

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 242



1 9 8 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER,
B. RASSOW



GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 134

MIT 24 FIGUREN IM TEXT



1 9 8 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Auf-
sätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt zu Band 134

(Neue Folge)

Heft 1—3

(Mai 1932)

| | Seite |
|---|-------|
| F. Foerster† und A. Landgraf: Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile. Mit 18 Figuren | 1 |
| Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg. Hans Meerwein und Hans Maier-Hüser: Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII. Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren | 51 |
| Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg. K. v. Auwers und Chr. Wiegand: I. Über Dihydronaphtho-pyrazol | 82 |

Heft 4—6

(Juni 1932)

| | |
|---|-----|
| Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg. K. v. Auwers und F. Enbergs: II. Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphtho-pyrazols | 97 |
| Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn). Viktor Bruckner und Tibor Széki: Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles | 107 |
| Mitteilungen aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Lwów (Polen). Bogusław Bobrański: Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge | 141 |

| | Seite |
|--|-------|
| Bogusław Bobrański: Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] | 158 |
| Arno Müller: Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität). Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 4 Figuren | 158 |
| Julius Schmidt und Max Bittel: Über das 8-Brom- und 8,6(?)-Dibrom-phenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung) | 167 |

Heft 7—8

(Juli 1932)

| | |
|---|-----|
| Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag. | |
| Roderich Graf: Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe | 177 |
| Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. | |
| W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun und W. Schommer: Biphenylgrünfarbstoffe (Heteropolare, XVI) | 188 |
| C. H. Möllering: Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose | 209 |
| Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock. | |
| Friedrich Schenck: Zur Theorie der Ringverengung und damit verwandter Umlagerungen | 215 |
| Mitteilung aus dem Laboratorium Gebr. Hepner, Warschau. | |
| B. Hepner und S. Frenkenberg: Untersuchungen über N,N'-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate. (IV. Mitteilung.) 5-Substitutionsprodukte der 1,8-Methyl-phenyl-barbitursäure | 249 |

Heft 9—12

(August 1932)

| | |
|--|-----|
| Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, Anorgan. Abteilung. | |
| Heinrich Rheinboldt, Friedrich Mott und Erwin Motzkus: Tertiäres Butylmercaptan. Mit 2 Figuren | 257 |

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Heidelberg.

R. Stollé: Über Tetrazolabkömmlinge. (Nach Versuchen
von K. Ehrmann, D. Bieder, H. Wille, H. Winter
und F. Henke-Stark) 282

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Über die Acety-
lierung der Harnsäuren 310

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Umsetzungen
der 8,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure 335

Autorenregister 358

Sachregister 356

Formelregister 371



Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile

Von F. Foerster† und A. Landgraf¹⁾

Mit 18 Figuren

(Eingegangen am 10. April 1932)



Bei der Untersuchung fester Brennstoffe, insonderheit bei Kohlen, treten der exakten Bestimmung der Reinkohlensubstanz, die zur Beurteilung des Brennstoffs, den gesteigerten Anforderungen der Technik Rechnung tragend, unbedingte Voraussetzung ist, insofern große Schwierigkeiten entgegen, als sich die ursprüngliche mineralische Substanz der Kohle nicht ohne weiteres durch Veraschung ermitteln läßt. Die Gründe hierfür, die weitestgehende Veränderung der mineralischen Substanz während der Verbrennung, sind in der Literatur oft diskutiert worden und auch schon Gegenstand von Untersuchungen gewesen.²⁾ Eine wesentliche Rolle spielen die Veränderungen, die neben dem Flüchtigwerden von CO_2 aus Carbonaten und von H_2O aus wasserhaltigen Silicaten bei höherer Temperatur durch Abrösten von Pyrit hervorgerufen werden.³⁾

Der verbrannte Schwefel organischen und anorganischen Ursprungs wird nun zum Teil durch gewisse Bestandteile der Aschensubstanz wieder gebunden. Er findet sich dann in den meisten Fällen als Sulfat, unter gewissen Bedingungen auch teilweise als Sulfit und Sulfid in den Verbrennungsprodukten wieder vor. Die Aufnahme des Schwefels in der Aschesubstanz ist selbstverständlich reichlich bei der Anwesenheit vorwiegend basischer Aschebestandteile. Als solche kommen besonders

¹⁾ Dissertation A. Landgraf, Dresden 1932. Nach dem Tode von F. Foerster zur Veröffentlichung zusammengestellt von A. Landgraf.

²⁾ Fritz Schuster, Gas- und Wasserfach 74, 629 ff. (1931).

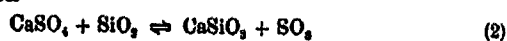
³⁾ Foerster u. Landgraf, Brennstoffch. 9, 171 ff. (1928).

die Oxyde der Alkalien, Erdalkalien und des Magnesiums in Betracht, soweit sie in der Kohle ursprünglich an Kohlensäure oder an organische Säuren gebunden vorkommen. Aber auch beim Vorhandensein von Silicaten, insbesondere denen des Calciums und Magnesiums, wird eine gewisse Menge Schwefel als Sulfat wieder aufgenommen.¹⁾ Bei einigen zur Verfügung stehenden Kohlenaschen, die reichliche Mengen Silicate enthalten, ist Calcium in hervorragendem Maße an der Bindung des SO_2 beteiligt. Für die Entstehung des SO_2 sind die Voraussetzungen bei der Verbrennung des Kohleschwefels gegeben. Primär entsteht SO_2 , das bei der hohen Temperatur, die mit ungefähr 900°C bei der Veraschungsprobe im Laboratorium angenommen werden kann, mit dem überschüssigen Luftsaurestoff reagierend, folgendes Gleichgewicht bildet:



Liegen in der Ausgangssubstanz Eisenverbindungen, z. B. Pyrit vor, so wird die Reaktion durch das gebildete, als Katalysator wirkende Fe_2O_3 so beschleunigt, daß in den Abgasen trotz stark nach links verschobener Gleichgewichtslage merkliche Mengen von SO_2 auftreten.

Die Reaktion



kann nach beiden Richtungen verlaufen, wobei steigende Temperaturen den Vorgang nach rechts stark begünstigen. Nach Terres²⁾ fällt mit steigendem SiO_2 -Zusatz von 5—35% der Beginn dieser Verdrängungsreaktion von 950 — 757° . Durch Einwirkung von SO_2 auf CaSiO_3 kann die Reaktion nach der linken Seite verschoben werden. Die Umkehrung wird in vorliegender Arbeit auf zwei verschiedene Weisen erreicht:

1. Durch Einwirkenlassen von aus hochkonzentriertem Oleum abgeblasenem SO_2 auf CaSiO_3 .

2. Durch Abrösten von Pyrit im Gemisch mit CaSiO_3 .

Beim Vorhandensein basischer Ascheteile steigt der in den Verbrennungsprodukten gebundene Schwefel zu sehr erheblichen Mengen an. Hier treten nun Sulfit und Sulfid als Zwischen-

¹⁾ I. Trifonow u. E. Raschewa-Trifonowa, Brennstoffch. 11, 165 ff. (1930).

²⁾ E. Terres, Zs. f. angew. Chem. 44, 359 (1931).

produkte der Verbrennung des Schwefels auf, die besonders in reduzierender Atmosphäre zu Reaktionen mit dem ebenfalls gebildeten Sulfat führen. Auf diese Weise kann der Schwefelgehalt der Asche noch nach beendeter Verbrennung der Kohle weitestgehend beeinflußt werden.

Tritt der Schwefel, wie es meistens in der Asche der Fall ist, an Calcium gebunden auf, so wird neben CaSO_4 auch CaS und CaSO_3 vorhanden sein. Ehe ein stabiler Zustand eintritt, wird nun zunächst das CaS bei genügender Luftmenge teils abgeröstet, teils zu CaSO_4 oxydiert.¹⁾ Das Sulfit wird in untergeordnetem Maße nach



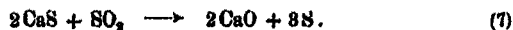
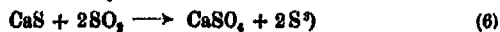
reagieren oder hauptsächlich bei der herrschenden hohen Temperatur zerfallen:



Das vorhandene Sulfat wird, insbesondere bei Luftmangel, nach folgender Bruttogleichung reduziert und abgebaut:



Befindet sich Sulfat im Überschuß, so müßte es nach Beendigung der Reaktionen noch allein übrig bleiben, was sich durch Experimente bestätigen läßt. Das CaS ist, wenn auch in sehr geringem Maße, außerdem noch dem Angriff durch das auftretende SO_2 ausgesetzt:



Vorstehend erläuterte Reaktionen führen bei weiter fortgesetztem Erhitzen von Kohlenaschen vorwiegend basischen Charakters zu einem Abbau des Sulfatschwefels.

Bei Aschen sauren Charakters unter Anwesenheit von Silicaten oder überschüssiger SiO_2 , wo der Ascheschwefel nur als Sulfat vorkommt, tritt zum Unterschiede gegen die vorstehenden Reaktionen lediglich eine Verdrängung durch SiO_2

¹⁾ J. Trifonow u. E. Raschewa-Trifonowa, Brennstoffch. 11, 166 (1980).

²⁾ Foerster u. Kubel, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. 139, 269 (1924).

³⁾ L. Wöhler, F. Martin u. E. Schmidt, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. 127, 275 (1923).

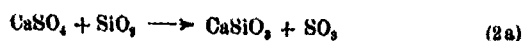
oder eine Dissoziation des Sulfates ein, die auch hier den Schwefelgehalt der Verbrennungsprodukte vermindert. Vorliegende Arbeit behandelt nun in Abschnitt I u. II die Bindung von Schwefel an ein Calciumsilicat bzw. an ein Verbrennungsprodukt, ausgesprochen sauren Charakters, in III an ein Produkt von vorwiegend basischen Eigenschaften. In Abschnitt IV werden die Bedingungen näher untersucht, die durch weiteres Erhitzen ein Flüchtigwerden des im Verbrennungsprodukt gebundenen Schwefels herbeiführen.

An einigen sehr asche- und schwefelreichen Brennstoffen werden in Abschnitt V, gestützt auf die vorher gesammelten Erfahrungen, entsprechende Untersuchungen vorgenommen.

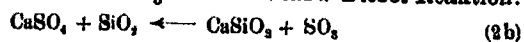
Teil I

Einwirkung von SO_3 auf CaSiO_3

In Folgendem soll bei Temperaturen um 900°C versucht werden, die bei etwa 750° beginnende bekannte Verdrängungsreaktion



im entgegengesetzten Sinne von rechts nach links zu leiten, indem man SO_3 in einer ganz willkürlich festgelegten Konzentration längere Zeit auf CaSiO_3 einwirken läßt. Dieser Reaktion:



wirkt die Nichtflüchtigkeit der SiO_2 und, selbst wenn man größere Überschüsse von SO_3 anwendet, die bei der erwähnten Temperatur schon einen beträchtlichen Betrag erreichende Dissoziation von SO_3 entgegen. Die Temperatur von 900°C wurde gewählt, da sie der bei der Aschenuntersuchung im Laboratorium erreichten am besten entsprechen würde.

Es läge nahe, von dieser umkehrbaren Reaktion (2) als von einem Gleichgewicht zu sprechen. Man hätte es dabei mit einem heterogenen Gleichgewicht zu tun, auf welches die Phasentheorie anzuwenden wäre. Lägen etwa CaSiO_3 , SiO_2 und CaSO_4 als diskrete kristalline Phasen im Gleichgewicht mit der Gasphase SO_3 nebeneinander vor, so würde, laut Phasenregel bei 3 Komponenten und 4 Phasen ($3 + 2 - 4 = 1$), das Gleichgewicht monovariant sein, d. h. bei gegebener Temperatur und einem bestimmten SO_3 -Druck befänden sich die drei koexistierenden

Bodenphasen, gleichviel in welchem Mengenverhältnis, im Gleichgewicht. Ist ein vorgelegter p_{SO_2} höher als der Gleichgewichtsdruck, so müßte alles $CaSiO_3$ in $CaSO_4$ umgesetzt werden. Solange jedoch $p_{SO_2} < p_{Gleichgew.}$ ist, muß $CaSO_4 + SiO_2$ unter SO_2 -Austritt, vollständig nach $CaSiO_3$ reagieren.

Solche modellmäßig einfache und durchsichtige Verhältnisse sind erfahrungsgemäß bei heterogenen Reaktionen zwischen Bodenkörper und Dampfphasen seltenere Fälle. In Wirklichkeit treten in der Regel viel verwickeltere Situationen ein, so etwa starke zeitliche Verzögerungen in der Einstellung des Gleichgewichtszustandes, die einen praktischen Endzustand als das an sich noch gar nicht erreichte Gleichgewicht vortäuschen; weiterhin Entstehung amorpher Phasen neben der kristallinen, Bildung fester Lösungen von totaler und begrenzter Mischbarkeit und viele andere Momente, die die unmittelbare Anwendung der Phasenregel, überhaupt von Gleichgewichtsvorstellungen auf die experimentellen Befunde, nicht mehr zulassen.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich gar nicht darum, die in Frage stehende umkehrbare Reaktion physikochemisch, speziell phasentheoretisch zu studieren. Vielmehr soll, technischen Problemen entsprechend, untersucht werden, zu welchem praktischen Endzustand, bei willkürlich festgelegten wechselnden Bedingungen, die Reaktionen führen.

Deshalb wird in Folgendem auch nicht von Gleichgewichten, sondern nur allgemein vom praktisch eintretenden Ablauf der Reaktionen und von ihrem unter diesem Gesichtspunkt erreichbaren Endzustand gesprochen werden.

Dies erscheint um so mehr am Platze, als die Reaktionsprodukte, wovon noch später die Rede sein wird, tatsächlich durchgreifende Veränderungen erfahren und das Erreichen stationärer Zustände in erster Linie durch kinetische Erscheinungen, u. a. Diffusionsgeschwindigkeiten, bedingt wird.

1. Das verwendete Material

Um gewiß zu sein, daß die SO_2 -Aufnahme nicht durch ungebundenes CaO erfolgt, wurde als Material zur Untersuchung ein Calciumsilicat gewählt, das SiO_2 im Überschuß enthielt.

Diese Substanz stellt einen in HCl leicht aufschließbaren, künstlichen Wollastonit dar.) Die Analyse ergab im Mittel:

$$48,3\% \text{ CaO} + 56,2\% \text{ SiO}_2 = 99,5\% .$$

Das zur Reaktion benötigte SO_2 wurde aus Oleum von 60—65% SO_3 -Gehalt durch Abblasen mit Luft erhalten und über das in einem elektrischen Röhren-Widerstandsofen erhitzte CaSiO_3 geleitet.

Da die theoretische Zusammensetzung von Calciummetasilicat 48,3% CaO und 51,7% SiO_2 betragen würde, liegt in dem zur Verfügung stehendem Material ein CaSiO_3 mit 9,8% überschüssiger SiO_2 vor:

$$\begin{array}{r} 48,3\% \text{ CaO} \\ 46,4 \text{ " } \text{SiO}_2 \\ 9,8 \text{ " } \text{SiO}_2 \text{ im Überschub} \\ \hline 99,5\% \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 48,3\% \text{ CaO} \\ 46,4 \text{ " } \text{SiO}_2 \\ 9,8 \text{ " } \text{SiO}_2 \text{ im Überschub} \\ \hline 99,5\% \end{array}} \right\} \text{CaSiO}_3$$

Als Molverhältnis ergibt sich: $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1,29$.

2. Die Versuchsanordnung

Die Ausführung der quantitativen Versuche geschah in folgender Weise:

Die Ausgangssubstanz, etwa 1 g, im vorliegenden Falle Wollastonit, wurde in ein Pt-Schiffchen von 8 cm Länge und 1 cm Breite eingewogen und in den auf die betreffende Versuchstemperatur erhitzten Widerstandsofen gebracht. Um zu vergleichbaren Werten zu kommen, ist es von besonderer Wichtigkeit, einen mit einer möglichst genau festgelegten SO_2 -Menge beladenen Luftstrom über das mit CaSiO_3 beschickte Schiffchen zu leiten. Es war also zunächst nötig, einen vollkommen gleichmäßig konstanten Luftstrom zu erzeugen, der dann durch ein Oleum von hohem SO_3 -Gehalt geblasen wurde und sich auf diese Weise mit SO_2 belud. Zur Messung der zum Überleiten benötigten Luftmenge wurde einer der üblichen Capillarströmungsmesser benutzt.

3. Die Erzeugung des Luftstromes

Einige Schwierigkeiten bereitete die Erzeugung des Luftstromes selbst, da sich die Verwendung von Gasometern bei

) Freundlicherweise durch Dr.-Ing. E. Fricke, Dresden, zur Verfügung gestellt.

den bis zur Dauer von 25 Stunden fortgeführten Versuchen von selbst verbot, und der in einem Wasserstrahlgebläse erzeugte Luftstrom sich infolge seiner Inkonzanz nicht ohne weiteres verwenden ließ. Durch die in Fig. 1 gezeigte Anordnung, die die sonst bei *Dr* übliche Drosselung der mit dem Wasser abfließenden überschüssigen Luft mit einem Schraubquetschhahn vermeidet, wird die Benutzung des Wasserstrahlgebläses ermöglicht. Der zur Überwindung des in der Apparatur nicht unbeträchtlichen Widerstandes benötigte Drucküberschuß wurde, die sonst auftretenden Druckstöße vermeidend, die ein Messen der Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsmesser unmöglich machten, durch ein Steigrohr *St* bewirkt, das das abfließende Wasser, mit überflüssiger Luft gemischt, durchlaufen mußte.

4. Die Wirkungsweise der Gesamtapparatur

Der Luftstrom passierte dann eine als Luftpuffer dienende, mit capillarem Ableitungsrohr versehene, etwa 5 Liter fassende Flasche, die in Fig. 4 gemeinsam unter *F* mit der Gesamtapparatur abgebildet ist. Diese Gesamtanlage entwickelte sich bis zur vorliegenden Form allerdings erst nach einer größeren Reihe von Versuchen, bei denen eine einigermaßen brauchbare Übereinstimmung in den Ergebnissen nicht zu erhalten war. Es ergab sich die Notwendigkeit, die Menge des in einem gewissen Zeitabschnitt übergeleiteten SO_2 durch direkte Wägung zu bestimmen, da die Titration des Oleum in der bekannten Weise, mit $n/1$ -NaOH, zu große Fehlermöglichkeiten aufwies.

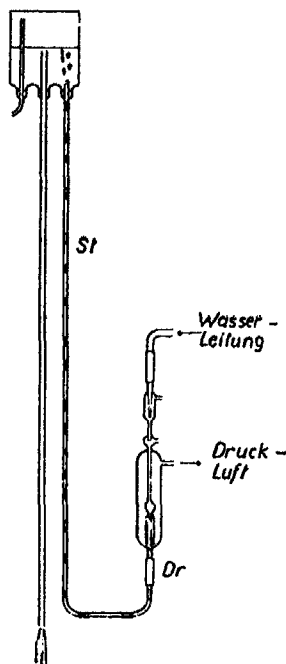


Fig. 1

Es wurden also zwei Kaliapparate der Firma Greiner & Friedrichs in der in Fig. 2 gezeigten Weise durch einige Normalschliffe und Dreiweghähne vereinigt.

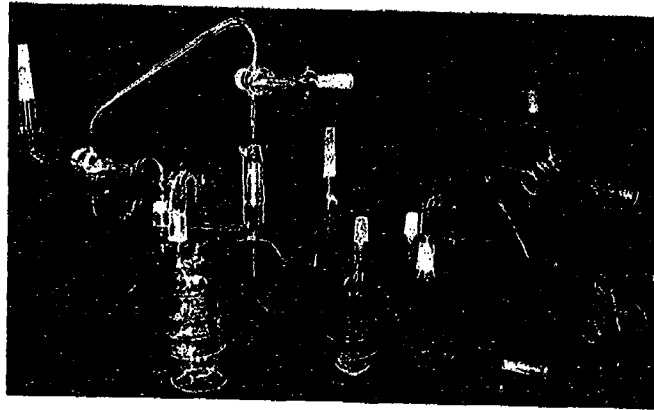


Fig. 2

Das Oleumgefäß, das in Fig. 2 links in zusammengesetztem, rechts in zerlegtem Zustande dargestellt ist, faßt in beiden

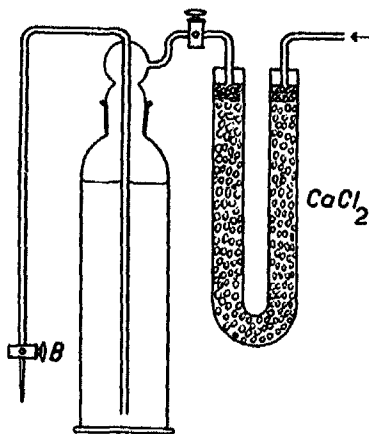


Fig. 3

Gefäßen zusammen etwa 50 g Oleum. Es gestattet fernerhin, infolge seines gedrängten Aufbaues, eine bequeme, genügend genaue Kontrolle seines Gewichtes und war als Ganzes rasch und leicht auswechselbar, was sich bei den länger als 1 Stunde fortgeführten Versuchen als notwendig erwies, um die SO_3 -Abgabe in jeder Stunde gleichzuhalten.

Durch Umschalten der zwei Dreiweghähne Dw_2 und Dw_3 (vgl. auch Fig. 4) war es möglich, den während des Versuchs durch das Oleum geleiteten Luftstrom durch das die Gefäße überbrückende

Rohr *Ue* zu führen, eine Maßnahme, die später erläutert werden wird.

Die Füllung der Oleumgefäße ließ sich bei Verwendung des in Fig. 3 angegebenen, 1 kg Oleum fassenden Vorratsgefäßes leicht bewerkstelligen. Die in Fig. 2 links zusammengestellte Apparatur, mit 65prozent. Oleum gefüllt, wurde dann vor und nach dem Abblasen gewogen und so die abgeblasene SO_2 -Menge bestimmt, die bei einer Luftströmung von 6 Liter/ Stunde etwa 5,6–5,8 g SO_2 , also auf 1 Liter Luft im Mittel etwa 0,95 g SO_2 mit sich fortführte. Der Aufbau der Gesamtapparatur ist in Fig. 4 veranschaulicht.

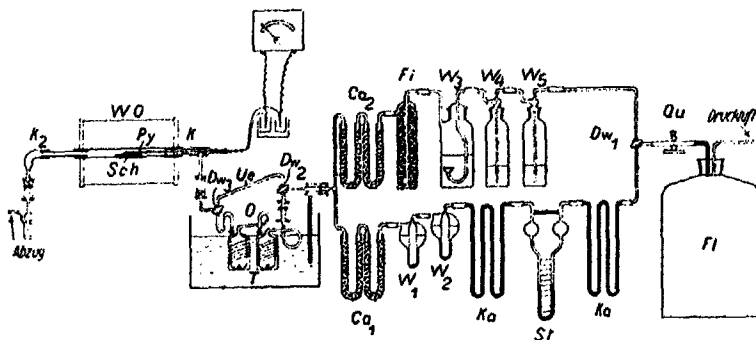


Fig. 4

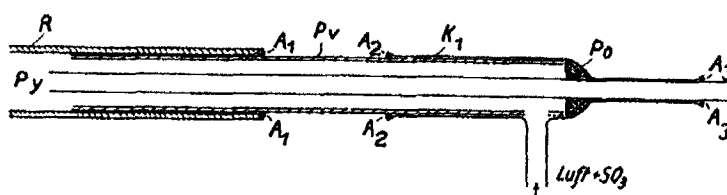
Qu ist ein Pregl'scher Quetschhahn, durch den eine weitestgehend genaue Regulierung des willkürlich auf 6 Liter/ Stunde festgelegten Luftstromes erreicht wird. *St* stellt einen Strömungsmesser dar, *Ka* sind Capillaren, die zur Erhöhung der Reibung dienen, um in der Apparatur erzeugte Druckstöße auszugleichen.¹⁾ *W*₁, *W*₂, *W*₃, *W*₄, *W*₅ enthalten H_2SO_4 und *Ca*₁, *Ca*₂ Calciumchlorid zur Trocknung.

Die insgesamt 45–50 g enthaltenden Oleumgefäße *O*, die durch Verbindungsschliffe in die Apparatur eingefügt sind, stehen in einem bei allen Versuchen auf 30° C gehaltenen Thermostaten, der mit *T* bezeichnet, angegeben ist. Der mit

¹⁾ Durch Herrn Dipl.-Ing. O. Schmitt im Anorg. Inst. der Techn. Hochschule Dresden beim exakten Messen von Gasströmen bereits erfolgreich angewendet.

SO_2 beladene Luftstrom tritt durch K in den elektrischen Ofen WO ein und streicht über das Pt-Schiffchen Sch , in dem sich die eingewogene Substanz befindet. Die Abgase verlassen den Ofen durch die Glaskappe K_1 , an der sich, durch Verbindungsschliff verbunden, ein kleiner Blasenähler befindet, in dem das Gaseinleitungsrohr eben in H_2SO_4 conc. eintaucht, um einen Verschuß gegen von rückwärts eintretende Feuchtigkeit zu erwirken. Die Reaktion vollzieht sich so unter Atmosphärendruck. Die Temperatur wird durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement Py kontrolliert, dessen Anordnung aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Nach Beendigung des Überleitens von SO_2 über das im Ofen befindliche Material, ist es notwendig, durch Umschalten der Dreiweghähne Dw_1 , Dw_2 und Dw_3 das im Ofen befindliche SO_2 rasch aus der Apparatur zu entfernen. Diesem Zweck dient der oberhalb des Strömungsmessers gezeichnete Teil der Trocknungsanlage, um die zum Versuch selbst benötigte Trocknungsanlage zu entlasten. Zum Auffangen eventuell durch raschen Luftstrom verstäubter H_2SO_4 ist die mit Glaswolle dicht gestopfte Flasche P_i zwischengeschaltet.



| | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| R = Ofenrohr | $A_1 - A_3$ = gestopfte Asbestfasern |
| P_v = Porzellanrohr | P_0 = Asbestpolster |
| K_1 = Glaskappe | P_y = Pyrometerrohr |

Fig. 5

Der säurefeste und hitzebeständige Rohrverschluß (Fig. 5) muß sich, wenigstens auf einer Seite, um das Schiffchen einführen zu können, rasch entfernen und wieder anbringen lassen.

Um eine Diffusion von Feuchtigkeit in das Innere der Apparatur hinein im Laufe der Zeit zu verhindern, wird der Asbest an den Stellen, die nicht öfters gelöst zu werden brauchen, von außen mit etwas Schellacklösung bestrichen. Diese Art des Verschlusses, am anderen Ende in gleicher

Weise ausgeführt, hat sich als durchaus zuverlässig und dicht erwiesen.

