhanden.

2. An freien Säuren ist nur eine sehr geringe Menge, 0,62 % (als Ölsäure berechnet), vorhanden.

3. Linolensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

4. Eine Verfeinerung der Twitchellschen Bleisalz-Alkoholmethode zur Trennung der festen und der flüssigen Fettsäuren, die darin besteht, daß durch dreimalige Umkrystallisierung der festen Bleisalze aus 95prozent. Alkohol eine vollständige Reinigung derselben von anhaftenden flüssigen Fettsäuren bewirkt wird, ermöglicht es, die festen und flüssigen Säuren völlig quantitativ zu trennen und zu bestimmen. Es wurden gefunden:

Feste Säuren . . . . .	3,10%
Flüssige Säuren . . . . .	96,90 „

5. Die festen Säuren bestehen lediglich aus Palmitinsäure, die flüssigen Säuren bestehen aus:

Ölsäure . . . . .	79,84%
Linolsäure . . . . .	20,62 „

Die Zusammensetzung der Fettsäuren des untersuchten Mandelöls ist demnach folgende:

Palmitinsäure . . . . .	3,10%
Ölsäure . . . . .	77,00 „
Linolsäure . . . . .	19,90 „
	<hr/>
	100,00%

6. Unverseifbare Bestandteile sind in der geringen Menge von 0,50% enthalten.

#### Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl.

Die spärlichen Literaturangaben über das Aprikosenkernöl genügten nicht für einen Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl. Wir haben daher auch über die Zusammensetzung dieses Öls eine möglichst eingehende Untersuchung ausgeführt. Der Weg, der hierbei gegangen wurde, war der gleiche wie bei der Untersuchung des Mandelöls. Deswegen glauben wir, uns darauf beschränken zu dürfen, lediglich die hauptsächlichsten Untersuchungsbefunde von dem zur Verfügung gestandenen Aprikosenkernöl wiederzugeben und zwar für den Vergleich mit dem Mandelöl wohl am übersichtlichsten durch Nebeneinanderstellung der erhaltenen Befunde von beiden Ölen:



	Mandelöl	Aprikosenkernöl
Äußere Beschaffenheit . . . .	hellgelb	goldgelb
Geruch und Geschmack . . . .	mild, angenehm	schwach bitter, angenehm

## Kennzahlen:

Spez. Gewicht bei 15° . . . .	0,9180	0,9181
Refraktion bei 25° . . . . .	65,8	65,9
Refraktion bei 40° . . . . .	57,4	58,0
Optische Drehung . . . . .	-0,07°	-0,07°
Jodzahl . . . . .	99,86	101,60
Verseifungszahl . . . . .	188,80	190,15
Hehnersche Zahl . . . . .	94,22	98,07
Reichert-Meißlsche Zahl . . . .	0,00	0,06
Polenskesche Zahl . . . . .	0,00	0,00
Säurezahl . . . . .	1,24	3,26
Unverseifbares . . . . .	0,50	0,48

## Glycerin:

a) Bestimmung nach		
Shukoff u. Schestakoff . . . .	10,00%	10,78%
b) aus der Esterzahl berechnet . .	10,26 „	10,46 „

## Fettsäuren:

Palmitinsäure . . . . .	3,10 „	2,08 „
Ölsäure . . . . .	77,00 „	79,89 „
Linolsäure . . . . .	19,90 „	18,53 „
Linolensäure . . . . .	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar

Vergleicht man die einzelnen Zahlenwerte der beiden Öle, so findet man, daß sie zum weitaus größten Teile miteinander übereinstimmen und nur sehr selten voneinander abweichen.

Die physikalischen und die meisten chemischen Konstanten zeigen zum Teil gar keine, zum Teil nur sehr geringe Unterschiede. Der Glyceringehalt und die unverseifbaren Bestandteile stimmen praktisch miteinander überein. Die qualitative Zusammensetzung der Fettsäuren ist vollkommen gleich, denn beide Öle bestehen aus Glyceriden der Palmitin-, Öl- und Linolsäure. Sogar in quantitativer Hinsicht treten hier nur unwesentliche Unterschiede hervor.

Relativ am weitesten weichen die beiden Öle einmal in bezug auf Farbe, Geruch und Geschmack voneinander ab, also Eigenschaften, die durch Sinnenprüfung festgestellt werden, und zweitens hinsichtlich ihres Gehalts an freier Säure. Die

Säurezahl des Aprikosenkernöls wurde beinahe dreimal so hoch als die des Mandelöls gefunden.

Obgleich nun die Säurezahl zur Kennzeichnung der Fette nicht herangezogen werden kann, sondern nur zur Ermittlung des Spaltungsgrades der Fette dient, versuchten wir sie doch für einen Vergleich zwischen unseren zwei Ölen nutzbar zu machen. Wir stellten Versuche darüber an, welchen Grad der Veränderung die Öle erleiden, wenn sie längere Zeit dem Luftsauerstoff und der Belichtung ausgesetzt werden, mit anderen Worten, welches der beiden Öle gegen das Ranzigwerden das standhaftere ist. Für diese Studien genügte eine Verfolgung der Veränderung der Säurezahl allein natürlich nicht. Wir nahmen daher noch die Jodzahl, die Refraktion und die Oxydationszahl hinzu. Kann die Säurezahl als Gradmesser für die Spaltung des Fettes in Fettsäuren und Glycerin, die sehr häufig dem eigentlichen Ranzigwerden vorangeht, angesehen werden, so werden durch ein Sinken der Jodzahl Polymerisationen und durch eine Erhöhung der Refraktion Oxydationen als Zeichen der Ranzigkeit von Fetten festgestellt. Die Oxydationszahl dient zur Bestimmung der beim Ranzigwerden eines Fettes entstehenden reduzierenden Stoffe, vor allem Aldehyde und superoxydische Verbindungen. Man bezeichnet als Oxydationszahl die Milligramme Sauerstoff, die zur Oxydation der in einem Dampfstrom aus 100 g Fett destillierenden Bestandteile nötig sind. Zuerst versuchte Mayrhofer<sup>1)</sup> die flüchtigen reduzierenden Verbindungen durch Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung zu bestimmen, später arbeitete Issoglio<sup>2)</sup> eine quantitative Methode aus, die auf der Oxydation in saurer Lösung beruht. Die Oxydationszahlen normaler Fette liegen nach Grün<sup>3)</sup> zwischen 8 und 10, bei ranzigen Fetten können sie bis 75 steigen.

Für diese Versuche wurden gleichzeitig viermal je 5 g Mandelöl und Aprikosenkernöl in offenen Glasschalen von 5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe 5 Monate lang der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt, und ihre Veränderung

<sup>1)</sup> Z. Nahrungsm. 1, 552 (1898).

<sup>2)</sup> Ann. di Chim. appl. 22, 117 (1917).

<sup>3)</sup> Grün, Anal. d. Fette 1. 886.

bezüglich der Säurezahl, Refraktion und Jodzahl nach Verlauf von je 1—2 Monaten festgestellt. Für die Bestimmung der Oxydationszahl wurden zweimal je 25 g Öl zum Ranzigwerden angesetzt, nach dreimonatigem Stehen ihre Oxydationszahlen bestimmt und mit den entsprechenden Werten der frischen, im Dunkeln gut verschlossen gehaltenen Öle verglichen.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Das Mandelöl verlor seine hellgelbe Farbe bereits nach zehntägigem Stehen und wurde vollständig farblos.

Bei dem Aprikosenkernöl, das eine kräftiger gelbe Farbe besaß, dauerte dieser Vorgang 20 Tage. Hinsichtlich ihres Flüssigkeitsgrades veränderten sich beide Öle beträchtlich. Im frischen Zustande leicht flüssig, wurden sie von Woche zu Woche zähflüssiger, und hatten nach 5 Monaten eine fast vaselinartige Konsistenz angenommen. Ihr Geruch und Geschmack waren schon nach 10 Tagen typisch ranzig. Die Veränderungen, die Refraktion, Jodzahl und Säurezahl im Verlaufe des Ranzigwerdens erlitten, sind nachstehend übersichtlich zusammengestellt:

	Mandelöl	Aprikosen- kernöl
<b>Refraktion bei 25°:</b>		
in frischem Zustand . . . . .	65,3	65,9
nach einem Monat . . . . .	65,5	66,0
nach 3 Monaten . . . . .	66,0	66,5
nach 4 „ . . . . .	66,4	67,3
nach 5 „ . . . . .	66,7	68,0
<b>Jodzahl:</b>		
in frischem Zustand . . . . .	99,36	101,60
nach einem Monat . . . . .	86,74	85,20
nach 3 Monaten . . . . .	56,45	66,89
nach 4 „ . . . . .	53,84	61,24
nach 5 „ . . . . .	50,31	46,88
<b>Säurezahl:</b>		
in frischem Zustand . . . . .	1,24	3,26
nach einem Monat . . . . .	1,96	3,51
nach 3 Monaten . . . . .	8,73	8,42
nach 4 „ . . . . .	11,63	9,95
nach 5 „ . . . . .	14,96	16,36

Die Ausführung wurde nach Grün folgendermaßen vorgenommen: 25 g jeder für diesen Versuch bestimmten Probe

wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und mit Wasserdampf in der Weise behandelt, daß in 10 Minuten etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestillierten. 10 ccm des gut durchgemischten Destillats wurden mit 50 ccm Wasser, 10 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm n/100-Permanganatlösung in einem Kolben mit aufgeschliffenem Kühler 5 Minuten zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 ccm n/100 Oxalsäure versetzt und mit Permanganatlösung zu Ende titriert. Daneben wurde ein blinder Versuch ausgeführt.

War die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung beim Hauptversuche  $N$ , beim blinden Versuche  $n$ , die abgewogene Menge Öl  $P$ , so war die Oxydationszahl

$$x = \frac{(N - n) 80}{P} .$$

Die erhaltenen Befunde waren folgende:

a) In frischem Zustande

	Mandelöl	Aprikosenkernöl
Angewandte Menge . . . . .	25 g	25 g
Verbrauch an n/100-KMnO <sub>4</sub> . . . . .	3,45 ccm	2,70 ccm
Oxydationszahl . . . . .	11,04	8,64

b) Nach 3 Monaten

Angewandte Menge . . . . .	25 g	25 g
Verbrauch an n/100-KMnO <sub>4</sub> . . . . .	22,70 ccm	17,85 ccm
Oxydationszahl . . . . .	181,60	142,80

Beim Vergleichen der vorstehenden Befunde erkennt man, daß beide Öle durch Einwirkung von Luft und Licht stark verändert werden. Der Zerstörung seines Farbstoffs widersetzte sich anfangs das Aprikosenkernöl zäher als das Mandelöl; der Grund hierfür liegt sicherlich darin, daß ersteres eine von Haus aus intensivere Farbe besaß. Nahezu übereinstimmend findet man den Grad der Erhöhung der Säurezahl und der Refraktion sowie der Erniedrigung der Jodzahl. Hinsichtlich der Menge der gebildeten reduzierenden Stoffe, wofür die Oxydationszahl der Gradmesser ist, ist der Unterschied zwischen den beiden Ölen größer. Hier weichen die für die frischen Öle gefundenen Werte nur wenig voneinander ab, hingegen für die 3 Monate lang stehen gelassenen Öle ziemlich beträchtlich. Bedenkt man aber, daß der von Grün für die

Oxydationszahl angegebene Höchstgrenzwert von 75 von dem Mandelöl um weit mehr als das Doppelte und von dem Aprikosenkernöl um fast das Doppelte überstiegen war, so erscheint auch dieser Unterschied zwischen beiden Ölen zu gering, um für einen Vergleich zwischen ihnen von Bedeutung zu sein.

Bisher dienen zur Identifizierung dieser zwei Öle einige Farbenreaktionen. Die am häufigsten angewendeten sind die von Kreis<sup>1)</sup> und Bellier<sup>2)</sup>, die darauf beruhen, daß gleiche Volumina Öl, 0,10 Prozent. ätherischer Phloroglucinlösung bzw. gesättigter Resorcinlösung in Benzol und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 gemischt werden. Hierbei gibt Aprikosenkernöl eine intensive Rotfärbung, Mandelöl eine schwache Lachsfärbung. Nach unseren Feststellungen treten diese Reaktionen nur bei frischen Ölen ein, ranzige Öle geben gleichartige, schmutzigbraune Massen. Da nun diese Farbenreaktionen Funktionen der in den Ölen als Begleitstoffe vorhandenen Pflanzenfarbstoffe zu sein scheinen, müssen sie natürlich bei ranzigen Ölen, bei denen zum Teil oder gänzlich ihre Farbe zerstört ist, versagen.

Die an vorstehende vergleichende Untersuchungen geknüpfte Hoffnung, vielleicht einen neuen Weg oder eine neue Möglichkeit zur Unterscheidung von Mandelöl und Aprikosenkernöl aufzufinden, hat sich somit leider nicht erfüllt.

---

<sup>1)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Aufl., S. 27; Chem.-Ztg. 26, 897 (1902).

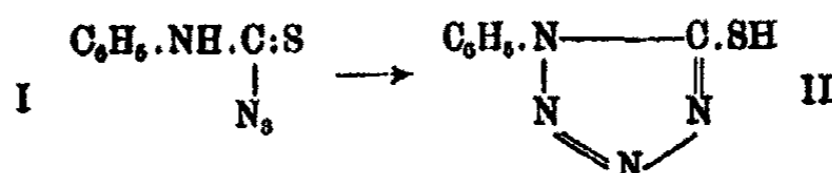
<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 41, 68 (1903).

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

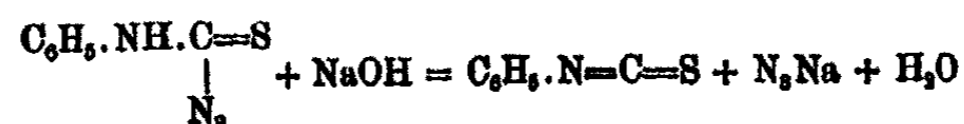
**Über Tetrazolabkömmlinge**Von **R. Stollé** und **Fr. Henke-Stark**

(Eingegangen am 28. Dezember 1929)

Phenyl-thiocarbaminsäureazid (I) lagert sich beim Behandeln mit Sodalösung und Alkalien in der Wärme leicht in das isomere Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II)



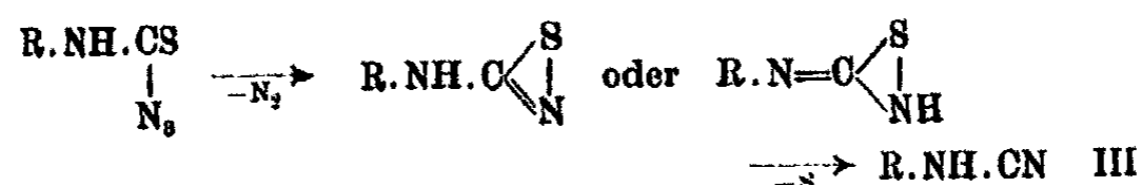
um<sup>1)</sup>, wobei zum Teil auch Spaltung in Phenylsenföl und Natriumazid



stattfindet. Die Einwirkung von alkoholischer Natriumäthylat-Lösung auf [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) in der Kälte liefert gleichfalls Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) zu etwa 50%, daneben bilden sich unter der Einwirkung des Alkohols auf abgespaltenes Phenylsenföl Phenyl-thiourethan, Natriumazid und, da auch Stickstoffentwicklung und Bildung von Schwefel beobachtet wurde, wohl auch geringe Mengen von Phenylcyanamid (III R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Bei Zusatz von Natriumazid wird die Spaltung von [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) in Phenylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure zurückgedrängt und damit der Zerfall des [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azids unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefel und Bildung von Phenylcyanamid begünstigt.

<sup>1)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 78 (1895); E. Oliveri-Mandalá, Gazz. chim. 43, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2025; Gazz. chim. 44, I, 671 (1914) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1158.

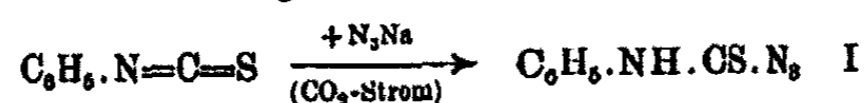
Dieser Zerfall ist andererseits beim Erwärmen von [Alkylthiocarbaminsäure]-aziden<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung bzw. mit Salzsäure oder beim Kochen von [Phenylthiocarbaminsäure]-azid<sup>2)</sup> mit Salzsäure oder in indifferenten Lösungsmitteln beobachtet worden, wobei im Sinne der Formeln



Stickstoff, Schwefel und Cyanamide (III) bzw. deren Polymerisationsprodukte entstehen.<sup>3)</sup>

Die gleiche Umlagerung läßt sich unter Bildung von nicht polymerisiertem Phenylcyanamid (III R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in guter Ausbeute erzielen, wenn bei niedriger Temperatur überschüssiges Natriumazid in alkoholischer Lösung auf Phenylsenföhl zur Einwirkung gebracht wird, wobei zunächst auch die Bildung von [Phenylthiocarbaminsäure]-azid (I) bzw. dessen Natriumsalz anzunehmen ist.

[Phenylthiocarbaminsäure]-azid (I) läßt sich einfacher als nach M. Freund und H. Hempel<sup>4)</sup> (aus Phenylthiosemicarbazid und salpetriger Säure) oder nach E. Oliveri-Mandalà<sup>5)</sup> bei Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylsenföhl durch Umsetzung von letzterem mit Natriumazid im Kohlensäurestrom gewinnen



Das von M. Freund und H. Hempel<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols dargestellte [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methylsulfid (IV) entsteht sehr glatt unter lebhafter Stickstoffentwicklung bei

<sup>1)</sup> M. Freund u. H. P. Schwarz, Ber. 29, 2491 (1896).

<sup>2)</sup> E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. 43, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2026; Gazz. chim. 44, I, 674 (1914) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1154.

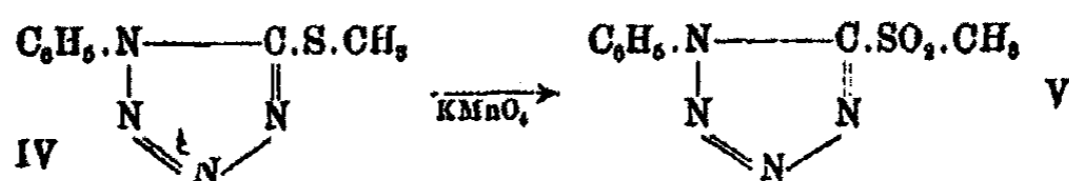
<sup>3)</sup> Vgl. dazu R. Stollé, Ber. 55, 1289 (1922).

<sup>4)</sup> Ber. 28, 77 (1895).

<sup>5)</sup> Gazz. chim. 43, I, 312 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2024; Gazz. chim. 51, II, 195 (1921) Chem. Zentralbl. 1922, I, 97.

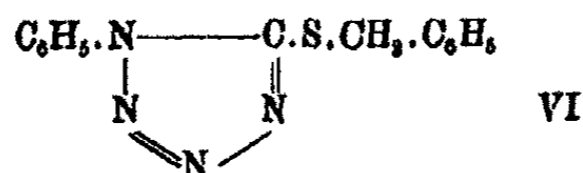
<sup>6)</sup> Ber. 28, 79 (1895).

der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) und läßt sich leicht zum Sulfon (V)

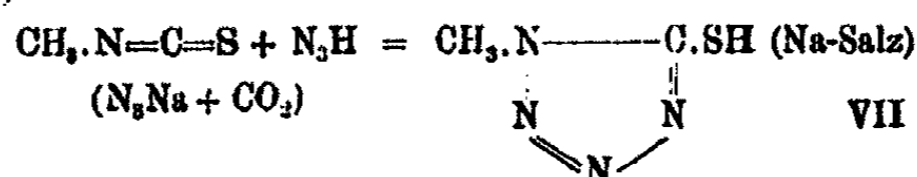


oxydieren.

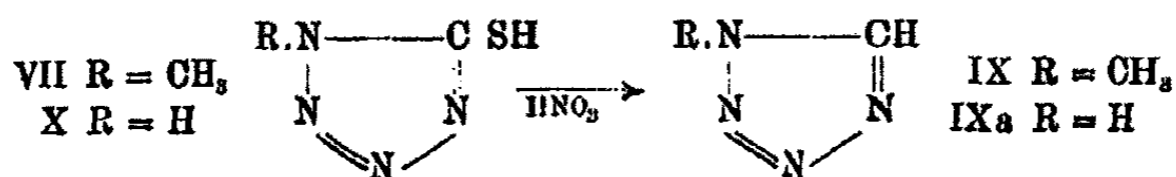
Benzylchlorid liefert bei der Einwirkung auf das Natriumsalz des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-benzyl-sulfid (VI)



Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) entsteht bei der Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Methylsenföl<sup>1)</sup>



Bei der Oxydation der Mercapto-5-tetrazole spielt die Art der Substituenten in 1 Stellung sowie die Art des Oxydationsmittels eine Rolle. Während Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure das Disulfid<sup>2)</sup> (VIII) bildet, wird unter den gleichen Bedingungen Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in Methyl-1-tetrazol (IX)



übergeführt, was dem Verhalten des Mercapto-5-tetrazols<sup>3)</sup> (X) entspricht. Starkes Wasserstoffperoxyd wirkt sowohl auf Me-

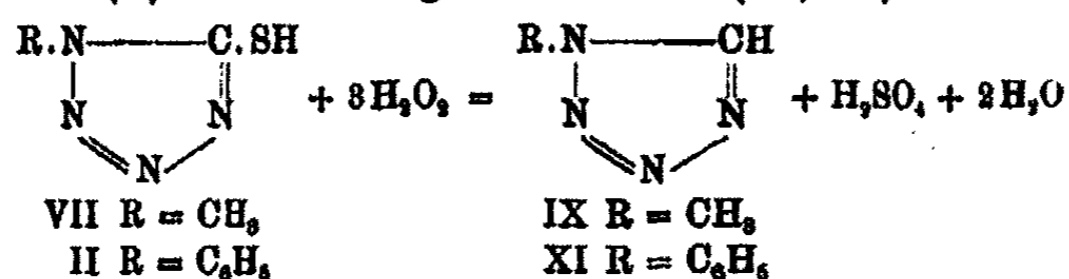
<sup>1)</sup> Vgl. das Verfahren zur Darstellung von Mercapto-5-tetrazolen: R. Stollé, Ber. 55, 1291 (1922). A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole“, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

<sup>2)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 81 (1895).

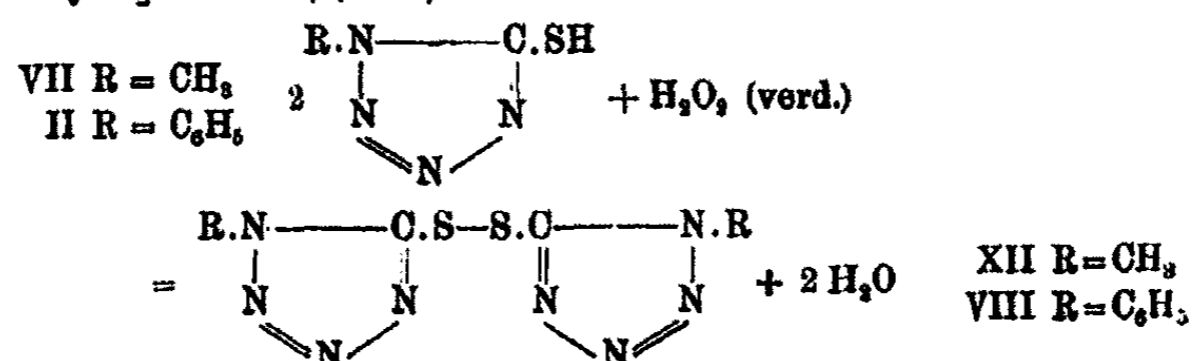
<sup>3)</sup> M. Freund u. Th. Paradies, Ber. 34, 3118 (1901).



thyl-1-mercapto-5-tetrazol(VII) wie auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol(II) unter Bildung der Tetrazole (IX, XI)

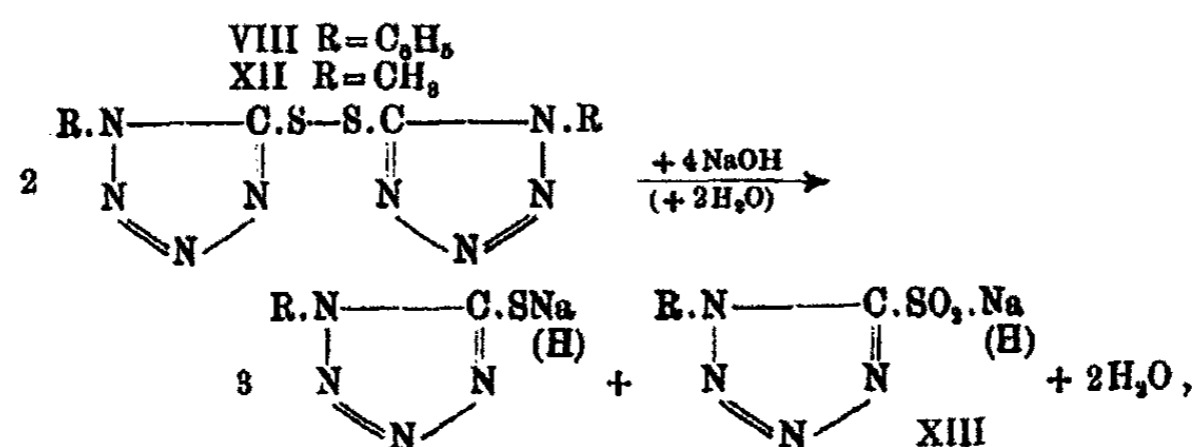


ein<sup>1)</sup>, während verdünnte Wasserstoffperoxydlösung Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid<sup>2)</sup> (XII) bzw. Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid<sup>3)</sup> (VIII)



liefert.