Um die Konzentration des SO_3 pro Liter Luft konstant zu halten, wird bei länger als 1 Stunde dauernden Versuchen das Oleumgefäß stündlich gewechselt.

5. Die Ausführung der Versuche

A. Versuche von kurzer Dauer der SO_3 -Einwirkung

Als Material wurde in das Pt-Schiffchen 1 g CaSiO_3 von 49,8% CaO - und 50,2% SiO_2 -Gehalt eingewogen. Das verwendete Oleum hatte die durch Titration ermittelte Konzentration von 62–63% SO_3 . Nach dem Einführen des Schiffchens in den Ofen wurde das Oleumgefäß in den Thermostaten eingesetzt und 1 Stunde lang ein Luftstrom von einer Geschwindigkeit von 6 Liter/Stunde mit Hilfe des Quetschhahnes *Qu* und des Strömungsmessers *St* (Fig. 4) genau eingehalten. Nach Beendigung des Versuchs wurde in der schon beschriebenen Weise ein kurzer, aber sehr rascher Luftstrom über die Apparatur und das Reaktionsprodukt geblasen, um einerseits das in der Apparatur befindliche gasförmige, andererseits das eventuell am Reaktionsprodukt oberflächlich anhaftende SO_3 zu beseitigen, das in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit als H_2SO_4 auf das CaSiO_3 einwirkt und das Reaktionsergebnis erheblich trüben könnte.

6. Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab in allen Fällen ausschließlich die Anwesenheit von Sulfat.

Die quantitative Bestimmung des SO_3 -Gehaltes des Reaktionsproduktes konnte sich also auf Zurückwägen der Substanz beschränken, wobei als Differenz die aufgenommene SO_3 -Menge resultierte.

Die Bestimmung des SO_3 als BaSO_4 , durch Digerieren mit Ammoncarbonatlösung¹⁾ und Fällen mit BaCl_2 , ausgeführt, zeigte an einigen Blindproben völlige Übereinstimmung mit der oben ermittelten SO_3 -Menge.

¹⁾ F. Foerster u. A. Landgraf, Brennstoffch. 9, 171 (1923).

Tabelle I

Einwirkung von SO_2 auf CaSiO_3 , Dauer 1 Stunde, Einwaage 1 g

| | Nr. | % SO_2 im Reaktionsprodukt | % Gewichtszunahme (SO_2 ber. auf Einw.) | Mol. SO_2 auf 1 Mol. CaO |
|---------|-----|-------------------------------------|---|--|
| 900° C | I | 5,01 | 5,28 | 0,087 |
| | II | 5,04 | 5,32 | |
| | III | 5,19 | 5,47 | |
| 800° C | I | 4,09 | 4,27 | 0,072 |
| | II | 4,40 | 4,60 | |
| | I | 4,15 | 4,33 | |
| 1000° C | I | 4,11 | 4,24 | 0,069 |
| | II | 4,07 | 4,29 | |

Die unter der Spalte: Mol. SO_2 auf 1 Mol. CaO berechnen sich folgendermaßen: Bei der vollständigen Verschiebung der Reaktion (2) nach rechts vermögen die ursprünglich vorhandenen 43,3 Teile CaO 61,8 Teile SO_2 zu 105,1 Teilen CaSO_4 zu binden. Tatsächlich wurden bei 900° C nur 5,36 Teile SO_2 , also: 8,68% der theoretisch möglichen Menge aufgenommen, das sind 0,087 Mol. gegenüber dem theoretischen Grenzbetrag von 1 Mol.

Die Versuche bei 800 und 1000° C zeigten eine verminderte Aufnahme von SO_2 , die sich bei der niederen Temperatur auf geringe Reaktionsgeschwindigkeit, bei der hohen Temperatur auf gesteigerte Verdrängung von SO_2 durch SiO_2 und erhöhte Dissoziation von SO_2 zurückführen läßt.

Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse zeigte sich, daß die Temperatur von 900° C unter den beschriebenen Bedingungen die stärkste Umsetzung zeitigt. Auch aus diesem Grunde wird diese Versuchstemperatur in erster Linie für die weiteren Versuche beibehalten.

B. Versuche von langer Dauer der SO_2 -Einwirkung

Im nächsten Versuch soll geklärt werden, wieviel SO_2 bei längerer Versuchsdauer unter gleichen Bedingungen überhaupt gebunden werden kann, d. h. wie und in welchem Zeitraume sich hier nach (2a) ein praktischer Endzustand einstellt. Die Versuche wurden bis zu einer Dauer von 25 Stunden ausgedehnt. Nach Ablauf jeder Stunde wurde das Oleumgefäß gewechselt und eine Wägung des Reaktionsproduktes vorgenommen. Beim ersten Versuch erfolgte eine Zwischenwägung ohne Oleumwechsel nach Verlauf von 45 Minuten.

Tabelle II

Einwirkung von SO_2 auf CaSiO_3 , 900°C , Einwaage etwa 1 g

| Dauer (Stunden) | I | | II | | III | |
|--------------------|--|---|--|---|--|---|
| | % SO_2 im Reak- tions- produkt | Mol. SO_2 Mol. CaO aufge- nommen | % SO_2 im Reak- tions- produkt | Mol. SO_2 Mol. CaO aufge- nommen | % SO_2 im Reak- tions- produkt | Mol. SO_2 Mol. CaO aufge- nommen |
| 1/4 | 4,70 | 0,080 | — | — | — | — |
| 1 | 4,89 | 0,083 | 5,03 | 0,086 | 4,97 | 0,085 |
| 2 | 5,28 | 0,090 | 5,39 | 0,092 | 5,33 | 0,091 |
| 3 | 5,57 | 0,095 | 5,69 | 0,098 | 5,64 | 0,097 |
| 4 | 5,75 | 0,099 | — | — | 5,88 | 0,101 |
| 5 | 5,91 | 0,101 | — | — | 6,07 | 0,105 |
| 6 | 6,08 | 0,105 | — | — | 6,25 | 0,108 |
| 7 | 6,20 | 0,107 | — | — | 6,37 | 0,110 |
| 8 | 6,32 | 0,109 | — | — | 6,47 | 0,112 |
| 9 | 6,44 | 0,111 | — | — | — | — |
| 10 | 6,51 | 0,113 | — | — | — | — |
| 11 | 6,60 | 0,114 | — | — | — | — |
| 12 | 6,73 | 0,117 | — | — | — | — |
| 13 | 6,79 | 0,118 | — | — | — | — |
| 14 | 6,88 | 0,120 | — | — | — | — |
| 15 | 6,91 | 0,120 | — | — | — | — |
| 16 | 6,99 | 0,122 | — | — | — | — |
| 17 | 7,10 | 0,124 | — | — | — | — |
| 18 | 7,16 | 0,125 | — | — | — | — |
| 19 | 7,29 | 0,126 | — | — | — | — |
| 20 | 7,30 | 0,128 | — | — | — | — |
| 21 | 7,38 | 0,129 | — | — | — | — |
| 22 | 7,45 | 0,130 | — | — | — | — |
| 23 | 7,52 | 0,132 | — | — | — | — |
| 24 | 7,64 | 0,134 | — | — | — | — |
| 25 | 7,69 | 0,135 | — | — | — | — |

Der Verlauf dieses Versuchs zeigte, daß nach 6 Stunden nur eine stündliche Zunahme von 0,002, nach 12 Stunden bis zum Abbruch (25 Stunden) noch eine Zunahme von 0,002 bis 0,001 Mol./Stunde stattfand.

Um festzustellen, ob die langsame Annäherung an den Endzustand daher rührt, daß die immerhin 2—3 mm betragende Schichtung des Materials im Schiffchen und eine beobachtete geringe Sinterung während des Versuchs eine verzögerte Einwirkung des SO_2 auf alle Substanzteile bewirkte, wurde bei Versuch II und III in Tab. II nach jeder Wägung das Reaktionsprodukt im Achatmörser pulverisiert und gut durchgemischt. Es ergab sich keinerlei Unterschied.

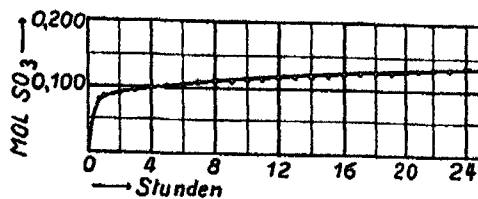
Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus Tab. II ist in Tab. III vereinigt.

Tabelle III

| Bestandteile | Vor Beginn | Nach 8 Stdn. | Nach 8 Stdn. | Nach 25 Stdn. |
|------------------------------|------------|--------------|--------------|---------------|
| CaO . . . | 43,8 % | 40,8 % | 40,5 % | 40,0 % |
| SiO ₂ . . . | 56,2 " | 58,0 " | 59,6 " | 51,9 " |
| SO ₃ . . . | — | 5,7 " | 6,5 " | 7,7 " |
| oder: | | | | |
| CaSiO ₃ . . . | 89,7 " | 76,4 " | 74,5 " | 71,7 " |
| CaSO ₄ . . . | — | 9,7 " | 11,1 " | 13,1 " |
| SiO ₂ i. Übersch. | 9,8 " | 13,4 " | 14,0 " | 14,8 " |

Den Verlauf des Versuchs veranschaulicht Fig. 6 als graphische Darstellung der molaren SO₃-Zunahme bzw. CaSO₄-Bildung in Abhängigkeit von der Zeit.

Hieraus ist zu ersehen, daß sich ein Endzustand selbst nach Verlauf von 25 Stunden nicht einstellt, daß vielmehr noch eine geringe fortlaufende Zunahme von SO₃ beobachtet wird.

Fig. 6¹⁾

Um die Frage der weiter langsam ansteigenden SO₃-Aufnahme zu klären, erweist es sich als notwendig, hier noch einige Versuche anzuführen. Zunächst soll an einem Gemisch, das zusammengemischt dem Reaktionsprodukt des 25 Stunden-Versuchs genau entspricht, die weitere Aufnahmefähigkeit von SO₃ untersucht werden. Als Substanz diente das früher schon verwendete CaSiO₃ von bekannter Zusammensetzung, eine sehr reine, geglühte Kieselsäure von 99,7–8% SiO₂ und ein CaSO₄, das vollkommen wasserfrei war und ebenfalls einen Reinheitsgrad von 99,6–7% aufwies. Der mit dem mechanischen Ge-

¹⁾ Mol. SO₃ ist abgekürzt und bedeutet hier, wie bei allen folgenden Figuren: Mol. SO₃ auf 1 Mol. CaO.

misch ausgeführte Versuch dauerte 18 Stunden. Eine Wiederholung von 1 bzw. 3 Stunden zeigte völlige Übereinstimmung.

Das Reaktionsgemisch enthielt 79,5% CaSiO_3 und 9,8% SiO_2 -Überschuß, daneben weitere 7,0% SiO_2 + 13,1% CaSO_4 . Aus Gründen der Raumersparnis sei hier nur die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs in Fig. 7 gezeigt, woraus unter Berücksichtigung von Fig. 6 zu ersehen ist, daß ein mechanisches Gemisch von gleicher Zusammensetzung, wie nach Beendigung des 25 Stunden-Versuchs, ungeachtet der Anwesenheit von CaSO_4 , noch einmal sprunghaft SO_3 aufzunehmen vermag. Dieses Verhalten des in einem Falle durch

Sättigung mit SO_3 , im anderen Falle durch mechanische Mischung erhaltenen Reaktionsproduktes läßt sich dahingehend erklären, daß, abgesehen von einem anderen Moment, das später noch besprochen werden soll, die langsame Diffusion des zunächst an der Oberfläche gebildeten

CaSO_4 in das Innere der CaSiO_3 -Teile die Einwirkung von weiterem SO_3 verzögert.

Diese Annahme läßt auch das Verhalten der mechanisch gemischten Substanz erklärlich erscheinen. Die lediglich neben den CaSO_4 -Teilchen liegenden Partikelchen von CaSiO_3 treten mit dem SO_3 in der gleichen Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen in Reaktion, wie der Verlauf der Kurve in Fig. 7 einwandfrei erkennen läßt.

Es soll nun der Versuch gemacht werden, die Reaktionsfähigkeit eines mechanischen Gemisches einerseits und eines Reaktionsproduktes andererseits durch längeres Erhitzen unter Vermeidung von SO_3 -Abgabe in einer zugeschmolzenen Quarzampulle zu ändern. Die Ampullen aus klarem Bergkristall besaßen die in Fig. 8 dargestellte Form. Die Temperatur beim Erhitzen betrug 900°C . Wie aus Fig. 8 b ersichtlich, wurde toter Raum weitestgehend vermieden. Nach dem Durchmischen der Substanz im Achatmörser erfolgte neue Einwirkung von SO_3 .

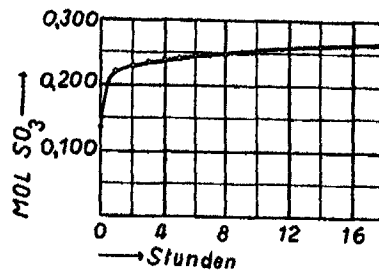


Fig. 7

Das Gemisch hatte die gleiche Zusammensetzung wie im vorhergehenden Versuch. Das Erhitzen in der Ampulle erfolgte einmal 1 Stunde lang, ein zweites Mal 40 Stunden. Die nachher bis zu 2 Stunden ausgedehnte SO_3 -Einwirkung verlief, doppelt ausgeführt, in gleicher Weise wie in Fig. 7 dargestellt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß eine merkliche Umwandlung eines mechanischen Gemisches durch Erhitzen bis zu 40 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr nicht stattfindet. Der bei der hohen Temperatur erheblich gesteigerte Druck verhindert offenbar ein Verdrängen des SO_3 durch SiO_2 , so daß die CaSO_4 -Teilchen fast vollkommen intakt bleiben, während andererseits die an den Berührungsstellen der CaSiO_3 - und CaSO_4 -Teilchen möglichen gegenseitigen Einwirkungen nicht in Erscheinung treten. Hieraus erklärt sich beim Überleiten die Ein-

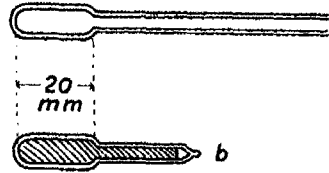


Fig. 8

wirkung des SO_3 auf die ebenfalls unverändert gebliebenen CaSiO_3 -Teilchen.

Tabelle IV

Einwirkung von SO_3 auf 40 Stunden lang erhitzte Reaktionsprodukte

| Dauer in Stunden | Material 7,69% SO_3 (Tab. II) in I | | Material 5,70% SO_3 | |
|---------------------|--|--|---|--|
| | % SO_3 im Reaktions- produkt | Mol. SO_3 Mol. CaO aufgenommen | % SO_3 im Reaktions- produkt | Mol. SO_3 Mol. CaO aufgenommen |
| 0 | 7,69 | 0,135 | 5,70 | 0,098 |
| 1 | 9,01 | 0,169 | 8,09 | 0,140 |
| 2 | — | — | 8,40 | 0,144 |
| 3 | — | — | 8,58 | 0,147 |
| 4 | — | — | 8,75 | 0,150 |

Es gelangten nunmehr noch Reaktionsprodukte, die durch Überleiten von SO_3 über Wollastonit hergestellt worden waren, in gleicher Weise zur Untersuchung. In einer vorhergehenden Prüfung wurde festgestellt, daß sich beim Erhitzen im Quarzrohr der SO_3 -Gehalt des Produktes nicht ändert.

Zu dem Versuch wurde das Reaktionsprodukt des Versuches (Tab. II, 25 Stunden) benutzt, ferner ein neues, in fünfständigem SO_2 -Überleiten gewonnenes Produkt, das 5,70% SO_3 enthielt, entsprechend 0,098 Mol. gebundenes SO_3 auf 1 Mol. CaO . Nach 40ständigem Erhitzen der Substanzen im zugeschmolzenen Rohr und nachfolgendem Zerreiben des gesinterten Körpers im Achatmörser erfolgte erneute Einwirkung von SO_3 .

Die Ergebnisse des Versuches zeigt Fig. 9.

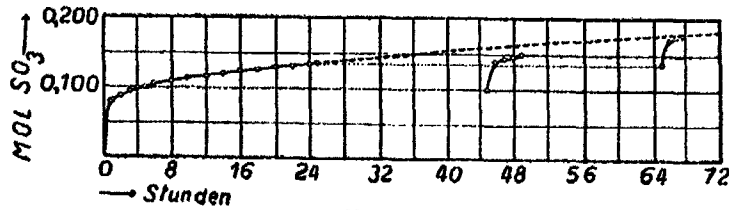


Fig. 9

Hierin entspricht die ausgezogene Linie der Kurve in Fig. 6, die fortgesetzte gestrichelte dem vermutlichen weiteren Reaktionsverlauf. Das 40ständige Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr ist durch die beiden punktierten Geraden dargestellt. Die erneute Einwirkung von SO_3 (Tab. IV) schließt sich hier, durch die beiden kurzen Kurvenäste angedeutet, an.

Die Reaktionsprodukte zeigen, hervorgerufen durch das Erhitzen, eine erneute Aufnahmefähigkeit für SO_3 , die, wie aus Fig. 9 zu ersehen, den vermutlichen Reaktionsverlauf nahezu einzuholen vermag.

Vorstehende Untersuchungen zeigen, daß eine Verdrängung von SiO_2 durch SO_3 unter 1000° , am besten bei 900°C , im Wollastonit erreicht wird. Die letzten Versuche bestätigen, daß in dem Maße, wie das SO_3 sich mit dem CaSiO_3 umsetzend, nach der Mitte der Teilchen diffundiert, von der Oberfläche von neuem SO_3 aufgenommen werden kann. Die Wollastonit-splitterchen behalten, selbst bei längerer SO_3 -Einwirkung, ihre äußere Gestalt, wie eine 400-fache mikroskopische Vergrößerung deutlich erkennen läßt.

Einen interessanten Einblick in den Mechanismus der CaSO_4 -Bildung bei der Einwirkung von SO_3 auf CaSiO_3 erhält man durch Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer, deren

Interferenzen nach gemessenen Glanzwinkeln (φ) und geschätzten Intensitäten in Fig. 10 graphisch wiedergegeben sind.

Die Aufgaben stellen dar:

- a) Den verwendeten Wollastonit
- β) Zum Vergleich ein reines, geglühtes CaSO_4 und
- γ) Das Reaktionsprodukt mit einem SO_3 -Gehalt von 6,2%, entsprechend der Bildung von 10,7% der theoretisch möglichen CaSO_4 -Menge.

Es ergibt sich nun, daß das Reaktionsprodukt, das analytisch immer noch etwa 90% des ursprünglichen CaSiO_3 enthalten muß, ausschließlich die Interferenzen von CaSO_4 zeigt.

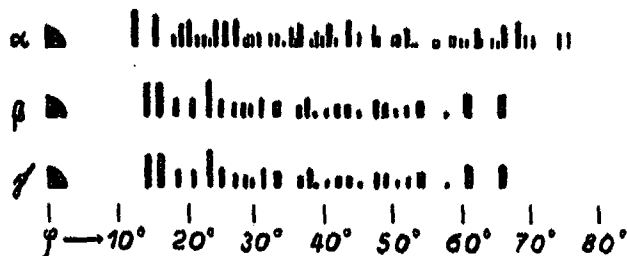


Fig. 10

Hierdurch ist zunächst bewiesen, daß sich kristallines CaSO_4 bildet, daß unter dem Einfluß dieser Reaktion das noch vorhandene CaSiO_3 seine Gitterstruktur als Wollastonit vollkommen verliert und, da neben CaSO_4 -Linien keine anderen Interferenzen auftreten, amorph wird, obwohl bei mikroskopischer Betrachtung die äußeren Formen der Krystalle vollkommen erhalten bleiben. Das Reaktionsprodukt bildet also eine Pseudomorphose nach dem Ausgangsmaterial.

Die verringerte Reaktionsfähigkeit des ursprünglichen Wollastonits nach SO_3 -Einwirkung, CaSO_4 -Bildung und Übergang in ein amorphes Gebilde läßt sich überdies beim Behandeln mit HCl leicht nachweisen; deren Einwirkung ist auf ein Reaktionsprodukt mit noch 90% des ursprünglichen CaSiO_3 ganz erheblich vermindert und verzögert. Diese Befunde sind insofern bemerkenswert, als in der Regel amorphe Gebilde, weil energiereicher, reaktionsfähiger sind, als die entsprechenden stabileren kristallinen Phasen.

Von dem Knickpunkt des Kurvenverlaufs (Fig. 6) an dürfte die Umwandlung in amorphes CaSiO_3 beendet sein.

Die SO_2 -Aufnahme ist jetzt infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Produktes bedeutend träger. Von hier an spielen die schon erwähnten Diffusionsvorgänge für den Weiterverlauf und die Beendigung der Reaktion eine entscheidende Rolle.

Durch das langandauernde Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, wobei das SO_2 keine Gelegenheit zum Entweichen findet, teilt sich das zuerst an der Oberfläche der CaSiO_3 -Teile angereicherte SO_2 der ganzen Substanz gleichmäßig mit, so daß von neuem dargebotenes SO_2 aufgenommen werden kann, bis an den äußeren Schichten der Teilchen die Sättigung wieder erreicht ist (Fig. 9).

Die in der ersten Stunde der SO_2 -Einwirkung gebildete Hauptmenge des CaSO_4 ist für die Beurteilung der Vorgänge bei der Veraschung einer Kohle von Wichtigkeit. Hierbei steht ein größerer Zeitraum, um Reaktionen zwischen dem verbrennenden Kohlenschwefel und der zurückbleibenden Aschesubstanz zu ermöglichen, auch nicht zur Verfügung.

Die Menge des auf das CaSiO_3 einwirkenden SO_2 ist, infolge der erheblichen Dissoziation, eine verhältnismäßig geringe. Der ungefähr zu erwartende Betrag des Zerfalls von etwa 85% dürfte allerdings, bei Abwesenheit eines spezifischen Katalysators, nicht erreicht werden.

Teil II

Die Bindung des Schwefels im Glührückstand mit vorwiegend sauren Eigenschaften bei der Verbrennung von Pyrit mit Silicaten

Bei der Veraschung der Kohle wird in den meisten Fällen Pyrit als Hauptlieferant des Schwefels im Gase in Frage kommen. Die in der Einleitung bereits erläuterte Sulfatbildung soll in den folgenden Versuchen durch Verbrennen von Gemischen von Pyrit und Wollastonit untersucht werden.

Verbrennung von Gemischen aus Pyrit + Wollastonit

Eine im Döhlener Kohlenbecken bei Dresden vorkommende außerordentlich asche- und insbesondere pyritreiche Kohle, mit über 31% FeS_2 und einem Glührückstand von nahezu 34%₀, bindet, trotz starken SiO_2 -Überschusses, Schwefel als Sulfat in

der Asche.¹⁾ Durch dieses Verhalten der Aschesubstanz veranlaßt, werden verschiedene Gemische von Pyrit und stark SiO_2 -haltigem Wollastonit mit zum Teil erheblichen Pyritgehalten verbrannt. Um das in diesem sauren Medium geringe S-Bindungsvermögen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, soll die Verbrennung bei 650 und 900°C vorgenommen werden, außerdem wird bei einigen Versuchen Sauerstoff, anstatt Luft, zur Verbrennung benutzt. Auf den Zusatz von C wird im allgemeinen verzichtet, da ohnehin wesentliche Abweichungen hierdurch nicht zu beobachten waren.

Als Material für die Versuche dienten die in Tab. V aufgeführten Substanzen, dargestellt in Analysenmittelwerten.

Tabelle V

| CaSiO ₃ | | Pyrit von Elba | | | |
|-----------------------|----------|---------------------------------------|-----------------------------|--------|---------|
| SiO ₂ % | CaO % | SO ₂ wasserlöslich % | Rückstand unlöslich % | S % | Fe % |
| 58,2 | 39,8 | 0,15 | 0,66 | 52,8 | 47,0 |

Die Zusammensetzung des Wollastonit betrug: 81,5% CaSiO_3 + 18,0%, die des Pyrit: 97,6% FeS_2 + 1,6% Eisenüberschuß.

Ausführung der Versuche

In den nun folgenden Versuchen wurde das CaSiO_3 mit dem Pyrit, beide feinst pulverisiert, in einem Achatmörser innigst gemischt und in einem elektrischen Röhrenwiderstandsofen bei 650 bzw. 900°C durch Überleiten von Luft mit einer Geschwindigkeit von wieder 6 Liter/Stunde verbrannt. Der Pyritgehalt betrug in je sechs Versuchen etwa 60, 50, 40, 30, 20 und 10% der Mischung. Die Substanz befand sich in einem unglasierten Porzellanschiffchen.

Der Endpunkt der Verbrennung mußte genauest bestimmt werden, da ein Erhitzen des Reaktionsproduktes länger als unbedingt nötig, wegen der, wie festgestellt, sofort einsetzenden

¹⁾ Die genauen Angaben seien später, bei Untersuchung des Verhaltens dieser Aschesubstanz selbst, aufgeführt.

erheblichen SO_2 -Abgabe, vermieden werden mußte. Als Endpunkt der Verbrennung wurde derjenige Zeitpunkt festgelegt, bei dem der gesamte, an Eisen gebundene Schwefel verbrannt war, also auch durch Dissoziation des FeS_2 , nach: $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}$ gebildetes FeS verschwunden war. Dieser Augenblick ließ sich sehr scharf am SO_2 -Gehalt der Abgase erkennen. Dieser sank bei beendeter Abröstung ganz rasch ab, wie sich durch Titration mit $n/10$ - bzw. $n/100$ -Jodlösung nachweisen ließ. Wurde über das Reaktionsprodukt weiterhin Luft geleitet, so konnten, solange noch Sulfat im Produkt vorhanden war, geringe Mengen SO_2 im Abgase nachgewiesen werden, die durch Dissoziation des durch die SiO_2 verdrängten SO_3 entstanden waren.

Der wie früher erzeugte Luftstrom wurde in folgender Reihenfolge mit H_2SO_4 , KOH , Natronkalk und CaCl_2 behandelt, ehe er im elektrischen Ofen über das Schiffchen mit Substanz geleitet wurde.

Die Abgase konnten aus dem Porzellanrohr des Ofens durch einen Dreiweghahn in zwei verschiedenen Richtungen abgeleitet werden. Einmal in das Gefäß *A*, dessen Anordnung aus Fig. 11 genauer zu ersehen ist. In diesem mit Rührwerk versehenen Rohr befand sich Wasser, das mit etwas Stärkelösung versetzt war. Die Bürette *Bü* gestattete das Zutropfenlassen von Jodlösung, so daß jederzeit kontrolliert werden konnte, ob noch wesentliche Mengen SO_2 im Abgase vorhanden waren. Die Prüfung geschah in der Weise, daß ein Überschuß von Jod durch das durchstreichende Gas unter kräftiger Rührung entfärbt wurde. In den Zwischenzeiten wurde, um ein unnützes Ansteigen des Flüssigkeitsniveaus in *A* zu vermeiden, der Gasstrom durch Umschalten nach einem gleichen mit KOH beschickten Gefäße geleitet.

Die Verbrennung war beendet, wenn die Entfernung von einem Tropfen zugefügter Jodlösung, entsprechend etwa 0,1 mg SO_2 , mehr als 20 Sekunden dauerte, was sehr scharf zu erkennen war, da die Entfärbungsdauer der mit Jod versetzten

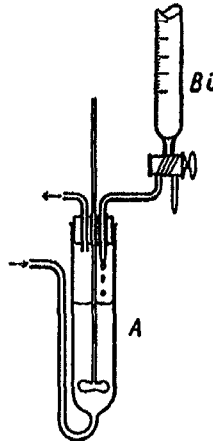


Fig. 11

Die Verbrennung war beendet, wenn die Entfernung von einem Tropfen zugefügter Jodlösung, entsprechend etwa 0,1 mg SO_2 , mehr als 20 Sekunden dauerte, was sehr scharf zu erkennen war, da die Entfärbungsdauer der mit Jod versetzten

Stärkelösung beim Ende der Verbrennung innerhalb 4—5 Tropfen von 1 bis etwa 80 Sekunden anstieg, wobei noch die Dauer des Fortführens der nach vollendeter Verbrennung noch im Rohre befindlichen SO_2 -Mengen verzögernd wirkte. Das Schiffchen mit dem Reaktionsprodukt, das durch diese genaue Feststellung nicht viel mehr als 1 Minute der Erhitzung im Luftstrom ausgesetzt war, wurde dann sofort aus dem Ofen gezogen. Bei Einhaltung dieser Maßnahmen waren, wie in mehreren Versuchen mit verschiedenen Gemischen festgestellt wurde, keine quantitativ erfaßbaren Mengen von Sulfid- und Sulfitschwefel oder Ferroeisen vorhanden. Es fand sich vielmehr nur noch Sulfatschwefel als CaSO_4 .

Zu den Versuchen wurde 0,5 g Gemisch verwendet. Mit der Einwaage über diesen Betrag hinauszugehen empfiehlt sich nicht, da die zu lange Dauer der Verbrennung eine Zersetzung des bereits gebildeten Reaktionsproduktes herbeiführt und so das Ergebnis der Aufnahmefähigkeit von SO_2 trübt. Die Reaktion war in allen Fällen in 5—10 Minuten beendet. Durch die bei weiterer Erhitzung nachfolgende Zersetzung des Produktes war eine ganz geringe SO_2 -Entwicklung von etwa 0,1 mg in 2 Minuten zu beobachten.

Als Analysenmethode wurde die früher bereits erwähnte Aufschließung des Sulfats mit dreimal je 25 ccm Ammoncarbonatlösung verwendet. Die vom Rückstand abfiltrierte Lösung, die das Sulfat als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gelöst enthielt, wurde eingedampft und mit HCl mehrfach abgeraucht, um die eventuell in Lösung gegangene SiO_2 auszuscheiden. Nach abermaligem Filtrieren erfolgte die Fällung als BaSO_4 .

Vor Beginn der Versuche wurde in besonderen Prüfungen festgestellt, daß einerseits die Verbrennung von Pyrit allein im Rückstand keinerlei S hinterließ, andererseits im Verbrennungsrückstand der Gemische kein Ferroeisen nachgewiesen werden konnte. Die Bildung des Fe_2O_3 ist unter den einzuhaltenden Versuchsbedingungen einer, wie später gezeigt werden wird, sachgemäß im Tiegel ausgeführten Veraschung durchaus entsprechend.

Die Versuche wurden ergänzt durch eine Verbrennung bei 1000°C mit 60% FeS_2 , für die Verbrennung mit Sauerstoff kamen zwei Gemische mit 10 und 60% FeS_2 -Zusatz zur Verwendung.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen. Da eine Regulierung des Sauerstoffes mit dem Rossignolschen Reduzierventil unter direkter Anschaltung an den Strömungsmesser nicht tunlich ist und bei der Zwischenschaltung eines Sicherheitsventils erhebliche Druckschwankungen kaum auszugleichen sind, wird eine in Fig. 12 näher erläuterte Vorrichtung verwendet, die gestattet, Gase, die eine beliebig festzulegende Strömungsgeschwindigkeit haben sollen, aus Bomben direkt zu entnehmen. Diese Vorrichtung erlaubt außerdem, gegenüber dem Gebrauch eines Gasometers mit Mariottescher Flasche, einen gedrängteren Aufbau der Apparatur und ist, an einem Stativ befestigt, jederzeit zur Verfügung.

Der bei *E*, Fig. 12, an die Bombe direkt angeschlossene Druckregler besteht aus einem graduierten Meßzylinder *M*, der mit einem mit drei Durchführungen versehenen Stopfen verschlossen ist. Der Sauerstoffstrom tritt bei *E* in das als *Z*-Stück ausgebildete Kapillarrohr ein und verläßt die Apparatur bei *A*, wo der vor dem Strömungsmesser befindliche Schraubquetschhahn den Gasstrom reguliert und drosselt. Durch diese Drosselung wird die in *M* befindliche Sperrflüssigkeit, in vorliegendem Falle H_2O , durch das Steigrohr *St* in das Reservoir *R* gedrückt. Ist das untere Ende des bis zu einem beliebigen Niveaupunkte *N* eingeführten Rohres *U* erreicht, so entweicht durch dieses als Gasüberlauf dienende Rohr der überschüssige Sauerstoff; das hierbei mitgerissene Wasser fließt in das Gefäß *R*.

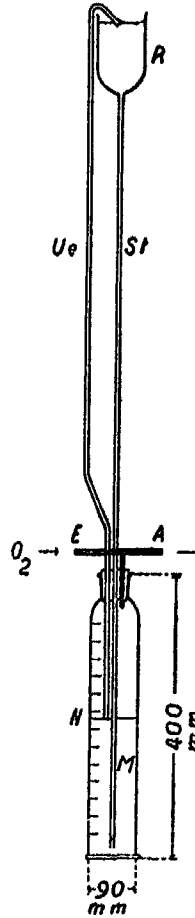


Fig. 12

Während des Versuchs ist also lediglich durch Regulieren des Reduzierventils an der Bombe das Niveau der Sperrflüssigkeit im Meßgefäß *M* in Höhe von *N* zu halten. Die genaue

Regulierung geschieht selbstverständlich vor dem Strömungsmesser mit dem Schraubenquetschbahn.

Tab. VI enthält die Ergebnisse der Untersuchungen mit Einschluß zweier Vergleichsversuchungen im Tiegel mit 50 bzw. 10% FeS_2 -Zusatz. Für diese Tiegelversuchungen werden unglasierte Porzellantiegel verwendet, da Pt durch größere Mengen Eisen zu stark angegriffen wird.

Besprechung

der Ergebnisse der Pyrit-Wollastonit-Verbrennungen

Zu den in Tab. VI vereinigten Resultaten ist erläuternd zu bemerken, daß die unter a) SO_2 , b) aufgeführten Werte die im Produkt gefundenen SO_2 -Gehalte, auf 100 Teile Einwaage umgerechnet, darstellen. Diese Werte dienen als Grundlage zur Berechnung der vom CaO gebundenen Mol. SO_2 und der Prozente des vom ursprünglichen gebundenen bzw. verflüchtigten Schwefels, der dem bei Kohleuntersuchungen ermittelten verbrennlichen oder schädlichen Schwefel entspricht.

Tabelle VI. Ergebnisse der Pyrit-Wollastonit-Verbrennungen

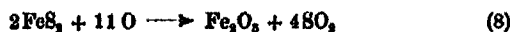
| Maxim. mögl. SO_2 -Aufnahme bez. auf 100 T. Einwaage | 22,4% | 28,1% | 33,7% | 39,4% | 45,0% | 50,5% |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Gemische: . . . | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | A ₅ | A ₆ |
| | CaSiO ₃ : 32,8% | CaSiO ₃ : 40,8% | CaSiO ₃ : 48,9% | CaSiO ₃ : 57,1% | CaSiO ₃ : 65,2% | CaSiO ₃ : 73,3% |
| Zusammensetzung der Gemische | CaO: 15,7% | CaO: 19,7% | CaO: 23,6% | CaO: 27,6% | CaO: 31,5% | CaO: 35,4% |
| | FeS ₂ : 58,5% | FeS ₂ : 48,8% | FeS ₂ : 39,0% | FeS ₂ : 29,8% | FeS ₂ : 19,5% | FeS ₂ : 9,8% |
| | S: 31,3% | S: 26,1% | S: 20,8% | S: 15,7% | S: 10,4% | S: 5,2% |
| 650° C mit Luft | | | | | | |
| Dauer der Verbrennung in Min. | 10 | 10 | 7—8 | 6—7 | 5 | 3—4 |
| % SO_2 in 100 T. Prod. a) | 0,62 | 0,65 | 0,72 | 0,62 | 0,51 | 0,48 |
| 100 T. Einw. b) | 0,50 | 0,55 | 0,63 | 0,56 | 0,48 | 0,47 |
| Von CaO aufgenommene Mol. SO_2 | 0,022 | 0,020 | 0,019 | 0,014 | 0,011 | 0,009 |
| Gebundene % S | 0,64 | 0,84 | 1,20 | 1,63 | 1,88 | 2,65 |
| Verflücht. % S | 99,4 | 99,2 | 99,8 | 98,8 | 98,8 | 96,8 |

Tabelle VI (Fortsetzung). 800° C mit Luft

| Dauer der Verbrennung in Min. | 5-6 | 7-8 | 5-8 | 5 | 3-5 | 3 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % SO ₂ in 100 T. Prod. a) | 1,07 | 1,16 | 1,28 | 1,20 | 1,16 | 0,99 |
| 100 T. Einw. b) | 0,86 | 0,97 | 1,12 | 1,09 | 1,09 | 0,96 |
| Von CaO aufgenommene Mol. SO ₂ | 0,038 | 0,035 | 0,033 | 0,028 | 0,024 | 0,019 |
| Gebundene % S | 1,09 | 1,49 | 2,08 | 2,30 | 4,23 | 7,50 |
| Verflücht. % S | 98,9 | 98,5 | 97,9 | 97,2 | 95,8 | 92,5 |

| Dauer der Verbrennung in Min. | 650° C m. O ₂ | | 900° C m. O ₂ | | 1000° m. Luft | Im Tiegel | |
|---|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 6 | 3 | 4-5 | 3-4 | 3 | 15-16 | 13-15 |
| Gemische: . . . | A ₁₁ | A ₁₂ | A ₁₁ | A ₁₂ | A ₁₁ | A ₁₂ | A ₁₂ |
| % SO ₂ in 100 T. Prod. a) | 1,10 | 0,76 | 1,51 | 1,18 | 0,77 | 1,15 | 1,10 |
| 100 T. Einw. b) | 0,89 | 0,74 | 1,21 | 1,10 | 0,62 | 0,97 | 1,08 |
| Von CaO aufgenommene Mol. SO ₂ | 0,040 | 0,015 | 0,054 | 0,022 | 0,028 | 0,035 | 0,021 |
| Gebundene % S | 1,15 | 5,57 | 1,57 | 3,46 | 0,80 | 1,49 | 8,27 |
| Verflücht. % S | 96,8 | 94,4 | 98,4 | 91,5 | 99,2 | 98,5 | 91,7 |

Bei den Verbrennungen bildet das nach:



auf tretende SO₂ nach (1), begünstigt durch das anwesende Fe₂O₃, genügende Mengen SO₂, die nach (2b) reagieren. Das Maximum der SO₂-Aufnahme liegt bei etwa 40% FeS₂-Zusatz. Trotz der bei der niederen Temperatur stärker begünstigten SO₂-Bildung liegen die bei 650° C im Reaktionsprodukt gefundenen SO₂-Werte infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs (2) bedeutend niedriger. Bei der Verbrennung mit Sauerstoff liegen die bei der niederen Temperatur gefundenen Werte im Verhältnis höher, erklärlich durch die wesentliche Temperaturerhöhung, die hierbei eintritt, eine entsprechende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkend. Die bei beiden Temperaturen der Sauerstoffverbrennung erzielten höheren SO₂-Gehalte sind besonders durch die Abwesenheit des an den vorliegenden Reaktionen unbeteiligten Stickstoffs zu erklären, der sonst das SO₂ verdünnt, wesentlich rascher fortführt und das Gleichgewicht (1) nach rechts ver-

schiebt. Eine gewisse Rolle spielt auch hier die verkürzte Verbrennungszeit, die der Verdrängung von SO_2 durch SiO_2 entgegenarbeitet. Die Ergebnisse zeigen, trotz wesentlich verschiedener Mischungsverhältnisse, untereinander keine sehr starken Abweichungen. Die zum Vergleich im Tiegel ermittelten Werte ergeben in einem Falle (50% FeS_2) völlige Übereinstimmung, im andern Falle (10%) eine geringfügige Abweichung von den im elektrischen Ofen erhaltenen Resultaten. Die sorgfältigste Durchmischung und Durchlüftung des Tiegels während der Verbrennung durch öfteres Drehen ist hier allerdings unbedingte Voraussetzung. Der aus dem Versuch bei 1000°C ermittelte Wert liegt, wie nach den in Teil I gewonnenen Erfahrungen zu erwarten war, verhältnismäßig niedrig.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich auch, daß der Bruchteil des von dem CaO maximal aufzunehmenden SO_2 , unter dem Einfluß des den sauren Charakter des Gemisches verursachenden SiO_2 , ein recht kleiner ist, der mit sinkendem CaSiO_3 -Gehalt ansteigt, da dem CaO des Silicates in diesem Falle ein wachsender Überschuß von S dargeboten wird.

Betrachtet man endlich die Ergebnisse vom Standpunkte des gebundenen bzw. verflüchtigten Schwefels, so zeigt die Bindung des S im Reaktionsprodukt eine starke Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden CaSiO_3 -Teilen.

Im großen und ganzen sind die Differenzen, die bei der Aschebestimmung der Kohle unter Berücksichtigung der in der Asche gebundenen S-Menge auftreten, nicht zu vernachlässigen, selbst, wenn die Aschenbestandteile durchaus saurer Natur sind, z. B. Silicate mit SiO_2 -Überschuß. Wenn also, wie bei dem Versuch von 900°C und im Tiegel mit 10% FeS_2 -Zusatz gezeigt wird, etwa 8% der im FeS_2 enthaltenen S-Menge, bei der Bildung von SO_2 sind es gewichtsmäßig 20% der angewandten S-Menge, im Verbrennungsprodukt verbleibt, so ergeben sich oben Gewichtsüberschüsse des Reaktionsproduktes von rund 1%.

Dieser Mehrbetrag kann bei den entsprechenden Mischungsverhältnissen bis zu etwa 1,5% ansteigen. Bei den zur Ausführung gelangten Versuchen wurde dieses Maximum bei einem Mischungsverhältnis von etwa 40% FeS_2 , etwa 50% CaSiO_3 und etwa 10% SiO_2 erreicht.

Der Einfluß des C bei Bindung des SO_2 im Glührückstand

Da die Frage wichtig erscheint, ob bei Anwesenheit von Kohlenstoff der Verlauf der Reaktion wesentlich beeinträchtigt wird, folgt jetzt ein Versuch, bei dem ein Gemisch von Zuckerkohle, Pyrit und Wollastonit, innigst vermischt, verbrannt wurde. Bei der Untersuchung des Verbrennungsproduktes wurde besonderer Wert auf die Prüfung gelegt, ob andere Schwefelverbindungen als Sulfat vorhanden waren. Als Kohlenstoffzusatz fand eine Zuckerkohle Verwendung, die 1,25% Asche hinterließ und, auf 100 Teile Kohle bezogen, 0,03% SO_2 im Aschenrückstand aufwies. Das zur Verbrennung gelangte Gemisch enthielt: 24,4% CaSiO_3 (11,8% CaO), 39,0% FeS_2 (20,8% S) und 29,6%. Die bei 900° C im Luftstrom ausgeführte Verbrennung ergab im Mittel aus vier Parallelversuchen: 0,93% SO_2 im Reaktionsprodukt, bezogen auf Einwaage = 0,55%. Der gebundene Schwefel betrug im Mittel 1,06% des im Gemisch vorhandenen. Der Bruchteil des SO_2 , der von 1 Mol. CaO gebunden wurde, ergab in Mol. = 0,081. Da das Reaktionsprodukt einem Gemisch von 57,2% Wollastonit entsprach, wenn kein C zugemischt worden wäre, so verringert sich die SO_2 -Bindung nur um ein Geringes beim Vergleich mit den in Tab. VI unter A₁₁, 900° mit Luft, angegebenen. Diese erklärt sich aus der Anwesenheit des langsam verbrennenden C, wodurch das Reaktionsprodukt längerer Erhitzung ausgesetzt ist. Die Verbrennung war ohne C-Zusatz in 5—6 Minuten beendet, während das Zufügen von C die Verbrennungszeit bis auf 18 bis 20 Minuten heraufsetzte. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab außer Sulfat nur ganz geringe Spuren von Sulfid und Sulfit, wodurch bei Anwesenheit von C das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Verbrennung von Pyrit anzunehmen ist.

Das Verhalten von Kaolin als Silicat des Glührückstandes

Bei der Betrachtung des Einflusses von Silicaten auf die Bindungsfähigkeit des Schwefels bei der Veraschung von Kohlen sind natürlich auch Basen anderer Silicate als CaSiO_3 von

schwefelbindender Eigenschaft. Als sehr häufig in Kohlen vorkommender mineralischer Bestandteil sei hier etwa Ton erwähnt, der in der Hauptsache ein Aluminiumsilicat darstellt, das zum Unterschiede des Ca-Silicats allerdings bei erhöhter Temperatur unter Abgabe von Konstitutionswasser in freies SiO_2 und Al_2O_3 zerfällt. Dieses Al_2O_3 nimmt nun, wenn auch nur in sehr geringem Maße, SO_2 auf.

Tabelle VII
Zusammensetzung des Zettlitzer Kaolins

| Bestandteile | Kaolin mit H_2O | Kaolin geglüht |
|--|---------------------------------|----------------|
| SiO_2 | 46,8 % | 53,5 % |
| Al_2O_3 | 39,6 | 45,2 |
| CaO | 0,15 | 0,17 |
| $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | 0,15 | 0,17 |
| Fe_2O_3 | 0,76 | 0,87 |
| H_2O | 12,61 | — |

Zur Verwendung kam Zettlitzer Kaolin mit und ohne Konstitutionswasser. Zusammensetzung Tab. VII. Die Gemische enthielten 60 und 40% Pyrit neben geglühtem Kaolin. Um eine der wasserfreien entsprechende Mischung zu verwenden, wurde bei Verwendung wasserhaltigen Kaolins 54 und 31% FeS_2 der Mischung zugefügt.

Tabelle VIII
Verbrennungen von Kaolin-Pyritgemischen mit Luft bei 900° C

| Zusatz zum Pyrit | Kaolin geglüht | | Kaolin mit H_2O | | CaSiO_3 *) | |
|--------------------------------------|----------------|------|---------------------------------|------|---------------------|------|
| | 40% | 60% | 46% | 69% | 40% | 60% |
| % S in der Einwaage | 31,3 | 26,3 | 28,2 | 16,2 | 31,3 | 20,3 |
| % SO_2 im Produkt | 0,56 | 0,41 | 0,54 | 0,48 | 1,07 | 1,28 |
| Gebundene % S | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,93 | 1,00 | 2,03 |
| Verflüchtigte % S | 99,4 | 99,3 | 99,4 | 99,1 | 98,9 | 97,9 |
| Dauer der Verbrennung in Minuten | 0-7 | 4-5 | 7 | 3-4 | 5-8 | 5-8 |

*) Zum Vergleich beigelegt.

In Tab. VIII sind die Ergebnisse als Mittelwerte aus je zwei Verbrennungen zusammengefaßt. Die SO_2 -Bindungsfähigkeit von Kaolin ist, verglichen mit der des CaSiO_3 , bedeutend

geringer, eine Gewichtsvermehrung der Aschensubstanz unter den vorliegenden Bedingungen hervorrufend. Der Betrag, der auf Rechnung des Al_2O_3 zu setzen ist, erweist sich als noch geringer, wenn der Einfluß des im Kaolin vorhandenen CaO und der Alkalien berücksichtigt wird.

Teil III

Die Bindung des Schwefels im Glührückstand
bei der Verbrennung von Pyrit im Gemisch mit Ca-Verbindungen
vorwiegend basischen Charakters bei 900°C

Neben den Kohlen mit Aschebestandteilen vorwiegend sauren Charakters gibt es bekanntlich auch solche mit ausgesprochen basischen Bestandteilen. Hierunter sind insbesondere Braunkohlen zu zählen, die sehr oft mit beträchtlichen Anteilen CaCO_3 vermischt vorkommen. Dieses CaCO_3 gibt bei der Veraschung CO_2 ab und bindet dann große Mengen Schwefels, die hauptsächlich von der Verbrennung des Pyrits bzw. Markasits, der sehr häufiger Begleiter der Braunkohle ist, herrühren.

Bei Untersuchungen im hiesigen Institut¹⁾ lagen zum Teil Kohlen vor, worin CaO an organische Stoffe, und zwar im vorliegenden Falle an Huminsäuren, statt an CO_2 gebunden war. Die Untersuchungen wurden daher durch zwei Beispiele mit organischen Ca-Salzen dahingehend erweitert, daß noch je ein Pyrit-Ca-Formiatgemisch und ein Pyrit-Ca-Benzoesäuregemisch verbrannt wurde, um die Bindungsmöglichkeit des Schwefels auch unter diesen Umständen kennenzulernen.

Zur Untersuchung gelangten folgende Gemische:

- | | |
|---|--|
| 1. 10% FeS_2 + 90% CaCO_3 | 5. 40% FeS_2 + 30% C + 30% CaCO_3 |
| 2. 40% „ + 60% „ | 6. 40% „ + 30% C + 15% „ + 15% |
| 3. 60% „ + 40% „ | 7. 60% „ + 40% $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ [CaSiO_3] |
| 4. 97% „ + 3% „ | 8. 40% „ + 60% $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ |

1. Das verwendete Material

Als Substanzen dienten der bereits verwendete Pyrit von 97,6% FeS_2 , Wollastonit von 81,5% CaSiO_3 -Gehalt, die oben genannte Zuckerkohle von 98,8% C-Gehalt und reinstes CaCO_3 ,

¹⁾ Diplomarbeit Heegård, Dresden 1931.

(Merck). Als kohlenstoffärmeres kam $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, als kohlenstoffreicheres $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ zur Anwendung. Das letztere enthält Krystallwasser, $(2\text{H}_2\text{O})$, das sich aber durch Erhitzen auf 105°C leicht beseitigen läßt.

Der Formel nach müssen

im $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$: 19,87% CaO und im $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$: 48,10% CaO enthalten sein. Die Analyse der beiden vorliegenden Salze ergab folgende Werte (Mittel aus je zwei Parallelbestimmungen):

Ca-Benzolat: 20,23% CaO; Ca-Formiat: 48,61% CaO.

2. Die Ausführung der Verbrennungen

Die Verbrennung wurde wieder im elektrischen Ofen unter Überleiten von Luft bei 900°C vorgenommen und das Ende der Verbrennung wie früher ermittelt. Die Verbrennungsdauer war hier wesentlich länger, als bei der Verbrennung von Gemischen mit Pyrit + CaSiO_3 . Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn die Abgase einen Tropfen $n/10$ -Jodlösung in dem in Fig. 8 dargestellten Gefäß in 20 Sek. entfärbten. Bei vorzeitiger Unterbrechung konnte qualitativ Ferroeisen festgestellt werden, was sich auch äußerlich in einer, besonders an der Unterseite des leicht gefritteten Reaktionsproduktes stellenweise auftretenden dunkleren Verfärbung bemerkbar machte. Der bei normalem Reaktionsverlauf noch vorhandene Sulfid- und Sulfit-S lag nur an Ca gebunden vor. Das CaS und CaSO_3 verbrannte, bzw. zersetzte sich selbstverständlich weiter, jedoch in bedeutend langsamerem Maße, so daß es geboten erschien, um die Zwischenprodukte noch zu erfassen, den Versuch hier abzubrechen.

3. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte

Da in erster Linie die Gewichtsveränderungen der Verbrennungsprodukte durch aufgenommene S-Verbindungen von Interesse sind, werden die Analysenergebnisse so berechnet, daß Sulfid als Sulfid-S oder S, Sulfit als SO_3 und Sulfat als SO_3 angegeben werden kann.

Die Bestimmung des Sulfids neben Sulfit wurde auf folgende Weise vorgenommen:

a) Bestimmung von Sulfid-S + SO₂. Ein Teil des erhaltenen Verbrennungsproduktes wurde mit einer abgemessenen Menge mit HCl angesäuerter n/100-Jodlösung versetzt und mit n/100-Na₂S₂O₃-Lösung zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter Jod entsprachen dem Verbrauch der Summe der Bestandteile.

b) Bestimmung von Sulfid-S allein. Der zweite Teil des Reaktionsproduktes wurde in einen Rundkolben von etwa 100 ccm Fassungsvermögen eingewogen und der Sulfid-S nach dem Versetzen mit verdünnter HCl durch Erhitzen am Rückflußkühler und Durchleiten von CO₂ als H₂S in mit Cd-Acetat-Lösung (2,5 % Cd-Acetat in 20 Prozent Essigsäure) gefüllte 10 Kugelrohre als Vorlagen übergetrieben. Der Inhalt der Vorlagen wurde nachher im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 60 bis 70° C 20 Minuten sieden gelassen, um in Lösung befindliches und an dem CdS okkludiertes SO₂ auszutreiben. Nach dem Abkühlen wurde n/100-Jodlösung im Überschuß zugegeben, angesäuert und nach einigem Umschütteln mit Na₂S₂O₃ zurücktitriert. Ergebnis: Sulfid-S.

c) Bestimmung des SO₂. Aus der Differenz der auf gleiche Einwaagen umgerechneten Verbräuche der Bestimmung von a) und b) errechnet sich: SO₂.

d) Bestimmung des SO₃. Nach Dekantieren der im Kölbchen befindlichen Lösung und mehrfachem Digerieren des Rückstandes mit heißer HCl wird aus den vereinigten Lösungen Eisen und SiO₂ in bekannter Weise abgeschieden und das SO₃ als BaSO₄ gefällt: SO₃.