Die substituierten Tetrazolyl-5-disulfide erleiden wohl schon durch Wasser eine geringe<sup>4)</sup>, durch Alkalilauge eine vollständige Spaltung im Sinne der Gleichung



<sup>1)</sup> Vgl. dazu das Verhalten anderer Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C.SH} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$  gegen Oxydationsmittel.

Houben-Weyl, Die Methoden der Organ. Chemie Bd. II, S. 197. 3. Aufl. 1925.

<sup>2)</sup> Das andererseits durch Umsetzung des Silbersalzes der Mercaptoverbindung mit Jod erhalten wird.

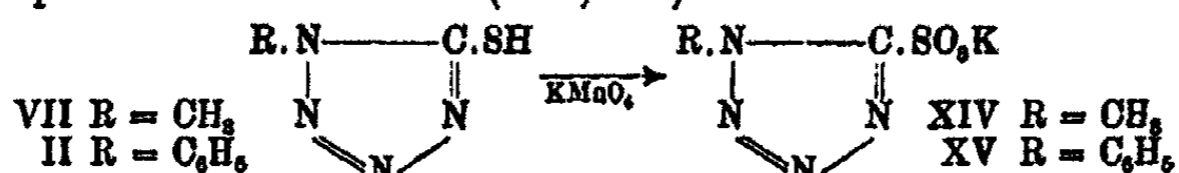
<sup>3)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 81 (1895).

<sup>4)</sup> und zeigen infolgedessen saure Reaktion.

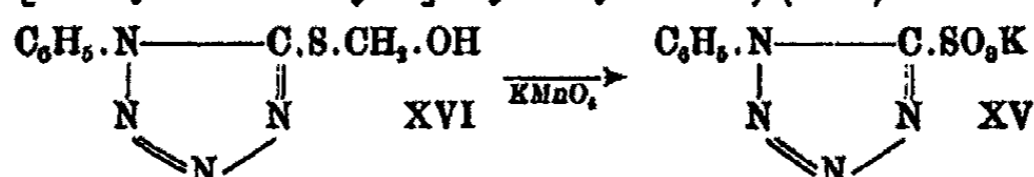
wie die Ergebnisse der Titration, Verbrauch von 4 Mol Alkali auf 2 Mol Disulfid, erweisen.<sup>1)</sup>

Bei gelinder Wärme entsteht durch die Einwirkung von wäßrigem Alkali auf Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (VIII) auch eine gewisse Menge Phenyl-1-tetrazol (XI), wohl unter Abspaltung von Schwefeldioxyd aus der zunächst entstandenen Sulfinsäure (XIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Bei längerer Einwirkung von methylalkoholischem Alkali in der Hitze tritt diese Spaltung stärker in die Erscheinung, wobei sich dann aus Phenyl-1-tetrazol (XI) weiter unter Abspaltung von Stickstoff Phenylcyanamid<sup>2)</sup> (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bildet.

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) läßt sich wie Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol<sup>3)</sup> (II) durch Kaliumpermanganat zur entsprechenden Sulfonsäure (XIV, XV)

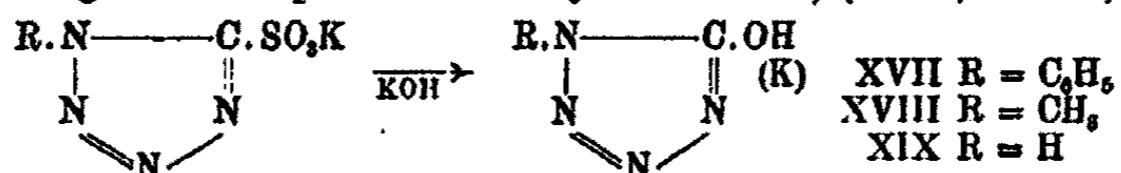


oxydieren, wie Phenyl-1-tetrazol-sulfonsäure-5 (XV) andererseits auch glatt bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid<sup>4)</sup> (XVI)



entsteht.

Bemerkenswert ist die leichte Abspaltbarkeit des Sulfonsäurerestes durch Erwärmen schon mit 2 n-Alkalilauge unter Bildung der entsprechenden Oxy-5-tetrazole<sup>5)</sup> (XVII, XVIII)



<sup>1)</sup> Vgl. dazu Ber. 9, 1687 (1876); 28, 81 (1895); 41, 3408 (1908).

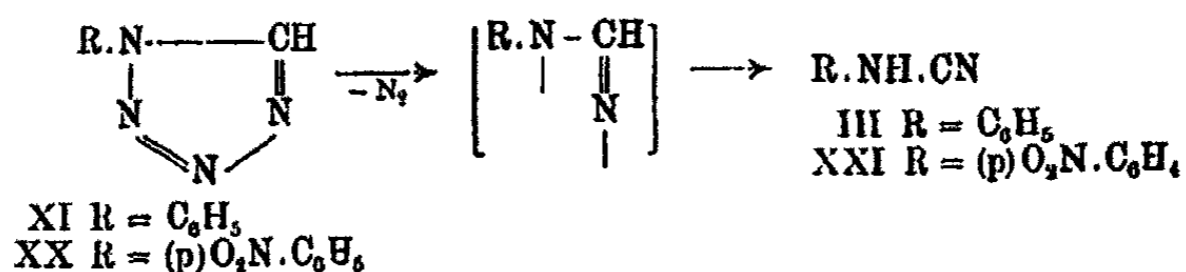
<sup>2)</sup> Vgl. S. 266. <sup>3)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 80 (1895).

<sup>4)</sup> Aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) und Formaldehydlösung. H. Perrey, „Über die Einwirkung von Diazomethan, Diazoäthan und Diazoessigester auf Tetrazolyl-disulfide“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

<sup>5)</sup> wobei auch die Formel  $\begin{array}{c} \text{R.N} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{NH(K)} \\ | \\ \text{N} \end{array}$  in Betracht zu ziehen ist.

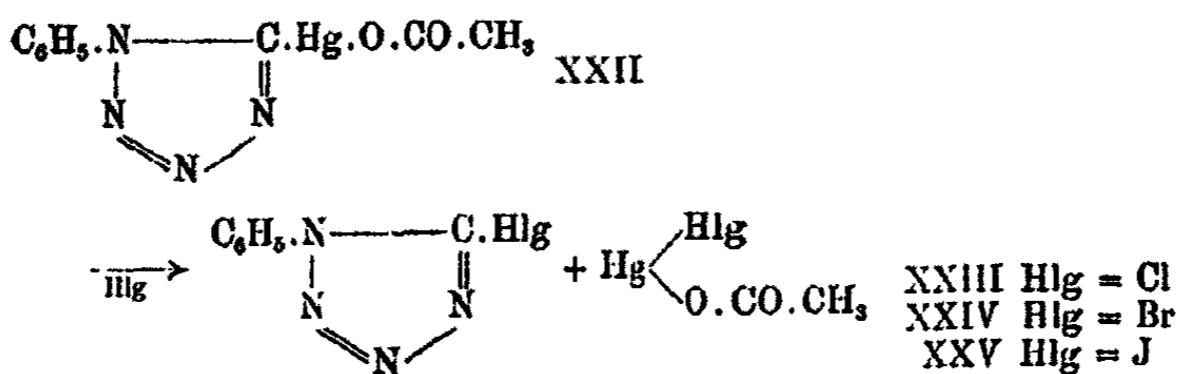
Diese zeigen ausgesprochen saure Eigenschaften und lassen sich mit Alkali titrieren.<sup>1)</sup> Auffallend dagegen ist, daß Oxy-5-tetrazol (Tetrazolol) (XIX) zwar ein Disilbersalz<sup>2)</sup> bildet, bei der Titration mit Alkali (Phenolphthalein als Indicator) jedoch nur ein Äquivalent Alkali verbraucht.

Im Gegensatz zu der Beständigkeit des Phenyl-1-tetrazols gegen Säuren steht der leichte Zerfall, den Phenyl-1-tetrazol (XI) und [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol (XX) beim Erwärmen mit Alkalien erleiden, wobei unter Abspaltung des Azostickstoffs die entsprechenden Cyanamide (III, XXI)



entstehen. E. Oliveri-Mandalà<sup>3)</sup> hat bei der Einwirkung von Alkali auf Methyl-1-tetrazol (IX) unter entsprechender Spaltung, aber unter weitergehender Verseifung Zerfall von Methyl-1-tetrazol in Methylamin, Ammoniak, Stickstoff und Kohlensäure beobachtet.

Phenyl-1-tetrazol (XI) reagiert mit Quecksilber-2-acetat unter Bildung von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII), das beim Behandeln mit Halogenen die entsprechenden Phenyl-1-halogen-5-tetrazol-verbindingen (XXIII, XXIV, XXV)



liefert.

Benzoyl 1-mercapto-5-tetrazol durch Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Benzoylsenföhl zu gewinnen,

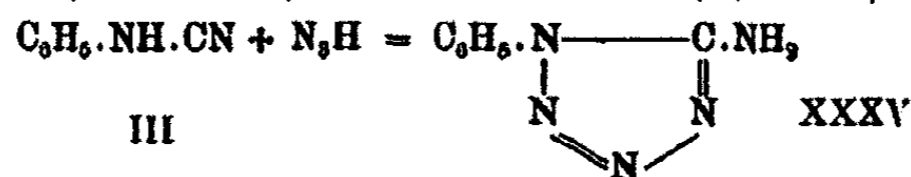
<sup>1)</sup> Was auch für die Oxy-5-triazole-1,2,3 gilt. Vgl. Ber. 35, 4048 (1902); 39, 4142 (1906); 43, 2442 (1910).

<sup>2)</sup> M. Freund u. Th. Paradies, Ber. 34, 9120 (1901).

<sup>3)</sup> Att. R. Acad. Linc. [5] 19, I, 229; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1794.

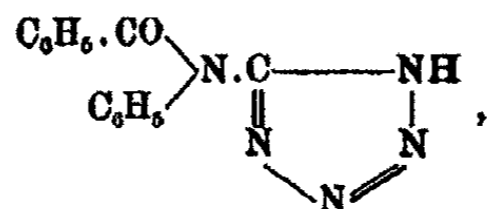


lischer Lösung bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumazid unter Bildung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol<sup>1)</sup> (XXXV)

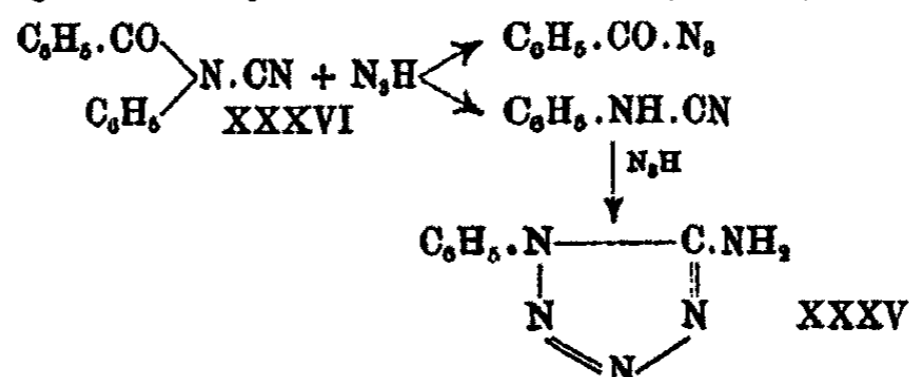


an.

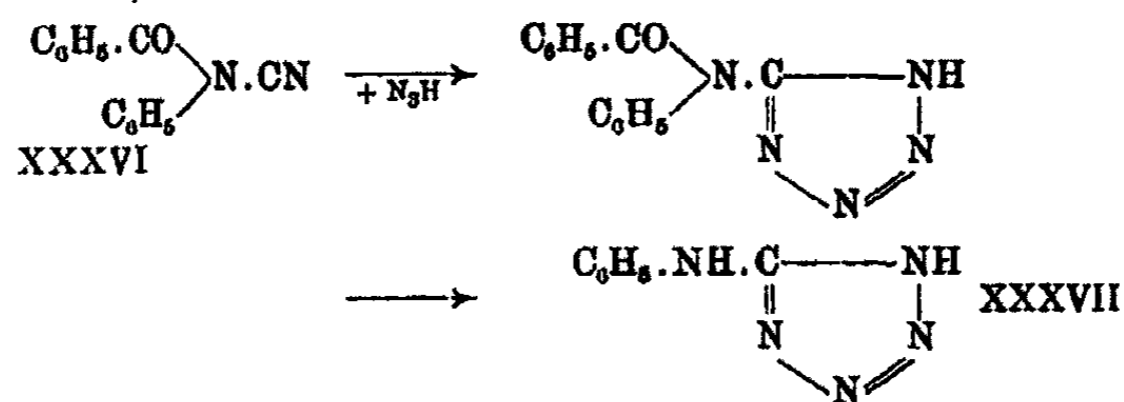
Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) liefert bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure nicht das erwartete [Phenyl-benzoyl-amino]-5-tetrazol



sondern die Benzoylgruppe wird abgespalten, und an das gebildete Phenyl-cyanamid lagert sich Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV)



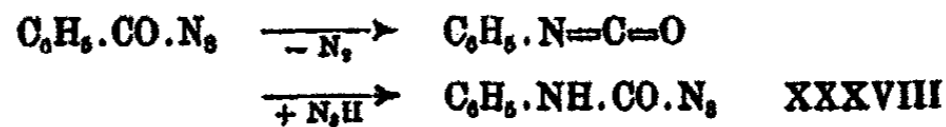
an. Die Benzoylgruppe muß schon vor dem Ringschluß abgespalten worden sein, denn sonst hätte Anilino-5-tetrazol (XXXVII)



entstehen müssen.

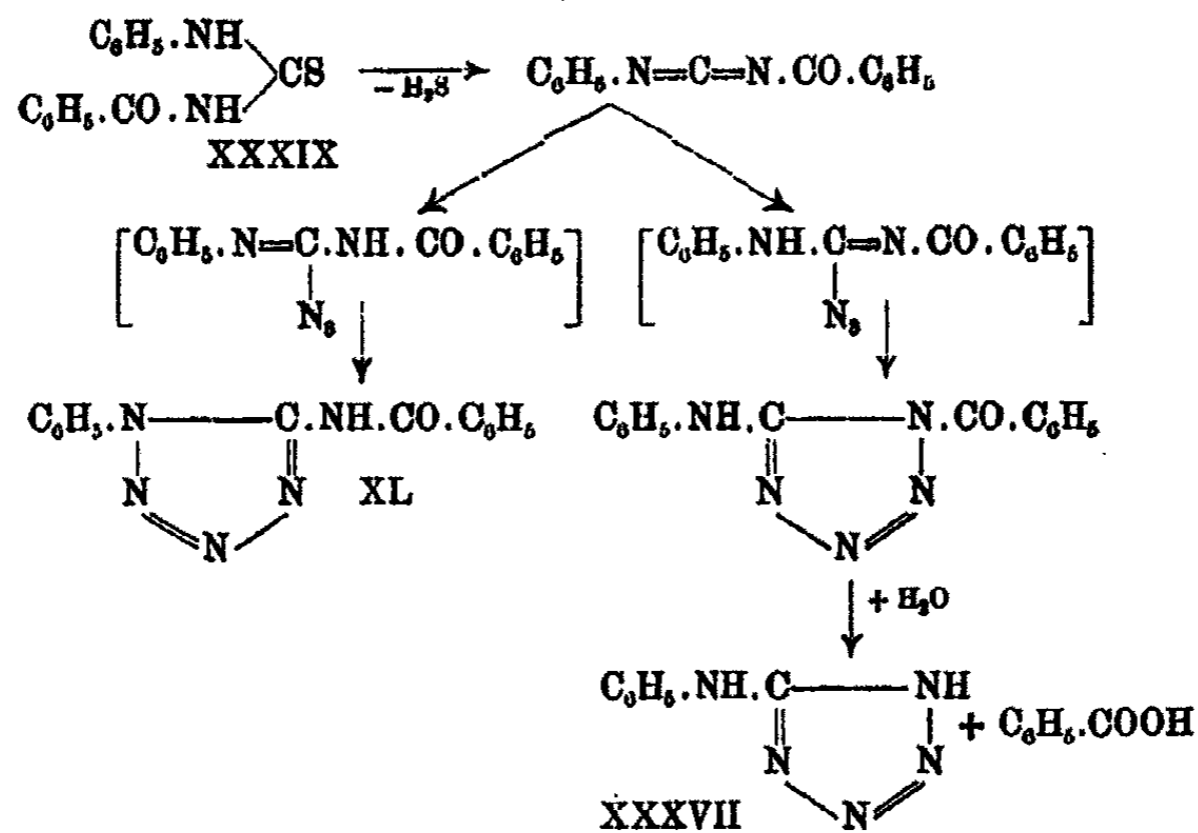
<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Bildung aus Monophenylthioharnstoff, Natriumazid und Bleioxyd. R. Stollé, Ber. 55, 1294 (1922); H. Wille, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1923.

Das bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) entstandene Benzazid zerfällt unter Curtiusscher Umlagerung in Stickstoff und Phenylisocyanat<sup>1)</sup>; an dieses lagert sich Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII)



an.<sup>2)</sup> Ein besonderer Versuch ergab denn auch, daß bei der Einwirkung von benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Benzazid [Phenyl-carbaminsäure]-azid entsteht.

N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (XXXIX) reagiert wiederum mit Natriumazid im Kohlensäurestrom in Gegenwart von Bleioxyd, wobei Phenyl-benzoyl-carbodiimid als Zwischenprodukt anzunehmen ist und Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) und Anilino-5-tetrazol (XXXVII) entstehen.

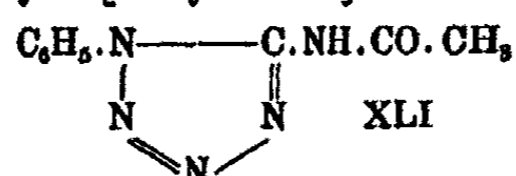


<sup>1)</sup> G. Schroeter, Ber. 42, 2839, 3356 (1909); R. Stoermer, Ber. 42, 3133 (1909).

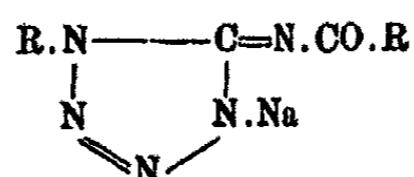
<sup>2)</sup> E. Oliveri-Mandalà u. F. Noto, Gazz. chim. 43, I, 813 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2024, haben [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII) bei der Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylisocyanat erhalten. [Phenyl-carbaminsäure]-azid lagert sich unter dem Einfluß weder von Alkalien noch von Säuren in Phenyl-1-oxo-5-tetrazol (XVII) um. — Vgl. Gazz. chim. 43, I, 514—520 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, II, 354; Gazz. chim. 44, I, 662—670 (1914) Chem. Zentralbl. 1914, II, 1152.

Die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure verläuft also in zwei Richtungen, wobei bei der Bildung von Anilino-5-tetrazol (XXXVII) die Abspaltung der Benzoylgruppe wohl erst nach dem Ringschluß erfolgt ist, da Phenyl-carbodiimid [= Phenyl-cyanamid (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], wenn vorher Abtrennung des Benzoylrestes stattgefunden hätte, Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) geliefert haben würde.

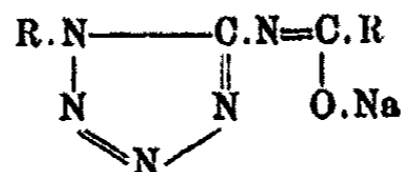
Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) reagiert gegen Lackmus sauer, läßt sich mit Alkalilauge titrieren und ist auch in Sodalösung löslich, was auch für das zum Vergleich herangezogene Phenyl-1-[acetyl-amino]-5-tetrazol<sup>1)</sup> (XLI)



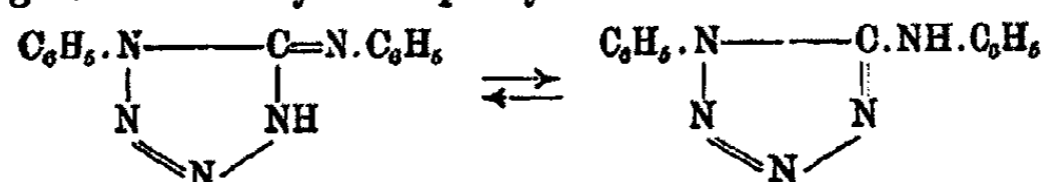
festgestellt wurde. Für die Formel der Natriumverbindungen



und nicht



(Benzanilid und Acetanilid sind in Alkali nicht löslich) spricht, daß die Löslichkeit auch von dem von M. Busch und P. Bauer<sup>2)</sup> dargestellten Phenylimino-phenyl-tetrazolon

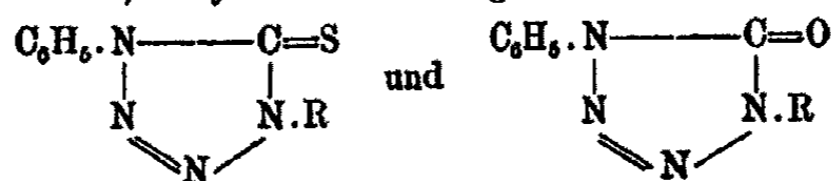


in Alkohol durch Zusatz von Natriumäthylat erhöht wird.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 55, 1294 (1922).

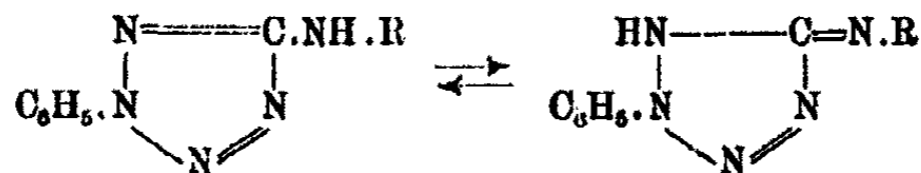
<sup>2)</sup> Ber. 33, 1061, 1069 (1900); vgl. auch R. Stollé, Ber. 55, 1289 (1922).

<sup>3)</sup> Tetrazol-4,5-dihydrid-Abkömmlinge



sind inzwischen von R. Stollé dargestellt worden (Privatmitteilung).

Auch für Phenyl-2-[acetyl-amino]-5-tetrazol<sup>1)</sup> (XLII), [Phenyl-2-tetrazolyl-5]-urethan<sup>1)</sup> (XLIII) und Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (LXIV) gelten wohl die tautomeren Formeln



XLII R = CO CH<sub>3</sub>  
 XLIII R = COO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 XLIV R = CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Sie sind nicht mit Alkali titrierbar (Phenolphthalein als Indicator), aber im Überschuß von Alkali löslich.

### Versuchstell

#### [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) ([Anilino-thioameisensäure]-azid)

Eine Aufschlämmung von 20 g (300 MM.) Natriumazid in 150 ccm 95 prozent. Alkohol wurde unter lebhaftem Rühren und dauerndem Durchleiten eines sehr kräftigen Kohlensäurestromes mit 13,5 g (100 MM.) Phenylsenföf versetzt, worauf das Gemisch unter geringer Erwärmung innerhalb von wenigen Minuten zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Die Abscheidung wurde nach dem Versetzen mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Natriumazids abgesaugt und stellt farblose Prismen dar, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen und durch Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe<sup>2)</sup> als [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 16,9 g (95 MM.).

Während die Thiocarbaminsäureazide beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln oder mit wäßrigen Säuren in Cyanamide bzw. deren Polymere übergehen, läßt sich Phenylcyanamid (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) auch unmittelbar aus Phenylsenföf unter den geeigneten Bedingungen, wobei natürlich Phenyl-thiocarb-

<sup>1)</sup> R. Stollé u. O. Orth, Ber. 58, 2100 (1925).

<sup>2)</sup> Das Vergleichspräparat war nach M. Freund und H. Hempel, Ber. 28, 74 (1895), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylthiosemicarbazid gewonnen worden.



aminsäureazid (I) als Zwischenprodukt anzunehmen ist, gewinnen.

Die alkoholische Lösung von 18,5 g (100 MM.) Phenylsenföls wurde mit 20 g (300 MM.) Natriumazid 4 Stunden unter Kühlung mit Wasser verrührt. Darauf wurde von dem zum größten Teil aus überschüssigem Natriumazid bestehenden Rückstand abfiltriert; der ungelöste Anteil wurde mit Wasser ausgezogen, wobei Schwefel (2,7 g = 85 MM.) zurückblieb. Der beim Eindunsten des alkoholischen Filtrats unter vermindertem Druck bei 25° gewonnene Rückstand wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Phenylsenföls mit Äther ausgezogen und dann mit Wasser aufgenommen, wobei noch eine geringe Menge Schwefel (0,2 g = 6 MM.) zurückblieb. Beim vorsichtigen Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure schieden sich weiße Blättchen ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie schmelzen bei 41° und wurden durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylcyanamid<sup>1)</sup> (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gekennzeichnet. Ausbeute: 9,8 g (77 MM.).