Besprechung und Auswertung der Ergebnisse

Bei der Betrachtung der in der Tab. IX dargestellten Versuchsergebnisse ist zunächst hervorzuheben, daß die Hauptmenge des Schwefels als SO₂ in den Verbrennungsprodukten vorhanden ist, und zwar sind diese SO₂-Werte genügend reproduzierbar. Es liegen hier Zwischenprodukte der S-Verbrennung vor, im Gegensatz zum Sulfat, das, wie später noch näher bewiesen werden soll, als Endprodukt der Schwefelverbrennung bei der Veraschung anzusehen ist und sich in allen Aschen, insbesondere basischer Natur, in mehr oder weniger großer Menge vorfindet. Das in den Produkten ent-

Tabelle IX

Verbrennung von Gemischen aus Pyrit + Ca-Verbindungen, die basisch reagierende Reaktionsprodukte ergeben, bei 900° C im Luftstrom

| Nr. | Zusammensetzung des Gemisches in % | Verbrennungszeit in Min. | Prozentgehalte der Reaktionsprodukte | | In der Asche geb. S, in % des im Gemisch vorhandenen S | | | | Fücht. | | An S-Verb. geb. % Ca |
|-----|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------|--|----------------|----------------|----------------|--------|------|----------------------|
| | | | SO ₂ % | SO ₃ % | Als Sulfid-S % | Als Sulfat-S % | Als Sulfid-S % | Als Sulfat-S % | S % | S % | |
| 1 | I | 2 | 18,11 | 1,22 | 0,72 | 77,8 | 9,0 | 10,8 | 97,6 | 2,4 | 17,3 |
| | II | 2 | 12,47 | 1,06 | 0,63 | 75,8 | 8,8 | 9,6 | 93,7 | 6,3 | 16,9 |
| 2 | I | 4 | 30,9 | 3,27 | 2,84 | 52,9 | 7,0 | 12,2 | 72,1 | 27,9 | 78,0 |
| | II | 6 | 30,9 | 1,87 | 1,61 | 52,6 | 4,0 | 6,9 | 63,5 | 36,5 | 68,7 |
| 3 | I | 14 | 20,3 | 1,50 | 1,59 | 22,4 | 2,0 | 4,2 | 28,6 | 70,8 | 69,6 |
| | II | 14 | 21,7 | 2,08 | 2,62 | 22,8 | 2,7 | 7,0 | 32,5 | 67,5 | 79,0 |
| 4 | I | 15 | 2,97 | 0,07 | 0,13 | 1,8 | 0,04 | 0,2 | 2,0 | 98,0 | 97,8 |
| | II | 15 | 2,95 | 0,05 | 0,05 | 1,8 | 0,04 | 0,07 | 1,9 | 98,1 | 90,3 |
| 5 | I | 25 | 22,4 | 1,47 | 1,69 | 24,8 | 2,1 | 4,7 | 31,6 | 68,4 | 68,2 |
| | II | 30 | 24,8 | 0,86 | 0,78 | 28,5 | 0,5 | 2,3 | 26,3 | 73,7 | 67,6 |
| 6 | I | 24 | 10,78 | 0,51 | 0,32 | 12,0 | 0,7 | 0,9 | 13,6 | 86,4 | 58,9 84,9 |
| | II | 20 | 11,23 | 0,26 | 0,36 | 12,5 | 0,4 | 1,0 | 12,9 | 87,1 | 3) b) 1) 60,2 35,4 |
| 7 | I | 10 | 19,7 | 0,95 | 1,82 | 17,3 | 1,1 | 4,2 | 23,2 | 76,8 | 72,3 |
| | II | 8 | 18,5 | 0,99 | 2,08 | 16,8 | 1,1 | 4,7 | 22,5 | 77,5 | 70,7 |
| 8 | I | 7 | 10,98 | 1,87 | 0,90 | 8,7 | 1,9 | 1,8 | 13,4 | 86,6 | 37,3 |
| | II | 8 | 10,13 | 1,59 | 1,20 | 8,2 | 1,6 | 2,4 | 12,2 | 87,8 | 36,7 |

) Die Werte b) sind auf das Gesamt-CaO bezogen, a) dagegen nur auf das aus dem CaCO₃ stammende CaO (8,4%).

haltene Sulfid und Sulfat ist, wie aus der Übersicht hervorgeht, trotz möglichst gleicher Versuchsbedingungen in einigen Fällen (Nr. 2, 3, 5) in etwas wechselnden Mengen vorhanden.

Es zeigt sich nun, daß bei Verbrennung der Pyrit-Carbonatgemische wieder ein Maximum der SO_2 -Aufnahme bei einem Gehalt von etwa 40% FeS_2 liegt, was der S-Aufnahme bei der Verbrennung der Pyrit-Wollastonitgemische vollkommen analog ist. Die Zumischung von C in Nr. 5 verlängert die Verbrennungszeit zwar auf rund das Doppelte, ergibt aber eine ähnliche Schwefelaufnahme, wie in Nr. 3, deren Verbrennungsprodukt auch im übrigen ungefähr das gleiche Mischungsverhältnis hat. Auch hier liegt ein Analogon zu dem früheren Versuch vor, bei dem das Zumischen von C zu dem Pyrit-Wollastonitgemisch ebenfalls ohne wesentlichen Einfluß blieb.

Wenn CaCO_3 in Tab. IX (Nr. 5) zur Hälfte durch CaSiO_3 ersetzt wird, erfolgt eine gegen den vorstehenden Versuch um etwa die Hälfte verminderte S-Bindung, ein Ergebnis, das ein wenig hinter dem, nach Maßgabe des CaO aus CaCO_3 erwarteten zurückbleibt, eine Folge des im Wollastonit überschüssig vorhandenen SiO_2 .

Bei den in Nr. 7 und 8 verbrannten Gemischen liegen nun statt CaCO_3 zwei organische Ca-Verbindungen vor. Das eine, in Nr. 7 verwendete Ca-Formiat, ist kohlenstoffarm und steht dem CaCO_3 nahe; das in Nr. 8 zugesetzte Ca-Benzolat wurde seines Kohlenstoffreichtums wegen gewählt, um die Versuchsbedingungen denjenigen Kohlen anzupassen, bei denen als Ca-Verbindung huminsaurer Kalk anwesend ist. Während im ersten Falle (Nr. 7), wobei die Verbrennung der Kohlenstoffabscheidung vor sich geht, die erhaltenen Werte sich denen der anderen Versuche angleichen, bleibt der Schwefelgehalt im Reaktionsprodukt von Nr. 8, unter Berücksichtigung des vorhandenen CaO, hinter dem erwarteten zurück. Bei der Verbrennung findet hier eine Entwicklung beträchtlicher Mengen von Schwefelprodukten statt, die eine starke Verdünnung der S-haltigen Abgase hervorrufen. Außerdem schmilzt die Substanz unter Kohlenstoffabscheidung, den Zutritt der Verbrennungsluft stark hindernd. Eine Bildung von größeren Mengen CaS durch Reduktion aus CaSO_4 ist

also selbstverständlich. Dieses CaS wird nun teilweise wieder abgeröstet, außerdem tritt, besonders unter Behinderung des Luftzutritts, folgende Reaktion ein (5):



Die Tab. IX gestattet unter Zugrundelegung der Prozente SO_2 , SO_3 und S auch die Berechnung der durch Schwefelbindung in der Kohlensche bewirkten Gewichtsveränderungen.

Dabei sind von den Sulfid-S-Werten nur die halben Beträge als Gewichtszuwachs einzusetzen, denn bei Bildung von CaS aus CaO macht die Differenz S—O das halbe Sulfid-S-Gewicht aus. Während Gewichtsunterschiede bei carbonathaltigen Reaktionsgemischen und Kohlen infolge der CO_2 -Austreibung, wenn auch nur zum Teil, kompensiert werden, so treten diese Unterschiede bei Ca-Salzen organischer Säuren, wie z. B. bei Kohlen mit ausschließlich an Huminsäuren gebundenem Kalk, voll in Erscheinung und rufen bei der Bestimmung der wahren Asche erhebliche Unstimmigkeiten hervor.

Es zeigt sich nun, daß, auf den Gesamtschwefel bezogen, der als Sulfat-S gebundene Schwefel bei weitem an erster Stelle steht, an zweiter Stelle der Sulfid-S und an dritter der Sulfat-S rangiert. Die Ergebnisse zeigen in dieser Reihenfolge keine wesentlichen Unterschiede. Die Menge des insgesamt gebundenen Schwefels zeigt eine starke Abhängigkeit von den vorhandenen Kalkmengen, dergestalt, daß mit Wachsen der CaO-Menge im ursprünglichen Gemisch der Schwefel in steigendem Maße gebunden wird, so daß der unter Nr. 1 angegebene CaO-Gehalt nahezu den gesamten Schwefel zu binden vermag. Andererseits führen steigende S-Mengen im Ausgangsmaterial zu einer fast vollständigen Neutralisation des CaO, wie Nr. 4 zeigt.

In Nr. 6, wo die Werte einesteils lediglich auf das aus dem CaCO_3 stammende CaO, andernteils auf das Gesamt-CaO berechnet sind, ist das erstere nicht in dem Maße an S gebunden, wie es den Ergebnissen der anderen Versuche entsprechen würde. Der SiO_2 -Überschuß des hier zugefügten Wollastonits dürfte bei dieser verminderten S-Aufnahme ausschlaggebend sein. Auffallend ist bei diesem Versuch noch die verminderte Bildung von Sulfat und Sulfid, die den Beob-

achtungen entsprachen, welche bei der Verbrennung von Pyrit-Wollastonitgemischen gemacht wurden, wo bei völliger Abwesenheit basischer Bestandteile nur Spuren von Sulfit und Sulfid im Produkt nachgewiesen werden konnten. Während sich Nr. 7 auch hier wieder den Pyrit-CaCO₃-Verbrennungen anpaßt, bleibt bei Nr. 8 die Bindung des S und damit auch insbesondere die Bindung des zur Verfügung stehenden Oa weit hinter den zu erwartenden Beträgen zurück.

Teil IV

Das Verhalten der in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Schwefelverbindungen bei weiter fortgeführtem Erhitzen

Während bisher nur die Bindung von Schwefel in verschiedenen Verbrennungsprodukten Gegenstand der Untersuchungen gewesen war, sollen nunmehr die erhaltenen Verbrennungsprodukte oder entsprechende Mischungen einer weiter fortgeführten Erhitzung unterworfen werden, um das Verhalten des aufgenommenen Schwefels kennen zu lernen. Hierbei ist wieder zwischen den Verbrennungsprodukten mit vorwiegend basischen und denjenigen mit sauren Bestandteilen zu unterscheiden.

In den basischen Produkten sind außer Sulfat auch Sulfit und Sulfid vorhanden. Hier dürfte es von Interesse sein zu wissen, welche von den Schwefelverbindungen unter den jeweiligen Bedingungen die beständigste ist und bei dem Erhitzen als Endprodukt resultiert.

In den Verbrennungsprodukten mit vorwiegend saurem Charakter, die beträchtliche Mengen SiO₂ enthalten, ist Sulfit und Sulfid nicht enthalten. Hier kommt also nur die Verdrängungsreaktion (2a) in Frage.

1. Verbrennungsprodukte mit vorwiegend basischen Bestandteilen, die neben Sulfat auch Sulfit und Sulfid enthalten

Die in Abschnitt III ausgeführten Versuche fordern eine weitergehende Untersuchung, wie sich die CaSO₄, CaSO₃ und CaS enthaltenden Rückstände bei weiterem Erhitzen im Luftstrom verhalten. Die Frage, wieviel Sulfidschwefel in Sulfat-

schwefel übergeht oder flüchtig wird, erscheint im Hinblick auf den bei der Kohleverbrennung auftretenden „schädlichen Schwefel“ von besonderer Bedeutung. Die bei einigen der vorstehenden Versuche sehr kurze Reaktionsdauer von zum Teil nur wenigen Minuten zeigt zwar die entstehenden Zwischenprodukte, ist aber für das Verhalten beim Veraschen von Kohle nicht in jeder Beziehung maßgebend.

Im folgenden soll nur ein Gemisch von 40% Pyrit + 60% CaCO₃ unter den gleichen Bedingungen, wie in den vorstehenden Versuchen, in 4 Teilen verbrannt werden und darüber hinaus je 1/2 Stunde, 1 Stunde, 2 Stunden und 4 Stunden im Luftstrom erhitzt werden.

Tabelle X

Erhitzen eines Reaktionsproduktes von 40% Pyrit + 60% CaCO₃ bei 900° C im Luftstrom

| Vers. | Dauer in Min. | Prozentgehalt des Reaktionsprod. | | | Gebundener S in % d. ursprünglichen | | | | |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| | | S % | SO ₂ % | SO ₃ % | Als Sulfat-S % | Als Sulfit-S % | Als Sulfid-S % | Geb. S % (Summe) | Flücht. S % |
| a | 30 | 0,08 | 0,19 | 81,77 | 54,9 | 0,4 | 0,1 | 55,4 | 44,8 |
| b | 60 | 0,16 | 0,48 | 82,94 | 57,6 | 1,0 | 0,7 | 59,3 | 40,7 |
| c | 120 | 0,04 | 0,08 | 82,25 | 56,8 | 0,2 | 0,2 | 56,7 | 43,8 |
| d | 240 | 0,04 | 0,15 | 81,52 | 54,4 | 0,8 | 0,2 | 54,9 | 45,1 |
| Zum Vergleich aus Tab. IX: | | | | I | 52,9 | 7,0 | 12,2 | 72,1 | 27,9 |
| | | | | II | 52,6 | 4,0 | 6,9 | 63,5 | 36,5 |

Zum Vergleich der obenstehenden Werte mit den unter Nr. 2 in Tab. IX niedergelegten bei gleicher Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches zeigt sich, daß das Sulfit und Sulfid weitestgehend verschwinden, daß aber die letzten kleinen Reste, trotz längerer Dauer der Oxydation, der Substanz hartnäckig anhaften, wie es auch bei der Veraschung von Braunkohle beobachtet wurde. Das Sulfit wird offenbar zersetzt und das Sulfid abgeröstet. Gegenüber den früheren Versuchen ist nur eine geringe Neubildung von Sulfat zu beobachten, die auf eine teilweise Oxydation des Sulfids und Sulfits schließen läßt. Das Maß der Zunahme des Sulfats ist offenbar von der nach Beendigung der Pyritabröstung vorhandenen Sulfid- bzw. Sulfitmenge abhängig. Bei Versuch b müssen in der Tat zunächst

größere Mengen hiervon vorhanden gewesen sein, so daß nach Verlauf von 60 Minuten noch deutlich Sulfid und Sulfit vorhanden ist. Im übrigen tritt bei weiterem Erhitzen des Verbrennungsproduktes ein Schwefelverlust ein, und zwar ausschließlich auf Kosten der niederen Oxydationsstufen des Schwefels. Nach bereits 30 Minuten ist, allerdings bei nicht zu starkem Sulfit- oder Sulfidgehalt, ein stabiler Zustand schon wieder eingetreten. Bei Abwesenheit von SiO_2 oder Silicaten ist eine Abnahme des im Verbrennungsprodukt gefundenen Sulfats bei fortgeführtem Erhitzen im Luftstrom nicht zu erwarten. Während dagegen ein Teil des Sulfit- und Sulfid-S zu Sulfat oxydiert wird, ist das meiste „flüchtig“ und tritt so bei der Verbrennung als „schädlicher Schwefel“ auf.

2. Verdrängung von SO_2 durch SiO_2 aus den Reaktions- und Verbrennungsprodukten durch über das Ende der Reaktion hinaus fortgeführtes Erhitzen

Ist in den früher ausgeführten Versuchen die Verdrängung von SiO_2 aus Silicaten durch SO_2 , wenn auch in bescheidenem Maße geglückt, so sind doch die gebildeten Sulfate bei Anwesenheit von größeren Mengen SiO_2 nach (2a) leicht wieder zersetzlich.

In den nun folgenden Versuchen sollen Reaktions- und Verbrennungsprodukte, sowie entsprechende Gemische zum Teil im Röhrenofen bei 900 und 1000° C oder im Pt-Tiegel, der gewöhnlichen Kohleveraschung entsprechend, im Luftstrom weiter erhitzt werden. Hierbei soll durch öftere Unterbrechung und folgende Untersuchung des Produktes die fortlaufende Abnahme des SO_2 kontrolliert werden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen:

1. Gemische von $\text{CaSO}_4 + \text{CaSiO}_3$, die aus im ersten Teil der Arbeit ausgeführten Versuchen stammten.
2. Gemische von CaSO_4 mit CaSiO_3 , SiO_2 oder Kaolin.
3. Reaktionsprodukte, durch Verbrennen von Pyrit- CaSiO_3 -Gemischen erhalten.

Die SO_2 -Bestimmung wurde, soweit sie sich nicht durch einfache Gewichtsveränderung ergab, in der üblichen Weise durch Digerieren mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung und Fällen als BaSO_4 vorgenommen.

8. Verdrängung von SO_2 durch SiO_2 aus den Reaktionsprodukten, die durch Behandeln von Wollastonit mit SO_2 erhalten wurden

Zu Versuch 1: Hier wurde eine Substanz verwendet, die aus einem Gemisch der durch Überleiten von SO_2 über CaSiO_3 erhaltenen Reaktionsprodukte bestand. Es lag eine Mischung von $\text{CaSiO}_3 + \text{CaSO}_4$ mit überschüssigem SiO_2 vor, deren Analyse im Mittel einem SO_2 -Gehalt von 6,28% ergab. Das Erhitzen erfolgte im Luftstrom im elektrischen Ofen bei 900 bzw. 1000° C und im schräggestellten Pt-Tiegel mit „Bunsenscher Brücke“. Zum Erhitzen im Pt-Tiegel wurden, um die Einwirkung von S-haltigen Flammgasen zu vermeiden, Benzingebläse verwendet.

Zu Versuch 2: Im Gegensatz zu 1. wurden mechanische Gemische benutzt, die eine erheblich größere SO_2 -Konzentration im Ausgangsmaterial besaßen. Die Mischungen waren so gewählt, daß sich das Molverhältnis SO_2/SiO_2 wie ungefähr 1:1 verhielt, mit geringem SiO_2 -Überschuß. Das Erhitzen geschah im Luftstrom bei 900° C im Widerstandsofen mit folgenden Gemischen: a) 50% Wollastonit + 50% CaSO_4 ; b) 35% SiO_2 + 65% CaSO_4 ; c) 50% Kaolin (entwässert) + 50% CaSO_4 ; d) 50% Kaolin + 50% CaSO_4 . Die Zusammensetzung des Kaolins war die gleiche wie in den früheren Versuchen mit dieser Substanz.

Im verwendeten Wollastonit waren 53,2% SiO_2 enthalten. Sollte ein SiO_2 einem SO_2 entsprechen, so müßte das Gemisch 43,1% Wollastonit und 56,9% CaSO_4 , das übrigens durchgängig wasserfrei verwendet wird, betragen. Das unter a) angegebene Gemisch zeigte den gewünschten SiO_2 -Überschuß. Bei den übrigen Zusammensetzungen errechneten sich die stöchiometrischen Gemische:

b) 30,6% SiO_2 + 69,4% CaSO_4 ; c) 45,3% Kaolin ohne Konstitutionswasser + 54,7% CaSO_4 ; d) 48,6% Kaolin mit Konstitutionswasser + 51,4% CaSO_4 .

Zu Versuch 3: Als Mischungsverhältnis des unverbrannten Gemisches Pyrit-Wollastonit wurde das für die SO_2 -Aufnahme günstigste mit 40% Pyrit gewählt. Die aufgenommene SO_2 -Menge ist hier auch naturgemäß eine sehr kleine, sie ent-

spricht aber, wie an einigen Beispielen später gezeigt werden wird, der SO_3 -Aufnahme bei Kohlen mit vorwiegend sauren Aschebestandteilen. Das Erhitzen der verbrannten Substanz erfolgte bei 900 und 1000° C im Porzellanschiffchen und über freier Flamme im unglasierten Porzellantiegel.

Zu der Verbrennung im Tiegel ist noch zu bemerken, daß die Beendigung innerhalb 10 Minuten durch mehrfache Blindproben festgestellt wurde; diese in so kurzer Zeit durchgeführte Verbrennung erfordert allerdings besondere Beaufsichtigung. Ein gutes Durchlüften der Substanz durch fast fortwährendes Drehen des Tiegels ist hier unerlässlich.

Die Ergebnisse der Versuche 1, 2 und 3 sind in Fig. 13 und 14 dargestellt. Fig. 13 zeigt die in den Reaktionsprodukten enthaltenen SO_3 -Gehalte, in Fig. 14 wird die Abnahme des SO_3 dargestellt, wobei der ursprüngliche Gehalt mit 100% eingesetzt ist.

Aus dem Verlauf der SO_3 -Abnahme geht hervor, daß sich bei allen ausgeführten Versuchen die Reaktion einem Endzustand dergestalt nähert, daß, je nach den äußeren Versuchsbedingungen und nach dem Gehalt an SiO_2 und SO_3 , eine bestimmte Menge SO_3 im Verbrennungsprodukt praktisch verbleibt. Ein weiterhin fortgeführtes Erhitzen verringert die im Produkt verbliebene SO_3 -Menge nur unbedeutend. Selbst bei der hohen Temperatur von 1000° C wird das SO_3 nicht vollständig verdrängt. Von großer Bedeutung bei der Einstellung dieser Endlage zeigt sich die SiO_2 . Es besteht hier ein wesentlicher Unterschied, ob die SiO_2 in freiem Zustande oder als Silicat gebunden auf das Sulfat einwirkt. Führt die freie SiO_2 zu einer raschen und stärkeren Abnahme des SO_3 , so reagiert die SiO_2 des Silicates bedeutend träger. Das mag seinen Grund einesteils darin haben, daß die SiO_2 im CaSiO_3 -Molekül fest gebunden ist, andernteils die überschüssige SiO_2 nach C. Doelter und E. Dittler¹⁾ von CaSiO_3 gelöst sein kann und auch so eine geringere Reaktionsfähigkeit aufweist.

Die im Tiegel vorgenommenen Verbrennungen weichen etwas von den im elektrischen Ofen erhaltenen Werten ab,

¹⁾ C. Doelter u. E. Dittler, Sitzungsber. Wiener Akad. 121, 906 (1912).

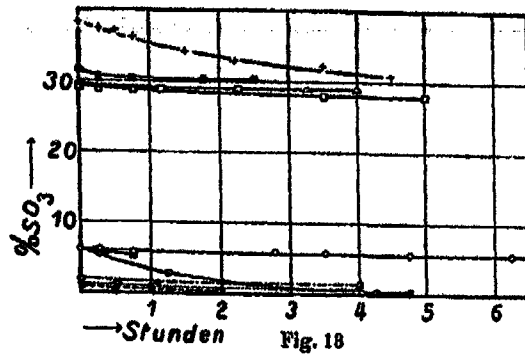


Fig. 18

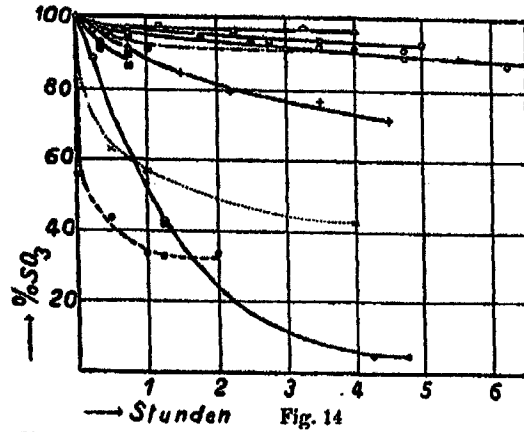


Fig. 14

Versuch 1: $\text{CaSO}_4 + \text{CaSiO}_3 + \text{SiO}_2$ mit 6,28% SO_3

| | Vor Beginn | Nach Beendg. |
|---|------------|----------------------|
| ○—○— a) Bei 900° C im elektrischen Ofen | = 6,23 | 5,24 % SO_3 |
| ○—○— b) Bei 1000° C im " " | = 6,23 | 0,31 " " |
| ⊠—⊠— c) Im Pt-Tiegel | = 6,23 | 5,51 " " |

Versuch 2: Alles bei 900° C im elektrischen Ofen

| | Vor Beginn | Nach Beendg. |
|---|------------|------------------------|
| △—△— a) 50% Wollastonit + 50% CaSO_4 | = 29,4 | 28,8 % SO_3 |
| x—x— b) 85 " SiO_2 + 85 " " | = 38,2 | 30,7 " " |
| □—□— c) 50 " Kaolin _{-H₂O} + 50 " " | = 29,4 | 27,8 " " |
| ■—■— d) 50 " Kaolin _{+H₂O} + 50 " " | = 31,4 | 30,1 " " ¹⁾ |

Versuch 3: Verbrennungsprodukt von 40% Pyrit + 60% Wollastonit

| | Vor Beginn | Nach Beendg. |
|---|------------|----------------------|
| x—x— a) Bei 900° C im elektrischen Ofen | = 1,29 | 0,54 % SO_3 |
| ●—●— b) " 1000° C " " | = 0,72 | 0,43 " " |
| ○—○— c) Im Porzellantiegel " " | = 1,42 | 1,30 " " |

¹⁾ Bezogen auf wasserfreie Substanz.

was sich aus der verschiedenen Temperatur und der im Tiegel geringeren Strömungsgeschwindigkeit der Luft erklären läßt. Der Endzustand stellt sich bei den Tiegelverbrennungen in der gleichen Weise wie bei den Verbrennungen im Schiffchen ein. Die mit Kaolin ausgeführten Verbrennungsversuche zeigen eine etwas stärkere Verdrängung des SO_2 als der analoge Versuch mit CaSiO_3 , obwohl beim CaSiO_3 das SiO_2 in beträchtlichem Überschuß vorhanden ist. Der hoch erhitze Kaolin zerfällt unter Abgabe des Konstitutionswassers in Al_2O_3 und freies SiO_2 , das hierdurch, wie vorstehend erläutert, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigt und überdies zufolge des schwach basischen Al_2O_3 das SO_2 in stärkerem Maße verdrängt als das im Wollastonit vorhandene. Der Verlauf der SO_2 -Abnahme ist bei Verwendung von unvorbehandeltem und geglühtem Kaolin genau der gleiche. In Fig. 18 ist der Verlauf der Reaktion soweit übereinstimmend, daß die entsprechenden Versuche in einer Kurve dargestellt werden konnten. Die bei Versuch 3a beobachtete stärkere SO_2 -Abnahme dürfte auf die Gegenwart des aus dem Pyriteisen gebildeten Fe_2O_3 zurückzuführen sein, da in diesem Falle das Fe_2O_3 mit dem im Reaktionsprodukt vorhandenen CaO der Ca-Verbindungen Ferrite bildet, und zwar entstehen nach S. Nagai und K. Asaoka¹⁾ zuerst die Ca-Ferrite und dann die Ca-Silicate. Die Einwirkung von Fe_2O_3 auf CaSO_4 wurde fernerhin auch von L. A. Bhatt und H. E. Watson²⁾ festgestellt. Die Tiegelverbrennung 3c zeigte eine wesentlich geringere SO_2 -Abnahme, die auf die verminderte Wärmeübertragung des Porzellantiegels zurückzuführen war.

Teil V

Die Bindung des Kohleschwefels in der Asche, mit besonderer Berücksichtigung des Verhaltens bei längerem Erhitzen über die Dauer der Verbrennung hinaus

Sind in den vorhergehenden Versuchen immer Gemische willkürlicher Zusammensetzung den ausgeführten Reaktionen unterworfen worden, so sollen in den folgenden Versuchen

¹⁾ S. Nagai u. K. Asaoka, Chem. Zentralbl. 1931, I, 585.

²⁾ L. A. Bhatt u. H. E. Watson, Chem. Zentralbl. 1928, I, 2241.

aschereiche Kohlen mit bekannten Schwefelgehalten zur Verbrennung gelangen. Die Kohlen sind in erster Linie Steinkohlen mit beträchtlichem Gehalt an SiO_2 -reichem, mineralischen Rückstand. Sie zeichnen sich durch besonders hohen Schwefelgehalt aus, der hauptsächlich Pyrit entstammt. Eine Braunkohle mit reichlichem Kalkgehalt soll als Beispiel der Kohlen mit einbezogen werden, die reichlich Schwefel, darunter in geringen Mengen Sulfid- und Sulfid-Schwefel, in der Asche zu binden vermögen.

Die Verbrennungen wurden vorwiegend im Pt-Tiegel vorgenommen, da dies der am meisten beschriftete Weg der Kohleveraschung sein dürfte. Einige Versuche im Röhrenofen bei 900°C dienten zum Vergleich mit den früher angeführten Reaktionen.

Als Versuchsobjekte dienten einmal drei Sorten Steinkohlen aus dem Döhlener Becken bei Dresden, zwei von ihnen überdies noch nach Verkokung zu Halbkoks. Als Braunkohle, von der die Angaben aus im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen¹⁾ entnommen sind, wurde eine von Leuna bei Merseburg benutzt. Im Vergleich zu den genannten Steinkohlen ist der Schwefel in der Braunkohle fast ausschließlich in organischer Bindung vorhanden.

Bei den in Folgendem erläuterten Veraschungsproben wurden folgende Kohlen und Halbkokse benutzt.

- I. Eine besondere asche- und schwefelreiche Steinkohle aus Burgk bei Dresden.
- Ia. Deren Tieftemperaturkoks.
- II. Steinkohle aus dem gleichen Flöz, wie I, etwas ascheärmer.
- IIa. Deren Tieftemperaturkoks.
- III. Steinkohle aus Zuckerode, die sich von der Burgker Kohle durch einen etwas höheren Kalkgehalt unterscheidet.²⁾
- IV. Braunkohle aus Leuna, besonders dadurch gekennzeichnet, daß der reichlich vorhandene Kalk ausschließlich an organische Substanz, und zwar an Huminsäuren gebunden ist.¹⁾

In Tab. XI sind die Analysendaten in Mittelwerten vereinigt, die für die Reaktionen von Wichtigkeit sind.

Auf Wiedergabe der S-Gehalte der Aschen ist hier verzichtet worden, da sie von den später gefundenen zum Teil ab-

¹⁾ Angaben über Kohle IV, Diplomarbeit Heegård, Dresden 1931.

²⁾ Angaben über Kohle III, mit Ausnahme der Aschenanalyse, Diplomarbeit Landgraf, Dresden 1927.

weichen und daher von durchaus untergeordneter Bedeutung sind.

Tabelle XI

| Kohle bzw. Koks | I | Ia | II | IIa | III | IV |
|------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| Feuchtigkeit % | 3,15 | — | 4,12 | — | 3,92 | 3,75 |
| Glührückstand % | 82,5 | 44,7 | 16,5 | 20,8 | 12,9 | 15,2 |
| Gesamt-S . . . % | 19,89 | 17,91 | 7,62 | 6,09 | 0,96 | 5,82 |
| Pyrit-S . . . % | 16,76 | 4,88 | 5,48 | 0,07 | 0,31 | — |
| Sulfat-S . . . % | 1,88 | 0,81 | 0,99 | 0,27 | 0,21 | 0,10 |
| Sulfid-S . . . % | 0,07 | 6,87 | 0,05 | 2,82 | 0,02 | 0,01 |
| Org. S ¹⁾ . . . % | 0,74 | 6,40 | 1,15 | 3,43 | 0,52 | 5,21 |

Ascheanalysen:

| | | | | | | |
|--|------|---|------|---|-------|-------------|
| SiO ₂ % | 28,1 | — | 38,9 | — | 62,0 | 31,5 |
| Fe ₂ O ₃ % | 62,8 | — | 49,9 | — | 3,28 | — |
| Al ₂ O ₃ % | 7,01 | — | 6,79 | — | 15,46 | 8,00 |
| CaO % | 0,61 | — | 4,46 | — | 10,40 | 27,8 |
| MgO % | 0,21 | — | 0,68 | — | 1,28 | — |
| Na ₂ O + K ₂ O . % | 0,22 | — | 0,41 | — | 0,64 | 3,04 + 2,02 |

In 100 Teile Kohle enthalten:

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|------|------|-------------|
| FeS ₂ % | 31,85 | 3,10 | 10,16 | 0,18 | 0,39 | — |
| SO ₂ % | 3,83 | 0,78 | 2,47 | 0,68 | 0,68 | 0,25 |
| SiO ₂ % | 9,42 | 12,55 | 5,60 | 7,05 | 8,00 | 4,80 |
| Al ₂ O ₃ % | 2,85 | 3,18 | 1,12 | 1,41 | 1,99 | 1,22 |
| CaO % | 0,24 | 0,27 | 0,74 | 0,93 | 1,24 | 4,20 |
| MgO % | 0,07 | 0,09 | 0,10 | 0,18 | 0,16 | — |
| Na ₂ O + K ₂ O . % | 0,07 | 0,10 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,46 + 0,31 |
| FeS % | — | 18,38 | — | 6,38 | — | — |

Die Verbrennung der Kohlen und Halbkokse
unter Berücksichtigung der Bindung des S
in den Verbrennungsprodukten

Es folgt nun zunächst nur die Veraschung der vorstehend aufgeführten Kohle und Koksproben, ohne weiter geführte Erhitzung der Aschesubstanz, um das Maß der Bindung des Schwefels in den einzelnen Aschen festzustellen. Die Proben I, Ia, II, IIa und III binden in ihren Glührückständen ausschließlich SO₂, im Gegensatz zu IV, wo neben SO₂ auch Sulfid und Sulfat nachgewiesen werden konnte. Die Veraschung wurde ganz besonders in den Fällen, wo Aschen mit größeren

¹⁾ In den Halbkoksen: organischer S + freier S + absorb. S, da bei der Verkokung die Reaktion: FeS₂ ⇌ FeS + S eintritt.

Mengen alkalischer Bestandteile vorlagen, mit dem Benzingebläse ausgeführt, um Bindung von S aus den Verbrennungsgasen zu verhindern. Bei einer Anzahl von Kohlen und Halbkoks, nämlich: I, Ia, II, IIa war diese Maßregel nicht notwendig, da hier eine Schwefelbindung aus dem Leuchtgase nicht beobachtet werden konnte. Anders dagegen bei Kohle III; hier fand eine nicht unerhebliche Aufnahme von Schwefel statt.

Die Ergebnisse der Kohleveraschungen sind in Tab. XII und XIII in Mittelwerten angegeben. In einigen Fällen sind Abweichungen der Glührückstandswerte von denen in Tab. XII vorhanden. Der Grund ist in verschiedenem Schwefelgehalt der Aschebestandteile zu suchen. Dieser läßt sich bei der Veraschung der Kohle, wie die verschiedenen Beispiele zeigen, nicht regulieren, so daß trotz verschiedener Ascheergebnisse die Veraschung durchaus ordnungsgemäß verlaufen sein kann.

Tabelle XII

Kohleveraschung mit Untersuchung auf SO_2 -Bindung in der Asche

| Kohle oder Halbkoks | | Asche % | SO_2 in der Asche % | Geb. S Flücht. S | |
|---------------------|-----------|---------|------------------------------|----------------------|-------|
| | | | | des Kohleschwefels % | |
| I | 900° C | 33,3 | 0,63 | 0,45 | 99,55 |
| | Im Tiegel | 33,6 | 1,32 | 0,94 | 99,06 |
| Ia | " " | 44,7 | 0,85 | 0,85 | 99,15 |
| II | " " | 16,4 | 2,77 | 2,38 | 97,62 |
| IIa | " " | 20,8 | 2,74 | 3,75 | 96,25 |
| III | 900° C | 12,7 | 2,30 | 14,3 | 85,2 |
| | Im Tiegel | 13,1 | 4,12 | 22,2 | 77,8 |

Tabelle XIII

Veraschung von Kohle IV mit Untersuchung der Asche auf Sulfat-, Sulfid- und Sulfidbindung

| | Asche % | SO_2 in der Asche % | SO_3 in der Asche % | S in der Asche % | Gesamt-S in der Asche % | Geb. S Flücht. S | |
|-----------|---------|------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------|----------------------|------|
| | | | | | | des Kohleschwefels % | |
| 900° C | 18,1 | 25,0 | — | — | 10,0 | 24,6 | 75,4 |
| Im Tiegel | 13,5 | 27,2 | 0,35 | 0,21 | 11,3 | 28,6 | 71,4 |
| | 14,1 | 30,5 | 0,14 | 0,09 | 12,4 | 32,7 | 67,3 |
| | 14,0 | 30,6 | 0,15 | 0,11 | 12,4 | 32,7 | 67,3 |

Die Verbrennung der Kohle IV zeigte nun bei 900° C im Schiffchen außer Sulfat keinerlei Bildung von Sulfit und Sulfid. Die niederen Schwefelverbindungen können sich infolgedessen nicht bilden, wenn eine ausreichende Luftzufuhr besteht, wie es bei der Verbrennung im Luftstrom bei im Schiffchen flach ausgebreiteter Kohlesubstanz der Fall ist. Bei dieser Art der Verbrennung wird auch eine vorzügliche Übereinstimmung sowohl der Aschenwerte, als auch der SO_3 -Gehalte der Asche erzielt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der üblichen Tiegelveraschung, wobei größere Abweichungen infolge ungleichmäßiger Durchlüftung auftreten können.

Nimmt man die bei der Veraschung im Schiffchen erhaltenen Ergebnisse als untere Grenze der erreichbaren Werte an, so ergeben sich mit den im Tiegel erhaltenen Werten erhebliche Differenzen, und zwar bezogen auf die Asche, etwa 7—8%, bezogen auf den S-Gehalt der Asche sogar etwa 20%. Diese Differenzen führen bei einer Kohleuntersuchung mit Reinkohlebestimmung zu außerordentlich schwerwiegenden Fehlern, wenn nicht der S-Gehalt der Asche nach jeder einzelnen Verbrennung festgestellt wird.

Verhalten des Schwefels in den Verbrennungsprodukten bei weiter fortgeführtem Erhitzen unter Luftzutritt

Die bei den Verbrennungen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden einer weiteren Erhitzung unterworfen, wobei die Abnahme des SO_3 bzw. des Gesamt-S durch Zwischenbestimmungen überwacht werden soll.

Das Erhitzen der SO_3 -haltigen Aschen geschah in den meisten Fällen im Pt-Tiegel; zum Vergleich wurden nur zwei Beispiele: Asche von Kohle I und von Kohle III im elektrischen Ofen behandelt. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Figg. 15 und 16 graphisch dargestellt. Fig. 15 zeigt die in den Aschen vom Ende der Verbrennung ab enthaltenen SO_3 -Gehalte und ihre Abnahme beim weiteren Erhitzen zum Teil im Tiegel, zum Teil unter Luftüberleiten bei 900° C im elektrischen Ofen. Fig. 16 gibt die SO_3 -Abnahme, entsprechend Fig. 14, wieder, die bei Beendigung der Verbrennung in der Asche enthaltenen SO_3 -Gehalte mit 100% in Rechnung setzend.

Die Verdrängungsreaktion strebt auch hier einem praktischen Endzustande zu, der sich bei den meisten Aschen nach wenigen Stunden eingestellt hat und der von der Zusammensetzung der Aschen, insbesondere ihrem Gehalt an SiO_2 , und den äußeren Versuchsbedingungen, z. B. Temperatur und Luftströmung abhängig ist. Die Differenzen der Aschengewichte sind besonders bei aschereicher Kohle gegenüber den stark veränderten S-Gehalten relativ gering.

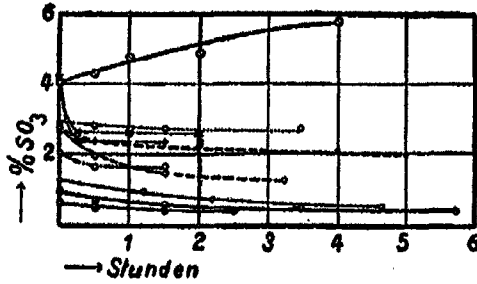


Fig. 15

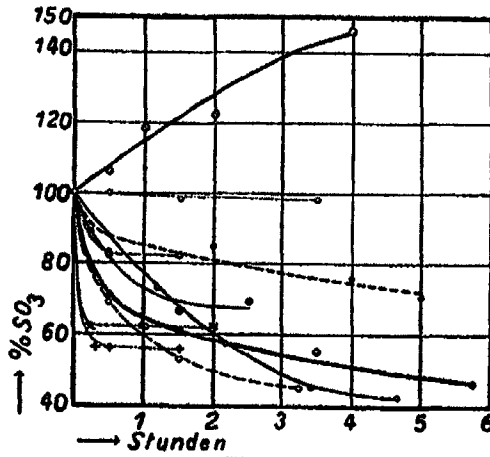


Fig. 16

- ⊗—⊗—: I bei 900° C
- : I im Tiegel
- ⊙—⊙—: Ia im Tiegel
- : II im Tiegel
- : IIa im Tiegel
- : III bei 900° C
- +—x—: III im Tiegel m. Benzin
- : III im Tiegel m. Gas
- : III + 50% SiO_2 im Tiegel

Eine Sonderstellung nimmt hier die Asche der Kohle III ein, deren SO_3 -Gehalt sehr rasch einem Endwert zustrebt. Dieser beträgt bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen etwa 2,5%. Liegt der Wert des ursprünglichen SO_3 -Gehaltes ungefähr in dieser Höhe, so findet überhaupt keine oder nur eine sehr unbedeutende SO_3 -Abnahme statt, bis der Endzustand erreicht ist, der sich hier bereits nach den ersten 15—20 Minuten einstellt. Ein gleiches Verhalten zeigt diese Asche, wenn ihr 50% freie SiO_2 zugesetzt wird; der Prozentgehalt des Endzustandes liegt allerdings hier, wie erwartet, etwas niedriger.

Der aufsteigende Kurvenast zeigt die Aufnahme von SO_3 durch die Asche III beim Erhitzen mit Leuchtgasflamme, nach 4 Stunden den ursprünglichen SO_3 -Gehalt von 4,07 auf 5,84% und das Aschegewicht von 13,1 auf 13,3% vermehrend.

Veränderung der S-Verbindungen der Asche von Kohle IV durch längeres Erhitzen

Zum Schluß wurde die Asche der Kohle IV, mit vorwiegend basischen Bestandteilen, der weiteren Erhitzung unterworfen. Da bei der vorliegenden Aschenzusammensetzung ein nahezu stationärer Zustand bereits vorliegt, werden der Asche einmal CaSO_4 , entsprechend 10% SO_3 , ein zweites Mal 10% SiO_2 zugemischt, um den Endzustand zu verschieben.

In den Figg. 17 und 18 sind die Ergebnisse wieder, wie früher, dargestellt. In Fig. 18 ist nicht auf die ursprüngliche SO_3 -Menge Bezug genommen, sondern da zum Teil auch Sulfid und Sulfid vorhanden ist, auf den Gesamt-S.

Bei den im elektrischen Ofen erhaltenen Aschen mit unter 20% SO_3 findet eine Abnahme wiederum nicht statt, während SO_3 -Gehalte über diesem Betrag in kurzer Zeit zurücksinken. Bei den im Tiegel vorgenommenen Versuchen fällt besonders das hartnäckige Verbleiben des in der Aschesubstanz vorhandenen Sulfid- und Sulfid-S auf, der erst nach längerem Erhitzen verschwindet. Das SO_3 kann hierdurch bestenfalls 0,1% zunehmen, während sich der Gesamtschwefel um ein Geringes vermindern wird. Der stabile Zustand läßt sich durch Variieren des SO_3 - bzw. SiO_2 -Gehaltes verschieben. Der endgültige Zustand stellt sich auch in diesen Fällen, wenn auch etwas langsamer, wieder ein. Weiterhin geht aus den Ergeb-

nissen hervor, daß bei Gegenwart von basischen Bestandteilen in der Aschensubstanz eine sehr reichliche Menge SiO_2 vorhanden sein muß, um eine Verdrängung von SO_2 aus dem CaSO_4 herbeizuführen.

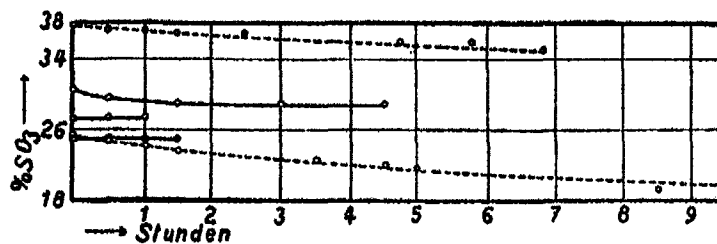


Fig. 17

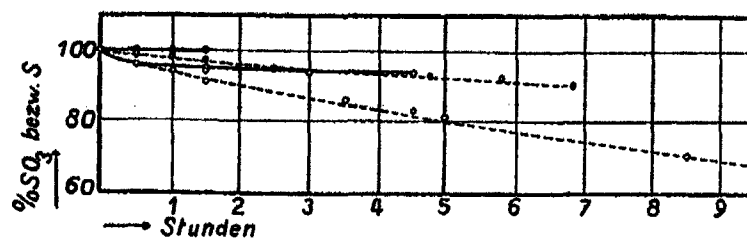
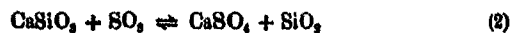


Fig. 18

- : IV im elektrischen Ofen bei 900° C
 —○—○—: IV im Tiegel —○—○—: IV im Tiegel
 —○—○—: IV + 10% SO_2 im Tiegel
 —○—○—: IV + 10% SiO_2 im Tiegel

Zusammenfassung

Zu Teil I: Durch Einwirkung von SO_2 auf CaSiO_3 wird, trotz SiO_2 -Überschusses, eine teilweise SO_2 -Bindung durch das CaO des Silicates erzwungen. Die Gründe für die, unter den obwaltenden Verhältnissen sehr langsame, endgültige Einstellung des von der Temperatur abhängigen Endzustandes der umkehrbaren Reaktion:



werden in vielständigen Versuchen, bei auf 900° C festgelegter Temperatur, untersucht und schließlich durch Diffusionsvorgänge und grundlegende physikalische Veränderung des CaSiO_3 erklärt.

Zu Teil II: Durch Verbrennung von Pyrit-Wollastonitgemischen, unter verschiedenen Bedingungen und genauer Beobachtung des Endes der Verbrennung, wird die Fähigkeit der Schwefelbindung des CaO im Wollastonit untersucht. In den Verbrennungsprodukten, die saure Eigenschaften aufwiesen, fand sich nur SO_2 .

Sauerstoff als Verbrennungsmittel begünstigt eine stärkere SO_2 -Bindung, infolge höherer Konzentration der Verbrennungsgase: SO_2 und SO_3 . Die aufgenommene SO_2 -Menge ist, abgesehen von der Temperatur, stark abhängig von der angewandten FeS_2 -Menge einerseits und der CaO-Menge des CaSiO_3 andererseits. Die Verbrennungen im Tiegel und im elektrischen Ofen bei 900°C ergaben einander ähnliche Werte. Auch das Al_2O_3 des Kaolins bindet SO_2 , wenn auch in ganz geringem Maße.

Der Einfluß von Kohlenstoffzusatz zu den zur Verbrennung gelangenden Gemischen macht sich in einer geringen Verlängerung der Verbrennungszeit bemerkbar, die eine ganz geringe Verminderung des SO_2 durch SiO_2 -Verdrängung bedingt.

Zu Teil III: Bei Abröstung von Pyrit, im Gemisch mit CaCO_3 oder organischen Ca-Verbindungen, die Verbrennungsprodukte mit vorwiegend basischen Eigenschaften ergeben, werden neben gebundenem SO_2 auch Sulfit und Sulfid im Rückstand gefunden, wenn die Verbrennung sofort nach Abröstung des Pyrits unterbrochen wird. Durch Variieren des Zusatzes von CaCO_3 gelingt es einerseits fast den gesamten Schwefel des Pyrits im Verbrennungsprodukt zu binden, andererseits das CaO mit S-Verbindungen abzusättigen. Im übrigen bleibt ein Zusatz von Zuckerkohle bzw. CaSiO_3 ohne wesentlichen Einfluß auf das S-Bindungsvermögen des aus dem CaCO_3 stammenden CaO.

Zu Teil IV: Durch Erhitzen der erhaltenen Verbrennungsprodukte wird das Verhalten der darin entstandenen S-Verbindungen beobachtet. Das bei basischen Bestandteilen auftretende Sulfid und Sulfit wird als Zwischenprodukt erkannt, während Sulfat als Endprodukt nach längerer Versuchsdauer zurückbleibt.

Beim Erhitzen von Reaktionsprodukten mit beträchtlichen Anteilen von Silicaten bzw. SiO_2 im Überschuß tritt eine Ver-

drängung des SO_2 durch SiO_2 ein. Hierbei zeigt sich, daß bei den angewandten Temperaturen, nach Verlauf einer gewissen Zeit, ein praktischer Gleichgewichtszustand eintritt, so daß eine, je nach den Versuchsbedingungen, bestimmte Menge SO_2 gebunden bleibt.

Zu Teil V: Die an den willkürlich gemischten und künstlich hergestellten Reaktionsprodukten gemachten Beobachtungen werden durch analoge Versuche an einigen aschereichen Kohlen und Halbkoks bestätigt. SiO_2 muß in reichlichen Mengen vorhanden sein, um verdrängend auf das SO_2 einwirken zu können. Durch SiO_2 - oder CaSO_4 -Zusatz läßt sich ein bereits eingestellter Endzustand verschieben; dasselbe kann auch bei der Tiegelveraschung durch S-haltige Flammgase herbeigeführt werden. In einem Falle konnte durch Veraschen mit Leuchtgas auf diese Weise der anfängliche S-Gehalt des Verbrennungsproduktes um etwa 50% vermehrt werden.

Die Erfahrungen, die bei der Verbrennung der S-haltigen Gemische und Kohlen gemacht wurden, lassen sich dahin gehend zusammenfassen, daß unterschiedliche Aschewerte zu meist auf die Bindung verschiedener S-Mengen im Verbrennungsprodukt zurückzuführen sind, und daß ferner die einwandfreieste Veraschung bei möglichst geringer Schichthöhe des Verbrennungsgutes im elektrischen Röhrenofen bei 900°C im Luftstrom gewährleistet wird. Diese Veraschung ist vor allem schnell auszuführen und der Zeitpunkt der Beendigung gut zu erkennen. Die Tiegelveraschung gewährleistet nur bei entsprechend sorgfältiger Ausführung zuverlässige Resultate. Zu vermeiden ist eine reduzierende Atmosphäre, da hier die Bildung von Sulfit und Sulfid begünstigt wird, die die Brennstoffanalyse unnötig kompliziert.

Dresden, April 1932, Anorganisch-Chemisches Institut der Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

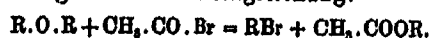
**Untersuchungen
über Eigenschaftsänderungen chemischer
Verbindungen durch Komplexbildung, VII.¹⁾**

**Über den Mechanismus der Ätherspaltungen
durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart
von Katalysatoren**

Von Hans Meerwein und Hans Maier-Hüser

(Eingegangen am 24. März 1932)

Die Äther werden von organischen Säureanhydriden und Säurechloriden selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.²⁾ Dagegen erfolgt bei mehrstündigem Erhitzen der Äther mit Säurebromiden im geschlossenen Rohr auf 150—200° eine Spaltung in Bromalkyl und Säureester³⁾, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



Noch leichter tritt eine analoge Umsetzung mit Säurejodiden ein. So wird nach Kishner⁴⁾ der Diäthyläther durch Benzoyljodid schon bei 100° glatt in Äthyljodid und Benzoëssäure-äthylester gespalten.

Während, wie schon gesagt, Säureanhydride und Säurechloride auf Äther bei Abwesenheit von Katalysatoren ohne Einwirkung sind, ist es durch die Untersuchungen von Knoevenagel⁵⁾ und anderen bekannt geworden, daß eine Spaltung

¹⁾ 6. Abhandlung: Ann. Chem. 484, 1 (1930).

²⁾ Descudé, Compt. rend. 132, 1129 (1901).

³⁾ E. Lyden, Chem. Zentralbl. 1927, I, 1813; 1928, II, 2133; 1930, I, 2379.

⁴⁾ Kishner, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1132.