Ein Gemisch von 8,9 g (50 MM.) [Phenyl-thiocarbaminsäure]-azid (I) und 6,5 g (100 MM.) Natriumazid wurde unter Eiskühlung mit einer alkoholischen Lösung von 3,4 g (50 MM.) Natriumäthylat versetzt. Die unter schwacher Gelbfärbung einsetzende Stickstoffentwicklung lieferte 600 ccm N (21°, 753 mm = 24 MM.). Der ungelöste Anteil wurde mit Wasser behandelt, wobei Schwefel (0,7 g) zurückblieb. Der nach dem Eindunsten des alkoholischen Filtrats unter vermindertem Druck und Aufnehmen mit Wasser verbleibende Rückstand (1,1 g = 6 MM.) stellt Phenyl-thiourethan dar, gekennzeichnet durch die Eigenschaften und den Schmelzpunkt 72°, auch den einer Mischprobe.

Das wäßrige Filtrat wurde unter Eiskühlung zunächst mit Essigsäure angesäuert, wobei sich glänzende Blättchen vom Schmp. 43° abschieden (2,1 g = 17 MM.), die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylcyanamid (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erkannt wurden. Nach Versetzen des Filtrates mit Salzsäure fiel Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) vom Schmp. 151° (3,4 g = 19 MM.) aus.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Ber. 18, 8220 (1885).

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid (IV)  
(Methyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols)

Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) wurde in überschüssige ätherische Diazomethanlösung eingetragen, wobei sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung Umsetzung erfolgte. Das nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Krystallpulver wurde durch den Schmp.  $80^{\circ}$  (auch den einer Mischprobe) und die Eigenschaften als [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid<sup>1)</sup> gekennzeichnet.

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfon (V)

4,8 g (25 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfid (IV) wurden mit einer Lösung von 13,0 g (82 MM.) Kaliumpermanganat in 200 cem 5 prozent. Schwefelsäure 20 Stunden geschüttelt. Nach der Reduktion des überschüssigen Permanganats mit Alkohol wurde vom gebildeten Braunstein abgesaugt; dieser wurde nach dem Trocknen mit Alkohol ausgekocht. Die beim Einengen und Abkühlen des alkoholischen Filtrats abgeschiedenen feinen Blättchen schmelzen bei  $84^{\circ}$ . Ausbeute etwa 4,0 g (18 MM.).

0,1688 g gaben 87,8 cem N bei  $21^{\circ}$  und 746 mm.

0,1588 g „ 0,1671 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S:		Gefunden:
N	25,00	25,89 %
S	14,80	14,45 „

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat- oder alkoholischer Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag.

Bei längerer Einwirkung von 10 prozent. Natronlauge auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-methyl-sulfon in der Hitze entsteht in fast quantitativer Ausbeute Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII).

<sup>1)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 79 (1895).

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-benzyl-sulfid (VI)  
(Benzyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols)

Die Lösung von 17,8 g (100 MM.) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) in einer aus 2,8 g (100 MM.) Natrium und 150 ccm absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung wurde unter Zusatz von 18,0 g (100 MM.) Benzylchlorid 6 Stunden im Luftbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus der von ausgeschiedenem Kochsalz getrennten alkoholischen Lösung schied sich beim Einengen und Abkühlen Prismen vom Schmp. 71° ab. Ausbeute: 18,2 g (68 MM.).

0,1709 g gaben 81,2 ccm N bei 19° und 761 mm.

0,1228 g „ 0,1088 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> S:		Gefunden:
N	20,89	20,91 %
S	11,95	11,66 „

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert auf Zusatz von alkoholischer Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag.

Spaltung von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-  
disulfid (VIII) durch Alkali

Das Disulfid wurde nach der Vorschrift von M. Freund und H. Hempel<sup>1)</sup> hergestellt.

Auch eine aus Benzol umkrystallisierte Probe reagiert, in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen Lackmuspapier deutlich sauer, so daß offenbar zum Teil schon Spaltung eingetreten war.

Bei der Titration — 0,2178 g verbrauchten in alkoholischer Lösung (Phenolphthalein als Indikator) 11,38 ccm n/10-NaOH — ergab sich für den Zerfall in Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol und Phenyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII) ein etwas zu geringer Verbrauch (ber. 12,29 ccm n/10-NaOH).

Beim Behandeln von Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (VIII) mit 2 n-Natronlauge bei mäßiger Wärme konnten

<sup>1)</sup> Ber. 28, 81 (1895).

neben ziemlich genau der berechneten Menge Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) sehr wenig Phenyl-1-tetrazol (XI) und ein auf Lackmuspapier schwach sauer reagierender Körper vom Schmp. 184°, dessen nähere Untersuchung noch aussteht, gewonnen werden.

Bei längerem Kochen des Disulfids mit Natriummethylatlösung am Rückflußkühler wurde wiederum fast die berechnete Menge Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) neben wenig der Additionsverbindung<sup>1)</sup> von 2 Mol Triphenyl-melamin mit 1 Mol Phenyl-cyanamid erhalten.

Der Zerfall der zu erwartenden Phenyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII) ist offenbar verwickelt, da neben Natriumsulfit auch Natriumsulfid und ein lauchartiger Geruch des alkalischen Filtrats festgestellt wurde.

#### Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII)

Eine alkoholische Lösung von 15 g (200 MM.) Methylsenföhl wurde im Kohlensäurestrom unter Rühren zu einer Aufschlammung von 19,5 g (300 MM.) Natriumazid in 250 ccm 95 prozent. siedendem Alkohol getropft und etwa 8 Stunden lang erhitzt. Die heiß von überschüssigem Natriumazid getrennte Lösung wurde im Wasserbad eingedampft. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wurde zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Methylsenföls mit Äther ausgezogen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter vermindertem Druck eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen hinterließen beim Eindunsten derbe Krystalle, die, aus Chloroform umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 126° darstellen. Ausbeute etwa 21 g (180 MM.).

0,1985 g gaben 0,1497 g CO<sub>2</sub> und 0,0826 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0676 g „ 29,0 ccm N bei 19° und 751 mm.  
 0,1198 g „ 0,2400 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S:		Gefunden:
C	20,67	20,78 %
H	8,47	8,57 „
N	48,25	48,48 „
S	27,61	27,51 „

<sup>1)</sup> Vgl. A. W. Hofmann, Ber. 18, 3223 (1885); F. Arndt, Ann. Chem. 384, 350 (1911).

0,1547 g verbrauchten 18,44 ccm n/10-KOH (ber. 18,22 ccm). Phenolphthalein als Indikator.

Die Mercaptoverbindung löst sich mit stark saurer Reaktion in heißem Wasser, fällt aber erst nach längerem Stehen in derben Krystallen wieder aus. Leicht in Äther und kaltem Alkohol, gut in heißem, weniger in kaltem Chloroform, leicht in kaustischen und kohle-sauren Alkalien löslich.

Die wäßrige Lösung liefert mit Quecksilberchloridlösung einen weißen, in Salzsäure und heißem Wasser löslichen Niederschlag; dieser fällt aus heißer, wäßriger Lösung als Krystallpulver aus.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen sich erst nach und nach abscheidenden, in der Hitze leicht löslichen, schön krystallinen Niederschlag.

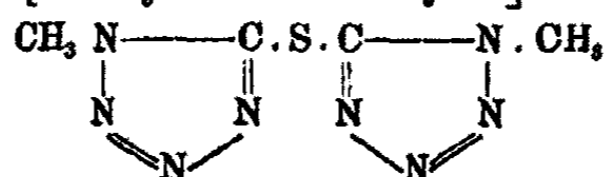
Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, erst in starker Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Auch eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe der Mercaptoverbindung färbt die Flamme, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, hellgrün.

Methyl-1-mercapto-5-tetrazol ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Beim Versetzen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumnitrit mit einer alkoholischen Lösung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol tritt auf Zusatz von etwas Eisessig vorübergehend eine rote Färbung auf.<sup>1)</sup>

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-sulfid,



Eine wäßrige Lösung von 2,9 g (25 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) wurde mit einer konz. Lösung von 27 g (100 MM.) kryst. Eisenchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von etwas verdünntem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak wurde von ausgeschiedenem

<sup>1)</sup> Vgl. H. Rheinboldt, „Eine einfache Reaktion auf Sulphydrylgruppen“. Ber. 60, 184 (1927).

Eisenhydroxyd abfiltriert. Der beim Eindampfen des Filtrates verbleibende Rückstand *A* wurde mit Alkohol ausgezogen. Die beim Einengen und Abkühlen der alkoholischen Lösung ausfallende krystalline Abscheidung stellt, aus Wasser umkrystallisiert, feine Nadelchen dar, die bei 184° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. (Im Rückstand *A* ließ sich Schwefelsäure nachweisen.) Die Ausbeute war allerdings sehr schlecht.

4,415 mg gaben 8,955 mg CO<sub>2</sub> und 1,255 mg H<sub>2</sub>O.  
 1,560 mg „ 0,805 ccm N bei 20° und 719 mm.  
 16,250 mg „ 19,020 mg BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> S:		Gefunden:
C	24,22	24,48 %
H	3,05	3,18 „
N	56,55	56,88 „
S	16,18	16,08 „

Ziemlich in heißem, weniger in kaltem Wasser, nicht in Äther, mäßig in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol, nicht in Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung liefert weder mit alkoholischer Silbernitrat- noch mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag.

#### Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (XII)

Eine Lösung von 5,8 g (50 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in 80 ccm Wasser wurde mit einem Gemisch von 3 g 80 prozent. Wasserstoffperoxyd (entsprechend 27 MM. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und 10 ccm Wasser etwa 10 Minuten lang mäßig erwärmt. Die beim Abkühlen mit Eiswasser ausfallenden Krystalle wurden abgesaugt und stellen, aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen und Blättchen dar, die bei 113° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt bei etwa 170° Gasentwicklung, die dann bei etwa 230° sehr lebhaft wird.

Durch nochmaliges Erwärmen der Mutterlauge mit etwas Wasserstoffperoxyd ließen sich weitere Mengen des Disulfids gewinnen. Ausbeute etwa 4,1 g (18 MM.).

0,1012 g gaben 48,0 ccm N bei 19° und 762 mm.  
 0,0187 g und 0,1428 g Campher:  $\Delta = 16,5^\circ$ .

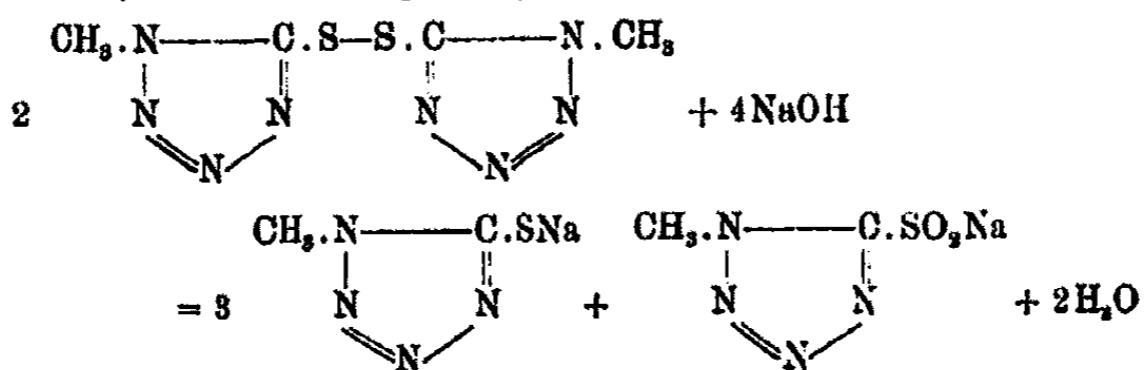
Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	48,67	48,74 %
Mol.-Gew.	280	283

Das Disulfid ist kaum in kaltem (100 g Wasser lösen 0,4 g bei Zimmertemperatur), gut in heißem Wasser, kaum in Äther, wenig in der Kälte und ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weder in heißem Alkohol noch in Ammoniak löslichen weißen Niederschlag.

Auch eine aus Benzol umkrystallisierte Probe des Disulfids reagiert in wäßriger Aufschlämmung gegen Lackmuspapier deutlich sauer und zeigt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, hellgrüne Flammenfärbung.

Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid ist leicht löslich in Alkalien, wobei wohl Spaltung im Sinne der Gleichung



unter Bildung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) und Methyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII, R = CH<sub>3</sub>) stattfindet<sup>1)</sup>, wofür auch die Ergebnisse der Titration sprechen.

0,0712 g verbrauchten 6,25 ccm n/10-NaOH (ber. 6,18 ccm).

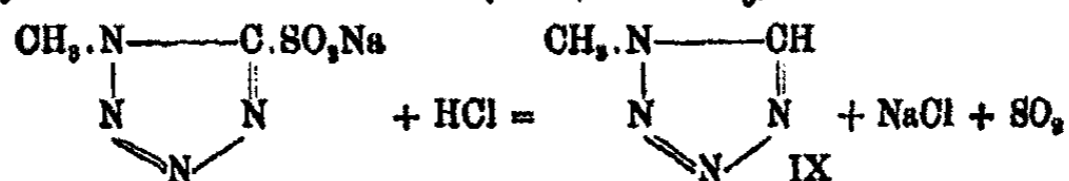
0,1558 g „ 13,00 ccm n/10-NaOH (ber. 13,58 ccm).

Phenolphthalein als Indicator.

Dann wurden andererseits 0,5 g (2 MM.) Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid mit 25 ccm n/2-Natronlauge (entsprechend 13 MM. NaOH) auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure trat deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Der beim Eindampfen der Lösung im Wasserbad verbleibende Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, worauf beim Eindunsten Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) zurückblieb, das in seinen Eigenschaften und im Schmelzpunkt einer Mischung mit der aus Methylsenföhl und Natriumazid dargestellten Verbindung übereinstimmte. Der beim Ansäuern auftretende

<sup>1)</sup> Vgl. die Spaltung des Bis-phenyldisulfids, Ber. 9, 1687 (1876); 41, 3403 (1908).

Geruch nach Schwefeldioxyd ist wohl auf eine Spaltung der Methyl-1-tetrazol-sulfinsäure-5 (XIII, R = CH<sub>3</sub>) zurückzuführen.



Methyl-1-tetrazol (IX) konnte wohl wegen der geringen Menge (ber. 0,1 g) nicht gefaßt werden.

In gleicher Ausbeute entsteht Bis-[methyl-1-tetrazolyl-5]-disulfid (XII), wenn zu einer Lösung von Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in etwa 5 Prozent. Salzsäure unter Rühren und Kühlung eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit getropft wird oder bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols in Äther. Bei letzterem, etwas umständlicherem Verfahren wird sogar eine Ausbeute von 92 % erzielt.

#### Methyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5 (XIV)

Eine wäßrige Lösung von 11,6 g (100 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) wurde allmählich unter Umrühren mit einer Lösung von 38 g (240 MM.) Kaliumpermanganat (ber. 31,6 g = 200 MM.) in etwa 500 ccm Wasser versetzt, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach halbstündigem gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die durch Alkohol entfärbte und von ausgeschiedenem Braunstein getrennte Lösung mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum stark eingeengt. Die sich beim Abkühlen abscheidenden und mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Krystalle stellen, aus Wasser umkrystallisiert, glänzende Blättchen dar, die sich bei 321° unter Braunfärbung zersetzen. Ausbeute: 15,8 g (78 MM.).

0,1295 g gaben 30,9 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SK:	Gefunden:
N 27,71	27,91 %

Leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, wenig, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

#### Methyl-1-tetrazol-sulfonsaures Silber-5

Eine heiße konz. wäßrige Lösung von 2 g (10 MM.) Methyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XIV) wurde mit über-



schüssiger 20 prozent. Silbernitratlösung versetzt. Der sich sofort abscheidende grobkristalline Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gut ausgebildete viereckige Blättchen dar. Ausbeute: 2,5 g (9,2 MM.).

0,5548 g gaben 0,2194 g Ag.

Berechnet für  $C_2H_2O_2N_4SAg$ :  
Ag 39,81

Gefunden:  
39,55 %

Wenig in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, kaum, auch in der Hitze, in Alkohol löslich.

#### Methyl-1-oxy-5-tetrazol (XVIII)

Die Lösung von 10,1 g (50 MM.) Methyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XIV) und 11,2 g (200 MM.) Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser wurde eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure im Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde getrocknet und mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der beim Eindunsten der alkoholischen Lösungen hinterbleibende Rückstand stellt, aus Benzol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 122° dar. Ausbeute: 4,1 g (41 MM.)

0,0819 g gaben 40,7 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für  $C_2H_2ON_4$ :  
N 56,00

Gefunden:  
56,17 %

Leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion, mäßig in Äther, spielend in Alkohol, kaum in kaltem, leicht in heißem Benzol löslich.

Methyl-1-oxy-5-tetrazol läßt sich mit Natronlauge in wäßriger Lösung titrieren (Indicator: Phenolphthalein).

0,3041 g verbrauchten 30,37 ccm n/10-NaOH (ber. 30,39 ccm).

0,3257 g „ 32,30 ccm n/10-NaOH (ber. 32,55 ccm).

Diese Lösung liefert mit Silbernitratlösung einen voluminösen weißen Niederschlag, der, nach dem Zentrifugieren abgesaugt und mit Wasser gewaschen, das Silbersalz des Methyl-1-oxy-5-tetrazols darstellt.

0,4721 g gaben 0,2477 g Ag.

Berechnet für  $C_2H_2ON_4Ag$ :  
Ag 52,13

Gefunden:  
52,47 %

Methyl-1-oxy-5-tetrazol-silber verpufft, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, schwach und ist leicht in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich.

Methyl-1-oxy-5-tetrazol verpufft beim schnellen Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen nur schwach und färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme schön grün.

#### Methyl-1-tetrazol (IX)

Eine Lösung von 11,6 g (100 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in 120 ccm Wasser wurde allmählich mit 40 g 30 procent. Wasserstoffperoxyd (enth. 350 MM.  $H_2O_2$ , ber.<sup>1)</sup> 34 g = 300 MM.) versetzt, wobei sich die Flüssigkeit zuletzt bis zum Sieden erhitzte. Nach Zugabe von 30 g (150 MM.) Bariumcarbonat zur Bindung der gebildeten Schwefelsäure wurde die nach dem Erkalten filtrierte Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der beim Abkühlen in Kältemischung krystallin erstarrende Rückstand wurde wiederholt mit viel Äther ausgezogen. Der nach dem Eindunsten der ätherischen Lösungen verbleibende Rückstand erstarrte beim Abkühlen und Kratzen zu derben Krystallen. Diese wurden zur weiteren Reinigung in ganz wenig Alkohol gelöst. Durch Ausfrieren der alkoholischen Lösung wurden farblose, derbe Krystalle erhalten, die bei 36° schmelzen und durch Analyse und die im Schrifttum<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften als Methyl-1-tetrazol gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,5 g (89 MM.).

0,0482 g gaben 27,65 ccm N bei 18° und 770 mm.

Berechnet für $C_2H_4N_4$ :	Gefunden:
N            66,65	66,82 %

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen sich erst nach einiger Zeit abscheidenden Niederschlag von schönen weißen Nadelchen (wohl einer Additionsverbindung), die sich bei etwa 107° zersetzen und, auf dem Spatel erhitzt, schwach verpuffen.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 264.

<sup>2)</sup> E. Oliveri-Mandalà und B. Alagna haben Methyl-1-tetrazol aus Methylcarbylamin und ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt. Att. R. Acad. Linc. [5] 19, I, 229; Gazz. chim. 40, II, 442 Chem. Zentralbl. 1910, I, 1794.

Methyl-1-tetrazol färbt beim Erhitzen am Kupferoxydstäbchen die Flamme deutlich hellgrün.

Methyl-1-tetrazol entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methyl-1-mercapto-5-tetrazol. Eine Lösung von 2,9 g (25 MM.) Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (VII) in verdünnter Salpetersäure wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion beim Eindampfen auf dem Wasserbade verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen beim Abkühlen in Kältemischung zu einem Krystallpulver erstarrenden Rückstand. Dieser schmilzt bei  $36^{\circ}$  und wurde durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Methyl-1-tetrazol gekennzeichnet. Ausbeute: 1,3 g (15 MM.).

Endlich läßt sich Methyl-1-tetrazol (IX) auch bei Einwirkung von Diazomethan auf Tetrazol (IXa) erhalten.<sup>1)</sup>

0,7 g (10 MM.) Tetrazol wurden in 40 ccm ätherischer Diazomethanlösung (enth. 23 MM.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) eingetragen, wobei stürmische Gasentwicklung eintrat. Der nach dem Verdunsten des Äthers im Exsiccator verbleibende ölige Rückstand erstarrte im Laufe von mehreren Monaten zu kleinen Krystallen, die bei  $34^{\circ}$  schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Methyl-1-tetrazol erkannt wurden. Ausbeute: quantitativ.

Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5 (XV) haben M. Freund und H. Hempel<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) erhalten. Es entsteht andererseits auch bei der Oxydation von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid (XVI) mit Permanganat.

4,2 g (20 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-oxymethyl-sulfid<sup>3)</sup> (XVI) wurden mit einer Lösung von 15,8 g (100 MM.) Kalium-

<sup>1)</sup> Privatmitteilung von R. Stollé und M. Merkle.

<sup>2)</sup> Ber. 28, 80 (1895).

<sup>3)</sup> Aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) und Formaldehydlösung, H. Perrey, „Über die Einwirkung von Diazo-methan, Diazo-äthan und Diazo-essigestor auf Tetrazolyl-disulfide“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

permanganat in 200 ccm Wasser eine Stunde lang geschüttelt. Aus der nach der Zersetzung des überschüssigen Permanganats mit Alkohol von ausgeschiedenem Braunstein filtrierten Lösung schieden sich beim Einengen und Abkühlen lange Nadeln aus, die sich bei 243° zersetzen und auch durch Eigenschaften als Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaures Kalium-5<sup>1)</sup> gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 4,3 g (16 MM.).

#### Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII)

ist zuerst von M. Freund und H. Hempel<sup>2)</sup> durch mehrstündiges Erhitzen von Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5 (XV) mit konz. Salzsäure im Rohr bei 100° erhalten worden, dann auch von H. Winter<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Alkali auf Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (XXIII), Phenyl-1-brom-5-tetrazol (XXIV), Phenyl-1-azido-5-tetrazol oder Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol.

Die beste Methode ist wohl die Spaltung des Phenyl-1-tetrazol-sulfonsauren Kaliums-5 (XV) mit Alkali.

Eine Lösung von 13,2 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol-sulfonsaurem Kalium-5<sup>4)</sup> in etwa 100 ccm 2 n-Kalilauge (entspr. 200 MM. KOH) wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Der sich abscheidende voluminöse weiße Niederschlag stellt Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 187° dar, das als solches durch Eigenschaften<sup>5)</sup> und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde. Ausbeute: 7,5 g (46 MM.).

Phenyl-1-oxy-5-tetrazol läßt sich in alkoholischer Lösung mit Alkali titrieren (Indikator: Phenolphthalein).

0,8118 g verbrauchten 19,33 ccm n/KOH (ber. 19,20 ccm).

<sup>1)</sup> M. Freund u. H. Hempel, a. a. O.

<sup>2)</sup> Ber. 28, 80 (1895).

<sup>3)</sup> H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1926, S. 26, 31, 35.

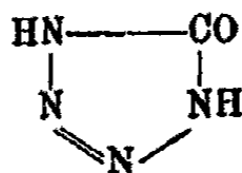
<sup>4)</sup> Dargestellt nach M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 80 (1895), durch Oxydation von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) mittels Kaliumpermanganat.

<sup>5)</sup> M. Freund u. H. Hempel, Ber. 28, 80 (1895); O. Dimroth, Ber. 43, 2910 (1910).

Oxy-5-tetrazol<sup>1)</sup> (Tetrazolol) (XIX) verbraucht bei der Einwirkung von Alkali zur Neutralisation auffallenderweise nur ein Äquivalent.

0,1258 g verbrauchten 14,28 ccm n/10-KOH (ber. 14,61 ccm).  
0,0991 g „ 10,81 ccm n/10-KOH (ber. 11,52 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

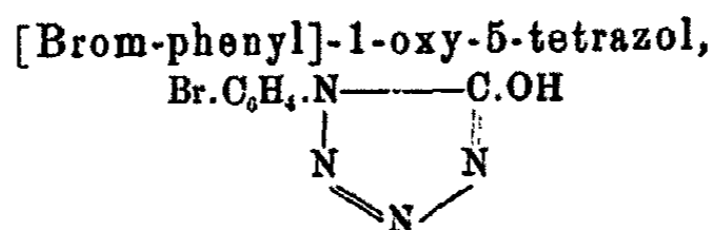
Es ist bei Tetrazolol, als in 1-Stellung nicht substituiert, wohl mit der Formel eines Oxo-5-tetrazol-dihydrids-4,5



zu rechnen, die mit der Bildung eines Disilbersalzes<sup>2)</sup> nicht im Gegensatz zu stehen braucht.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich in alkoholischem Ammoniak, nur schwer in Salpetersäure löst. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung liefert die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag.

Die Reindarstellung des Phenyl-1-tetrazol-sulfonsauren Salzes zur Darstellung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol erübrigt sich, wenn man, unmittelbar von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) ausgehend, dieses mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung erwärmt und das nach dem Entfärben mit Alkohol vom Braunstein getrennte und im Wasserbade eingeeengte Filtrat unter Zusatz von Alkali eine Zeitlang am Rückflußkühler erhitzt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 186° ab. Ausbeute 88%.



8,1 g (50 MM.) Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII) wurden mit 32 g (200 MM.) Brom und 400 ccm Wasser unter Zusatz von

<sup>1)</sup> Ber. 34, 3119 (1901); 57, 1656 (1924); 62, 1122 (1929).

<sup>2)</sup> M. Freund u. Th. Paradies, Ber. 34, 3120 (1901).

25 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1,50) 40 Stunden geschüttelt. Das Reaktionsprodukt stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen dar, die bei 216° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 11,5 g (47,5 MM.).

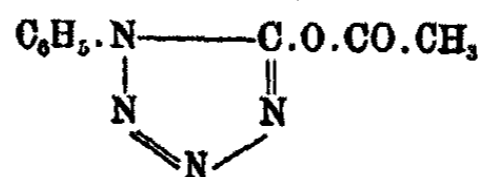
4,500 mg gaben 5,855 mg CO<sub>2</sub> und 0,985 mg H<sub>2</sub>O.  
 0,1256 g „ 26,6 ccm N bei 19° und 735 mm.  
 0,1084 g „ 0,0884 g AgBr.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ON <sub>4</sub> Br:		Gefunden:
C	84,86	85,50 %
H	2,09	2,38 „
N	23,25	23,41 „
Br	83,16	82,74 „

0,2761 g verbrauchten 11,69 ccm n/10-KOH (ber. 11,45 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Kaum in der Hitze, nicht in der Kälte in Wasser, leicht in Alkalien und Sodalösung, ziemlich in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung keinen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen weißen Niederschlag, der sich leicht in alkoholischem Ammoniak, ziemlich schwer in Salpetersäure löst.

Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol,



4,1 g (25 MM) Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (XVII) wurden mit 0,8 g (80 MM.) Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung schied beim Erkalten einen dicken Krystallbrei ab, der abgesaugt wurde und, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 103° darstellt. Ausbeute: 4,9 g (24 MM.).

0,0892 g gaben 21,8 ccm N bei 18° und 737 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:
N	27,45	27,37 %

Nicht in kaltem Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform löslich; sowohl durch Erhitzen mit Wasser als auch beim Aufbewahren an der Luft tritt Verseifung ein.

## Phenyl-1-tetrazol (XI)

ist zuerst von M. Freund und Th. Paradies<sup>1)</sup> aus Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) durch Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig dargestellt worden. Der Ersatz der Mercaptogruppe durch Wasserstoff ist wohl am einfachsten durch Behandeln von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zu erreichen.

Die Lösung von 71,2 g (400 MM.) Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (II) in 400 ccm verdünntem Ammoniak wurde allmählich mit 160 g (1400 MM.) 30 Prozent Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei sehr starke Erwärmung eintrat. Das sich abscheidende und beim Erkalten krystallin erstarrende Öl lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser feine Nadeln vom Schmp. 66°, die die im Schrifttum angegebenen Eigenschaften<sup>2)</sup> zeigen. Ausbeute: 49,2 g (337 MM.).

Phenyl-1-tetrazol läßt sich andererseits, wie bei der Untersuchung des Phenyl-1-brom-5-tetrazols (XXIV) weiterhin gefunden wurde, durch Reduktion desselben mit etwa 30 Prozent Jodwasserstoffsäure bei 100° in etwa 90 Prozent Ausbeute, auch weniger glatt durch stundenlanges Kochen mit Natriumsulfit gewinnen.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-tetrazol scheidet nach dem Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nach einiger Zeit feine weiße Nadeln ab, die sich beim Erhitzen unter vorhergehender Dunkelfärbung bei 126° unter lebhafter Gasentwicklung schwarz färben. Diese müssen ebenso wie die sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenyl-1-tetrazol und Quecksilberchlorid abscheidenden Nadeln vom Schmp. 147° als Additionsverbindung angesprochen werden.

Daß in letzterer nicht etwa eine Chloromercuri-Verbindung<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 34, 3120 (1901). Über weitere Darstellungsmethoden vgl. O. Dimroth, Ber. 43, 2907 (1910); E. Oliveri-Mandalá, Gazz. chim. 40, II, 444 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 662; Gazz. chim. 52, II, 141 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, I, 1451. K. Briesewitz, „Über eine neue Methode zur Einführung von Stickstoff in organische Carbonylverbindungen“. Inaug.-Diss. Danzig 1926, S. 50.

<sup>2)</sup> Freund und Paradies (a. a. O.) erwähnen nicht die Löslichkeit in heißem Wasser.

<sup>3)</sup> Vgl. O. Dimroth, Ber. 32, 758 (1899).

vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten derselben gegen Jod, wobei unverändertes Phenyl-1-tetrazol zurückgewonnen wird.

Phenyl-1-tetrazol lieferte, auch bei längerem Schütteln, mit Jodmethyl kein Jodmethylat. Ebensowenig ließ sich ein Kupplungsprodukt mit Benzol- oder Tetrazol-diazonium-chlorid gewinnen. Salpetrige Säure blieb ohne Einwirkung.

7,3 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol wurden in 40 ccm wohl Essigsäure-haltigem Essigsäureanhydrid eine Stunde im Luftbade (150°) am Rückflußkühler verkocht. Die beim Erkalten abgeschiedenen und die durch Einengen des Filtrats gewonnenen Krystalle lieferten, aus Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 184°, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff<sup>1)</sup> gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 4,1 g (23 MM.).

Als Zwischenprodukt ist wohl die Bildung von Phenyl-cyanamid anzunehmen.

6,4 g (50 MM.) Phenyl-cyanamid (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids unter vermindertem Druck verbleibende ölige Rückstand lieferte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff vom Schmp. 184°. Ausbeute: 3,8 g (21 MM.).

Die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Phenyl-1-tetrazol in trockenem Äther scheint zu [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-magnesium-jodid zu führen und soll noch weiter untersucht werden.

#### [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII)

21,4 g (150 MM.) Phenyl-1-tetrazol (XI) wurden unter Rühren in einer Lösung von 55 g (170 MM.) Mercuriacetat in 200 ccm Wasser eine Stunde bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen dar, die sich bei 140° zersetzen. Ausbeute: 58 g (143 MM.).

0,1581 g gaben 19,0 ccm N bei 19° und 764 mm.

a) 0,3216 g „ 0,1846 g HgS.

b) 0,1807 g „ 0,1040 g HgS.

<sup>1)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 59, 272 (1899).



Berechnet für $C_6H_5O_2N_4Hg$ :		Gefunden:	
N	18,85	18,82	— %
Hg	49,57	a) 49,49	b) 49,64 „

Mäßig in heißem, wenig in kaltem Wasser, nicht in Äther, schwer in der Hitze, kaum in der Kälte in Alkohol löslich. Färbt sich mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarz.

Bei der Einwirkung von heißer konz. Salzsäure wird Phenyl-1-tetrazol zurückgebildet.

[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat läßt sich in einer Aufschlämmung in Aceton unter Rühren und Kühlung beim Einleiten von Chlor<sup>1)</sup> fast quantitativ in Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (XXIII) überführen, das, aus Alkohol umkrystallisiert, ein feines, gelbweißes Krystallpulver vom Schmp. 124° (unter Zersetzung) darstellt.<sup>2)</sup>

Ebenso läßt sich Phenyl-1-brom-5-tetrazol (XXIV) durch Schütteln von [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat mit überschüssigem Bromwasser in quantitativer Ausbeute gewinnen. Schmp. 151° unter Zers.<sup>3)</sup>

#### Phenyl-1-jod-5-tetrazol (XXV)

40,5 g (100 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII) wurden mit 250 ccm n-Jodlösung (enthaltend 31,75 g = 125 MM. Jod und 60 g Jodkalium) 3 Stunden geschüttelt. Der nach dem Entfärben mit etwas Natriumthiosulfat-lösung abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: Krystallpulver, das sich bei 140° unter Dunkelfärbung lebhaft zersetzt. Ausbeute: 26,7 g (98 MM.).

0,1806 g gaben 32,6 ccm N bei 18° und 750 mm.  
0,2039 g „ 0,1773 g AgJ.

<sup>1)</sup> Chlorwasser blieb ohne Einwirkung.

<sup>2)</sup> Vgl. H. Wille, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1923; A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924; H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

<sup>3)</sup> Vgl. A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924; H. Winter, „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> J:		Gefunden:
N	20,80	20,47 %
J	46,86	47,00 „

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt, mit alkoholischer Silbernitratlösung erwärmt, nach und nach einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak gelb färbt, vielleicht daß beigemengtes Phenyl-1-oxy-5-tetrazol-silber durch alkoholisches Ammoniak gelöst wird und so die gelbe Farbe des Jodsilbers stärker in die Erscheinung tritt.

Beim Erhitzen von Phenyl-1-jod-5-tetrazol mit Natriumäthylat tritt sehr schnell Abspaltung von Jod ein.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid auf [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat (XXII)

6,1 g (15 MM.) [Phenyl-1-tetrazolyl-5]-mercuri-acetat wurden mit 2,1 g (15 MM.) Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die vom ungelösten Anteil getrennte Lösung schied beim Einengen und Abkühlen feine Nadelchen aus, die bei 203° schmelzen und durch Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe<sup>1)</sup> als N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff erkannt wurden. Ausbeute: 0,9 g (3,8 MM.)

0,1748 g gaben 17,8 ccm N bei 23° und 761 mm.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :		Gefunden:
N	11,67	11,44 %

Es scheinen offenbar Spuren von Wasser das zunächst entstandene Benzoyl-phenyl-carbodiimid in den Harnstoff übergeführt zu haben. Es würden bei den angewandten Mengen 15 MM. = 0,27 g Wasser genügt haben, den Carbodiimid-Abkömmling in den Harnstoff überzuführen. Da die Ausbeuten an N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff sehr gering waren (3,8 MM. = 25%), wären nur 0,07 g Wasser erforderlich gewesen. Bei einer Wiederholung des Versuches mit besonders sorgfältig

<sup>1)</sup> Das Vergleichspräparat wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff in trockenem Pyridin gewonnen [dies. Journ. [2] 59, 271 (1899)].

getrocknetem Benzol konnte der Harnstoff nicht herausgearbeitet werden, statt dessen Benzanilid (Blättchen aus Benzol, Schmp. 161°).

5,745 mg gaben 0,365 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}ON$ :		Gefunden:
N	7,11	7,27 %

Es ist natürlich dazu mit einer Polymerisation des bislang unbekanntem Phenyl-benzoyl-carbodiimids zu rechnen, so daß die Versuche weitergehender Ergänzung bedürfen.

#### Spaltung von Phenyl-1-tetrazol(XI) unter Bildung von Phenyl-cyanamid

7,3 g (50 MM.) Phenyl-1-tetrazol (XI) wurden mit 120 ccm 10 Prozent. Natronlauge im Luftbad am Rückflußkühler verkocht. Die nach etwa einstündigem Erhitzen beendigte Stickstoffentwicklung lieferte 1210 ccm N bei 22° und 749 mm = 47,5 MM. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen glänzenden, etwas gelbstichigen Blättchen wurden durch den Schmp. 45° (auch den einer Mischprobe) und durch Eigenschaften als Phenyl-cyanamid<sup>1)</sup> (III, R =  $C_6H_5$ ) gekennzeichnet. Ausbente: 4,9 g (41,5 MM.).

#### Spaltung von [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol unter Bildung von [p-Nitro-phenyl]-cyanamid

9,6 g (50 MM.) [p-Nitro-phenyl]-1-tetrazol(XX)<sup>2)</sup> wurden in 130 ccm 3 n-Natronlauge im Luftbad am Rückflußkühler verkocht, wobei nach etwa einstündigem Erhitzen unter lebhafter Stickstoffentwicklung (1240 ccm, 18°, 752 mm = 50 MM.) und Orangefärbung Lösung eintrat. Die sich beim Erkalten abscheidenden orangeroten, glänzenden Blättchen (aus wenig Wasser umkrystallisiert), Ausbente 8,6 g (46,5 MM.), wurden durch Zerlegung einer Probe mit verdünnter Salzsäure als [p-Nitro-phenyl]-cyanamid-natrium erkannt. Die sich abscheidenden gelblichen Nadelchen (aus wenig Alkohol umkrystalli-

<sup>1)</sup> Ber. 18, 3223 (1885).

<sup>2)</sup> M. Freund u. Th. Paradies, Ber. 34, 3121 (1901); A. Strittmatter, „Über Mercapto-tetrazole“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

siert: derbe, gelbe Prismen) stellen [p-Nitro-phenyl]-cyanamid (XXI) dar und schmelzen beim Eintauchen in ein 180—190° heißes Bad unter Rotfärbung, werden dann, wohl unter Polymerisation, wieder fest<sup>1)</sup> und schmelzen auch bei weiterem Erhitzen bis auf 300° nicht mehr.

Andererseits konnte [p-Nitro-phenyl]-cyanamid-natrium als solches durch Überführung einer Probe in [p-Nitro-phenyl]-harnstoff beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure sichergestellt werden. Die bei 232° unter Zersetzung schmelzenden gelben Prismen erwiesen sich durch Analyse, Eigenschaften<sup>2)</sup> und den Schmelzpunkt einer Mischprobe als [p-Nitro-phenyl]-harnstoff.

0,1165 g gaben 23,6 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> :	Gefunden:
N            23,21	· 23,51 %

#### Versuche zur Darstellung von Benzoyl-1-mercapto-5-tetrazol

Eine Aufschlammung von 20 g (300 MM.) Natriumazid in 200 ccm siedendem absolutem Alkohol wurde unter lebhaftem Rühren im langsamen Kohlensäurestrom im Laufe einer halben Stunde mit 9,8 g (60 MM.) frisch destilliertem Benzoylsenfö<sup>3)</sup> versetzt und etwa 12 Stunden im Wasserbad weiter erhitzt. Der ungelöste Anteil hinterließ nach dem Ausziehen des überschüssigen Natriumazids mit Wasser 1,7 g (53 MM.) Schwefel. Der beim Eindunsten des alkoholischen Filtrates verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther (zur Entfernung geringer Mengen unveränderten Senföles) aufgenommen. Die wäßrige alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich verfilzte weiße Nadelchen abschieden. Diese stellen, getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert, ein weißes Kristallpulver dar, das bei 132° unter Zersetzung und Gelbfärbung schmilzt und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer

<sup>1)</sup> P. Pierron, Bl. 33 [8], 73, (1905) Chem. Zentralbl. 1905, I, 441.

<sup>2)</sup> P. Pierron, a. a. O.

<sup>3)</sup> P. Miquel, A. ch. [6] 11, 300 (1877); A. E. Dixon, Soc. 75, 379 (1899).

Mischprobe<sup>1)</sup> als Benzoyl-cyanamid (XXVII) gekennzeichnet wurde. Ausbeute: 8 g (55 MM.).

Ein Versuch, durch Einwirkung von benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure auf Benzoylsenöl zu Benzoyl-1-mercapto-5-tetrazol zu gelangen, führte nicht zum Ziel.

16,3 g (100 MM.) Benzoylsenöl wurden mit 80 ccm etwa 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entsprechend 115 MM. N<sub>3</sub>H) im Druckgefäß im Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit trat jedoch, noch bevor die Siedetemperatur des Wassers erreicht war, unter Zertrümmerung des Gefäßes heftige Explosion ein. Diese ist wohl auf die Zersetzlichkeit des als Zwischenprodukt entstandenen [Benzoyl-thiocarbaminsäure]-azids ([Benzoylamino-thioameisensäure]-azids) (XXVI) zurückzuführen.

#### Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Cyanamide

##### 1. [Benzoyl-amino]-5-tetrazol (XXXI) aus Benzoyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

7,3 g (50 MM.) Benzoyl-cyanamid (XXVII) wurden in der Druckflasche mit 30 ccm 10 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 70 MM. N<sub>3</sub>H) 7 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mäßiger Druck festgestellt. Die krystalline Abscheidung stellt, aus viel Alkohol umkrystallisiert, Blättchen dar, die bei 284° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem durch Benzoylieren von Amino-5-tetrazol nach J. Thiele<sup>2)</sup> gewonnenen Präparat gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,7 g (41 MM.).

0,1786 g wurden unter Zusatz von etwas Alkohol mit 13,84 ccm n/10-NaOH versetzt und bis zur Lösung gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit n/10-HCl und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert, wobei 3,86 ccm n/10-HCl verbraucht wurden.

Ber. 9,44 ccm n/10-NaOH. Gef. 9,98 ccm n/10-NaOH.

<sup>1)</sup> O. Diels, Ber. 45, 876 (1912).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 287, 234 (1895). Bezüglich des Schmelzpunktes gibt Thiele nur an, daß die Verbindung über 250° unter Zers. schmilzt.

[Benzoyl-amino]-5-tetrazol<sup>1)</sup> ist sehr schwer auch in der Hitze in Wasser, nicht in Äther, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol und heißem Nitrobenzol, kaum in Benzol und Toluol löslich. Die Verbindung krystallisiert aus Nitrobenzol in Blättchen.

Es gelang nicht, die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Benzoyl-cyanamid (XXVII) bei Einwirkung von ätherischer Stickstoffwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur zu erzielen.

Auch der Versuch, durch Einwirkung von Bleioxyd auf Benzoyl-thioharnstoff in Gegenwart von Natriumazid im Kohlensäurestrom Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure<sup>2)</sup> an Benzoyl-cyanamid zu erreichen, führte nicht zum Ziel. Es wurde nur unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Benzoyl-thioharnstoff Benzoyl-cyanamid (XXVII) erhalten.

## 2. Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) aus Phenylcyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

H. Wille<sup>3)</sup> hat Phenyl-1-amino-5-tetrazol bei Einwirkung von Natriumazid im Kohlensäurestrom auf Monophenyl-thioharnstoff in Gegenwart von Bleiweiß erhalten. Daß die Reaktion auf der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenylcyanamid beruht, wird durch nachstehende Versuche bewiesen.

5,9 g (50 MM.) Phenyl-cyanamid (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in der Druckflasche mit 30 ccm 10 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 70 MM. N<sub>2</sub>H) 7 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die krystalline Abscheidung (beim Öffnen wurde nur geringer Druck festgestellt) wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende weiße Blättchen dar, die bei 158° schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelz-

<sup>1)</sup> J. Thiele, Ann. Chem. 287, 234 (1895): „Löst sich nicht oder nur spurenweise in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, schwer in heißem Alkohol, leicht in Alkalien.“

<sup>2)</sup> Vgl. R. Stollé, Ber. 55, 1290 (1922).

<sup>3)</sup> „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Vgl. R. Stollé, Ber. 55, 1294 (1922).

punkt einer Mischprobe als Phenyl-1-amino-5-tetrazol gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 7,1 g (44 MM.).

Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter, wenn Natriumazid in alkoholischer Lösung bzw. Aufschlämmung im Kohlen säurestrom auf Phenyl-cyanamid zur Einwirkung kommt.

### 3. [Phenyl-methyl-amino]-5-tetrazol (XXXII) aus Phenyl-methyl-cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure

6,6 g (50 MM.) Phenyl-methyl-cyanamid (XXVIII) wurden in der Druckflasche mit 54 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 75 MM.  $N_3H$ ) 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle<sup>1)</sup> stellen, aus Wasser umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 139° dar. Geringe Mengen ließen sich noch durch Einengen der Mutterlauge — Gesamtausbeute: 1,7 g (10 MM.) — gewinnen; bei vollständigem Eindunsten der Mutterlauge blieb unverändertes Phenyl-methyl-cyanamid zurück.

0,1169 g gaben 42,10 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_9N_5$ :	Gefunden:
N 40,00	39,87 %

0,1701 g verbrauchten 9,88 ccm n/10-KOH (ber. 9,71 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Leicht in heißem, mäßig in kaltem Wasser, glatt in Natronlauge und Sodalösung, mäßig in Äther, spielend in Alkohol löslich. Die sauer reagierende wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Der beim Öffnen der erkalteten Flasche nachgewiesene Druck ist wohl auf Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen, mit der auch die schlechten Ausbeuten an [Phenyl-methyl-amino]-5-tetrazol zu erklären sein dürften. Tetrazolabkömmlinge scheinen, wofür auch Versuche in anderer Richtung sprechen, eine katalytische Wirkung auf den Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure auszuüben (vgl. Wirkung von Katalysatoren auf Stickstoffwasserstoffsäure, K. F. Schmidt, „Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure“. Meddelanden från Åbo Akademi, No. 1. Åbo. 1928).

4. [Phenyl-äthyl-amino]-5-tetrazol (XXXIII)  
aus Phenyl-äthyl-cyanamid und Stickstoff-  
wasserstoffsäure

7,3 g (50 MM.) Phenyl-äthyl-cyanamid<sup>1)</sup> (XXIX) wurden in der Druckflasche mit 86 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 120 MM. N<sub>2</sub>H) 9 Stunden im Wasserbade erhitzt.<sup>2)</sup> Die ausgeschiedenen Krystalle stellen, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 170° dar. Ausbeute: 2,6 g (14 MM.).

0,0448 g gaben 15,1 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> :	Gefunden:
N            87,03	87,08 %

0,3020 g verbrauchten 16,07 ccm n/10-KOH (ber. 15,96 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ziemlich in Äther, spielend in Alkohol, leicht in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löslichen Niederschlag.

5. [Phenyl-benzyl-amino]-5-tetrazol (XXXIV)  
aus Phenyl-benzyl-cyanamid und Stickstoff-  
wasserstoffsäure

10,4 g (50 MM.) Phenyl-benzyl-cyanamid<sup>3)</sup> (XXX) wurden in der Druckflasche mit 90 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 125 MM. N<sub>2</sub>H) 9 Stunden im Wasserbade erhitzt.<sup>2)</sup> Die ausgeschiedenen Krystalle stellen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 144° dar. Ausbeute: 5,8 g (23 MM.). Beim Eindunsten der Mutterlauge hinterblieb unverändertes Phenyl-benzyl-cyanamid.

<sup>1)</sup> Wurde dargestellt nach dem von W. Traube und E. v. Wedelstädt, Ber. 33, 1384 (1900), für Phenyl-methyl-cyanamid (XXVIII) angegebenen Verfahren: Sdp.<sub>30</sub> 158°.

<sup>2)</sup> Beim Öffnen ziemlich starker Druck, vgl. S. 294 Anm.

<sup>3)</sup> W. Traube u. E. v. Wedelstädt, Ber. 33, 1384 (1900).



0,1850 g gaben 84,3 ccm N bei 26° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_6$ :	Gefunden:
N            27,89	27,90 %

0,2688 g verbrauchten 10,78 ccm n/10-KOH (ber. 10,70 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit saurer Reaktion, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen löst.

#### 6. Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI)

Der Versuch wurde in der Erwartung unternommen, durch Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Phenyl-benzoyl-cyanamid [Phenyl-benzoyl-amino]-5-tetrazol und daraus durch Abspaltung der Benzoylgruppe Anilino-5-tetrazol zu erhalten.

5,6 g (25 MM.) Phenyl-benzoyl-cyanamid (XXXVI) wurden in der Druckflasche mit 26 ccm 10 proz. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 60 MM.  $N_3H$ ) 6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen sehr starker Druck festgestellt, während der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure verschwunden war. Die krystalline Abscheidung stellt glänzende Blättchen dar, die bei 152° schmelzen und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenyl-1-amino-5-tetrazol<sup>1)</sup> (XXXV) gekennzeichnet wurden. Ausbeute: 1,6 g (10 MM.).

Beim Eindunsten der Mutterlauge blieb ein rotbraunes, stechend riechendes Öl zurück, aus dem sich auch nach längerem Stehen bei Eiskühlung kein festes Produkt abschied.

Ein Teil des Öles wurde mit etwa der halben Gewichtsmenge Anilin und etwas Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die krystalline Abscheidung erwies sich durch den Schmp. 233° (auch den einer Mischprobe) und die Eigenschaften als Carbanilid.

Der Rest des Öles wurde zunächst mit starker Salzsäure im Wasserdampfstrom destilliert, wobei Stickstoffwasserstoff-

<sup>1)</sup> Vgl. R. Stollé, Ber. 55, 1294 (1922); s. auch S. 293.

säure übergang, und dann nach Zusatz von Natronlauge weiter gekocht, worauf in der Vorlage Anilin durch die Chlorkalkreaktion und die Diazotierbarkeit nachgewiesen wurde.

Das Öl bestand also wohl aus einem Gemisch von Phenylisocyanat und [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII).

7,4 g (50 MM.) Benzazid wurden mit 110 ccm 6 prozent. benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (entspr. 150 MM.  $N_2H$ ) 8 Stunden in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde beim Öffnen sehr starker Druck festgestellt. Die krystalline Abscheidung stellt, in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, Blättchen vom Schmp.  $107^\circ$  dar, die sich durch Analyse und Eigenschaften<sup>1)</sup> als [Phenyl-carbaminsäure]-azid (XXXVIII) erwiesen. Ausbeute: 6,5 g (40 MM.).

0,1045 g gaben 31,6 ccm N bei  $19^\circ$  und 758 mm.