⁵⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 402, 133 (1914); vgl. auch Underwood u. Wakeman, Amer. Soc. 52, 887 (1930); van Alphen, Rec. trav. chim. 49, 494 (1930); Descudé, Ann. Chim. (7) 29, 486 (1903); Wedekind u. Häusermann, Ber. 34, 2081 (1901).

der Äther durch Säureanhydride und Säurechloride unter der katalytischen Mitwirkung wasserfreier Metallhaloide wie z. B. Ferrichlorid, Aluminiumchlorid oder Chlorzink mehr oder weniger leicht erfolgt. Auch mit Säurechloriden in Gegenwart von Zinkstaub tritt nach den Untersuchungen von P. Kaufmann und C. Fuchs¹⁾ eine analoge Spaltung der Äther ein, wobei man primär die Entstehung von Chlorzink anzunehmen hat. Die von Blaise²⁾ beobachtete glatte Spaltung der Ätherate des Magnesiumjodids oder Zinkjodids beim Erwärmen mit Benzoylchlorid, ist in Wirklichkeit keine Spaltung mit Säurechloriden, sondern eine solche mit Säurejodiden, da sich die Säurechloride wie bekannt mit Magnesium- bzw. Zinkjodid unter Bildung von Säurejodiden umsetzen.³⁾

Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, den Mechanismus dieser katalytischen Ätherspaltungen durch organische Säurechloride und Säureanhydride aufzuklären, insbesondere die Wirkungsweise der Metallhaloide in diesem Falle kennen zu lernen.

Zunächst wurde festgestellt, welche Metall- und Nichtmetallhaloide außer den bereits bekannten und oben aufgeführten für die gekennzeichnete Ätherspaltung verwendbar sind. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tab. I zusammengestellt. In allen Fällen wurde ein Überschuß an Diäthyläther verwandt, und zwar wurden — wenn nicht anders angegeben — $\frac{4}{10}$ Mol. Äther mit $\frac{1}{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $\frac{1}{10}$ Mol. Metall- bzw. Nichtmetallhaloid 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Das bei der Spaltung auftretende Chloräthyl wurde bei diesen Versuchen nicht isoliert, wohl aber bei anderen, die unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen ausgeführt wurden.

Die Spaltungen mit Acetylchlorid scheinen im allgemeinen ebenso leicht, in einzelnen Fällen sogar noch leichter vor sich zu gehen wie diejenigen mit Benzoylchlorid. Die Feststellung genauer Ausbeuten ist aber in diesem Fall kaum möglich, da der entstehende Essigester sich nicht quantitativ

¹⁾ P. Kaufmann u. C. Fuchs, Arch. f. Pharm. 262, 119 (1924).

²⁾ E. Blaise, Compt. rend. 139, 1211 (1904); 140, 661 (1905).

³⁾ Kishner, a. a. O.

Tabelle I

Spaltung von Diäthyläther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden

| Vers.-Nr. | Katalysator | Ausbeute an Benzoesäure-äthylester in % | Vers.-Nr. | Katalysator | Ausbeute an Benzoesäure-äthylester in % |
|-----------|---------------------------------|---|-----------|-------------------|---|
| 1 | ZnCl ₂ ¹⁾ | 100 | 10 | CuCl ₂ | Spuren |
| 2 | SnCl ₄ | 98,98 | 11 | SnCl ₂ | " |
| 3 | ZrCl ₄ | 84,87 | 12 | SiCl ₄ | keine Spaltung |
| 4 | TiCl ₄ | 82,87 | 13 | PO ₂ | " " |
| 5 | SbCl ₅ | 82,0 | 14 | BO ₂ | " " |
| 6 | FeCl ₃ ²⁾ | ca. 50,0 | 15 | PO ₂ | " " |
| 7 | AlCl ₃ ³⁾ | ca. 50,0 | 16 | AsCl ₃ | " " |
| 8 | SbCl ₃ | 17,88 | 17 | MgCl ₂ | " " |
| 9 | BF ₃ | Spuren | | | |

von dem überschüssigen oder unverändert gebliebenen Äther trennen läßt. Bei Verwendung von Borfluorid als Katalysator erwies sich das Acetylchlorid dem Benzoylchlorid erheblich überlegen. So wurde festgestellt, daß der Äther sich in Gegenwart von Borfluorid mit Acetylchlorid recht glatt spalten läßt, während mit Benzoylchlorid keine, oder nur eine minimale Spaltung erzielt werden konnte. Die Ausbeute an Essigsäureäthylester erreichte 68,1%, allerdings wurde in diesem Falle die Reaktion unter Verwendung von 2 Mol. Acetylchlorid auf je 1 Mol. Äther und Borfluorid durch 6stündiges Erhitzen auf 110° bewirkt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildeten sich bei Verwendung von Benzoylchlorid nur eben durch den Geruch nachweisbare Spuren von Benzoesäure-äthylester.

Die Spaltung der Äther durch aromatische Sulfosäurechloride scheint nur in Gegenwart ganz weniger Metallchloride zu gelingen. So konnten Underwood und Wakeman⁴⁾ bei Verwendung von Chlorzink keine Spaltung des Äthers mit Benzol- oder p-Toluolsulfochlorid erzielen. Auch mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Borfluorid tritt, wie

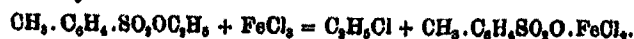
¹⁾ Descudé, Ann. Chim. (7) 29, 486 (1908).

²⁾ Wedekind u. Häusermann, a. a. O.

³⁾ Kaufmann u. Fuchs, a. a. O.

⁴⁾ Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 888 (1930).

wir feststellten, bei 100° keine Spaltung des Äthers ein. Dem gegenüber wirkt das p-Toluolsulfosäurechlorid auf eine Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich energisch ein. Es entweicht reichlich Chloräthyl und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ließ sich der p-Toluolsulfosäure-äthylester in einer Ausbeute von 90% isolieren. Bei höherer Temperatur nimmt die Ausbeute an p-Toluolsulfosäure-äthylester ab, während die Menge an Äthylchlorid die theoretisch berechnete Ausbeute übersteigt. Gleichzeitig entsteht p-Toluolsulfosäure, die sich als unlösliches Eisensalz aus dem Reaktionsgemisch abscheidet. Das Eisen-3-chlorid wirkt also bei höherer Temperatur im Sinne folgender Gleichung auf den p-Toluolsulfosäure-äthylester ein:



In der Tat ließ sich der glatte Ablauf dieser Reaktion beim Erwärmen von p-Toluolsulfosäure-äthylester mit sublimiertem Eisen-3-chlorid feststellen.¹⁾ Ähnlich wirkt auch p-Toluolsulfochlorid auf den Äther in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein. Allerdings ließ sich in diesem Falle der p-Toluolsulfosäure-äthylester nicht isolieren, da eine Reaktion auf dem Wasserbad noch nicht eintrat, bei 115–120° aber das Aluminiumchlorid den entstandenen p-Toluolsulfosäure-äthylester sofort in der oben angegebenen Weise weiter veränderte. Als Reaktionsprodukte wurden daher in diesem Falle nur Äthylchlorid und p-Toluolsulfosäure erhalten. Das p-Toluolsulfochlorid war vollkommen verschwunden, ein Beweis dafür, daß die Reaktion in dem genannten Sinne verlaufen ist.

Mit Pikrylchlorid scheint eine Aufspaltung des Äthers nicht zu gelingen. Unter Verwendung von Chlorzink hatten schon Underwood und Wakeman²⁾ ein negatives Ergebnis festgestellt. Ebensovienig gelang es uns, beim Erhitzen von Äther mit Pikrylchlorid in Gegenwart von Ferrichlorid bzw. Aluminiumchlorid auf 100° eine Ätherspaltung nachzuweisen.

¹⁾ Vgl. Hartmann u. Gattermann, Ber. 25, III, 8531 (1892); Underwood u. Baril, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 395 (1930).

²⁾ Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 388 (1930).

Schlechter als die Säurechloride wirken im allgemeinen die Säureanhydride.¹⁾

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die Spaltungen mit Benzoylchlorid ausgeführt, d. h. es wurden $\frac{1}{10}$ Mol. Äther mit je $\frac{1}{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid und dem betr. Metall- bzw. Nichtmetallhaloid 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Auch bei diesen Versuchen besteht die schon oben erwähnte Schwierigkeit, den entstandenen Essigester quantitativ von dem überschüssigen Äther zu trennen. Die angegebenen Ausbeuten können daher keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, sind aber, da die Aufarbeitung in völlig gleicher Weise stattfand, untereinander vergleichbar.

Tabelle II

Spaltung von Diäthyläther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden

| Versuch Nr. | Katalysator | Ausbeute an Essigsäure-äthylester in % |
|-------------|-------------------|--|
| 1 | SnCl ₄ | 36,98 |
| 2 | FeCl ₃ | 35,24 |
| 3 | TiCl ₄ | 26,7 |
| 4 | SbCl ₅ | 19,88 |
| 5 | AlCl ₃ | 17,0 |
| 6 | ZnCl ₂ | 2,84 |
| 7 | SbCl ₃ | 2,8 |
| 8 | BF ₃ | 0,57 |
| 9 | BCl ₃ | Spuren |

Die Spaltungen der Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart der Metall- bzw. der Nichtmetallhalogenide werden dadurch kompliziert und wenig eindeutig, daß sich die meisten dieser Halogenide mit dem Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylchlorid und gemischten Säureanhydriden z. T. mit großer Leichtigkeit umsetzen. So entsteht beispielsweise beim Zutropfen von Bortrichlorid zu Essigsäureanhydrid schon in der Kälte momentan Acetylchlorid und Pyroboracetat, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



¹⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 402, 184 (1918); van Alphen, Rec. trav. chim. 49, 494 (1930).

Ebenso erhält man bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid die Molekülverbindung von Antimonpentachlorid mit Acetylchlorid. Ähnliche Umsetzungen von Metall- und Nichtmetallchloriden mit Essigsäureanhydrid sind schon von Friedel und Ladenburg¹⁾ beim Siliciumtetrachlorid, sowie von Bertrand²⁾ beim Titan-tetrachlorid, Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid beobachtet worden. Es ist daher zweifelhaft, ob es sich bei den oben angegebenen Spaltungen des Äthers in allen Fällen um eine Spaltung mit Essigsäureanhydrid oder mit dem sekundär entstandenen Acetylchlorid handelt.

Während im allgemeinen die Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid erheblich schlechter verläuft als mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, ist bei Verwendung von Borfluorid das Gegenteil der Fall. In Gegenwart von Borfluorid erfolgt die Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Äther, Borfluorid und Essigsäureanhydrid betrug die Ausbeute an Essigsäure-äthylester nach 15 Stunden bereits 14,8%, nach 16 $\frac{1}{2}$ Monaten wurden 71,64% Essigsäure-äthylester erhalten. Auch bei einem anderen, bei 100° durchgeführten Versuch zeigte sich die Überlegenheit des Essigsäureanhydrids gegenüber dem Acetylchlorid. Die Ausbeuten an Essigester betragen bei zwei unter völlig gleichartigen Bedingungen ausgeführten Versuchen bei Verwendung von Acetylchlorid 22,7%, bei Verwendung von Essigsäureanhydrid 59,1%. Acetylfluorid entstand bei diesen Versuchen nicht oder nur in Spuren, ein Beweis dafür, daß es sich in diesem Falle tatsächlich um eine Spaltung des Äthers durch Essigsäureanhydrid handelt.

Weniger energisch als das Essigsäureanhydrid wirkt Bernsteinsäureanhydrid. In diesem Falle sind schon Temperaturen von 150–200° erforderlich, um eine Ätherspaltung herbeizuführen. Die Ausbeute an Bernsteinsäure-diäthylester bei der Spaltung des Diäthyläthers mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid betrug bei 150° 58%, bei 200° 74,7%.

¹⁾ Friedel u. Ladenburg, Ann. Chim. (4) 27, 426 (1872).

²⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. (3) 33, 252 (1880).

Mit Phthalsäureanhydrid verläuft die Spaltung des Äthers noch schwieriger als mit Bernsteinsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Äther mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid ließ sich bei 150° noch keine Spaltung nachweisen, dagegen wurde bei 200° eine geringe Menge (5,6%) Phthalsäure-diäthylester isoliert.

Die Spaltung der Äther durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren vollzieht sich in dem beschriebenen Sinne nur bei den rein aliphatischen Äthern. Bei den gemischt aliphatisch-aromatischen oder bei den rein aromatischen Äthern erfolgt dagegen Kernkondensation, indem unter Abspaltung von Essigsäure bzw. Salzsäure in glatter Reaktion die Äther von Phenolketonen entstehen.¹⁾

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der vorstehend beschriebenen Ätherspaltungen durch organische Säurechloride und Säureanhydride ist es von Bedeutung, daß die katalytisch wirkenden Metall- und Nichtmetallhaloide mehr oder weniger leicht sowohl mit den Äthern als auch mit den Säurehalogeniden und Säureanhydriden Molekülverbindungen bilden. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die wichtigsten Molekülverbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride mit den in Betracht kommenden Metall- und Nichtmetallhaloiden, wie sie teils in der Literatur beschrieben sind, teils von uns neu dargestellt wurden.

Molekülverbindungen der Säurehaloide

| | | |
|--|--|--|
| MgBr ₂ , CH ₃ .CO.Cl ²⁾ | AlCl ₃ , CH ₃ .CO.Cl ³⁾ | TiCl ₄ , CH ₃ .CO.Cl ⁴⁾ |
| MgBr ₂ , C ₆ H ₅ .CO.Cl ⁵⁾ | AlCl ₃ , C ₆ H ₅ .CO.Cl ⁶⁾ | TiCl ₄ , C ₆ H ₅ .CO.Cl ⁷⁾ |
| BF ₃ , CH ₃ .CO.Cl | AlCl ₃ , C ₆ H ₅ .SO ₂ .Cl ⁸⁾ | SbCl ₅ , CH ₃ .CO.Cl |
| BCl ₃ , CH ₃ .CO.Cl | FeCl ₃ , CH ₃ .CO.Cl ⁹⁾ | SbCl ₅ , C ₆ H ₅ .CO.Cl |
| | FeCl ₃ , C ₆ H ₅ .CO.Cl ⁹⁾ | |

¹⁾ Vgl. L. Gattermann u. R. Ehrhardt, Ber. 23, 1199 (1890); Böseken, Bull. Soc. chim. (3) 89, 850 (1898); Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 387 (1930) und andere.

²⁾ B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1720.

³⁾ Böseken, Rec. trav. chim. 20, 103 (1901).

⁴⁾ B. Menschutkin, Chem. Zentralbl. 1911, I, 481.

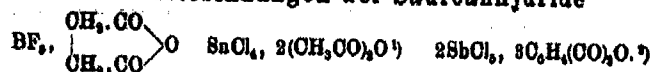
⁵⁾ Kohler, Chem. Zentralbl. 1900, II, 1261.

⁶⁾ Böseken, Rec. trav. chim. 22, 815 (1903).

⁷⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) 53, 403 (1880).

⁸⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. (2) 34, 681 (1881).

Molekülverbindungen der Säureanhydride



Außer den angeführten analytisch festgelegten Verbindungen, hat man die Existenz von Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide mit Säurehaloide und Säureanhydriden noch in einigen anderen Fällen aus dem Auftreten von Niederschlägen oder mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden festgestellt. Diejenigen Metall- bzw. Nichtmetallhaloide, welche zur Bildung von Molekülverbindungen mit Äthern, Säureanhydriden und Säurechloriden nicht befähigt sind, wie z. B. Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid, Siliciumtetrachlorid und Phosphorpentachlorid vermögen auch nicht als Katalysatoren bei der Spaltung der Äther durch Säurechloride und Säureanhydride zu wirken. Bei gleichartigen Verbindungen ein und desselben Elementes, nimmt bekanntlich die Fähigkeit zur Komplexbildung mit steigender Wertigkeit zu. So sind Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid viel ausgeprägtere Komplexbildner als Antimontrichlorid und Zinnchlorür. Im Zusammenhang damit besitzen Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid, wie ein Blick auf die Tab. I erkennen läßt, eine bedeutend größere katalytische Wirksamkeit wie das Antimontrichlorid und das Zinnchlorür.

Es kann danach nicht zweifelhaft sein, daß diese Molekülverbindungen der Metall- und Nichtmetallhaloide als Zwischenprodukte bei der Spaltung der Äther durch organische Säurechloride und Säureanhydride von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Unentschieden bleibt es zunächst, ob die Ätherate der Metallhaloide oder deren Molekülverbindungen mit den Säurechloriden bzw. Säureanhydriden bei diesen Spaltungen die wichtigste Rolle spielen. Eine Entscheidung dieser Frage gestatten die Beobachtungen, die wir bei den Ätherspaltungen in Gegenwart von Borfluorid gemacht haben.

Danach besteht eine weitgehende Parallele zwischen der Neigung der Säurechloride und Säureanhydride

¹⁾ Aaron, Diss. Berlin 1903.

²⁾ Rosenheim u. Stellmann, Ber. 34, 3881 (1901).

sich mit Borfluorid zu Molekülverbindungen zu vereinigen und ihrer Eigenschaft, die Äther in Gegenwart von Borfluorid zu spalten.

Essigsäureanhydrid absorbiert sehr energisch Borfluorid. Die hierbei zweifellos zunächst entstehende Borfluoridverbindung des Essigsäureanhydrids ist allerdings nicht zu fassen¹⁾, da sie, falls kein Äther zugegen ist, sofort in anderer, hier nicht näher zu erörternder Weise verändert wird. Bernsteinsäureanhydrid verbindet sich nur träge und nur bei tiefen Temperaturen mit Borfluorid. Die entstehende Molekülverbindung zerfällt schon bei Zimmertemperatur wieder vollständig in ihre Komponenten. Phthalsäureanhydrid vermag sich nicht mit Borfluorid zu einer Molekülverbindung zu vereinigen. Parallel mit dieser Neigung zur Komplexbildung geht die Fähigkeit dieser Säureanhydride zur Spaltung der Äther. Mit Essigsäureanhydrid tritt in Gegenwart von Borfluorid die Spaltung des Äthers schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, mit Bernsteinsäureanhydrid bei 150 bis 200°, während mit Phthalsäureanhydrid erst bei 200° eine ganz minimale Ätherspaltung nachweisbar ist.

Eine ähnliche Parallele zwischen der Neigung zur Komplexbildung und der Fähigkeit zur Ätherspaltung findet sich auch bei den Säurechloriden.

Das Acetylchlorid verbindet sich mit dem Borfluorid zu einer, allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Verbindung von der Zusammensetzung: $\text{CH}_3\text{CO.Cl}$, BF_3 , während beim Benzoylchlorid und p-Toluolsulfochlorid auch bei -70° keine Neigung zur Vereinigung mit Borfluorid vorhanden ist. Dementsprechend wird der Äther in Gegenwart von Borfluorid durch Acetylchlorid — allerdings erst bei höheren Temperaturen — recht glatt gespalten. Dagegen erweist sich das Benzoylchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen als nahezu wirkungslos; mit p-Toluolsulfochlorid und Borfluorid findet unter denselben Bedingungen keine Spaltung des Äthers statt.

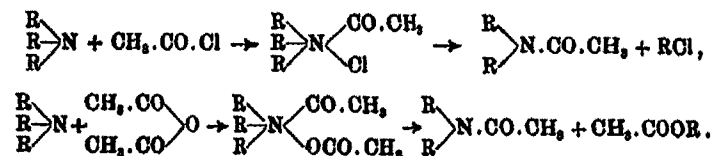
¹⁾ Die von Bowler u. Nieuwland [Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3838 (1931)] beschriebene Borfluoridverbindung des Essigsäureanhydrids ist in Wirklichkeit eine ganz andere Verbindung.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß den Molekülverbindungen der Säurechloride oder Säureanhydride mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden bei den Ätherspaltungen die ausschlaggebende Rolle zufällt.

In völlig eindeutiger Weise wird diese Schlußfolgerung durch folgenden Versuch bewiesen. Es wurde unter völlig gleichartigen Reaktionsbedingungen die Spaltung des Diäthyläthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid einmal unter Verwendung von überschüssigem Äther, das zweite Mal unter Verwendung von überschüssigem Essigsäureanhydrid durchgeführt. Handelte es sich um eine Spaltung des Borfluorid-Ätherats durch Essigsäureanhydrid, so müßte der Versuch mit überschüssigem Äther die günstigste Ausbeute an Essigsäureester liefern. Wird dagegen der Äther durch den Essigsäureanhydrid-Borfluoridkomplex gespalten, so war zu erwarten, daß bei Verwendung eines genügenden Ätherüberschusses keine, oder doch nur eine geringe Ätherspaltung eintreten würde, da unter diesen Bedingungen keine Dissoziation des Borfluorid-Ätherats eintritt, das Borfluorid also nicht an das Essigsäureanhydrid abgegeben wird. In diesem Falle mußte dagegen bei Verwendung eines Essigsäureanhydridüberschusses, welcher die Entstehung des Essigsäureanhydrid-Borfluorids begünstigt, eine glatte Ätherspaltung erwartet werden. Der Versuch verlief völlig eindeutig. Bei Verwendung eines Ätherüberschusses (5 Mol. Äther, 1 Mol. Borfluorid, 1 Mol. Essigsäureanhydrid) konnte die Entstehung von Essigsäureester nur gerade durch den Geruch nachgewiesen werden, während bei Verwendung eines Überschusses an Essigsäureanhydrid (2 Mol. Essigsäureanhydrid, 1 Mol. Äther, 1 Mol. Borfluorid) die Ausbeute an Essigester unter den gleichen Reaktionsbedingungen 71% betrug. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß es sich bei diesen Ätherspaltungen um eine Wechselwirkung der Äther mit den Molekülverbindungen der Säureanhydride bzw. Säurechloride mit den Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden handelt.

Zu einer einleuchtenden Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhaloide bei den genannten Ätherspaltungen gelangt man auf Grund folgender Überlegungen: Es ist bekannt, daß die Leichtigkeit der Anlagerung von Halogenalkylen

an tertiäre Amine von den Chloralkylen über die Bromalkyle zu den Jodalkylen zunimmt, d. h. also entsprechend der Aziditätszunahme der zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren [Hantzsch¹⁾]. Es ist ferner von Tiffeneau und Führer²⁾ gezeigt worden, daß die Spaltung der tertiären Amine durch Säurebromide viel leichter vor sich geht, als durch Säurechloride. Noch schwieriger erfolgt die Spaltung durch Säureanhydride. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß bei diesen Spaltungsreaktionen primär eine Anlagerung der Säurehaloide bzw. Säureanhydride an das tertiäre Amin erfolgt. In zweiter Phase tritt alsdann infolge der Tendenz der Ammoniumverbindungen in Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs überzugehen, eine Dissoziation dieser Anlagerungsprodukte in anderem Sinne ein, entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:



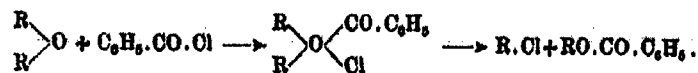
Anlagerungsverbindungen von Säurechloriden an tertiäre Amine sind von Freudenberg und Peters³⁾, sowie von zahlreichen anderen Forschern dargestellt worden. Die überlegene Wirkung der Säurebromide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden wird man zweifellos mit der größeren Additionsfähigkeit der Säurebromide in Zusammenhang zu bringen haben.

Ein vollkommenes Gegenstück zu diesen Spaltungen der tertiären Amine bildet die besprochene Spaltung der Äther durch Säurehaloide und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden. Auch hier wird man primär eine Anlagerung der Säurehaloide bzw. Säureanhydride an die Äther unter Bildung von Oxoniumsalzen anzunehmen haben, welche in zweiter Phase in anderer Richtung wieder dissoziieren:

¹⁾ Ber. 53, 41 (1926).

²⁾ M. Tiffeneau u. Führer, Bull. Soc. chim. (4), 15, 162 (1914).

³⁾ Freudenberg u. Peters, Ber. 52, 1468 (1890).

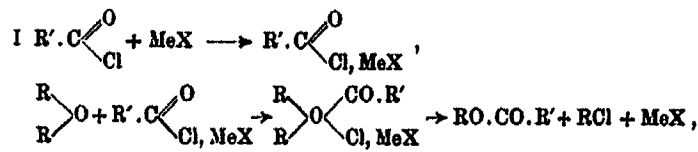


Entsprechend der geringeren Tendenz zur Bildung von Oxoniumsalzen gegenüber derjenigen von Ammoniumsalzen, vermögen nur die Säurejodide und in geringem Umfange die Säurebromide eine Spaltung der Äther bei Abwesenheit von Katalysatoren zu bewirken. Das entspricht vollkommen der größeren Anlagerungsfähigkeit dieser Säurehaloide gegenüber den Säurechloriden und Säureanhydriden.

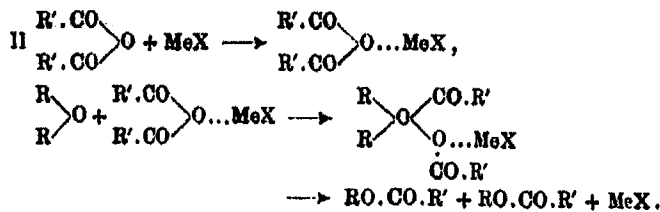
Anlagerungsverbindungen von Säurehaloiden an Äther sind bisher nicht bekannt geworden.

Die Wirkungsweise der Metall- und Nichtmetallhaloide bei der Ätherspaltung durch organische Säurechloride oder Säureanhydride wird man sich nun so vorzustellen haben, daß sich die Metall- und Nichtmetallhaloide mit den Säurehaloiden bzw. Säureanhydriden zunächst zu Komplexen vereinigen. Es ist durch die Untersuchungen von H. Meerwein¹⁾ gezeigt worden, daß die Säuren durch Komplexbildung mit Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden eine außerordentliche Verstärkung ihrer Azidität erfahren. So besitzt die Borfluorid-Essigsäure etwa die Stärke der konz. Schwefelsäure. In analoger Weise werden die Säurechloride und Säureanhydride durch die Komplexbildung mit den Metall- oder Nichtmetallhaloiden zu Acylverbindungen sehr starker Säuren. Sie besitzen dann ebenso wie die Säurejodide die Fähigkeit sich unter Bildung von Oxoniumsalzen an die Äther zu addieren, und so, entsprechend der Dissoziationsneigung der Oxoniumsalze, eine Spaltung der Äther zu bewirken.

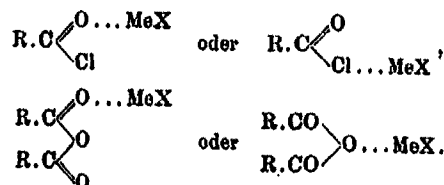
Durch das folgende Reaktionsschema wird diese Auffassung von der Wirkungsweise der Metallhalogenide gekennzeichnet:



¹⁾ Meerwein, Ann. Chem. 455, 227--253 (1927).



Unentschieden — aber für den vorliegenden Fall ohne Bedeutung — bleibt die Frage, ob in den Molekülverbindungen der Säurechloride bzw. Säureanhydride das Metall- bzw. Nichtmetallhaloid an das Carbonylsauerstoffatom oder an das Halogenatom bzw. bei den Säureanhydriden an das Brückensauerstoffatom gebunden ist, entsprechend den folgenden Formulierungen:

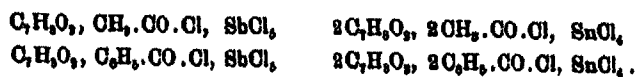


Wir haben im Gegensatz zu P. Pfeiffer¹⁾, der letzteren Formulierung den Vorzug gegeben, weil durch diese Formeln besser zum Ausdruck gebracht wird, daß es sich bei diesen Molekülverbindungen um Acylderivate sehr starker komplexer Säuren handelt.

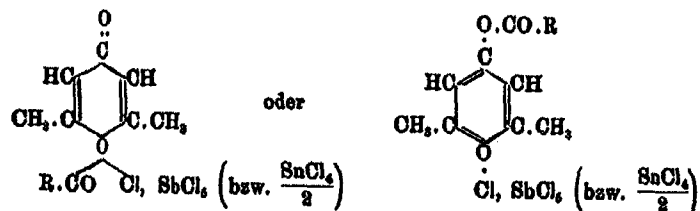
Versuche zur Darstellung der oben formulierten Komplexverbindungen aus den drei Komponenten: Äther, Säurehaloid bzw. Säureanhydrid und Metallhaloid schlugen bei den gewöhnlichen aliphatischen Äthern fehl. Beim Zusammengeben der drei Komponenten tritt stets sofort ein teilweiser Zerfall der Äther ein. Dagegen führten diese Versuche bei dem 2,6-Dimethylpyron, bei dem eine derartige sekundäre Aufspaltung nicht möglich ist, zum Ziel. Das Dimethylpyron hat, wie wir feststellten, nicht die Fähigkeit, sich mit Säureanhydriden oder Säurechloriden zu vereinigen. Insbesondere führten Versuche mit Benzoylchlorid und p-Nitro-

¹⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. 1927, S. 104—105.

benzoylchlorid zu einem völlig negativen Ergebnis. Demgegenüber gelang es ohne Schwierigkeit ternäre Molekülverbindungen aus Dimethylpyron, Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid bzw. Zinntetrachlorid darzustellen. Sie besitzen eine ganz normale Zusammensetzung:



Für diese Molekülverbindungen kommen, ebenso wie für die Säureadditionsprodukte des Dimethylpyrons, die folgenden beiden Formeln in Betracht, zwischen denen bisher noch keine Entscheidung getroffen werden konnte:

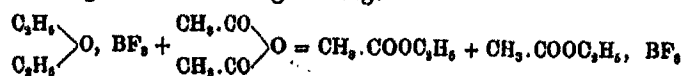


Diese ternären Molekülverbindungen sind teilweise vorzüglich kristallisiert, auffallend beständig und kaum feuchtigkeitsempfindlich. Beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Dioxan werden sie teilweise wieder in die Komponenten gespalten.

Durch die Darstellung dieser ternären Molekülverbindungen dürfte die oben wiedergegebene Auffassung von dem Reaktionsmechanismus der Ätherspaltung durch organische Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden als endgültig bewiesen anzusehen sein.

Die Spaltung der Äther durch Säurehalogenide und Säureanhydride erfolgt z. T. in Gegenwart katalytischer Mengen der betr. Metall- bzw. Nichtmetallhaloide. In anderen Fällen ist dagegen Anwendung molekularer Mengen des Metall- bzw. Nichtmetallhaloids zur Erzielung einer glatten Spaltung erforderlich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch die entstehenden Säureester die Fähigkeit besitzen, sich mit den Metall- bzw. Nichtmetallhaloiden zu Komplexen zu vereinigen. Man erhält daher bei den Ätherspaltungen die Säureester

meist nicht in Form der freien Ester, sondern in Form von Molekülverbindungen der Ester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden. So entsteht beispielsweise bei der Spaltung des Äthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid nur die Hälfte des Essigesters in freier Form, die zweite Hälfte in Form der Borfluoridverbindung, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



Ob man bei den Ätherspaltungen molekulare Mengen der Metall- oder Nichtmetallhaloide verwenden muß, oder ob man mit katalytischen Mengen derselben auskommt, ist danach lediglich eine Frage der Stabilität der Molekülverbindungen. Sind die Molekülverbindungen der Säureester mit den Metall- oder Nichtmetallhalogeniden stabiler als die der angewandten Säurehalogenide oder Säureanhydride, so wird das Metallhalogenid durch den Säureester aus dem Reaktionsgemisch endgültig entfernt. In diesem Falle ist die Verwendung molekularer Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid erforderlich. Liegen die Stabilitätsverhältnisse der Molekülverbindungen dagegen zugunsten derjenigen der Säurehalogenide bzw. der Säureanhydride, so kommt man mit katalytischen Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid aus.

Die folgende Tab. III gibt eine Übersicht, in welchen Fällen eine Spaltung in Gegenwart von katalytischen Mengen des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids gelingt. Angewandt wurden

5% beim Eisen-3-chlorid,
10% beim Antimon-5-chlorid, Antimon-3-chlorid, Borfluorid,
Zinntetrachlorid und Zinkchlorid,

der für ein Molekül berechneten Menge Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid; ein + Zeichen bedeutet, daß die Menge des erhaltenen Esters größer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhaloids entspricht. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die erzielte Ausbeute an. Ein — Zeichen gibt an, daß entweder gar keine Spaltung stattfindet, oder daß die Menge des Esters geringer ist als der Menge des angewandten Metall- oder Nichtmetallhalogenids entspricht.

Tabelle III

Spaltung der Äther mit Säureanhydriden und Säurechloriden in Gegenwart von katalytischen Mengen Metall- bzw. Nichtmetallhalogenid

| Haloid | $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ | $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{Cl}$ |
|-----------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| ZnCl_2 | nicht untersucht | + (78%) ¹⁾ | + (60%) ²⁾ |
| SbCl_5 | + (81,8%) | - 5,88% | + (48%) |
| SbCl_3 | - (2,8%) | — | - (Spuren) |
| BF_3 | + (55%) | - (Spuren) | — |
| SnCl_4 | - (8,62%) | + (64%) | + (98%) |
| FeCl_3 | + (11,4%) ³⁾ | nicht untersucht | nicht untersucht |

Beschreibung der Versuche

Die nachstehend beschriebenen Ätherspaltungen werden so gegliedert, daß zuerst die Spaltungen mit Säureanhydriden, dann diejenigen mit Säurechloriden: Acetylchlorid, Benzoylchlorid, p-Toluolsulfosäurechlorid in Gegenwart der einzelnen Metall- und Nichtmetallhalogenide besprochen werden.

Bei der Bedeutung, welche die Molekülverbindungen der verwendeten Metall- und Nichtmetallhalogenide mit den Äthern, Säurechloriden und Säureanhydriden besitzen, und da bei den Versuchen häufig von den Molekülverbindungen ausgegangen wird, erscheint es zweckmäßig, den Ätherspaltungen eine kurze Beschreibung der neu dargestellten Molekülverbindungen voranzuschicken.⁴⁾

Molekülverbindungen der Äther

Methyl-amylläther-Borfluorid, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{matrix} \text{O}$, BF_3 , Siedepunkt₁₀ 54,8—55°, Schmp. — 41°.

Anisol-Borfluorid, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$, BF_3 , Schmp. — 12—13°, gibt beim Erwärmen das Borfluorid quantitativ ab.

¹⁾ Underwood u. Toone, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 398 (1930).

²⁾ Underwood u. Wakeman, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 388 (1930).

³⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 402, 111 (1914).

⁴⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Verbindungen nebst analytischen Daten wird in der Dissertation von H. Maier-Hüser, Marburg 1932 gegeben.

Phenetol-Borfluorid, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{O}$, BF_3 , flüssig, zerfällt quantitativ beim Erwärmen.

Diphenyläther verbindet sich nicht mit Borfluorid.

Diäthyläther-Antimonpentachlorid ¹⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SbCl_5 , farblose, prismatische Nadeln, Schmp. 91—92° u. Zers.

Dioxan-Antimonpentachlorid ²⁾, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, 2 SbCl_5 , farblose, leicht zersetzliche Nadeln.

Dimethylpyron - Antimonpentachlorid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, SbCl_5 , farblose, stark lichtbrechende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, kann aus Chloroform umkrystallisiert werden.

Molekülverbindungen der Säureanhydride

Bernsteinsäureanhydrid-Borfluorid, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{O}$, BF_3

Beim Überleiten von Borfluorid über Bernsteinsäureanhydrid wird kein Borfluorid gebunden. Es wurde daher Borfluorid über Bernsteinsäureanhydrid durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert, und das überschüssige Borfluorid durch 12 stündiges Stehenlassen bei -70° entfernt. Die Substanz quillt hierbei zu einer glasigen Masse auf. 2,5 g Bernsteinsäureanhydrid nahmen 1,68 g Borfluorid auf (berechnet für das Molverhältnis 1:1 = 1,69 g). Bei der Entnahme des Reaktionsgefäßes aus der Äther-Kohlendioxidmischung entweicht Borfluorid. Beim Überleiten eines trockenen Luftstromes über die Verbindung bei Zimmertemperatur wird mit der Zeit das gesamte Borfluorid abgegeben.

Molekülverbindungen der Säurechloride

Acetylchlorid-Borfluorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, BF_3

In 15,5 g Acetylchlorid wurde unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 1 Stunde lang Borfluorid eingeleitet. Die Gewichts-

¹⁾ Vgl. Williams, Journ. chem. Soc., London 30, 463 (1876); Ber. 9, 1135 (1876).

²⁾ R. Boy, Diss. Bonn 1931, hat vergeblich versucht, diese Molekülverbindung darzustellen.

zunahme betrug 18,0 g (berechnet für eine Mol. Borfluorid 18,7 g). Das Reaktionsprodukt stellt eine weiße, grob kristalline Substanz dar. Bei der Herausnahme des Gefäßes aus dem Kühlbad schmilzt die Substanz bei etwa -70° . Bei Zimmertemperatur wird das Borfluorid fast quantitativ wieder abgegeben.

Acetylchlorid-Bortrichlorid, $\text{CH}_3\text{CO.Cl}$, BCl_3

In 2 g Acetylchlorid werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 3 g dampfförmiges Bortrichlorid eingeleitet. Die Molekülverbindung scheidet sich in Form langer Krystallnadeln ab. Bei der Herausnahme aus dem Kühlbad schmelzen die Krystalle bei -60 bis -70° ; bei Zimmertemperatur wird das Bortrichlorid wieder vollständig abgegeben.

Acetylchlorid-Antimonpentachlorid, $\text{CH}_3\text{CO.Cl}$, SbCl_5

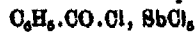
Zu einer Auflösung von Antimonpentachlorid in der fünffachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einem mit Filtrationseinrichtung versehenen Schlenkschen Rohr befindet, fügt man unter Kühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß Acetylchlorid hinzu, bis sich der sofort ausfallende krystalline Niederschlag nicht mehr vermehrt. Man saugt ab, wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach und bringt die Substanz in einen Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Ätzkali. Die Substanz ist äußerst zersetzlich und zerfließt auch über Phosphorpentoxyd im Laufe weniger Stunden. Die Substanz wurde daher $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Darstellung analysiert. Zur Antimonbestimmung wird die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wird die Substanz durch Erhitzen mit 10 ccm Seignettesalzlösung zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,1771 g Subst.: 0,078 g Sb_2S_3 . — 0,2267 g Subst.: 0,5048 g AgCl .

| | | |
|---|---------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{CO.Cl}$, SbCl_5 | Ber. Sb 32,25 | Cl 56,41 |
| | Gef. „ 31,58 | „ 55,08 |

Die gleiche Verbindung erhält man auch bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Essigsäureanhydrid.

Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid,

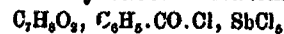
Die Molekülverbindung zwischen Antimonpentachlorid und Benzoylchlorid ist bereits von Rosenhein und Stellmann¹⁾ dargestellt worden. Sie fanden für die Molekülverbindung die Zusammensetzung $3C_6H_5.CO.Cl, 2SbCl_5$. Nach unseren Versuchen ist die Zusammensetzung $C_6H_5.CO.Cl, SbCl_5$. Die Darstellung der Molekülverbindung erfolgte in der zur Gewinnung der Antimonpentachlorid-Acetylchloridverbindung beschriebenen Weise. Die Verbindung bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich sind.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz wieder mit Salzsäure zersetzt und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure nach Carius im Rohr zerstört und das Silberchlorid durch Auswaschen mit Ammoniak von der Antimon- säure getrennt.²⁾ Im Filtrat wurde das Silberchlorid mit Salpetersäure wieder gefällt und gravimetrisch bestimmt.

0,5773 g Subst.: 0,2257 g Sb_2S_5 . — 0,0612 g Subst.: 0,1175 g AgCl.

| | | |
|------------------------|---------------|----------|
| $C_6H_5COCl, SbCl_5$ | Ber. Sb 27,71 | Cl 48,46 |
| $3C_6H_5COCl, 2SbCl_5$ | " " 29,88 | " 45,18 |
| | Gef. " 28,08 | " 47,5 |

Ternäre Molekülverbindungen³⁾**Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid,**

Zu einer Lösung von 1,96 g Dimethylpyron in 10 ccm Chloroform fügt man unter Kühlung 4,5 g Antimonpentachlorid in 15 ccm Chloroform, wobei sich die Molekülverbindung Dimethylpyron-Antimonpentachlorid in Form großer Krystallnadeln abscheidet. Dann gibt man eine Auflösung von 2,1 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform hinzu. Hierbei lösen sich die Krystalle teilweise auf und es fällt die ternäre Molekülverbindung als fein krystallinisches Pulver aus. Zur voll-

¹⁾ Ber. 34, 3880 (1901).

²⁾ Wieland, Ber. 40, 4277 (1907).

³⁾ Diese Verbindungen wurden größtenteils von Herrn Dr. Burne- leit dargestellt.

ständigen Umwandlung des Dimethylpyron-Antimonpentachlorids wird das Reaktionsprodukt noch 4 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei die großen Krystallnadeln vollständig verschwinden. Hierauf wird abgesogen und mit Chloroform und Äther gewaschen. Aus Benzoylchlorid erhält man die Verbindung in Form großer, lanzettförmiger Krystalle; Schmp. 175° unter Zersetzung. Die Verbindung ist nicht feuchtigkeitsempfindlich und wird beim Kochen mit Wasser nur äußerst langsam zersetzt. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie unter Abspaltung von Benzoylchlorid, ebenso tritt beim Erwärmen mit Dioxan der Geruch nach Benzoylchlorid auf. Mit konz. Barytwasser gekocht, scheidet sich das gelbe Bariumsalz vom Diacetylaceton¹⁾ ab. Um nachzuweisen, daß in der Molekülverbindung das Dimethylpyron unverändert enthalten ist, wurde in die alkoholische Suspension der Verbindung erst in der Kälte, dann in der Siedehitze Schwefelwasserstoff eingeleitet, vom Schwefelantimon abfiltriert und das alkoholische Filtrat eingedampft. Nach Zugabe von Wasser wird der sich abscheidende Benzoesäureester mit Äther aufgenommen, und aus der wäßrigen Lösung das Dimethylpyron mit Kaliumcarbonat abgeschieden. Der erhaltene Benzoesäureäthylester zeigte den Sdp. 210°, das Dimethylpyron nach dem Sublimieren im Vakuum den Schmp. 132°.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz nach Carius mit Salpetersäure zerstört und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

| | | | | |
|------------------|----------------------|----------|------------------|----------------|
| 0,1870 g Subst.: | 0,0418 g Sb_2S_3 . | — | 0,2440 g Subst.: | 0,3850 g AgCl. |
| $C_7H_6O_2$, | C_6H_5COCl , | $SbCl_5$ | Ber. Sb | 21,81 |
| | | | Cl | 37,79 |
| | | | Gef. „ | 21,82 |
| | | | | „ 33,04 |

Dimethylpyron - Acetylchlorid - Antimonpentachlorid,
 $C_7H_6O_2$, CH_3COCl , $SbCl_5$

Zu der aus 1,24 g Dimethylpyron und 2,98 g Antimonpentachlorid in je 5 ccm Chloroform dargestellten Molekül-

¹⁾ Feist, Ann. Chem. 257, 278 (1890).

verbindung fügt man 0,78 g Acetylchlorid hinzu und schüttelt 8 Stunden auf der Maschine. Man saugt ab, wäscht mit Chloroform und krystallisiert aus Acetylchlorid unter Zusatz von Petroläther um. Farblose Prismen, die sich beim Erhitzen für sich oder mit Dioxan unter Abspaltung von Acetylchlorid zersetzen.

0,5521 g Subst.: 0,1872 g Sb_2S_3 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$, SbCl_5 Ber. Sb 24,29 Gef. Sb 24,31

Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinntetrachlorid,
 $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{Cl}$, SnCl_4

Zu einer Lösung von 2,6 g Zinntetrachlorid und 2,82 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform fügt man eine Lösung von 2,48 g Dimethylpyron in 5 ccm Chloroform hinzu. Die Molekülverbindung scheidet sich allmählich ab. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und konnte daher nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden.

Die Analyse erfolgte in der bei der Antimonverbindung angegebenen Weise. Das gefällte Zinnsulfid wurde verglüht und als SnO_2 gewogen.

0,3791 g Subst.: 0,4329 g AgCl . — 0,2608 g Subst.: 0,0530 g SnO_2 .

$2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{Cl}$, SnCl_4 Ber. Sn 15,04 Cl 26,98
 Gef. „ 16,01 „ 28,26

Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinntetrachlorid,
 $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$, $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$, SnCl_4

Angewandt wurden 2,48 g Dimethylpyron, 2,6 g Zinntetrachlorid und 1,57 g Acetylchlorid. Die Darstellung erfolgte in der vorstehend beschriebenen Weise. Die ternäre Molekülverbindung scheidet sich sofort als weißes, in allen organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ab.

0,7723 g Subst.: 0,1787 g SnO_2 . — 0,7723 g Subst.: 0,9937 g AgCl .

$2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$, $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$, SnCl_4 Ber. Sn 17,84 Cl 32,03
 Gef. „ 18,02 „ 31,63

Spaltung der Äther in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhalogeniden

a) Unter Verwendung von Säureanhydriden

Um die Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren zu vergleichen, wurde zunächst eine Versuchsreihe unter völlig gleich-

artigen Bedingungen durchgeführt. Es wurden zu einer Mischung von $\frac{4}{10}$ Mol. Äther (41,5 ccm) und $\frac{1}{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid (10,2 g) unter Kühlung $\frac{1}{10}$ Mol. des betreffenden Metall- oder Nichtmetallhaloids hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bei dem mit Borfluorid durchgeführten Versuch wurde von fertigem Ätherat ausgegangen, bei dem Versuch mit Antimonpentachlorid mußte zunächst das Antimonpentachlorid-Ätherat durch sehr langsames Zutropfen von Antimonpentachlorid zum Äther unter sorgfältiger Kühlung hergestellt werden, ehe das Essigsäureanhydrid hinzugesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsgemisch unter sorgfältiger Kühlung mit Eis-Kochsalz vorsichtig mit Eis zersetzt wurde. Bei dem mit Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Zinntetrachlorid und Titan-tetrachlorid durchgeführten Versuchen wurde alsdann bis zur Auflösung der betreffenden Oxyde Seignettesalzlösung zugesetzt. Bei dem mit Borfluorid durchgeführten Versuch fügte man zur Bindung des Borfluorids eine konz. Lösung von Ammoniumfluorid hinzu. Dann wird die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige Lösung noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser und gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird mit Hilfe einer hohen Widmer-Kolonne zunächst der Äther abdestilliert und aus dem Rückstand mit Hilfe einer kleinen Widmer-Kolonne der Essigester herausfraktioniert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tab. II des theoretischen Teils bereits wiedergegeben.

Eine zweite Versuchsreihe umfaßt Versuche, die Ätherspaltungen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen der Metall- und Nichtmetallhaloide durchzuführen. Angewandt wurden bei diesen Versuchen $\frac{4}{10}$ Mol. Äther, $\frac{1}{10}$ Mol. Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{100}$ Mol. des betreffenden Metall- bzw. Nichtmetallhalogenids. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden am Rückflußkühler und unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in der oben angegebenen Weise, die Ergebnisse sind in der Tab. III, Spalte 1, im theoretischen Teil wiedergegeben.

Außer diesen vergleichenden Versuchsreihen wurden eine

große Zahl von Ätherspaltungen mit Säureanhydriden in Gegenwart der verschiedenen Metall- und Nichtmetallhalogenide durchgeführt, teils um die unter günstigsten Bedingungen erzielbaren maximalen Ausbeuten festzustellen, teils zum Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Säureanhydride untereinander. Von diesen überaus zahlreichen Versuchen soll nachstehend nur eine kleine Anzahl mitgeteilt werden.

Spaltungen von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid

1. Der Versuch soll zeigen, daß bei der Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid, Essigester und Borfluorid-Essigester entstehen. 20 g Borfluorid-Ätherat werden mit 14,4 g Essigsäureanhydrid vermischt und sofort der Destillation unterworfen. Bei einer Ölbadtemperatur von 100–150° destillieren zwischen 67 und 82° Innentemperatur 8,35 g Essigsäureäthylester über, entsprechend 67,9% der Theorie. Der Vorlauf enthält geringe Mengen Acetylfluorid. Der Rückstand wird nunmehr der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei unter 28 mm Druck bei 55° 17,2 g Borfluorid-essigester¹⁾ übergehen. Derselbe erstarrt bei Zimmertemperatur zu den charakteristischen Krystallen, Schmp. +12,5°. Bei der Zerlegung mit Ammoniumfluoridlösung wurden 9,7 g Essigsäure-äthylester erhalten. Die Gesamtausbeute an Essigsäure-äthylester betrug danach bei diesem Versuch 58,0% der Theorie.

2. Die folgenden Versuche geben ein Bild von den unter verschiedenen Bedingungen bei der Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid erzielbaren Ausbeuten.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ccm gesättigter Ammoniumfluoridlösung unter Eiskühlung zersetzt, die Lösung dreimal mit Dekalin ausgeschüttelt, das Dekalin mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Von

¹⁾ Der Borfluorid-Essigester ist inzwischen auch von H. Bowlus u. J. A. Nieuwland [Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3835 (1931)] beschrieben worden.

dem Dekalin konnte der entstandene Essigester leicht durch Destillation getrennt werden.

a) 7,1 g Borfluorid-Ätherat ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 5,1 g Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{20}$ Mol.) lieferten bei der Aufarbeitung nach 15stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur 1,8 g Essigester vom Sdp. 77° , entsprechend 14,8% der Theorie.

b) 10,2 g Borfluorid-Ätherat (1 Mol.) und 7,8 g (1 Mol.) Essigsäureanhydrid gaben nach $16\frac{1}{2}$ Monate langem Aufbewahren bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohr 9,7 g Essigester vom Sdp. $76,5-77^\circ$, entsprechend 76,5% der Theorie.

c) Je $\frac{1}{20}$ Mol. Borfluorid-Ätherat und Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Erhalten 5,2 g Essigsäure-äthylester = 59,2% der Theorie.

d) Je $\frac{1}{10}$ Mol. Borfluorid-Ätherat und Essigsäureanhydrid wurden 24 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Erhalten wurden 9,3 g Essigester vom Sdp. $76-76,6^\circ$ = 52,84% der Theorie.

3. Um zu zeigen, daß bei den Ätherspaltungen das Borfluorid-Essigsäureanhydrid und nicht das Borfluorid-Ätherat die Hauptrolle spielt, wurde bei folgenden Versuchen das eine Mal ein Überschuß von Äther, das andere Mal ein solcher von Essigsäureanhydrid angewandt.

a) 29,6 g Äther ($\frac{4}{10}$ Mol.), 14,2 g Borfluorid-Ätherat ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 10,2 g Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden 5 Stunden auf 55° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumfluoridlösung und Abdestillieren des Äthers wurden nur Spuren von Essigester erhalten.

b) 14,2 g Borfluorid-Ätherat ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 20,4 g Essigsäureanhydrid ($\frac{2}{10}$ Mol.) wurden 5 Stunden auf 55° erwärmt. Bei der Aufarbeitung wurden 12,5 g Essigester = 71% der Theorie erhalten.

4. Spaltung von Äther mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen Borfluorid.

7,4 g Äther ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit 11,2 g Essigsäureanhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 1,4 g Borfluorid-Ätherat ($\frac{1}{100}$ Mol.) 15 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Erhalten: 10,6 g Essigester, entsprechend 55% der Theorie.

Bei einem analog durchgeführten Versuch, bei dem das Reaktionsgemisch 18 Stunden auf 120° erhitzt wurde, wurden

11,4 g Essigsäureäthylester entsprechend 59,1% der Theorie erhalten.

Spaltung von Äther mit Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Borfluorid

Bei den folgenden Versuchen wurden 5 g Bernsteinsäureanhydrid ($\frac{1}{30}$ Mol.) mit 7,1 g Borfluorid-Ätherat ($\frac{1}{30}$ Mol.) im Ölbad unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ccm gesättigter Ammoniumfluoridlösung unter Eiskühlung zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Schicht abgetrennt, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der entstandene Bernsteinsäure-diäthylester durch Destillation abgetrennt. Die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstandenen Mengen Bernsteinsäure-diäthylester sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

| Vers.- Nr. | Dauer des Erhitzens | Temp. | Ausbeute in % |
|---------------|------------------------|-------|------------------|
| 1 | 10 Min. | 110° | 0 |
| 2 | $\frac{1}{2}$ Stde. | 150 | 18,8 |
| 3 | 23 Stdn. | 150 | 58,0 |
| 4 | 1 Stde. | 200 | 74,7 |

b) Spaltung der Äther in Gegenwart von Metall- oder Nichtmetallhaloiden unter Verwendung von Acetylchlorid

Die in der Tab. III, Spalte 2 angegebenen Spaltungen des Äthers mit Acetylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen der Metall- und Nichtmetallhalogenide, wurden in der gleichen Weise, wie bei den Versuchen mit Essigsäureanhydrid beschrieben, ausgeführt.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Borfluorid

Angewandt $\frac{1}{30}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (7,1 g) und $\frac{1}{30}$ Mol. Acetylchlorid (3,9 g).