Berechnet für  $C_7H_6ON_4$ :  
N 84,57

Gefunden:  
84,50 %

#### Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL)

12,8 g (50 MM.) N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff<sup>2)</sup> (XXXIX) wurden mit 9,8 g (150 MM.) Natriumazid und 22,3 g (100 MM.) Bleioxyd in 200 ccm siedendem Alkohol etwa 12 Stunden in einem langsamen Kohlensäurestrom verrührt. Der beim Eindunsten der heißen, von überschüssigem Natriumazid und Schwefelblei getrennten Lösung verbleibende Rückstand schied beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag ab, der durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in ein schwerer lösliches Krystallpulver und in einen leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Anteil (Anilino-5-tetrazol) (XXXVII) zerlegt wurde.

Ersteres schmilzt bei  $157^\circ$  unter vorhergehendem Schrumpfen und wurde durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem durch Benzoylieren von Phenyl-1-amino-5-tetrazol dargestellten Produkt als Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) erkannt. Ausbeute: 9,3 g (35 MM.).

<sup>1)</sup> Curtius u. Hofmann, dies. Journ. [2] 53, 530 (1896); Curtius u. Burkhardt, dies. Journ. [2] 53, 228 (1898); E. Oliveri-Mandalà u. F. Noto, Gazz. chim. 43, I, 311 (1913) Chem. Zentralbl. 1913, I, 2024.

<sup>2)</sup> P. Miquel, A. ch. [5] 11, 321 (1877).

Zur Darstellung des letzteren wurden 8 g (50 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) mit 7,8 g (55 MM.) Benzoylchlorid in 30 ccm trockenem Pyridin 6 Stunden im Luftbade am Rückflußkühler erhitzt. Das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde durch Erhitzen unter vermindertem Druck, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure von Pyridin befreit und erstarrte beim Verreiben mit Äther krystallin. Aus Alkohol Krystallpulver, das bei 157° unter vorhergehendem Schrumpfen schmilzt. Ausbeute: 10,4 g (39 MM.).

0,0982 g gaben 22,5 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_5$ :		Gefunden:
N	26,42	26,19 %

0,1782 g (0,0895 g) verbrauchten 6,77 ccm (3,50 ccm) n/10-NaOH (ber. 6,73 bzw. 3,38 ccm). Phenolphthalein als Indicator.<sup>1)</sup>

Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Die Verbindung reagiert, in Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen Lackmuspapier sauer.

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen weißen, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag, wohl eines Silbersalzes.

Die Verbindung färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme hellgrün.

Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol ist recht beständig gegen Alkalien, während beim Abrauchen mit konz. Salzsäure die Benzoylgruppe abgespalten und Phenyl-1-amino-5-tetrazol (XXXV) zurückgebildet wird.

#### Anilino-5-tetrazol (XXXVII)

Aus den bei der Einwirkung von Natriumazid und Bleioxyd im Kohlensäurestrom in alkoholischer Lösung auf N-Phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (XXXIX) gewonnenen Mutterlaugen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Auch Phenyl-1-[acetyl-amino]-5-tetrazol (XLI) [Ber. 55, 1294 (1922)] läßt sich in alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator mit Alkali titrieren: 0,1141 g verbrauchten 5,71 ccm n/10-KOH (ber. 5,62 ccm). Bezüglich des Verhaltens von Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol vgl. S. 300.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 297.

ließen sich geringe Mengen feiner Nadelchen herausarbeiten, die bei 206° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen und Anilino-5-tetrazol darstellen.

0,0557 g gaben 0,1058 g CO<sub>2</sub> und 0,0250 g H<sub>2</sub>O.

0,0700 g „ 26,8 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> :		Gefunden:
C	52,14	51,56 %
H	4,88	5,02 „
N	48,48	48,71 „

0,2225 g verbrauchten 13,97 ccm n/10-NaOH (ber. 13,81 ccm). Phenolphthalein als Indicator.

Ziemlich in heißem, kaum in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion, wenig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die wäßrige Lösung liefert mit wäßriger Silbernitratlösung einen weißen, flockigen Niederschlag, der in der Wärme ziemlich schwer in Salpetersäure löslich ist, wobei er sich in ein gelbes, flockiges Pulver verwandelt, anscheinend unter Nitrierung der Phenylgruppe.

Eine Probe Anilino-5-tetrazol wurde in wenig heißem Wasser gelöst und kurze Zeit mit etwas konz. Salpetersäure aufgeköcht, wobei Gelbfärbung eintrat. Die beim Erkalten ausfallende krystalline Abscheidung stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe Nadelchen dar, die bei etwa 176° unter Zersetzung und Gelbfärbung zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen. Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht eine diazotierbare und kuppelnde Verbindung, so daß Nitranilino-5-tetrazol vorliegen dürfte.

#### Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XLIV)

Die Verbindung wurde zum Vergleich mit Phenyl-1-[benzoyl-amino]-5-tetrazol (XL) aus Phenyl-2-amino-5-tetrazol<sup>1)</sup> dargestellt.

4 g (25 MM.) Phenyl-2-amino-5-tetrazol wurden mit 5 g (35 MM.) Benzoylchlorid in 30 ccm trockenem Pyridin 3 Stdn. im Luftbade am Rückflußkühler erhitzt. Die rotgefärbte Lö-

<sup>1)</sup> R. Stollé u. O. Orth, Ber. 58, 2108 (1925).

sung wurde in verdünnte Salpetersäure gegossen, wobei sich ein flockiger Niederschlag abschied, der, aus Alkohol umkristallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 164° darstellte.

4,860 mg gaben 10,110 mg CO<sub>2</sub> und 1,560 mg H<sub>2</sub>O.

2,440 mg „ 0,556 cem N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>5</sub> :		Gefunden:
C	68,87	68,26 %
H	4,18	4,00 „
N	26,42	26,59 „

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen flockigen weißen, in der Hitze nicht löslichen Niederschlag.

Phenyl-2-[benzoyl-amino]-5-tetrazol reagiert, in Alkohol gelöst und mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Lackmuspapier neutral, geht aber leicht auf Zusatz von Natronlauge in Lösung, läßt sich jedoch in alkoholischer Lösung mit n/10-Kalilauge bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator nicht titrieren.

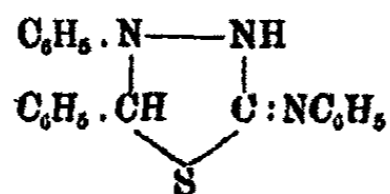
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität  
Erlangen

## Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden

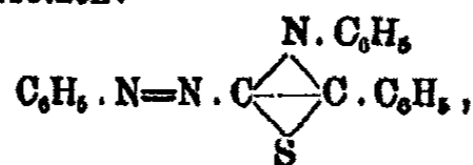
Von M. Busch

(Eingegangen am 9. Januar 1930)

Während Semicarbazid und Thiosemicarbazid sowie deren 4-Alkylderivate  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}(\text{S}) \cdot \text{NHR}$  sich bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen zu Semicarbazonen vereinigen, ist eine derartige Kondensation bei den 1-Alkylderivaten naturgemäß ausgeschlossen, doch vermögen deren geschwefelte Abkömmlinge unter besonderen Bedingungen leicht und glatt mit den genannten Carbonylverbindungen zu reagieren. So habe ich mit H. Ridder<sup>1)</sup> gefunden, daß 1,4-Dipheylthiosemicarbazid in alkoholischer Salzsäure sich mit Aldehyden glatt zu gelben Hydrochloriden vereinigt, deren Basen schön rot gefärbt erscheinen. Die seiner Zeit für das mit Benzaldehyd entstehende Produkt unter Vorbehalt gegebene Formulierung



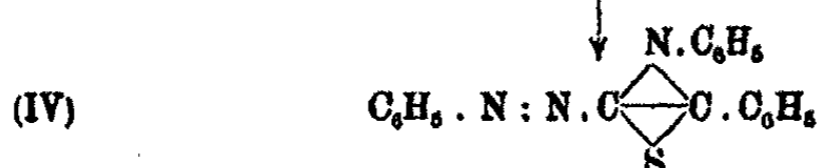
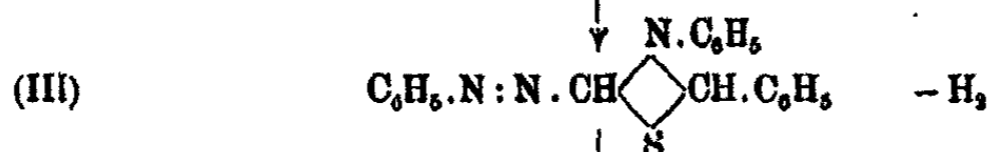
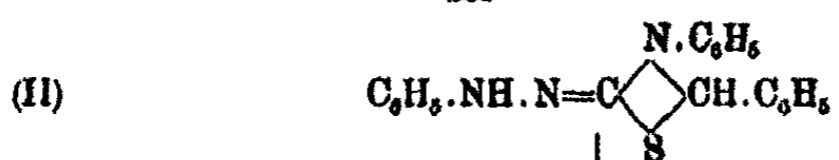
als eines Thiobiazolon-anils wird jedoch der intensiven Färbung der Verbindung nicht gerecht, sie ist vielmehr durch die folgende zu ersetzen:



die eine Azogruppe als Chromophor enthält. Die Synthese verläuft unter dem Einfluß der alkoholischen Salzsäure folgender-

<sup>1)</sup> Ber. 30, 849.

maßen, wobei das Thiosemicarbazid sich in die Enolform einstellt:

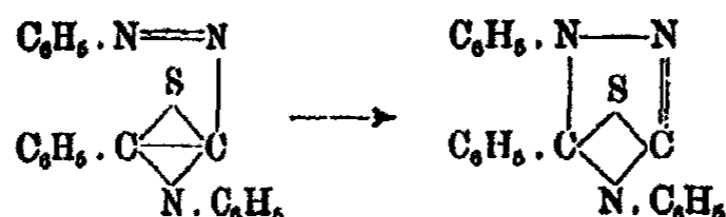


Das in der ersten Phase des Prozesses entstehende Produkt II läßt sich ohne Schwierigkeit fassen. Bringt man in den a. a. O. angegebenen Verhältnissen Semicarbazid, Aldehyd und alkoholische Salzsäure zusammen, so erfolgt unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit bald Lösung; die zunächst violett gefärbte Lösung hellt sich nach einiger Zeit auf und nun wird durch Äther ein farbloses, dickflüssiges Öl gefällt, in dem das Hydrochlorid der Base II vorliegt; dies Salz wird durch verdünnte Säuren leicht in seine Komponenten Semicarbazid und Aldehyd gespalten. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit aber einige Zeit stehen, so färbt sie sich mehr und mehr gelb und nun kann durch vorsichtigen Zusatz von Äther das früher bereits beschriebene, zitronengelbe Hydrochlorid zur Abscheidung gebracht werden. Die hier unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgende Oxydation läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen Nitrobenzol erheblich beschleunigen. Das Endprodukt der Reaktion, das gelbe Salz bzw. dessen rote Base, enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als früher angenommen wurde; tatsächlich stimmen die von H. Ridder a. a. O., wie neuerdings ausgeführte Analysen auch besser auf die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$  wie auf die zunächst vermutete  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ . Im Einklang mit Formel IV gibt die Verbindung beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure nicht mehr Benzaldehyd ab; die nur sehr schwer erfolgende hydrolytische Spaltung führt hier zur

Benzoessäure. Die rote Base enthält also den bisher nicht beobachteten Vierring



den wir cycl. 1,3-Thiaz-2,4-dimethin benennen wollen; er ist nach den vorstehenden Darlegungen aus dem intermediär gebildeten Derivat des cycl. Thiazdimethylen (III) durch Autoxydation entstanden. Die rote Base ist darnach als 2-Phenylazo-3,4-diphenyl-thiazdimethin (IV) anzusprechen; während der Thiazdimethylenring (II) bzw. (III) sehr leicht aufzuspalten ist, erweist sich das Thiazdimethin beim Erhitzen mit Mineralsäuren als auffallend beständig, jedoch kommt die in diesem Vierring herrschende Spannung anderweitig zum Ausdruck; in Lösung wie selbst im krystallinen Zustand wandelt sich die Base IV bald in das nur noch schwach gelbliche Endothio-triazol



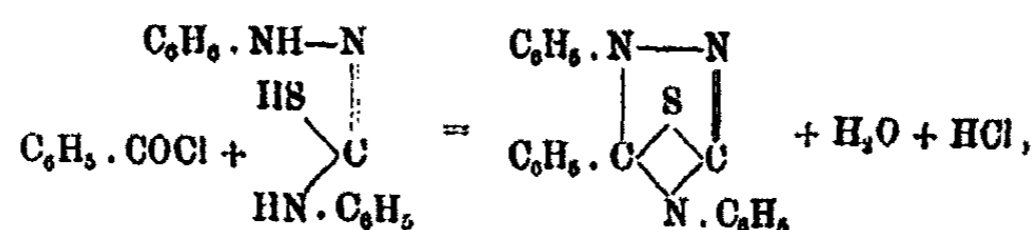
um, in dem offenbar der Ausgleich der Valenzen ein günstigerer ist. Wir sehen hier den ganz analogen Vorgang wie bei der Umlagerung der Endoxy-hydrazomethylene in Endoxy-tetrazole.<sup>1)</sup> Das Umlagerungsprodukt, das Triphenyl-endothio-triazol, ist durch hohen Schmelzpunkt (330°) und große Beständigkeit ausgezeichnet, basische Eigenschaften läßt es nicht mehr erkennen. Wir sind diesem sehr fest gefügten heterocyclischen Gebilde schon auf verschiedenen Wegen begegnet, die über seinen Aufbau, entsprechend obiger Formel, keinen Zweifel lassen.

So entsteht dies Triazol bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenylthiosemicarbazid<sup>2)</sup>

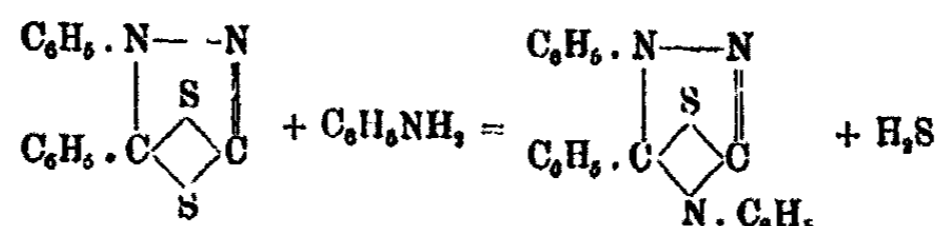
<sup>1)</sup> M. Busch u. W. Schmidt, Ber. 62, 1451 (1929).

<sup>2)</sup> Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider, dies. Journ. [2] 67, 220 (1908).

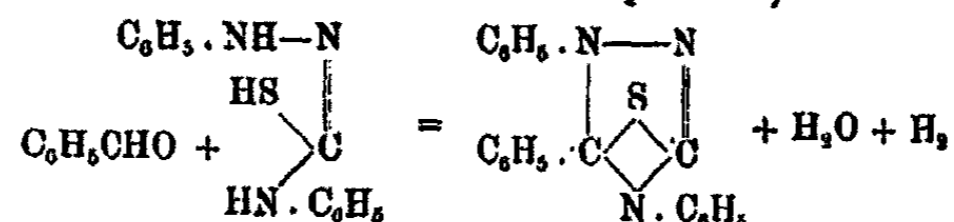




ferner beim Erhitzen von Diphenyl-endothio-thiobiazolin mit Anilin<sup>1)</sup>

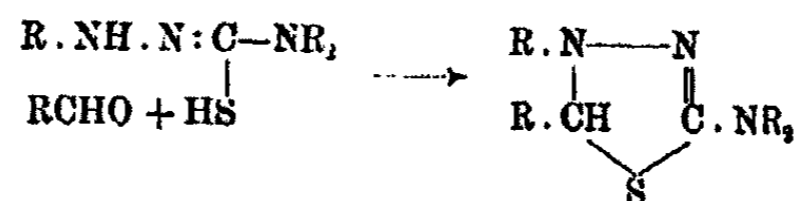


sowie endlich auch direkt aus Diphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd bei höherer Temperatur<sup>2)</sup>:



Bei der letztgenannten Synthese ist die Ausbeute an Triazol eine sehr mangelhafte, was darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Semicarbazids der Reaktion entzogen wird, indem der abgespaltene Wasserstoff sich auf letzteres wirft, wobei, wie ich mich neuerdings überzeugte, Schwefelwasserstoff entbunden wird. Jedenfalls zeigt auch diese Synthese deutlich, welche Neigung zur Bildung des beständigen Endothio-triazol-Komplexes besteht.

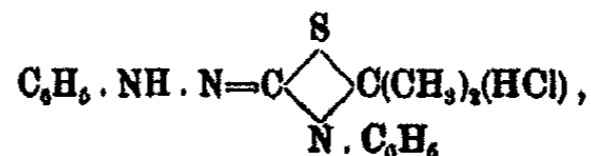
Im Einklang mit der nunmehr gewonnenen Erkenntnis steht das Verhalten solcher Kondensationsprodukte, bei denen eines der beiden in II der Oxydation anheimfallenden Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt ist. Hier kann entweder wie bei den 1-Alkyl-4-dialkyl-thiosemicarbaziden die Reaktion zu einem Thiobiazolin führen



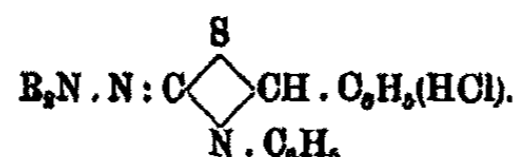
<sup>1)</sup> Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider, dies Journ. [2] 67, 14 (1908).

<sup>2)</sup> Busch u. Holzmann, Ber. 34, 324 (1901).

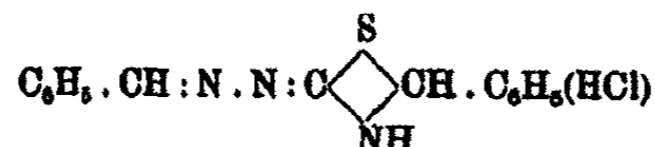
das farblos und gegen Oxydation beständig sein muß — und das ist tatsächlich der Fall —, oder aber es können Derivate des Thiazdimethylens bzw. Hydrazone eines Oxothiazdimethylens entstehen, die wie II leicht in die Komponenten zerfallen und zu der Umwandlung  $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$  nicht mehr befähigt sind. Diesen Fall haben wir einerseits bei den Kondensationsprodukten aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Ketonen: Aceton vereinigt sich mit dem Carbazid zu dem farblosen, nicht oxydablen Hydrazonsalz



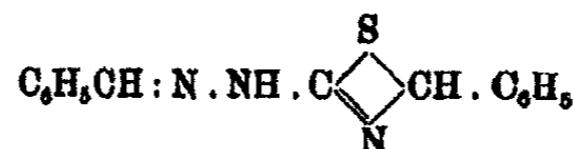
andererseits führt die Kondensation von 1-Dialkylthiosemicarbaziden mit Aldehyden zu farblosen Salzen, die ebenfalls keiner weiteren Veränderung unterliegen:



Thiosemicarbazid nimmt in alkoholischer Salzsäure 2 Mol. Benzaldehyd auf und das entstehende Salz ist identisch mit einem, das man bei der Einwirkung des Aldehyds auf Benzal-thiosemicarbazon bekommt; es kann sich also nur um folgende Verbindung handeln

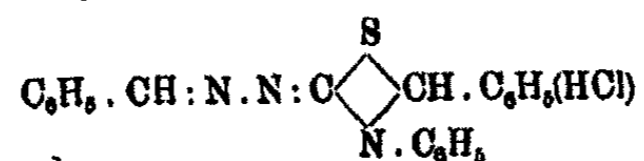


Die dem gelblichen Salz entsprechende Base existiert in zwei Formen, einer vergänglichen gelben und einer farblosen. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt die gelbe Base die oben verzeichnete Konstitution (den gelben Aldazinen entsprechend), während in der farblosen Base, die sich unter Umständen schnell aus der gelben bildet, das Desmotrope



vorliegen dürfte. Die farblose Base zerfällt sehr leicht in Benzaldehyd und Benzal-thiosemicarbazon. Ähnliche Verhält-

nisse findet man bei dem aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd resultierenden Salz



Hier ist die Base orangefarben, sie bildet — im Einklang mit der oben dargelegten Auffassung — aber kein farbloses Isomere, sondern zerfällt außerordentlich leicht in Benzaldehyd und Benzalphenyl-thiosemicarbazon.

### Versuche

Mit Eugen Wagner und Willy Renner

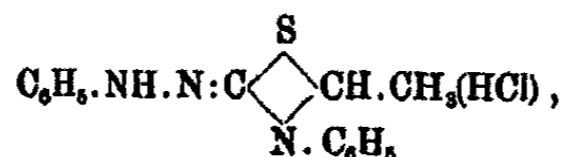
#### 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd

Bringt man die Komponenten in alkoholischer Salzsäure zusammen, wobei man vom Aldehyd etwas mehr als die äquimolekulare Menge nimmt, so färbt sich die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung schwach violett — bei weniger reinem Semicarbazid auch grün — und das Semicarbazid geht langsam in Lösung, eventuell erwärmt man noch gelinde. Jetzt enthält die Lösung das salzsaure Salz des Thiaz-dimethylens (II), das durch Äther als fast farbloses, zähflüssiges Öl gefällt wird. Aus seiner alkoholischen Lösung wird die entsprechende Base durch Ammoniak als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt; wird dieser in Äther gelöst und das Solvens zur Verdunstung gebracht, so hinterbleibt ein bräunliches Öl, das keinerlei Neigung zum Krystallisieren zeigte; da es im Gegensatz zu dem zunächst erhaltenen Niederschlag von Äther nur mehr schwer aufgenommen wird, scheint die Base schon eine Veränderung erlitten zu haben. Base wie Salz spalten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd ab. Läßt man die Reaktionsflüssigkeit dagegen bei Zimmertemperatur stehen, so wird sie nach einer gewissen Zeit fast wasserhell, um sich dann mehr und mehr gelb zu färben (Oxydation zu IV). Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen ab; enthält die alkoholische Lösung 2—3% Salzsäure, so ist der Prozeß schon nach ein

bis zwei Stunden beendet, während er sich über mehrere Tage erstreckt, sobald der Gehalt an HCl über 10% hinausgeht. Ist die Reaktion beendet, so krystallisiert auf vorsichtigen Zusatz von Äther (bis zur beginnenden Trübung) das intensiv citronengelbe Hydrochlorid des Thiazdimethins in feinen, meist zu Drusen verwachsenen Nadelchen aus. Bezüglich der Eigenschaften des Salzes wie der zugehörigen roten Base ist den früheren Angaben hinzuzufügen, daß beim Kochen mit 20 Prozent Schwefelsäure die Azoverbindung kaum angegriffen wird; erst durch Kochen mit 40—50 Prozent Säure oder Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck bei 130° kann die Hydrolyse erzwungen werden, wobei als ein Spaltprodukt Benzoesäure in geringer Menge entsteht.

Die Formeln der a. a. O. beschriebenen Kondensationsprodukte von Diphenyl-thiosemicarbazid mit m-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd sind natürlich entsprechend der jetzt gewonnenen Auffassung abzuändern, während die Konstitution des aus 1-Phenyl-4-dibenzyl-thiosemicarbazid und m-Nitrobenzaldehyd resultierende Thiobiazolins (a. a. O. S. 855) zu Recht besteht.

Dagegen dürfte das aus Diphenylthiosemicarbazid und Acetaldehyd gewonnene, in wasserhellen Krystallen anfallende Hydrochlorid seinem Verhalten nach das Salz



d. h. des Phenylhydrazons des 2-Methyl-3-phenyl-4-oxo-thiazdimethylens sein, das auffallenderweise der Autoxydation nicht anheimfiel.

Das Salz zeigt die für diese Thiazdimethylenderivate so charakteristische Empfindlichkeit gegen wäßrige Mineralsäuren, die schon bei gewöhnlicher Temperatur zur hydrolytischen Spaltung führt. Die Base läßt sich durch Übergießen des Hydrochlorids mit konz. Ammoniakflüssigkeit als farbloses oder bräunliches Öl erhalten, das leicht von Äther aufgenommen wird. Löst man dieses Öl in kaltem Alkohol, gibt Wasser bis zur Trübung und dann Äther bis zur Klärung hinzu, so krystallisiert der Körper beim Verdunsten des Äthers in zu

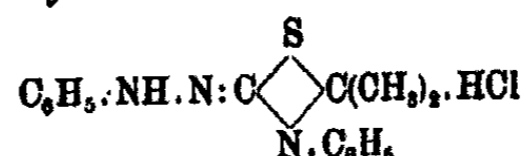
Büscheln vereinigten derben Nadelchen aus, die bei 112° zu einem farblosen Öl schmelzen.

Das Produkt zeigt gegen verdünnte Schwefelsäure das charakteristische Verhalten; schon bei gelindem Erwärmen macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, während gleichzeitig Diphenylthiosemicarbazid zur Abscheidung kommt.

6,061 mg gaben 0,938 ccm N bei 17° und 787 mm.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S:	Gefunden:
N 15,61	15,68 %

#### 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Aceton,



1 g Thiosemicarbazid wurde mit überschüssigem Aceton in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (etwa 5 Prozent.) zusammengebracht, wobei das Carbazid unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit bald in Lösung geht. Nach kurzer Zeit beginnt das Hydrochlorid in Büscheln von farblosen Nadeln auszukristallisieren. In Gegenwart von Wasser, ja partiell selbst beim Lösen in Alkohol, zerfällt das Salz in seine Komponenten. Schmp. 155°.

0,1585 g gaben 19,0 ccm N bei 18° und 785 mm.

0,172 g „ 0,079 g AgCl.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> S·HCl:	Gefunden:
N 18,14	18,87 %
Cl 11,18	11,88 „

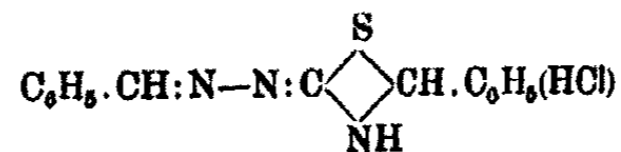
#### 1-Phenyl-4-methylphenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd

2,6 g Semicarbazid wurden in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (6 Prozent.) fein suspendiert, 1,5 g Benzaldehyd hinzugefügt und schwach erwärmt, bis Lösung eingetreten. Auf Zusatz von Äther setzte sich ein dickflüssiges Öl ab, aus dem durch Behandeln mit Alkohol ein krystallines Produkt in schwach grünlichgrauen Nadelchen erhalten wurde, die unscharf bei 123° schmelzen. Die Substanz erwies sich halogenfrei; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Benzaldehyd



Wird das Salz mit Wasser erwärmt, so macht sich bald der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Übergießt man das Salz mit wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine ölige Base, deren ätherische Lösung beim Verdunsten wieder ein zähflüssiges Öl hinterließ. Aus der ätherischen Lösung ließ sich übrigens durch alkoholische Salzsäure das ursprüngliche Salz zurückgewinnen.

Thiosemicarbazid und Benzaldehyd,



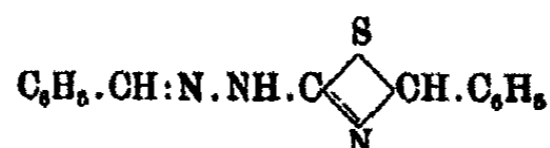
2 g Thiosemicarbazid wurden in 50 ccm alkoholischer Salzsäure (12 Prozent.) mit 5 g Benzaldehyd (2 Mol) auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Carbazid in Lösung gegangen. Das entstandene Salz fällt in derben, gelben Krystallen an. Schmp. 185—186°. Wie eingangs bereits bemerkt, kommt man zu dem gleichen Produkt, wenn man Benzalthiosemicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ , als Ausgangsmaterial wählt.

0,1911 g gaben 0,4159 g  $\text{CO}_2$  und 0,0878 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1921 g „ 23,5 ccm N bei 14,5° und 786 mm.  
 0,1791 g „ 0,0844 g AgCl.  
 0,2156 g „ 0,1706 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ :		Gefunden:
C	59,81	59,87 %
H	4,62	5,11 „
N	13,84	13,90 „
S	10,54	10,88 „
Cl	11,70	11,72 „

Da das Salz bei Gegenwart von Wasser leicht in Benzalthiosemicarbazon und Benzaldehyd zerfällt, wurde es zur Gewinnung der Base mit konz. alkoholischem Ammoniak übergossen, wobei es sich im ersten Moment gelb färbt und dann bald Lösung unter Abscheidung von Salmiak erfolgt. Die fast farblose Flüssigkeit wurde nun mit Wasser bis zur Trübung verdünnt, worauf nach längerer Zeit weiße, runde Krystalldrusen zur Abscheidung kamen; durch Umkrystallisieren des getrockneten Produktes aus wasserfreiem Benzol resultierten

flache Nadeln, die sich als Benzalthiosemicarbazon erwiesen. Aus der ammoniakalischen Reaktionsflüssigkeit kamen aber bei weiterem Verdunsten Aggregate aus farblosen, mikrokristallinen Blättchen zum Vorschein, die unscharf über 90° schmolzen und schon beim Erwärmen in Wasser Benzaldehyd abspalteten, auch selbst beim Versuch, sie aus Benzol umzukristallisieren, Benzal-thiosemicarbazon zurücklieferten. Der N-Bestimmung zufolge dürfte in diesem Produkt die Base



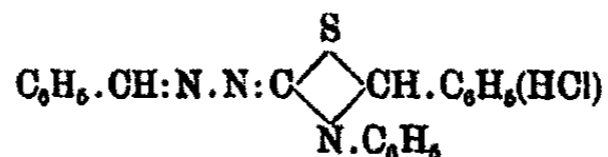
vorliegen.

0,1023 g gaben 14,1 ccm N bei 13° und 738 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}$ :	Gefunden:
N 15,72	15,97 %

Übergießt man das Hydrochlorid mit konz. Lauge, so entsteht ein gelbes Produkt, das kaum von Äther, am besten von Chloroform aufgenommen wird, aber aus allen Solventien als zähes, gelbes Öl zur Abscheidung kam. Durch Alkohol wird es in der Wärme zersetzt.

#### 4-Phenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd,



Ähnlich dem Thiosemicarbazid verhält sich dessen 4-Phenyl-derivat, das in alkoholischer Salzsäure ebenfalls 2 Mol Aldehyd aufnimmt. Aus einer Lösung von Carbazid (1,6 g) und Benzaldehyd (2,5 g) in 15 ccm alkoholischer Salzsäure (10 Prozent.) krystallisierte auf vorsichtigen Zusatz von Äther das Salz in gelben, aus Nadelchen bestehenden Drusen aus. In Wasser und selbst beim Erwärmen in Alkohol macht sich schon partieller Zerfall in Aldehyd und Benzal-phenyl-thiosemicarbazon geltend. Aus alkoholischer Salzsäure läßt sich das Hydrochlorid umkrystallisieren und fällt dann in Nadelchen an, die über 145° zu erweichen beginnen und gegen 150° zu einem rotgelben Öl schmelzen. Ausbeute quantitativ.



0,1077 g gaben 0,2549 g  $\text{CO}_2$  und 0,0485 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2885 g „ 23,8 cem N bei  $17^\circ$  und 749 mm.  
 0,148 g „ 0,086 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 0,287 g „ 0,0869 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SCl}$ :		Gefunden:
C	66,40	64,55 %
H	4,74	5,08 „
N	11,06	11,08 „
S	8,48	8,10 „
Cl	9,35	9,07 „

Mit konz. Kalilauge übergossen, liefert das Salz ein orange-farbenes Pulver, das sich schwer in Äther löst; diese Lösung entfärbt sich beim Verdunsten mehr und mehr und man erhält neben einer sehr geringen Menge orangefarbener Nadelchen farblose Krystalle, die sich als Benzal-phenyl-thiosemicarbazon erwiesen. Die Chloroformlösung der gefärbten Base war bereits nach einer Stunde farblos geworden und hinterließ beim Verdunsten ausschließlich das zuletzt genannte Semicarbazon. In alkoholischem Ammoniak wird das Salz sofort in Aldehyd und Semicarbazon zerlegt.

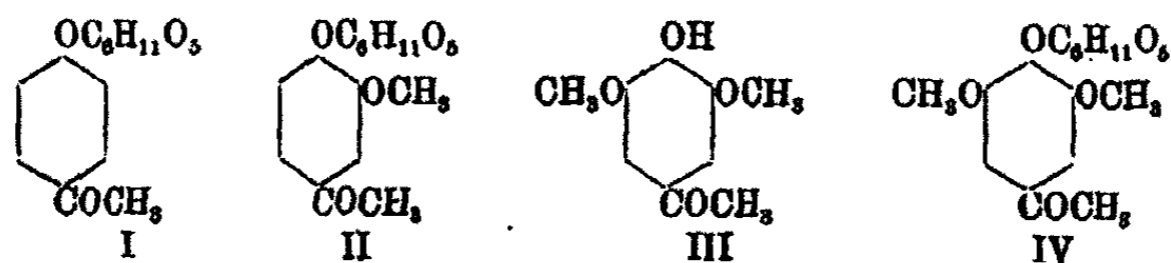
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringinaldehyds

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 3. Januar 1930)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der in der Natur sehr verbreiteten Glucoside, die sich von den aromatischen Oxyketonen ableiten. So hatte Tauret<sup>1)</sup> aus den Nadeln der Edeltanne (*Pinus picea*) ein schön krystallisiertes Glucosid isoliert, das er mit dem Namen Picein belegt hat. Nach den Untersuchungen von Tauret sowie von Charon und Zamanos<sup>2)</sup> zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Paraoxyacetophenon und Glucose. Vor mehreren Jahren führte ich die Synthese<sup>3)</sup> dieses natürlichen Glucosids aus, indem ich zunächst Paraoxyacetophenon mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoparaoxyacetophenon kondensierte und daraus durch Verseifung mit kalter Barytlauge das freie Glucosid (I) gewann.



Desgleichen hatte Moore<sup>4)</sup> im Rhizom von *Apocynum androsaemifolium* ein Glucosid aufgefunden, das er als Androsin bezeichnete. Vor einiger Zeit stellte ich aus Acetovanillon<sup>5)</sup> und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon

<sup>1)</sup> Compt. rend. 119, 80; Bull. soc. chim [3] 19, 944 (1899).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 118, 741.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. 88, 764 (1918).

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. 95, 734 (1909).

<sup>5)</sup> Dies. Journ. 95, 217 (1918).

dar, eine Verbindung, die bei der Verseifung mit kalter Barytlauge in Glucoacetovanillon (II) überging. Diese Verbindung<sup>1)</sup> erwies sich vollkommen identisch mit dem natürlichen Glucosid Androsin. Vor kurzem teilte ich die Synthese<sup>2)</sup> des Acetosyringons (III) durch Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols mit. Da nach den Untersuchungen von Karrer und Widmer<sup>3)</sup> viele Anthocyanidine bei der Hydrolyse als eine Komponente Syringasäure liefern, hiernach dieselbe Atomgruppierung führen wie das Acetosyringon. Diese Gründe veranlaßten mich, die Synthese des Glucoacetosyringons (IV) durchzuführen. Zu diesem Zwecke kondensierte ich Acetosyringon in acetonisch-wäßriger Lösung mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoacetosyringon. Bei der Verseifung mit kalter Barytlauge entstand aus der Tetraacetylverbindung das freie Glucosid (IV). Dieses Glucosid wurde in der Natur noch nicht aufgefunden, da es aber nicht unwahrscheinlich ist, daß es auch in der Natur vorkommt, so wird, da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, seine eventuelle Isolierung sehr erleichtert sein.

Unter den natürlichen Glucosiden hat man auch mehrere aufgefunden, wie das Helicin<sup>4)</sup> und das Saliigrin<sup>5)</sup>, die ihrer Konstitution nach Glucoside von Oxyaldehyden sind. Ebenso entstehen solche Verbindungen auch beim oxydativen Abbau von natürlichen Glucosiden, wie das Glucovanillin und der Glucosyringaaldehyd. So hatte Körner<sup>6)</sup> bei der vorsichtigen Oxydation des Syringins, des Glucosids von *Syringa vulgaris*, mit Kaliumpermanganat den Glucosyringaaldehyd erhalten. Da ich vor einiger Zeit<sup>7)</sup> eine bequeme Synthese des Syringaaldehyds aufgefunden habe, so war damit die Möglichkeit gegeben, auch die Synthese dieses Glucosids zu versuchen. Bei der Kondensation des Syringaaldehyds mit Acetobromglucose erhielt ich den Tetraacetylglucosyringaaldehyd. Die Verseifung

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 110, 123 (1925).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. 121, 255 (1929).

<sup>3)</sup> Helv. chim. acta 10, 5 (1927).

<sup>4)</sup> Ber. 14, 2097 (1881).

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 24, 352.

<sup>6)</sup> Gaz. chim. ital. 18, 210 (1888).

<sup>7)</sup> Ann. Chem. 395, 273 (1913).

dieses Acetylproduktes zum freien Glucosid bereitete sehr große experimentelle Schwierigkeiten, da der Glucoseresst schon durch kalte, sehr verdünnte Barytlauge abgespalten wurde. Schließlich gelang die Verseifung durch längeres Schütteln des Acetylproduktes mit kalter 2,5 prozent. Ammoniaklösung. Das synthetische Produkt zeigte einen viel höheren Schmelzpunkt als Körner ihn angibt. Leider hatte Körner die optischen Konstanten seines Glucosides nicht bestimmt, daher läßt sich vorläufig keine Entscheidung treffen über die Ursache der Differenz der Schmelzpunkte der beiden Substanzen.

### Experimenteller Teil

#### Tetraacetylglucoacetosyringon

Das zur Darstellung der Verbindung nötige Acetosyringon stellte ich nach der vor kurzem mitgeteilten Vorschrift<sup>1)</sup> dar.

2 g Acetosyringon wurden in einer Lösung von 0,4 g Natriumhydroxyd in 35 ccm Wasser aufgelöst. Dann fügt man nach und nach unter guter Kühlung bei 14—16° eine Lösung von 4 g Acetobromglucose in 35 ccm Aceton hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur das Aceton abgesaugt, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und öfters gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Substanz wurde in heißem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser versetzt, wobei das Acetylprodukt auskristallisiert. Ausbeute 2,1 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmilzt die Substanz bei 119—120°.

3,950 mg gaben 7,955 mg CO<sub>2</sub> und 2,100 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>13</sub> :		Gefunden:
C	54,73	54,91 %
H	5,70	5,90 „

Die Substanz bildet farblose Nadeln, die leicht löslich sind in Alkohol, Aceton und Benzol. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin.

<sup>1)</sup> A. a. O.

### Glucoacetosyringon

Die Verseifung des Tetraacetylglucosids erfolgt am zweckmäßigsten mit kalter Barytlaug und die Isolierung des freien Glucosids geschieht auf nachfolgende Weise:

8 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucoacetosyringon wurden mit einer 6 prozent. wäßrigen Lösung von Bariumhydroxyd 10 Stunden lang an der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Nachdem in den ersten 2 Stunden das Glucosid vollkommen in Lösung ging, schieden sich nach 10 Stunden 0,6 g einer Substanz aus, die abfiltriert wurden und sich als Bariumsalz des Acetosyringons erwiesen. In das Filtrat wurden 2 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet und das ausfallende Bariumcarbonat durch eine Fuchssche Zelle von der Lösung getrennt. Die Lösung wurde im Vakuum bei 35° bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Vakuumexsiccator ausgetrocknet und dann gepulvert. Das Pulver wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dem ersten Auszug krystallisierte das Glucosid beim Erkalten aus. Ausbeute 0,5 g. Durch Eindampfen der alkoholischen Auszüge im Vakuum bei 35° konnten noch weitere 0,1 g des Glucosids gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 208—209°.

4,480 mg gaben 8,780 mg CO<sub>2</sub> und 2,520 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub> :		Gefunden:
C	53,63	53,44 %
H	6,14	6,25 „

Das Glucosid ist leicht löslich in Aceton und in warmem Alkohol.

### Tetraacetylglucosyringaldehyd

Den zu nachfolgenden Versuchen nötigen Syringaldehyd stellte ich nach meinem Verfahren<sup>1)</sup> dar.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 4 g Syringaldehyd in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd und 60 ccm Wasser gelöst und 18 Stunden lang in der Maschine mit einer ätherischen (60 ccm) Lösung von 8 g Acetobromglucose ge-

<sup>1)</sup> A. a. O.

schüttelt. Schon während der Reaktion scheidet sich das Kondensationsprodukt aus und wird am Ende der Reaktion abfiltriert. Das Rohprodukt wurde zuerst mit ganz verdünntem Alkali, dann mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g. Die ätherische Mutterlauge wurde mehrmals zur Entfernung des freien Syringaaldehyds mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und lieferte beim freiwilligen Verdunsten des Äthers noch 0,1 g des Acetylproduktes.

0,1725 g gaben 0,3895 g  $\text{CO}_2$  und 0,0856 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ :		Gefunden:
C	53,90	53,67 %
H	5,46	5,51 „

Der Tetraacetylglucosyringaaldehyd krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 158—159° schmelzen; leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther.

#### Glucosyringaaldehyd

Die Verseifung des Acetylproduktes bereitete sehr große experimentelle Schwierigkeiten, denn bei der Ausführung der Verseifung auf üblichem Wege mit verdünnter Barytlauge trat vollständige Spaltung des Glucosids ein. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang die Verseifung mit ganz verdünntem Ammoniak in der Schüttelmaschine.

1 g ganz fein gepulvertes Acetylprodukt wurde mit 80 ccm 2,5 prozent. Ammoniaklösung 20 Stunden lang in der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Wenig (0,4 g) unverändertes Ausgangsmaterial wurde abfiltriert und die Mutterlauge im Vakuum unter 12 mm und bei 40° eingedampft. Der Rückstand wurde im Vakuumexsiccator ganz getrocknet und mit Essigester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wird noch warm filtriert; beim Erkalten krystallisiert das Glucosid aus.

0,1283 g gaben 0,6461 g  $\text{CO}_2$  und 0,0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1678 g „ 0,8226 g  $\text{CO}_2$  „ 0,0906 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ :		Gefunden:	
C	52,32	52,30	52,42 %
H	5,68	5,88	5,90 „

Zur optischen Analyse wurde die wäßrige Lösung des Glucosids verwendet. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,1338 g, Gewicht der Gesamtlösung = 10,7662 g. Die Dichte war bei 20°  $d^{20} = 1,0033$ . Im Natriumlichte zeigte die Lösung im 1 dm-Rohr bei 20° eine Drehung von  $\alpha = -1,6^\circ$ . Hier-  
nach ist:

$$[\alpha]_D^{20} = -12,88^\circ.$$

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, in kaltem Essigester sehr schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme; in Äther fast unlöslich. Schmp. 210—211°. Die Verbindung zeigt Aldehydreaktionen; sie erwies sich bei der quantitativen Stickstoffanalyse stickstofffrei; somit reagiert bei jener großen Verdünnung das Ammoniak nicht mit der Aldehydgruppe.

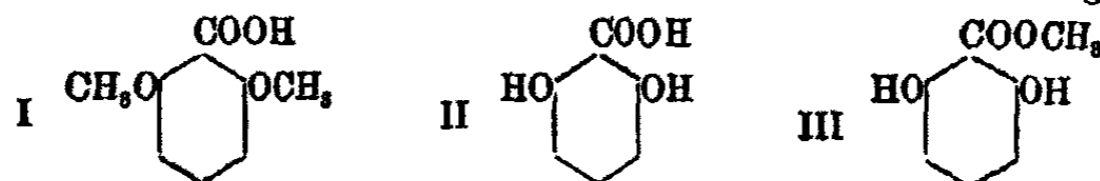
---

Mittellung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

**Untersuchungen über die  $\gamma$ -Resorcylsäure. II**Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 8. Januar 1930)

Vor kurzem<sup>1)</sup> teilte ich in diesem Journale eine neue zweckmäßige Darstellungsweise der Dimethyl- $\gamma$ -resorcylsäure (I) mit und untersuchte auch schon mehrere Umwandlungen dieser Säure. In Fortsetzung dieser Arbeit versuchte ich jetzt den Dimethyl- $\gamma$ -resorcylsäuremethylester nach der Claisenschen Reaktion mittels essigsäurem Äthyl durch metallisches Natrium zur entsprechenden Ketosäure zu kondensieren, jedoch vergeblich; es trat keine Kondensation ein. Gleichfalls erfolglos



verlief der Versuch durch Einwirkung von 2,6-Dimethoxy-1-benzonitril auf Methylmagnesiumjodid nach der Blaiseschen<sup>2)</sup> Methode zum entsprechenden Keton zu gelangen; das Cyanid wurde unverändert zurückgewonnen. Bei früheren Versuchen<sup>3)</sup> durch Abspaltung der beiden Alkyle aus der Dimethyl- $\gamma$ -resorcylsäure zur  $\gamma$ -Resorcylsäure zu gelangen, erhielt ich unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls Resorcin. Unter Verwendung von milderer Versuchsbedingungen gelang jetzt auch, diese Reaktion zu bewerkstelligen und in guter Ausbeute so die  $\gamma$ -Resorcylsäure (II) darzustellen. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Verfahren von Sennhofer und Brunner den großen Vorteil, daß hierbei nicht auch die isomere  $\beta$ -Resorcylsäure entsteht, und noch dazu in überwiegender Menge. Mit der so gewonnenen  $\gamma$ -Resorcylsäure stellte ich Veresterungsversuche an und gewann den noch unbekanntem Methylester(III).

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 121, 259 (1929).<sup>2)</sup> Compt. rend. 132, 88 (1901).<sup>3)</sup> A. a. O.



Entgegen der Victor Meyerschen Regel ließ sich die  $\gamma$ -Resorcyssäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 83% in den Ester umwandeln.

#### Experimenteller Teil

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurde nach dem vor kurzem angegebenen<sup>1)</sup> Verfahren dargestellt, wobei neuerdings eine wesentliche Verbesserung in der Apparatur angewandt wurde, indem bei der Verseifung des 2,6-Dimethoxy-1-benzonitrils mit konz. Alkali der Porzellankolben durch einen Kupferkolben ersetzt wurde; die Operation ließ sich damit viel verlässlicher durchführen.

Zur Veresterung wurden 13 g Säure in 100 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und eine Viertelstunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach 6 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in viel Wasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, der Auszug mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 10,5 g Ester, die zur weiteren Reinigung der Destillation unterworfen wurden, wobei die Substanz bei 285—286° unter 751 mm Barometerdruck übergang.

Die Kondensation mit Essigester wurde wie folgt versucht:

19,2 g Dimethoxybenzoesäuremethylester wurden mit 8,8 g essigsäurem Äthyl und 2,4 g Natriumdraht 8 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und einige Zeit geschüttelt. Dann wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung öfter mit 2 prozent. Natronlauge ausgeschüttelt. Diese wurden mit der ersten alkalischen Lösung vereint, unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann angesäuert, wobei 2,6-Dimethoxybenzoesäure ausfielen. Aus der ätherischen Lösung wurden 17,7 g unveränderter Dimethoxybenzoesäuremethylester zurückgewonnen.

<sup>1)</sup> A. a. O.

Die Blaisesche Ketonsynthese wurde mit dem 2,6-Dimethoxybenzotrill wie folgt versucht:

Aus 5,1 g Jodmethyl, 1 g Magnesium und 50 ccm Äther wurde auf übliche Weise eine Magnesiummethyljodidlösung hergestellt. Dann wurden unter Eiskühlung 5 g Cyanid, in 100 ccm Benzol gelöst, langsam zutropfen gelassen und nochmals 50 ccm Äther hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Äther abgegossen, frischer Äther hinzugefügt und auf Eis gegossen. Das Produkt wurde mit Ammonchlorid und Schwefelsäure zerlegt, dann mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der ätherischen Lösung konnte nur unverändertes Cyanid isoliert werden.

Die Verseifung der 2,6-Dimethoxybenzoesäure gelang auf folgendem Wege:

3 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 180 ccm Benzol gelöst, mit 11,2 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Das Benzol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, die erkaltete Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und dann mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit einer Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1 g. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen, wie der wasserfreien Säure ist ganz unscharf und von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig, da die Säure sich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Es wurden Schmelzpunkte von 148—172° beobachtet. Die  $\gamma$ -Säure gibt mit Eisenchlorid eine reine blaue Farbenreaktion zum Unterschiede von der  $\beta$ -Säure, die eine rote Reaktion zeigt.

4,505 mg gaben 9,010 mg CO<sub>2</sub> und 1,600 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>:

C        54,54  
H        3,89

Gefunden:

54,53 %  
3,95 „

Vergleichsweise wurde die  $\gamma$ -Resorcylsäure auch nach dem Brunnerschen Verfahren dargestellt. Da in der Literatur keine näheren Angaben angeführt sind über die Trennung der  $\beta$ -Säure von der  $\gamma$ -Säure, so sollen sie kurz angegeben sein.

20 g Resorcin wurden mit 40 g Natriumbicarbonat und 40 g Glycerin im Victor Meyerschen Ölbad bei 135° sechs Stunden lang erhitzt und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde öfter mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung zweimal mit einer Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die mit Salzsäure angewandte Lösung wurde mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus 60 ccm Wasser umkrystallisiert. Bis zum nächsten Tage schieden sich 8,7 g  $\beta$ -Resorcylsäure aus, die abfiltriert wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis auf 15 ccm eingedampft und in einem Erlenmeyerkolben krystallisieren gelassen. Nach einem Tage wurde die Säure filtriert und nochmals aus 5 ccm Wasser umkrystallisiert. Erhalten wurden so 0,4 g  $\gamma$ -Resorcylsäure.

Zur Veresterung wurden 2,6 g Säure in 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, eine Viertelstunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet und 5 Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert und mit viel Wasser versetzt. Der Ester wurde einigemal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Ester erstarrte bald, er wurde auf Tonteller gepreßt und trocken gelassen. Ausbeute 0,9 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Aus der Bicarbonatlösung wurden durch Ansäuern 1,2 g unveränderte  $\gamma$ -Resorcylsäure zurückgewonnen.

4,225 mg gaben 8,900 mg CO<sub>2</sub> und 1,810 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> :		Gefunden:
C	57,14	57,42 %
H	4,76	4,76 „

Der Ester schmilzt bei 67—68°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.





## Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 123 und 124

### Autorenregister

- Auwers, K. v. u. F. Dersch,** Über raumisomere Cyclohexanderivate 124, 209.
- Bach, H. s. A. Weißberger, K. Fasold u. —.**
- Behagel, Otto u. Martin Rollmann,** Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren 123, 336.
- Böhm, Walter, s. H. Raudnitz** 123, 286.
- Brenner, K. s. H. Stobbe u. —.**
- Buchholz, H. s. P. Pfeiffer u. —.**
- Busch, M.,** Über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Thiosemicarbaziden 124, 301.
- Dersch, F. s. K. v. Auwers u. —.**
- Dilthey, W., L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer,** Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenylmethanderivaten. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen XI.) 124, 81.
- Dilthey, W., Leonie Neuhaus u. W. Schommer,** Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons. (Heteropolare Kohlenverbindungen IX.) 123, 235.
- Eckert, Alfred u. Josef Ganzmüller,** Über 9-Aminofluoren 123, 330.
- Eistert, B. s. P. Pfeiffer u. —.**
- Englund, Bertil,** Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure 124, 191.
- Fantl, Paul u. Julius Fisch,** Zur Kenntnis der „Methanol-trisulfosäure“ 124, 159; s. E. Fromm.
- Fasold, K. s. A. Weißberger, — u. H. Bach.**
- Fisch, J. s. P. Fantl u. —; s. E. Fromm.**
- Fischer, W., s. J. Houben u. —.**
- Fleischhans, Z. s. K. Heller u. —.**
- Fredga, Arne,** Über Rhodanpropionsäuren 123, 110. Über Selenocyanpropionsäuren (II) und  $\alpha$ -Selenocyanbuttersäuren 110.
- Fromm Emil †,** unter Mitarbeit von P. Fantl u. J. Fisch, Guanidino-Äthylalkohol 124, 163.
- Ganzmüller, J. s. A. Eckert u. —.**
- Gohdes, Werner,** Über das  $\gamma$ -Phenyl-dihydro- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -picolon 123, 169.
- Gosch, F. s. J. Zehenter u. —.**
- Hansen, s. P. Pfeiffer u. B. Eistert** 124, 182.

- Hansen, A. s. P. Pfeiffer, R. Seydel u. —.
- Hayashi, Mosuke, Darstellung von Benzophenonderivaten, I. Tl.: Chlorhydroxybenzophenone 123, 289.
- Heiduschka, A. u. C. Wiesemann, Über die Zusammensetzung des Mandelöls; Vergleich zwischen dem Mandelöl und dem Aprikosenkernöl 124, 240.
- Heller, Gustav u. Alfred Siller, Über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatol 123, 257.
- Heller, Kurt u. Zeno Fleischhans, Notiz über die Bestimmung von Arylamiden aromatischer Sulfosäuren 123, 146.
- Henke-Stark, Fr. s. R. Stollé u. —.
- Houben, J., Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen 123, 313.
- Houben, J. u. Walter Fischer, Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-Ketimiden und -Ketonen. III: Synthese des Cotogenins, Protocotoins, Isoprotocotoins und Methylprotocotoins (Oxyleukotius) 123, 89; IV. Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresolmethyläther und p-Kresol. — I. Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- u. p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen 123, 318.
- Kanewskaja, S. J., Über die Einwirkung von Kaliumhypobromid auf das Amid der o-Benzoylaminophenylbuttersäure 124, 33; Zur Synthese des inaktiven Surinamins 48.
- Kitschin, A. s. S. Nametkin, — u. D. Kurssanow.
- Komissarow, J. F. s. W. Nekrassow u. —.
- Kurssanoff, D. s. S. Nametkin, A. Kitschin u. —.
- Lainau, A. s. D. Vorländer u. —.
- Loevenich, Joseph und Karl Sipmann, Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe 124, 127.
- Lorey, Karl, Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden 124, 185.
- Matthaiopoulos, G. Th. u. J. N. Zaganiaris, Über Acetonylsulfid 123, 333.
- Mauthner, F., Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaldehyds 124, 313; Untersuchungen über die  $\gamma$ -Resorcyssäure II 319.
- Müller, Julius August, Über Pal-Euphorbon aus dem Harze von Euphorbia palustris L. 123, 148.
- Nametkin, S., A. Kitschkin u. D. Kurssanoff, Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate 124, 144.
- Nekrassow, Wassewolod u. J. F. Komissarow, Über  $\beta$ -Chloräthylester der Kohlen- u. Schwefelsäure 123, 160.
- Neuhaus, L. s. W. Dilthey, — u. W. Schommer, s. W. Dilthey, — E. Reis u. W. Schommer.
- Pfeiffer, Paul u. Helene Buchholz, Die isomeren Komplexsalze des  $\alpha$ -Benziloxims 124, 183.
- Pfeiffer, Paul u. Bernd Eistert, Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden 124, 163.
- Pfeiffer, P., R. Seydel u. A. Hansen, Über ein dreifaches Spiransystem 123, 347.
- Prem, M. s. Vanino u. —.
- Rassow, B. u. P. Zickmann, Über das Willstätter-Lignin 123, 189.
- Raudnitz, Harry, Über den Hystazarinäthylenäther 123, 234.
- Reichert, W. s. R. Stollé u. —.
- Reis, E. s. W. Dilthey, L. Neuhaus, — u. W. Schommer.
- Renner, Willy s. M. Busch, 124, 306.

- Rollmann, M. s. O. Behaghel u. —.
- Rosenthal, A. s. H. Walbaum, u. —.
- Ruziczka, Walther, Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren 123, 61.
- Scheibler, H., H. Tewfik Topouzada und H. Albrecht Schulze, Über die cis-trans-isomeren  $\beta$ -Mercaptoacrylensäureester und den desmotropen Thioacetessigester, sowie über ihre Substitutionsprodukte (1. Mitteilung) 124, 1.
- Schmid, F. s. L. Vanino u. —.
- Schommer, W. s. W. Dilthey, L. Neuhaus u. —; s. W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. —.
- Schulze, H. A. s. H. Scheibler, H. T. Topouzada u. —.
- Seydel, R. s. P. Pfeiffer, — u. A. Hansen.
- Siller, A. s. G. Heller u. —.
- Sipmann, K. s. J. Loevenich u. —.
- Stobbe, Hans u. Klara Bremer, Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone u. ihrer Derivate (II. Mitt. über Truxill- u. Truxinketone) 123, 1; Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht 241.
- Stollé, R. u. Fr. Henke-Stark, Über Tetrazolabkömmlinge 124, 261.
- Stollé, R. u. W. Reichert, Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester 123, 74; Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyl und Azodicarbonsäuredimethylesters 123, 82.
- Topouzada, H. T. s. H. Scheibler, — u. H. A. Schulze.
- Trautz, Max, Nachtrag zu der Arbeit von M. Trautz und S. Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion 123, 346.
- Vanino, L. u. M. Prem, Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore (7. Mitt.) 123, 85.
- Vanino, L. u. F. Schmid, Über gelbleuchtende Phosphore (8. Mitteilung) 124, 52.
- Vorländer, D. u. Albert Lainau, Die Oxydation von Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat mittels Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen 123, 851.
- Wagner, Eugen s. M. Busch, 124, 306.
- Walbaum, Heinrich u. Anton Rosenthal, Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter 124, 55; Beitrag zur Kenntnis des japanischen Pfefferminzöls 68; Über Prüfung der Blütenextrakte (I. Mitt.) 67; Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen 80.
- Weißberger, Arnold, Kurt Fassung u. Herbert Bach, Über die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Hydroxylamin 124, 29.
- Wiesemann, C. s. A. Heiduschka u. —.
- Zaganianis, J. N. s. G. Th. Matthaiopoulos u. —.
- Zehenter, Josef u. Fredegar Gosch, Über gemischte Oxy-sulfone der aromatischen Reihe. I. Mitt.: Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon 123, 276.
- Zickmann, P. s. B. Rassow u. —.





## Sachregister

- Acetonylsulfid (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) 123, 333; Dioxim 335.
- Acetonylsulfon (G. Th. Matthaiopoulos u. J. N. Zaganiaris) 123, 334.
- 4-Acetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 108.
- Acetyl- $\alpha$ -Isatol (G. Heller u. A. Siller) 123, 259.
- $\beta$ -(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (A. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 15.
- Aldehyde, Kond. mit Thiosemicarbaziden (M. Busch) 124, 301.
- Aminoäthanol-o-Benzoat, Allyl-Sulfoharnstoff (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 165.
- 4'-Aminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 105.
- 9-Aminofluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) 123, 330.
- o-Aminophenyl- $\gamma$ -propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 43; bromiertes ~ 44.
- o-(p)-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 341.
- Ammoniumsulfid, Oxydation (D. Vorländer u. A. Lainau) 123, 351.
- Anhydroisatinanthranilid (G. Heller u. A. Siller) 123, 260.
- Anilino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 293.
- (Anilino-thioameisensäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 271.
- 4-Anisalacetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.
- Anisal-acetyl-nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 125.
- o-(p)-Anisyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.
- Aprikosenkernöl, Vergleich mit Mandelöl (A. Heiduschka u. C. Wiesemann) 124, 240, 255.
- Arsenverbb., Reaktion mit mehrwertigen Alkoholen usw. (B. Englund) 124, 191.
- Arylamide arom. Sulfosäuren, Best. (K. Heller u. Z. Fleischhans) 123, 146.
- Aryl-selen-glykolsäuren (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 336.
- Autenrieths p-Chloranisol (M. Hayashi) 123, 308.
- Azodibenzoyl, therm. Zersetzung (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 82.
- Azodicarbonsäure-dimethylester, therm. Zersetzung (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 82.
- Azodicarbonsäureester, Anlagerungsreaktionen (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 74.
- Benzalacetophenon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 86.
- 4-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 109.
- Benzal-acetyl-nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 124.
- Benzal-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch) 124, 311.
- Benzalthiosemicarbazon (M. Busch) 124, 311.
- o-Benzamidophenylbuttersäure (S. J. Kanewskaja) 124, 40; Bromderivat 40.
- $\alpha$ -Benziloxim, innere Komplexsalze (P. Pfeiffer u. H. Buchholz) 124, 133.
- Benzophenonderivate (M. Hayashi) 123, 289.

- o-Benzoylaminophenylbuttersäure, Amid (S. J. Kanewskaja) 124, 86.
- o-Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 89; bromiert 89, Ureid 89.
- (Benzoyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 292.
- 4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) 123, 295.
- 4-Benzoyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.
- $\beta$ -(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 18.
- $\alpha$ -Benzyl-acetessigester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 28.
- Benzylacetophenon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 89.
- Benzylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 182.
- $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 23.
- $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 25.
- $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-*n*-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 12.
- Benzyl- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 25.
- $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-*n*-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 20.
- $\beta$ -(Benzyl-mercapto)-iso-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 12.
- $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -(methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 27.
- Bis-Chalkon A (Schmp. 124° (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 40.
- ~ B (Schmp. 225—226°) 44.
- ~ C (Schmp. 178—179°) 46.
- ~ D (Schmp. 195°) 47.
- Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.
- Bis-[di-(carboxy-methyl)hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 77.
- Bis-*p'*-Methylchalkon D (Schmp. 246°), C (Schmp. 205°), B (Schmp. 218°), A (Schmp. 114°) (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 49, 50.
- Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-disulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 277.
- Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 276.
- Brom, Ersatz durch Chlor in org. Halogeniden (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 168.
- p*-Brom-benzoylanthranilsäure (S. J. Kanewskaja) 124, 41, 44, 45.
- (Brom-phenyl)-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 284.
- $\beta$ -(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 14.
- Carbaminyl-mercaptosäure (A. Fredga) 123, 123.
- Carbaminyl-thiohydraacrylsäure (A. Fredga) 123, 111, 123.
- Carbaminyl-thiomilchsäure (A. Fredga) 123, 114, 117; Arylamide 119; + (-) ~ 120.
- S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 21.
- S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-diäthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 15, -dimethylester 20.
- Chalkon, Halochromie (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 235.
- Chalkone, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 1, 9, 12 ff., 18 ff., monomere ~ 86.
- Chalkonsemicarbazone, Tautomerisierung (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 241.
- $\beta$ -Chloräthylcarbonat (W. Nekrasow u. J. F. Komissarow) 123, 163, 166.



- $\beta$ -Chloräthylester der Kohlen- und Schwefelsäure (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) 123, 160.
- 4-Chlor-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 126.
- Chlorhydroxybenzophenone (M. Hayashi) 123, 289.
- 3-(5)-Chlor-4-(2)-hydroxybenzophenon (M. Hayashi) 123, 293, 296, 297.
- 3-Chlor-2-hydroxybenzophenon, Methyläther (M. Hayashi) 123, 296.
- 2-(5'-(8')-Chlor-2'-(4')-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (M. Hayashi) 123, 312.
- 3'-(5')-Chlor-4'-(2')-hydroxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) 123, 300, 303, 304, 306.
- $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäure-chlorid (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 16.
- $\beta$ -Chlor-iso-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 16.
- 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (M. Hayashi) 123, 293.
- 3'-(5')-Chlor-4'-(2')-methoxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) 123, 302, 305, 306.
- 1,2-Chlor-methyl-cyclohexan (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 281.
- 2-(4)-Chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) 123, 297.
- 4-Chlorphenol-o-Toluylat (M. Hayashi) 123, 304.
- o-(p)-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.
- Cotogenin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 106.
- Cotogeninimid (J. Houben u. W. Fischer) 123, 107.
- Cyclohexanderivate, raumisomere (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 209.
- 1,2-Cyclohexandiole (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 226.
- Cyclohexanoncarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 348.
- Cyclohexanondicarbonsäureester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 348.
- Diacetylcotogenin, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 106.
- 4,4'-Diacetyldiphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.
- Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.
- Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 112.
- p,p'-Dianisyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 345.
- Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 111.
- Di-benzhydrolyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 117.
- 4,4'-Di-benzoyl-diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 117.
- Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 123.
- Di-(4-benzoyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 114.
- Dibrom-9-acetylaminofluoren A. Eckert u. J. Ganzmüller) 123, 331.
- 2,7-Dibromfluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) 123, 331.
- Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.
- Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 79.
- Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.
- 4,4'-Dichalkon-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 120.
- Di[ $\beta$ chloräthyl]-carbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) 123, 164, 165.
- 4,4'-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenyl-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 115.

- Di-(cinnamal - acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 122.
- Di-(4-cinnamalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.
- Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 122.
- 4,4'-Di(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 121.
- 4,4'-Di(8,4-8,4-Dimethylendioxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 131.
- 4,4'-Di-(diphenyl-chlormethyl)-diphenyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.
- Dihydrochalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 39.
- pp'-Dimethoxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 28 ff., 57.
- pp'-Dimethoxychalkon,  $\alpha$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 124, 255.
- pp'-Dimethylchalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 27, 54.
- pp'-Dimethylchalkon,  $\gamma$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 254.
- 4,4'-Dimethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 181.
- 3,2'-(2,3)-4,3'-Di-nitro-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 125.
- o,o'-Dinitro-diphenyl-diselenid (O. Behagel u. M. Rollmann) 123, 345.
- 4,4'-2,4-Dinitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 176, 177.
- 2,4-Dioxy-3,4 methylen-dioxy-benzophenon Imidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 98.
- Diphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 188.
- Diphenyl-oxothiaz-dimethylen, Methyl-phenylhydrazon (M. Busch) 124, 309.
- Diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 116.
- Diphenylselenid-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 119.
- Diphenylselenon-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 119.
- Diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 108.
- 1,4-Diphenylthiosemicarbazid (M. Busch) 124, 308.
- Di-(piperonal - acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 123.
- Di-(4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 112.
- $\alpha$ -Diselen-dibuttersäure (A. Fredga) 123, 186.
- $\alpha$ -Diselendiisobuttersäure (A. Fredga) 123, 189.
- Diselendihydracrylsäure (A. Fredga) 123, 185.
- (+)-Diselendilactylsäure (A. Fredga) 123, 182.
- o,o'-Ditoluylselenid (J. Loewenich u. K. Lipmann) 124, 181.
- o,o'-(p,p')-Ditolyl-selenid (O. Behagel u. M. Rollmann) 123, 344.
- Di-(triphenylmethyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 115.
- Glucoacetosyringon, Synth. (F. Mauthner) 124, 313, 316.
- Glucosyringaldehyd, Synth. (F. Mauthner) 124, 313, 317.
- Guanidino - Äthylalkohol (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 163, 166; Benzolat, 167.

- Halochromie d. Chalkons** (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 285; Einfluß von Substituenten auf ~ in Chalkon- u. Triphenylmethan-derivaten 124, 81.
- trans-(cis)-Hexahydro-o-toluylsäure** u. Derivate (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 282, 283.
- $\alpha$ ,  $\beta$ -Hexensäure** (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 64.
- Hystazarinäthylenäther** (H. Reudnitz) 123, 284.
- Iminoaceto-phloroglucintrimethyl-ätherchlorhydrat** (J. Houben u. A. Fischer) 123, 97.
- Inden, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester** (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 79; ~ an Azodicarbonsäurediäthylester 80.
- Isatoid-O-Methyläther** (G. Heller u. A. Siller) 123, 260.
- $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isatol** (G. Heller u. A. Siller) 123, 257.
- Isoprotocotoin, Synth.** (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 100, Chlorhydrat 100.
- 1,2-Jod-methyl-cyclohexan** (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 282.
- Jodometrischer Säuremessung, Anwendung auf höhere Fettsäuren** (W. Ruziczka) 123, 61.
- Kaliumhypobromit, Einw. auf Amid d. o-Benzoylaminophenyl-buttersäure** (S. J. Kanewskaja) 124, 88.
- Kernkondensation von Phenolen u. Phenoläthern mit Nitrilen** (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 282.
- Kernsynthese von Ketimiden u. Ketonen** (J. Houben) 123, 813.
- Ketimide aus Benzol, Toluol u. a.** (J. Houben u. W. Fischer) 123, 813.
- Ketone, Kond. mit Thiosemicarbaziden** (M. Busch) 124, 301.
- p-Kresotinsäure** (J. Houben u. W. Fischer) 123, 274.
- Lignin** (B. Rassow u. P. Zickmann) 123, 189.
- Luminophore, Darst.** (L. Vanino u. M. Prem) 123, 85.
- Mandelöl, Zusammensetzung und Vergleich mit Aprikosenkernöl** (A. Heiduschka u. C. Wiesemann) 124, 240, 255.
- $\beta$ -Mercapto-crotonsäureester** (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 1.
- „Methanol-trisulfosäure“** (P. Fantl u. J. Fisch) 124, 159.
- Methan-trisulfosäure** (P. Fantl u. J. Fisch) 124, 163.
- 4-Methoxy-4'-aminochalkon** (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 107.
- p-Methoxy- $\mu'$ -bromstilben** (P. Pfeiffer u. Eistert) 124, 179.
- p-Methoxychalkon, Photochemie** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 54.
- p-Methoxychalkon  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Semicarbazon** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 254.
- p-Methoxydihydrochalkon, Photochemie** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 55.
- 4-Methoxy-4'-dimethylaminochalkon** (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 107.
- p-Methoxy-p'-Methylchalkon, Photochemie** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 28 ff., 56.
- p-Methoxyphenyl-methylaminpropannitrit** (S. J. Kanewskaja) 124, 50.
- 4-Methoxy-4'-(8')nitrochalkon** (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 288, 289.
- 4-Methoxystilbenbromid** (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 178.
- Methyl-anilino-diphenyl-dihydrothiobiazol** (M. Busch) 124, 309.
- $\beta$ -Methylchalkon, Photochemie** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 58.
- p' (p)-Methylchalkon u. seine Dimeren, Photochemie** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 22 ff.; trockene Destillation 49 ff., 52.
- 1,2-Methyl-cyclohexanole u. Umwandlungsprodukte** (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 228 ff.
- p'-Methyldihydrochalkon** (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 48.
- Methyl-di-ketothiazolidin** (A. Fredga) 123, 114, 120.

- Methylen-3,4-dioxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 57.
- Methylisatoid (G. Heller u. A. Siller) 123, 260.
- $\beta$ -Methyl-mercapto-crotonsäuremethylester (H. Scheibler, H. T. Popuzada u. H. A. Schulze) 124, 19.
- p-Methyl-mercapto-phenyl-selenglykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 342.
- Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 275.
- $\alpha$ -Methyl-p'-methoxychalkon, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 58.
- Methyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 280.
- 2-Methyl-3-phenyl-4-oxothiazdimehtylen, Phenylhydrazon (M. Busch) 124, 307.
- 2-Methyl-4-phenylpyridin (W. Gohdes) 123, 184.
- Methylprotocotoin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 104.
- Methyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 281.
- Methyl-1-tetrazol-sulfonsäure-5 (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 279.
- 3-Methyl-4-trichloracetiminophenol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 269.
- 3-Methyl-4-(6)-trichloracetophenol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 269.
- n-Methylthyrasin: inaktives Surinamin (S. J. Kanewskaja) 124, 50.
- Molekülverb. d. Diazoessigesters mit anorg. Salzen u. Oxyden (K. Lorey) 124, 185.
- Nitro-acetyl-biphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 124.
- 4-Nitrobenzylbromid (Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 183.
- 4'-(3)-(2)-(2)-Nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 237, 238, 239, 240.
- Nitrogruppe, Wirkung auf Halochromie d. Chalkons (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 235.
- 4,4'-Nitromethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 180.
- 4-Nitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 175.
- (p-Nitrophenyl)-cyanamid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 290.
- o-(p, m-) Nitrophenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 339, 343.
- Oxyleukotin, Synth. (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 104.
- Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 276ff.; Acetyl-, Benzoyl-Mononitro-, Bromderivat, 278-286.
- Oxylsulfone, gemischte d. arom. Reihe (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 276.
- p-Oxy-trichloracetophenon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 266.
- Pal-Euphorbon (J. A. Müller) 123, 148, 152.
- Pentatricarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 343; Äthylester 348.
- Pfefferminzöl, japanisches (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 63.
- Phenole usw. Kernkondensation mit Nitrilen (J. Houben und W. Fischer) 123, 262.
- $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetbuttersäure (W. Gohdes) 123, 181, 183; ~, Amid 183.
- Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 285.
- (Phenyl-äthyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 295.
- Phenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 298.
- N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 289.
- (Phenyl-benzyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 295.
- Phenylbornylalkohol, tertiärer (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 151.

- 4-Phenylcamphan (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 156.
- $\alpha$ -Phenylcamphen (S. Nametkin, A. Kitschin und D. Kurssanoff) 124, 153.
- Phenylcampher und Derivate (S. Nametkin, A. Kitschin und D. Kurssanoff) 124, 144.
- (Phenyl-carbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 297.
- $\gamma$ -Phenyl-dihydro- $\alpha, \alpha'$ -picolon (W. Gohdes) 123, 169, 180, 184.
- Phenyldihydropicoloncarbonsäure (W. Gohdes) 123, 176.
- p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 341.
- 4-Phenylisoborneol (L. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 154.
- Phenyl-1-jod-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 288.
- (Phenyl-methyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 294.
- Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 288.
- Phenyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 286.
- Phenyl-1-tetrazol-sulfonsäure (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 292.
- (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-benzylsulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 274.
- (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 273.
- (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfon (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 273.
- (Phenyl-thiocarbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 271.
- 4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.
- Phosphore, gelbleuchtende (L. Vanino u. F. Schmid) 124, 52.
- Protocotoin Synth. (J. Houben u. W. Fischer) 123, 89, 100.
- Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbb. (B. Englund) 124, 191.
- $\gamma$ -Resoreylsäure (F. Mauthner) 124, 819.
- Rhodanessigsäure (A. Fredga) 123, 112.
- Rhodanpropionsäuren (A. Fredga) 122, 110, 118, 121.
- Selenbromür, Einw. auf Kohlenwasserstoffe (J. Loevenich u. K. Sipmann) 124, 127.
- $\alpha$ -Selencyanbuttersäure (A. Fredga) 123, 185.
- $\alpha$ -Selenyanisobuttersäure (A. Fredga) 123, 187.
- (—)- $\alpha$ -Selenyanpropionsäure (A. Fredga) 123, 180.
- Selenincarbonensäuren (A. Fredga) 123, 142.
- Selenincessigsäure (A. Fredga) 123, 144.
- $\alpha$ -Seleninisobuttersäure (A. Fredga) 123, 144.
- $\alpha$ -Seleninpropionsäure (A. Fredga) 123, 143.
- Spiransystem, dreifacher (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 347.
- Stilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 174.
- Sulfid-Sulfat-Reaktion (M. Trautz) 123, 346.
- Surinamin, Synth. (S. J. Kanewskaja) 124, 48, 50.
- Tautomerisierung (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 241.
- Tetraacetylglucosyringaldehyd (F. Mauthner) 124, 816.
- Tetraacetylglucoacetosyringon (F. Mauthner) 124, 815.
- Tetralin, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonyldimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 80, ~ an Azodicarbonyldiäthylester 81.
- Tetrazolabkömmlinge (S. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 261.
- Thioacetessigester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 1.

- o-(p)-Tolyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.
- Tribrom-oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gösch) 123, 280.
- Trichloracetimidomesitylen (J. Houben u. W. Fischer) 123, 324.
- 4-Trichloracetimino-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 270.
- 4-(6)-Trichloraceto-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 270, 271.
- o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther (J. Houben u. W. Fischer) 123, 272.
- p-Trichloraceto-phenol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 266.
- ω-Trichloracetophenon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 318.
- ω-Trichlor-α-acetothienon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 329.
- p-Trichloraceto-o-(m,p)-xylo (J. Houben u. W. Fischer) 123, 268, 322.
- Trichlormethyl-(dimethyl-3,4-(2,4)-phenyl)-keton (J. Houben u. W. Fischer) 123, 319, 320.
- ω-Trichlormethyl-p-tolylketon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 319.
- 2,4,6-Trimethylbenzonnitril (J. Houben u. W. Fischer) 123, 326.
- Triphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eisterl) 124, 184.
- α-Truxillsäure (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 2.
- β-Truxinsäure (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 2.
- Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 58.
- Veilchenblättersöl (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 55.
- Willstätter-Lignin (B. Rassow u. P. Zickmann) 123, 189.
- Zimtsäure, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 1.
- Zimtsäurederivate, Photochemie (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 8, 5, 8.





## Formelregister

**C<sub>2</sub>-Gruppe**

- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>** Methyl-1-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 281.  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>4</sub>** Methyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 280.  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Se** Seleninossigsäure (A. Fredga) 123, 145.  
**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S** Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 275.

## — 2 IV —

- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S** Methyl-1-tetrazol-sulfonsäure (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 279.

**C<sub>3</sub>-Gruppe**

- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** β-Chloräthylcarbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) 123, 163.  
**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Se** α-Seleninpropionsäure (A. Fredga) 123, 143.

**C<sub>4</sub>-Gruppe**

- C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Se** Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-disulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 277.  
**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se** α-Seleninisobuttersäure (A. Fredga) 123, 144.  
**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S** Bis-(methyl-1-tetrazolyl-5)-sulfid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 277.

## — 4 IV —

- C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS** α-(β)-Rhodanpropionsäure (A. Fredga) 123, 113, 115, 116, 122.  
 Methyldiketothiazolidin (A. Fredga) 123, 121.  
**C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NSe** (—)-α-Selencyanpropionsäure (A. Fredga) 123, 131.  
**C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS** Carbaminyl-thiomilchsäure (A. Fredga) 123, 118, 120.  
 Carbaminyl-thiohydracrylsäure (A. Fredga) 123, 123.  
**C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S** Di-[β-chloräthyl]-sulfat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) 123, 167.

**C<sub>5</sub>-Gruppe**

- C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S** β-Mercapto-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzade u. H. A. Schulze) 124, 18.  
**C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** Di-[β-chloräthyl] carbonat (W. Nekrassow u. J. F. Komissarow) 123, 164.

## — 5 IV —

- C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSe** α-Selencyanbuttersäure (A. Fredga) 123, 136.  
 α-Selencyanisobuttersäure (A. Fredga) 123, 139.

**C<sub>6</sub>-Gruppe**

- C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha, \beta$ -Hexensäure (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 64.  
— 2 III —
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NBr** p-Bromanilin (S. J. Kanewskaja) 124, 45.  
**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S** S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 22, 23.  
**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S** Acetonylsulfid (G. Th. Matthaopoulos u. J. N. Zaganariaris) 123, 334.  
 $\beta$ -Mercapto-crotonsäureäthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 8, 9.  
 $\beta$ -(Methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 20.  
**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S** Acetonylsulfon (G. Th. Matthaopoulos u. J. N. Zaganariaris) 123, 334.  
**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>** Diselendihydracrylsäure (A. Fredga) 123, 185.  
— 6 IV —
- C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S** Acetonylsulfid, Dioxim (G. Th. Matthaopoulos u. J. N. Zaganariaris) 123, 335.

**C<sub>7</sub>-Gruppe**

- C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>**  $\gamma$ -Resorecylsäure (F. Mauthner) 124, 321.  
**C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>** Anilino-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 299.  
**C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl** 1,2-Chlor-methyl-cyclohexan (K. v. Auwers u. F. Dersch) 124, 231.  
— 7 III —
- C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>J** Phenyl-1-jod-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 289.  
**C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>4</sub>** (Phenyl-carbaminsäure)-azid (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 297.  
**C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>** (p-Nitro-phenyl)-barnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 291.  
— 7 IV —
- C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>4</sub>Br** (Brom-phenyl)-1-oxytetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 285.

**C<sub>8</sub>-Gruppe**

- C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>**  $\gamma$ -Resorecylsäure, Methylester (F. Mauthner) 124, 322.  
**C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>** (Phenyl-methyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 294.  
— 8 III —
- C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>** p-Trichloracetophenol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 268.  
**C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S**  $\beta$ -(Acetyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 15.  
**C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>S** S-(Carboxy-methyl)- $\beta$ -mercapto-crotonsäure-di-methylester (H. Scheibler, A. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 21.  
**C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>**  $\alpha$ -Diselen-dibuttersäure (A. Fredga) 123, 187.  
 $\alpha$ -Diselendiisobuttersäure (A. Fredga) 123, 140.



## — 8 IV —

- $C_8H_7ONSe$  o-Amino-phenyl-selenglykolsäure, Anhydrid (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 341.  
 $C_8H_7O_2ClSe$  o-(p)-Chlor-phenylselen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.  
 $C_8H_7O_4NSe$  o-(p, m)-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 339, 343.  
 $C_8H_7O_2N_4S$  (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-methyl-sulfon (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 278.  
 $C_8H_7O_2NSe$  p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 341.  
 $C_8H_{11}O_2Cl_2Fe$  Verb. aus Eisenchlorid, Chlorwasserstoff u. Äther (J. Houben u. W. Fischer) 123, 100.

 $C_9$ -Gruppe

- $C_9H_{11}N_6$  (Phenyl-äthyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 295.  
 $C_9H_{11}O$  Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 58.  
 $C_9H_{11}O_2$  Säure aus Veilchenblätteraldehyd (H. Walbaum u. A. Rosenthal) 124, 58.  
 $C_9H_{11}N_2$  o-Aminophenyl- $\gamma$ -propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 44.

## — 9 III —

- $C_9H_7OCl_3$   $\omega$ -Trichlormethyl-p-tolylketon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 319.  
 $C_9H_7O_2Cl_3$  p-Trichloraceto-o-xylol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 268.  
 3-Methyl-4-(6)-trichloraceto-phenol, (4-(6)-Trichloraceto-m-kresol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 271.  
 $C_9H_7O_2N_4$  Phenyl-1-acetoxy-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 285.  
 $C_9H_{10}O_2Se$  p-Tolyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.  
 $C_9H_{10}O_3Se$  o-(p)-Anisyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 340.  
 $C_9H_{11}O_2N_4$  (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-acetat (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 288.  
 $C_9H_{14}O_2S$   $\beta$ -(Carbäthoxy-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 14.

## — 9 IV —

- $C_9H_7ONCl_3$  3-Methyl-4-trichloracetiminophenol, (4-Trichloracetimino-m-kresol) (J. Houben u. W. Fischer) 123, 270.  
 $C_9H_{10}O_2SSe$  p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 343.  
 $C_9H_{10}N_2Cl_2Br$  Chlorhydrat d. bromierten o-Aminophenylpropylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 44.

 $C_{10}$ -Gruppe

- $C_{10}H_{11}N$  2, 4, 6-Trimethylbenzonitril (J. Houben u. W. Fischer) 123, 327.

## — 10 III —

- $C_{10}H_9OCl_3$  Trichlormethyl-(dimethyl-3,4-phenyl)-keton (J. Houben u. W. Fischer) 123, 320.  
Trichloraceto-m-(p)-xylol (J. Houben u. W. Fischer) 123, 322, 324.
- $C_{10}H_9O_2Cl_3$  o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther (J. Houben u. W. Fischer) 123, 273.
- $C_{10}H_{11}NCl_3$  Trichlormethyl-(dimethyl-2,4-phenyl)-ketimid-chlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 321.  
Trichloraceto-p-xylol, Ketimidechlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 324.
- $C_{10}H_{13}O_2N$  n-Methylthytrosin: inaktivs Surinamin (S. J. Kanewskaja) 124, 51.
- $C_{10}H_{10}O_4S$  S-(Carboxy-methyl)- $\beta$  mercapto-crotonsäure-di-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 16.

## — 10 IV —

- $C_{10}H_{10}O_4SSe$  p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 342.

 $C_{11}$ -Gruppe

- $C_{11}H_8O_2$  Naphthalinmonocarbonsäure (J. Houben u. W. Fischer) 123, 328.

## — 11 III —

- $C_{11}H_{11}O_2Cl$   $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 24.
- $C_{11}H_{13}NCl_3$  Trichloracetimidomesitylen (J. Houben u. W. Fischer) 123, 326.
- $C_{11}H_{13}NCl_4$  Trichloracetimidomesitylen, Ketimidechlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 325.
- $C_{11}H_{14}ON_2$  p-Methoxyphenylmethylaminpropannitril (S. J. Kanewskaja) 124, 50.
- $C_{11}H_{14}O_2N_2$  Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 79.
- $C_{11}H_{16}O_2N$  Iminoaceto-phloroglucin-trimethyläther (J. Houben u. W. Fischer) 123, 97.

## — 11 IV —

- $C_{11}H_{14}O_2N_2S$  Carbaminy-l-thiomilchsäure-o-(p)-toluidid (A. Fredga) 123, 119.

 $C_{12}$ -Gruppe

- $C_{12}H_{18}ON$  Phenylidihydronicolon (W. Gohdes) 123, 178.
- $C_{12}H_{18}O_2Cl$   $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -chlor-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 25.
- $C_{12}H_{18}O_2N_2$  Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.

## — 12 IV —

- $C_{12}H_{12}O_4NCl$  2-Methyl-4-phenylpyridin, Perchlorat (W. Gohdes) 123, 186.

**C<sub>13</sub>-Gruppe**

- C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OBr<sub>2</sub>** 3,7-Dibromfluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) 123, 332.  
**C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl** 3-(5)-Chlor-4-(2)-hydroxybenzophenon (M. Hayashi) 123, 298, 296, 297.  
**C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S** 2-(4)-Chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) 123, 297, 298.  
**C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>S** Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 278.  
**C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N** Phenyldihydropicoloncarbonsäure (W. Gohdes) 123, 177.  
**C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S** β-(Benzoyl-mercapto)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 18.  
**C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S** β-(Benzyl-mercapto)-n-(iso)-crotonsäure-äthylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 18.  
 α-Benzyl-β-(methyl-mercapto)-crotonsäure-methylester (H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze) 124, 28.

## — 18 IV —

- C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S** Tribrom-oxyphenyl-p-oxytolylsulfon (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 280.  
**C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS** Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Mononitroderivat (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 280.  
**C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl** Inden. Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 80.  
**C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S** Aminoäthanol-o-benzoat, Allylsulfharnstoff (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 166.

**C<sub>14</sub>-Gruppe**

- C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>** Hystazarin (H. Raudnitz) 123, 287.  
**C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>** 2,4-Dioxy-3,4-methylendioxybenzophenon (J. Houben u. W. Fischer) 123, 99.  
**C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>** Stilbenchlorid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 175.  
**C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>** (Phenyl-benzyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 298.  
**C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Se** p,p'-Ditolyl-selenid (O. Behaghei u. M. Rollmann) 123, 344; o,o'-Ditolylselenid (J. Loevenich u. K. Lippmann) 124, 181.

## — 14 III —

- C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Se** Diphenylselenid-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 120.  
**C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Se** Diphenylselenon-4,4'-dicarbonsäure (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 119.  
**C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl** 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (M. Hayashi) 123, 294.  
 3-(5)-Chlor-2-hydroxybenzophenon, Methyläther (M. Hayashi) 123, 296, 297.  
 3'(5')-Chlor-4-(2)-hydroxy-2-(8)-methylbenzophenon (M. Hayashi) 123, 300, 303, 305, 306.  
 4-Chlorphenol-o-Toluylat (M. Hayashi) 123, 304.  
**C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N** Nitro-acetyl-biphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 124.  
**C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>5</sub>** Phenyl-1-(2)-benzoyl-amino)-5-tetrazol (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 298, 300.  
**C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 289.

- $C_{14}H_{11}N_4S$  (Phenyl-1-tetrazolyl-5)-benzyl-sulfid (Benzyläther des Phenyl-1-mercapto-5-tetrazols (R. Stollé u. Fr. Henke-Stark) 124, 274.  
 $C_{14}H_{11}OS$  4-Acetyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 109.  
 $C_{14}H_{12}ClBr$  Stilbenchloridbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 174.  
 $C_{14}H_{14}O_2Se$  p,p'-Dianisyl-selenid (O. Behaghel u. M. Rollmann) 123, 345.  
 $C_{14}H_{16}O_2N_2$  Tetralin, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäuredimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 80.  
 $C_{14}H_{20}O_2N_2$  Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.

## — 14 IV —

- $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$  4,4'-Dinitrostilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 176.  
 $C_{14}H_{10}O_2NBr$  p-Brombenzoylanthranilsäure (S. J. Kanewskaja) 124, 45.  
 $C_{14}H_{14}O_2N_2S$  Carbaminythiomilchsäure- $\alpha$ -( $\beta$ )-Naphthylamid (A. Fredga) 123, 119.

## — 14 V —

- $C_{14}H_{10}O_2N_2ClBr$  2,4-Dinitrostilben- $\alpha$ , ( $\beta$ )-Chloridbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 178.  
 $C_{14}H_{11}O_2NClBr$  4-Nitrostilbenchloridbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 175.

 $C_{15}$ -Gruppe

- $C_{15}N_{30}O_9$  Glucosyringaldehyd (F. Mauthner) 124, 317.

## — 15 III —

- $C_{15}H_{10}O_2N_2$  3,2'-(2,3')-(4,3')-Di-nitro-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 125.  
 $C_{15}H_{11}OCl$  4-Chlor-chalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 126.  
 $C_{15}H_{11}O_2N$  4'-(3')-(2')-(2)-Nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 238, 239, 240.  
 $C_{15}H_{13}ON$  4'-Aminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 106.  
 $C_{15}H_{15}O_2Cl$  3'-(5')-Chlor-4'-(2')-methoxy-2-(3)-methylbenzophenon (M. Hayashi) 123, 302, 303, 305, 306.  
 $C_{15}H_{15}N_2S$  Benzalthiosemicarbazon (M. Busch) 124, 311.  
 $C_{15}H_{14}OCl_2$  4-Methoxystilbenchlorid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 179.  
 $C_{15}H_{14}OBr_2$  4-Methoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 179.  
 $C_{15}H_{15}N_2S$  2-Methyl-3-phenyl-4-oxothiazdimethylen, Phenylhydrazon (M. Busch) 124, 308.  
 $C_{15}H_{17}O_2N$  Phenylhydro- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -picolon- $\beta$ -carbonsäure-äthylester (W. Gohdes) 123, 174, 175.

## — 15 IV —

- $C_{15}H_{11}ONBr_2$  Dibrom-9-acetylamino-fluoren (A. Eckert u. J. Ganzmüller) 123, 331.  
 $C_{15}H_{13}O_2NBr$  4,4'-Nitromethoxystilbenmonobromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 180.  
 $C_{15}H_{13}O_2NBr_2$  4,4'-Nitromethoxystilbenbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 180.

- $C_{15}H_{14}ONCl$  4'-Aminochalkon, Hydrochlorid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 106.  
 $C_{15}H_{14}O_2NCl$  4'-Aminochalkon, Perchlorat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 106.  
 $C_{15}H_{19}O_4N_2Cl$  Inden, Anlagerungsprodukt an Azodicarbonsäurediäthylester (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 80.

C<sub>16</sub>-Gruppe

- $C_{16}H_{20}$  α- (4- oder β)-Phenylcamphen (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 153, 154.  
 $C_{16}H_{22}$  4-Phenylcamphan (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 157.

## — 16 II —

- $C_{16}H_{14}O_6$  Protocotoin, Isoprotocotoin (J. Houben u. W. Fischer) 123, 102.  
 $C_{16}H_{20}O$  4-Phenylcampher (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 155.  
 $C_{16}H_{22}O$  Phenylbornylalkohol, tertiärer (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 158.  
 4-Phenylisoborneol (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 154.  
 $C_{16}H_{22}O_6$  Glucoacetyrsyngon (F. Mauthner) 124, 316.

## — 16 III —

- $C_{16}H_{10}O_4N_2$  Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther) G. Heller u. A. Siller) 123, 260.  
 $C_{16}H_{13}O_4N$  4-Methoxy-4'-(3')-(2')-nitrochalkon (W. Dilthey u. L. Neuhaus) 123, 288, 289.  
 $C_{16}H_{14}O_2S$  Di-(4-Acetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 111.  
 $C_{16}H_{14}O_2Se$  4,4'-Diacetyldiphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 119.  
 $C_{16}H_{15}ON$  p'(p)-Methylchalkon, Oxim (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 48, 52.  
 $C_{16}H_{16}O_6N_6$  Guanidino-äthylalkohol-o-Benzoat, Pikrat (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 167.  
 $C_{16}H_{17}O_6N$  Cotogeninimid (J. Houben u. W. Fischer) 123, 107.  
 $C_{16}H_{17}N_2S$  Kondensationsprod. aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Aceton (M. Busch) 124, 303.  
 $C_{16}H_{19}ON_2$  o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 39.  
 $C_{16}H_{21}O_4N_2$  Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäurediäthylester (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 81.

## — 16 IV —

- $C_{16}H_{14}O_2N_2S$  Phenylsulfobarnstoff des Aminoäthanol-o-benzoats (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 166.  
 $C_{16}H_{15}O_2NCl$  Protocotoin, Ketimidchlorhydrat (J. Houben u. W. Fischer) 123, 103.  
 $C_{16}H_{17}ON_2Br$  o-Benzoylaminophenyl-γ-propylamin, bromiert (S. J. Kanewskaja) 124, 39.

**C<sub>17</sub>-Gruppe**

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>**  $\alpha$ -Methyl-p'-methoxychalkon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 59.

— 17 III —

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N** 4'-Aminochalkon, Acetylderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 106.

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** Methylen-3,4-dioxychalkon,  $\alpha$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 256.

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S** Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Acetylderivat (J. Zehenter u. F. Gosech) 123, 279.

**C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>** p-(p')-Methylchalkon,  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 253, 254, 255.

**C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Methoxychalkon,  $\alpha$ -( $\gamma$ )-Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 254.

**C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N** o-Benzamidophenylbuttersäure (S. J. Kanewskaja) 124, 40.

**C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N** Methylprotocotin (Oxyleukotin), Ketimid (J. Houben u. W. Fischer) 123, 105.

**C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** o-Benzoylaminophenylbuttersäureamid (S. J. Kanewskaja) 124, 37.

**C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>** p'-Methyldihydrochalkon, Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 256.

**C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>** 4-Phenyl- $\alpha$ -campher, Semicarbazon (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 158.

— 17 IV —

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NBr** o-Benzamidophenylbuttersäure, Bromderivat (S. J. Kanewskaja) 124, 41.

**C<sub>18</sub>-Gruppe**

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>** Hystazarin, Diacetylverb. (H. Raudnitz) 123, 288.

**C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>** 4-Phenylisoborneol, Essigester (S. Nametkin, A. Kitschin u. D. Kurssanoff) 124, 154.

— 18 III —

**C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N** 4-Methoxy-4'-aminochalkon, Acetylderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 107.

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>** p,p'-Dimethylchalkon,  $\gamma$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 254.

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N** 4-Methoxy-4'-dimethylaminochalkon (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 107.

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Methoxy-p'-methylchalkon,  $\alpha$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 255.

**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>** p,p'-Dimethoxychalkon,  $\alpha$ -Semicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 256.

**C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>** Bis-[di-(carboxy-methyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-iso-propyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 77.

**C<sub>19</sub>-Gruppe**

**C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Br** Triphenylmethylbromid (P. Pfeiffer u. B. Eistert) 124, 184.

**C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>** Säure aus Pentaerythrit und Cyclohexanoncarbonsäure (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 849.

## — 19 III —

**C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>** 4-Benzoyl-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.

## — 19 IV —

**C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>** 4-Benzoyl-diphenylsulfid, Oxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 114.

**C<sub>20</sub>-Gruppe**

**C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>** Lignin (B. Rassow u. P. Zickmann) 123, 215.

## — 20 III —

**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Cl** 4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (M. Hayashi) 123, 295.

**C<sub>21</sub>-Gruppe**

**C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>** Säure aus Pentaerythrit und Cyclohexanoncarbonsäure, Methyl-ester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 350.

## — 21 III —

**C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N** Benzal-acetyl nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 125.

**C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>** 4-(Benzalacetyl)-diphenyl-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 109.

**C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S** Benzal-phenyl-thiosemicarbazon (M. Busch) 124, 312.

**C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S** Methyl-anilino-diphenyl-dihydrothiobiazol (M. Busch) 124, 309.

Diphenyl-oxothiaz-dimethylen, Methylphenylhydrazon (M. Busch) 124, 309.

## — 21 IV —

**C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>OBr<sub>2</sub>S** 4-(Benzalacetyl)-diphenyl-sulfid, Dibromderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.

**C<sub>22</sub>-Gruppe**

**C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S** 4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.

**C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N** Anisal-acetyl nitrobiphenyl (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 125.

**C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S** 4-Anisalacetyl-diphenyl-sulfid (W. Dilthey, Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 110.

**C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>** Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (R. Stollé u. W. Reichert) 123, 78.

**C<sub>23</sub>-Gruppe**

**C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>13</sub>** Tetraacetylglucosyringaldehyd (F. Mauthner) 124, 317.

**C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>** Säure aus Pentaerythrit und Cyclohexanoncarbonsäure, Äthyl-ester (P. Pfeiffer, R. Seydel u. A. Hansen) 123, 350.

## — 23 III —

**C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>** Dibenzoylderivat des o-Benzoylaninophenyl-γ-propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 43.

## — 28 IV —

$C_{23}H_{31}O_2N_2Br$  Dibenzoylderivat d-bromiertes o-Benzoylamino-phenyl- $\gamma$ -propylamin (S. J. Kanewskaja) 124, 43.

 $C_{24}$ -Gruppe

$C_{24}H_{20}O_{12}$  Tetraacetylglucoacetosyringon (F. Mauthner) 124, 315.

## — 24 III —

$C_{24}H_{21}O_4N_3$  Guanidino-äthyl-alkohol, Tribenzoat (E. Fromm†, P. Fantl u. J. Fisch) 124, 166.

 $C_{26}$ -Gruppe

$C_{26}H_{17}O_7N_3$  Acetyl- ( $\alpha$ )-Isatol (G. Heller u. A. Siller) 123, 259.

$C_{26}H_{16}O_3S$  Di-(4-benzoyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 114.

$C_{26}H_{16}O_3Se$  4,4'-Dibenzoyl-di-phenyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 117.

$C_{26}H_{16}O_3Se$  Di-benzhydrolyl-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 117.

## — 25 IV —

$C_{26}H_{20}O_2N_2S$  Di-(4-benzoyl-diphenyl)-sulfid, Dioxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 114.

 $C_{27}$ -Gruppe

$C_{27}H_{20}O_6S$  Oxyphenyl-p-oxytolylsulfon, Benzoylderivat (J. Zehenter u. F. Gosch) 123, 279.

 $C_{30}$ -Gruppe

$C_{30}H_{24}O_2$  Bis-Chalkon A (Schmp. 124°) (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 40. ~ B (Schmp. 225–226°) 44. ~ C (Schmp. 178 bis 179°) 46. ~ D (Schmp. 195°) 47.

## — 30 III —

$C_{30}H_{22}O_3S$  Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 111.

$C_{30}H_{22}O_3Se$  4,4'-Di-chalkon-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 121.

$C_{30}H_{20}O_2N_2$  Bis-Chalkon A, Dioxim (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 41.

## — 30 IV —

$C_{30}H_{22}O_3SBr_4$  Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid, Tetrabromderivat (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 112.

 $C_{32}$ -Gruppe

$C_{32}H_{24}O_7$  Di-(piperonal-acetyl-phenyl)-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 123.

$C_{32}H_{28}O_2$  Bis-p'-Methylchalkon D, C, B, A (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 50, 51, 53.



## — 82 III —

- $C_{33}H_{33}O_6S$  Di-(4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 112.  
 $C_{33}H_{33}O_6Se$  4,4'-Di-(3,4—3,4-dimethyldioxy-chalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 122.  
 $C_{33}H_{33}O_4S$  Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 112.  
 $C_{33}H_{33}O_4Se$  4,4'-Di-(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 121.  
 $C_{33}H_{30}O_2N_6$  Bis-Chalkon-disemicarbazon (H. Stobbe u. K. Bremer) 123, 41.

 $C_{34}$ -Gruppe

- $C_{34}H_{36}O_2$  Di-(cinnamal-acetyl-phenyloxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 122.

## — 84 III —

- $C_{34}H_{36}O_2S$  Di-(4-cinnamylacetylphenyl)-sulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 113.  
 $C_{34}H_{36}O_2Se$  Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 122.  
 $C_{34}H_{36}O_4N_4$  Benzoylaminophenyl- $\gamma$ -propylamin, Ureid (L. J. Kanewskaja) 124, 40.

 $C_{38}$ -Gruppe

- $C_{38}H_{36}O_6$  Di-benzoyl-phenoxy-phenyl-oxyd (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 123.  
 $C_{38}H_{60}O_2$  Pal Euphorbon Nr. 1 (J. A. Müller) 123, 155.

## — 98 III —

- $C_{38}H_{36}O_6N_2$  Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd, Di-oxim (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 124.  
 $C_{38}H_{38}S_2Cl_2$  4,4'-Di-(chlorodiphenylmethyl)-diphenylsulfid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 115.  
 $C_{38}H_{38}Cl_2Se$  4,4'-(diphenyl-chlormethyl)-diphenylselenid (W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer) 124, 118.