Der Einfluß verschieden langer Erhitzungsdauer sowie der Temperatur auf die Ausbeute ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

| Vers.-Nr. | Dauer des Erhitzens | Temp. | Ausbeute in % |
|-----------|---------------------|-----------|---------------|
| 1 | 2 Stdn. | Wasserbad | 22,7 |
| 2 | 4 " | " | 31,7 |
| 3 | 23 " | 120° | 22,8 |

Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der beim Essigsäureanhydrid angegebenen Weise. Bei dem Versuch Nr. 3 entstand nebenher Acetylfluorid. Bei einem besonderen Versuch, in dem das Gemisch der Komponenten $12\frac{1}{2}$ Stunden auf 150° im Rohr erhitzt wurde, wurde das neben dem Essigester entstehende Chloräthyl isoliert. Es wurden 1,2 ccm Chloräthyl = 1,1 g vom Sdp. $12,5-13,3^\circ$ erhalten, entsprechend $34,5\%$ der Theorie. Auch in diesem Falle war nebenher Acetylfluorid entstanden.

Glatter verläuft die Spaltung des Äthers bei Verwendung eines Überschusses an Acetylchlorid.

a) $\frac{1}{30}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (7,1 g) und $\frac{1}{10}$ Mol. Acetylchlorid (7,8 g) wurden 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt lieferte 2,4 g Essigsäure-äthylester vom Sdp. $76,2-76,5^\circ$, entsprechend $54,5\%$ der Theorie.

b) $\frac{1}{10}$ Mol. Borfluorid-Ätherat (14,4 g) und $\frac{1}{5}$ Mol. Acetylchlorid (15,6 g) wurden 6 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf $110-115^\circ$ erhitzt. Das entweichende Chloräthyl wurde kondensiert. Erhalten 2 ccm.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 6 g Essigester vom Sdp. 77° erhalten, entsprechend $68,1\%$ der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid

Zu einer Lösung von 15 g Antimonpentachlorid ($\frac{1}{30}$ Mol.) in 40 ccm Chlorbenzol läßt man unter guter Kühlung eine Anflösung von 3,8 g Äther ($\frac{1}{30}$ Mol.) in 40 ccm Chlorbenzol langsam hinzutropfen. Das Antimonpentachlorid-Ätherat fällt krystallinisch aus. Dann gibt man 8 g Acetylchlorid ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 10 ccm Chlorbenzol tropfenweise hinzu, wobei das Ätherat mit dunkel braunroter Farbe in Lösung geht. Beim Erwärmen

auf dem Wasserbad entweicht Chloräthyl. Dasselbe wurde mit Äther-Kohlensäure kondensiert. Erhalten 2,21 g = 84,58 % der Theorie. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, die Chlorbenzollösung abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation gewinnt man 2,9 g Essigester vom Sdp. 77—78° = 82,96 % der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid

22,6 g Antimontrichlorid ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden in 8,8 g Äther ($\frac{1}{30}$ Mol.) durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 4 g Acetylchlorid hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Der Geruch nach Acetylchlorid ist jetzt verschwunden. Bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Aufarbeitung wurden 1,7 g Essigsäure-äthylester vom Sdp. 77—80° erhalten, entsprechend 88,6 % der Theorie.

Spaltung von Äther mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid

Zu 20,4 g Zinntetrachlorid-Ätherat fügt man 16 g Acetylchlorid. Die Reaktion setzt bereits bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Chloräthyl ein. Dasselbe wurde in einer Tiefkühlvorlage kondensiert und durch Waschen mit Natriumbicarbonatlösung von mitgerissenem Acetylchlorid befreit. Erhalten wurden 2,95 g Chloräthyl = 64,1 % der Theorie. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Da eine quantitative Trennung des Äthers von dem entstandenen Essigester nicht gelang, wurde der Essigester durch Verseifung bestimmt. Ermittelt wurden 4,03 g Essigester entsprechend 45,7 % der Theorie.

c) Spaltung von Äther in Gegenwart von Metall- und Nichtmetallhaloiden unter Verwendung von Benzoylchlorid

Die in der Tab. I wiedergegebenen vergleichenden Spaltungen des Diäthyläthers mit Benzoylchlorid wurden unter Verwendung von 29,6 g Äther ($\frac{6}{10}$ Mol.), 14 g Benzoylchlorid

($\frac{1}{10}$ Mol.) und $\frac{1}{10}$ Mol. des betreffenden Metall- oder Nichtmetallhaloids ausgeführt. Im allgemeinen wurde das Benzoylchlorid mit dem Äther vermischt, und das Haloid unter Kühlung hinzugegeben. Hierbei tritt bei Verwendung von Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Zirkontetrachlorid bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaktion unter Aufsieden der Flüssigkeit und Entwicklung von Chloräthyl ein. Ohne Rücksicht auf diese bereits schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Spaltungen, wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Im Verlauf der Reaktion scheidet sich in einzelnen Fällen so beim Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Zirkontetrachlorid und Titan-tetrachlorid eine Molekülverbindung dieser Chloride mit Benzoesäure-ester in krystallinischer Form ab. Diese Krystallabscheidungen sind beim Zinntetrachlorid weiß, beim Titan-tetrachlorid dunkelorange und beim Antimonpentachlorid und Zirkontetrachlorid braun gefärbt. Unbeschadet um derartige Abscheidungen wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung durch Zugabe von Eis zersetzt. Die überschüssige Säure wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge abgestampft. Bei den Versuchen mit Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid wurde alkalische Seignettesalzlösung verwendet. Falls hierbei ein unlöslicher Rückstand blieb, wie beim Siliciumtetrachlorid und Zirkontetrachlorid, wurde derselbe durch einen Glassintertiegel abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das zersetzte Reaktionsprodukt wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Zerstörung des Benzoylchlorids mit eiskaltem, verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt, bis kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr wahrzunehmen ist. Hierauf wird mit Wasser und gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Benzoesäure-äthylester im Vakuum destilliert.

Bei dem in der Tab. III, Spalte 3 angegebenen Versuchen zur Spaltung des Äthers mit Benzoylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen Metall- oder Nichtmetallhalogenid, wurden $\frac{1}{10}$ Mol. Äther, $\frac{1}{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $\frac{1}{100}$ Mol. des betreffenden Halogenids 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

Spaltung von Äther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid

1. Mit dem am günstigsten wirkenden Zinntetrachlorid wurde ein größerer Versuch durchgeführt. Angewandt wurden: 25 g Äther, 28 g Benzoylchlorid, 6,5 g Zinntetrachlorid. Zu dem Gemisch von Äther und Benzoylchlorid, das sich in einem Kölbchen mit aufgesetztem Rückflußkühler befindet, läßt man innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Erwärmung auf dem Wasserbad das Zinntetrachlorid hinzutropfen. Benzoylchlorid ist jetzt durch den Geruch nicht mehr nachzuweisen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der oben angegebenen Weise wurden 28,7 g Benzoesäure-äthylester vom Sdp. 206° erhalten, entsprechend 96% der Theorie.

2. Bei dem folgenden Versuch wurde das bei der Reaktion auftretende Chloräthyl isoliert. Angewandt wurden: $\frac{1}{10}$ Mol. Äther, $\frac{1}{10}$ Mol. Benzoylchlorid und $\frac{1}{20}$ Mol. Zinntetrachlorid. Das Reaktionsgemisch wird $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, das entweichende Chloräthyl wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen, hierauf mit konz. Schwefelsäure getrocknet und in einer Äther-Kohlensäuremischung kondensiert. Nach nochmaliger Destillation wurden 2,86 g Chloräthyl vom Sdp. $13-15^{\circ}$ erhalten, entsprechend 44,6% der Theorie. Die Aufarbeitung des Rückstandes lieferte 12,0 g Benzoesäureester = 80% der Theorie.

Spaltung von Äther mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid

Zu einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol. Antimonpentachlorid in 100 ccm Chloroform, läßt man unter Rühren und Kühlung $\frac{1}{10}$ Mol. Äther in 40 ccm Chloroform gelöst hinzutropfen, wobei sich das Antimonpentachlorid-Ätherat in krystallinischer Form abscheidet. Dann gibt man eine Auflösung von 14 g Benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform hinzu. Unter Selbsterwärmung und Auflösung der Krystalle färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelorange. Man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad und kondensiert das entweichende Chloräthyl mit Äther-Kohlen-

säure. Durch mehrfache Destillation gewinnt man 4,6 g Chloräthyl vom Sdp. $13-18^{\circ}$, entsprechend 71,7% der Theorie. Das Reaktionsgemisch lieferte bei der Aufarbeitung 13 g Benzoesäure-äthylester = 86,7% der Theorie.

Die Ätherspaltung mit Benzoylchlorid und Antimonpentachlorid verläuft bereits in der Kälte. Bei einem wie oben ausgeführten Versuch, bei dem das Reaktionsgemisch nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur aufgearbeitet wurde, wurden 13,4 g Benzoesäureester = 89,3% der Theorie erhalten.

d) Spaltung der Äther mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Ferrichlorid

Zu einem Gemisch von 5 g p-Toluolsulfosäurechlorid und 4 g sublimiertem Ferrichlorid fügt man 4 g Äther unter Eiskochsalzkühlung hinzu. Die entstehende dunkelbraune Lösung läßt man 26 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt hierauf das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Eis. Der sich abscheidende p-Toluolsulfosäure-äthylester wird abgesogen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten wurden 4,5 g p-Toluolsulfosäure-äthylester vom Schmp. $80-82^{\circ}$. Durch Krystallisation aus einer Mischung von Äther und Ligroin wird der Ester gereinigt, Schmp. $82-83^{\circ}$, entsprechend der Literaturangabe. Die Ausbeute entspricht 93% der Theorie.

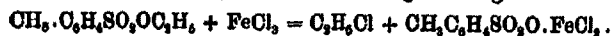
Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich durch Zusatz von Kochsalz kein toluolsulfosaures Natrium ab.

Erwärmt man die bei der Zugabe von Äther zu der Mischung von p-Toluolsulfochlorid und Ferrichlorid entstehende braune Lösung, so scheidet sich ein rostbrauner Niederschlag aus, welcher aus dem Eisensalz der p-Toluolsulfosäure besteht. Gleichzeitig entweicht Chloräthyl. Mit zunehmender Erhitzungsdauer und steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an p-Toluolsulfosäure-ester ab, diejenige an Chloräthyl zu. Aus der wäßrigen Lösung, welche man nach Zersetzen des Reaktionsproduktes und Abtrennung des p-Toluolsulfosäure-äthylesters erhält, scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz eine zunehmende Menge von toluolsulfosaurem Natrium ab.

Über diese Verhältnisse unterrichtet die folgende Zusammenstellung. Die angewandten Mengen an Reaktionskomponenten entsprechen den oben angegebenen:

| Temp. | Dauer des Erhitzens | Chloräthyl in % | p-Toluol- sulfosäure- ester in % |
|-------|------------------------|--------------------|---|
| 55° | 3 Stdn. | 75 | 46 |
| 100 | 1 „ | 118 | 10 |
| 120 | 3 „ | — | 0 |

Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt, beruht das Verschwinden des Toluolsulfosäure-äthylesters bei steigender Reaktionstemperatur auf einer Umsetzung des Esters mit dem Ferrichlorid gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus folgendem Versuch:

Einwirkung von Ferrichlorid auf p-Toluolsulfosäure-äthylester.

4 g p-Toluolsulfosäure-äthylester wurden mit 3 g sublimiertem Eisenchlorid in einem mit Ableitungsrohr versehenen Kölbchen 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Schmelzpunkt des Esters (32°) tritt bereits eine stürmische Chloräthylentwicklung ein, die im Laufe einer 1/2 Stunde beendet ist. Das entweichende Chloräthyl wird mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und in einer Äther-Kohlensäuremischung kondensiert. Erhalten wurden 1,02 g Chloräthyl, entsprechend 85% der Theorie.¹⁾

¹⁾ Benzoesäure-äthylester reagiert mit FeCl₃ beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

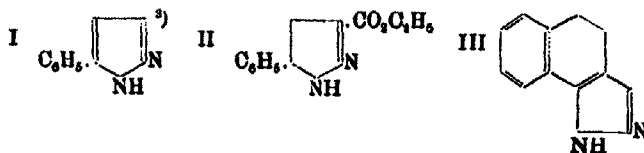
I. Über Dihydronaphtho-pyrazol

Von K. v. Auwers und Chr. Wiegand

(Eingegangen am 28. April 1932)

In einer Reihe von Arbeiten ist gezeigt worden, daß bei der Alkylierung eines Pyrazols, Indazols oder Tetrahydroindazols in der Regel je zwei strukturisomere N-Derivate nebeneinander entstehen, daß jedoch nicht selten das Mengenverhältnis ganz zu Gunsten des einen Isomeren verschoben ist. Ähnliches gilt für den Aufbau derartiger Verbindungen aus Oxymethylenketonen und Alkyl- oder Aryl-hydrazinen. Maßgebend für den Verlauf der Reaktion sind der Bau des Stammkörpers, Art und Stellung der in ihm etwa schon vorhandenen Substituenten und die Natur des eintretenden Radikals.

Unter anderen Substanzen wurden auch das 5-Phenylpyrazol¹⁾ (I) und sein 8-Carbonsäure-äthylester²⁾ (II) nach dieser Richtung hin untersucht.



Bei der Methylierung des ersten Körpers wurde überwiegend das 1,8-Derivat gebildet, doch entstanden daneben beträchtliche Mengen des 1,5-Isomeren. Bei der Äthylierung trat dagegen das 1,5-Derivat dermaßen zurück, daß seine Bildung zunächst übersehen wurde. Der Eintritt des Carbo-oxäthyls bewirkte, daß nunmehr bei der Methylierung sich

¹⁾ Auwers u. W. Schmidt, Ber. 58, 528 (1925).

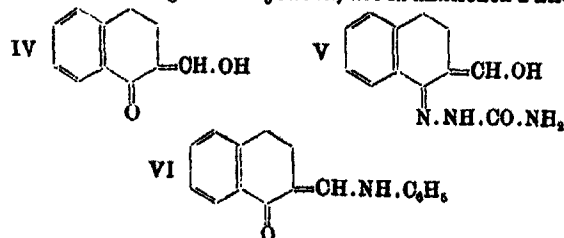
²⁾ Auwers u. Ch. Mausolf, Ber. 60, 1730 (1927).

³⁾ Die Stellung des Iminowasserstoffs ist in den Formeln willkürlich angenommen.

die Isomeren etwa die Waage hielten, und von den Produkten der Äthylierung immerhin etwa ein Drittel auf das 1,5-Isomere entfiel.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob sich diese Verhältnisse ändern würden, wenn man die freie Drehbarkeit des Phenyls um die Achse der es mit dem Pyrazolkern verbindenden Valenz aufhob, den Benzolring also in einer bestimmten Lage festlegte. Ein Körper, der dieser Bedingung entspricht, ist das Dihydronaphtho-pyrazol III.

Man erhält diese Substanz durch Einwirkung von Hydrazin auf das Oxymethylen- α -tetralon (IV), das leicht aus dem Keton und Ameisensäureester nach der Claisenschen Methode entsteht. Zweckmäßiger ist es jedoch, wie in ähnlichen Fällen, das



Oxymethylen-keton zunächst in sein Semicarbazon zu verwandeln und dieses dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Pyrazol überzuführen. Die Löslichkeit des Semicarbazons in Alkalien und eine Farbreaktion mit Eisenchlorid deuten darauf hin, daß ihm die Formel V zukommt, die auch durch Analogien gestützt wird. Derartige Verbindungen gehen mehr oder weniger leicht durch Austritt von Wasser in Pyrazol-N-carbonamide über. Die Semicarbazone des Oxymethylen-cyclohexanons und einiger seiner Homologen tun dies so leicht, daß sie selber bisher nicht gefaßt werden konnten. Nur das Derivat des 1,2-Methyl-cyclohexanons ist beständiger; was dort das benachbarte Methyl bewirkt, tut in unserem Falle der gleichfalls in Nachbarstellung angeschweißte Benzolring. Man wird also vermutlich der gleichen Erscheinung auch bei anderen in ortho-Stellung substituierten Oxymethylenketonen begegnen.

Versuche, das Semicarbazon des Oxymethylen-tetralons in ein Pyrazol-carbonamid zu verwandeln, führten nicht zum

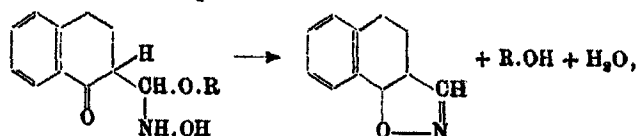
Ziel. Erhitzte man es z. B. mit Eisessig, so würde es entweder unverändert zurückgewonnen, oder man erhielt gleich das Pyrazol. Das erwartete N-Carbonamid ist also offenbar sehr leicht verseifbar.

Mit überschüssigem Semicarbazid entsteht ein bei 231° bis 232° schmelzender Körper ohne bemerkenswerte Eigenschaften, vermutlich ein Disemicarbon.¹⁾

Zu der Zeit, in der diese Untersuchung ausgeführt wurde, glaubte man noch, daß die Kondensation von Estern der Oxymethylenketone mit Hydrazinen und ähnlichen Reagentien nach dem Schema



verlaufen müsse, und man durch Abspaltung von Säure aus den primären Produkten zu Pyrazolen von bestimmter Struktur gelangen könne. Man versuchte daher dieses Verfahren auch auf das Oxymethylen-tetralon anzuwenden und stellte eine Reihe von Äthern und Estern dieser Verbindung her, um sie mit verschiedenen Hydrazinen zu kondensieren. Vorversuche mit Hydroxylamin ließen jedoch erkennen, daß an Stelle von Kondensation ganz oder überwiegend Addition stattfand. Schlammte man nämlich einen dieser Äther oder Ester in Alkohol auf und ließ bei Zimmertemperatur mit essigsauerm Hydroxylamin stehen, so bildete sich regelmäßig ein Isoxazol. Dasselbe geschah auch, wenn man bei -15° arbeitete, oder unter verschiedenen Bedingungen freies Hydroxylamin auf das Derivat des Oxymethylenketons einwirken ließ. Da besondere Versuche zeigten, daß diese Äther und Ester keineswegs ungewöhnlich empfindlich gegen verseifende Mittel sind, wird der Prozeß sich nach folgendem Schema abspielen:



denn nur so wird die leichte Abspaltung von Alkohol oder Säure verständlich. Auf die geplanten Versuche mit Hydrazinen

¹⁾ Eine Analyse der Verbindung ist unterblieben.

wurde daher verzichtet, da man keine eindeutigen Ergebnisse von ihnen erwarten durfte. Auch das Isoxazol wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswert ist, daß auch das aus dem Oxymethylen-tetralon und Anilin entstehende Anilid (VI) mit Hydroxylamin in gleicher Weise reagiert, denn auch unter den mildesten Bedingungen tritt Anilin aus, und es entsteht wiederum das Isoxazol.

Bei der Kondensation von Methyl-hydrazin mit freiem Oxymethylen-tetralon bildete sich fast ausschließlich ein N-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol, dessen Pikrat bei 187—188° schmolz. Spätere Methylierungsversuche (vgl. unten) lehrten ein Isomeres kennen mit einem Pikrat vom Schmp. 166—167°. Da in der Gruppe des Indazols die Pikrate der 2-N-Alkyl-derivate höher schmelzen als die der 1-Isomeren und damals auch für die Hydroindazole diese Regel zu gelten schien, betrachtete man die zum höher schmelzenden Pikrat gehörende Base, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 174,5—175°, als 2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol, da andere Anhaltspunkte für die Verteilung der Formeln auf die beiden Isomeren nicht vorlagen. Als jedoch später die Struktur dieser Basen auf exakte Weise bestimmt werden konnte (vgl. die nachstehende Arbeit), ergab sich, daß die erwähnte Regel hier nicht zutrifft, die Formeln vielmehr zu vertauschen sind.¹⁾

Ähnlich verhielt es sich mit den entsprechenden Phenyl-derivaten. Sowohl freies wie salzsaures Phenylhydrazin verwandelten das Oxymethylen-tetralon in ein Gemisch zweier Pyrazole, die mit Hilfe ihrer Pikrate getrennt werden konnten. Ihre Schmelzpunkte liegen bei 127—128° und 104—105°; die Pikrate schmelzen bei 141—142° und 123°. Wieder wurde später festgestellt, daß die Verbindung mit dem hochschmelzenden Pikrat nicht das 2-, sondern das 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol ist, die andere das 2-Derivat.¹⁾ Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren war, unabhängig von den Versuchsbedingungen, ungefähr wie 5 Teile 1-Derivat zu 1 Teil 2-Derivat.

¹⁾ In der Dissertation des einen von uns sind die Verbindungen nach der ursprünglichen Auffassung formuliert.

Das Dihydronaphtho-pyrazol selber ist ein fester Körper vom Schmp. 125°, der unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert.

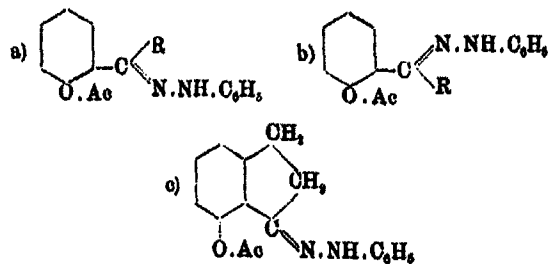
Wurde das Pyrazol mit Jodmethyl in Gegenwart von Alkali behandelt, so bildete sich überwiegend das 1-Methyl-derivat mit dem Pikrat (167—168°). Das in geringerer Menge entstandene 2-Isomere wurde nicht in Substanz isoliert, sondern nur durch sein bei 166—167° schmelzendes Pikrat charakterisiert. Wurde die Methylierung im Rohr bei 100° ohne Alkali vollzogen, so war das Ergebnis ungefähr das gleiche.

Phenyl-pyrazol und Dihydronaphtho-pyrazol verhalten sich demnach bei der Alkylierung verschieden: in jenem bevorzugt das eintretende Radikal das vom Substituenten entferntere Stickstoffatom, in diesem sucht es lieber das benachbarte auf. Der Umstand, daß in der tricyclischen Verbindung nicht nur ein der Stickstoffgruppe benachbartes Wasserstoffatom substituiert ist, kann für diesen Unterschied kaum in Betracht kommen, denn nach mannigfachen Erfahrungen verhalten sich die in 4-Stellung substituierten Pyrazole ganz wie die Stammsubstanz. Dagegen kann man sich vorstellen, daß im Dihydronaphtho-pyrazol der Benzolkern sich in einer Lage befindet, in der er den Zutritt von Substituenten zum benachbarten Stickstoffatom verhältnismäßig wenig hindert, während er im Phenyl-pyrazol sich entweder dauernd in einer stärker hemmenden Lage einstellen oder diese bei Drehung um die Achse der verbindenden Valenz periodisch einnehmen kann.

Als Stütze für diesen Erklärungsversuch können Beobachtungen dienen, die seinerzeit über die Wanderung von Säureresten in den Molekülen von o-Oxy-aldehyden und -ketonen gemacht wurden.¹⁾ Während diese molekulare Umlagerung bei den Derivaten der Aldehyde in der Regel leicht erfolgt, unterbleibt sie bei den Keton-Abkömmlingen, sobald deren Carbonyl außer dem aromatischen Rest noch ein größeres Radikal trägt. Es wurde dies darauf zurückgeführt, daß zwar in der Stellung a) der Seitenkette und des Phenylhydrazinrestes der Übertritt vom Sauerstoff zum Stickstoff auch bei

¹⁾ Auwers, Hilliger u. Wulf, Ann. Chem. 429, 197 (1922).

umfänglichen R möglich sein sollte, in der Stellung b) dagegen durch die Raumerfüllung von R verhindert werden könnte.



Im Einklang mit dieser Annahme wurde festgestellt, daß die Wanderung möglich ist, sobald die Seitenkette durch Ringschluß in einer Lage festgehalten wird, in der sie nicht mehr hinderlich sein kann, denn die Acylverbindungen der Phenylhydrazone von o-Oxy-hydrindonen (c) sind umlagerungsfähig.

Ob die Übertragung dieser Anschauung auf die besprochenen Erscheinungen bei den Pyrazolen berechtigt ist, wird sich freilich erst dann beurteilen lassen, wenn ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial vorliegt. Die Phenyl-derivate scheidet für den Vergleich aus, da sie nicht durch direkte Substitution hergestellt werden können, sondern durch eine andersartige Reaktion entstehen, bei dieser aber zum Teil Faktoren wirksam sind, die mit der Struktur der Pyrazole nichts zu tun haben.

Zur Ergänzung der Untersuchung des Dihydronaphtho-pyrazols haben wir uns noch etwas mit seinen N-Acyl-Verbindungen beschäftigt. Alle direkten Acylierungsversuche führten zu 1-Derivaten, mochte man mit Säure-anhydriden oder -chloriden arbeiten und die Bedingungen beliebig verändern. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Tetrahydro-indazole. Daß in den entstandenen Verbindungen der Säurerest an das 1-Stickstoffatom gebunden ist, geht daraus hervor, daß sie in trockenem Äther gegen Chlorwasserstoff widerstandsfähig sind, während 2-Acyl-derivate von ihm gespalten werden.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution dieser Verbindungen durch Darstellung der isomeren 2-Derivate zu er-

bringen, gelang in dem einen Fall, wo es versucht wurde, nicht. Als man nämlich das Oxymethylen-tetralon in angesäuerter alkoholischer Lösung mit Benzoyl-hydrazin erwärmte, erhielt man das betreffende Hydrazone, während die Oxymethylen-derivate der Cyclohexanone unter gleichen Bedingungen nach den bisherigen Versuchen regelmäßig 2-Acyl-tetrahydro-indazole liefern. Ebenso entstand bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzoyl-hydrazin nur das offene Hydrazone. Auch Versuche, den Ringschluß nachträglich zu erzwingen, beispielsweise durch Kochen mit Eisessig, hatten keinen Erfolg. Indessen sind nicht alle Möglichkeiten erschöpft worden; es ist kaum daran zu zweifeln, daß unter geeigneten Bedingungen diese Hydrazone sich doch in Acyl-pyrazole überführen lassen werden.

Warum bei diesen Verbindungen der Ringschluß weniger leicht eintritt als bei verwandten Substanzen, läßt sich nicht sagen, wie denn das ganze Kapitel: Übergang von Hydrazonen in Pyrazole und Pyrazoline reich an auffallenden Erscheinungen, um nicht zu sagen Widersprüchen, ist.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das 1-[*o*-Nitrobenzoyl]-derivat des Dihydronaphtho-pyrazols, das in weißen Blättchen kristallisiert, im diffusen Tageslicht sich dunkel färbt, beim Erhitzen auf 130—135° aber wieder farblos wird. Ähnliche Beobachtungen sind bereits früher gemacht worden. Beispielsweise färben sich die 1-Nitrobenzoyl-derivate des Indazols — unabhängig von der Stellung der Nitrogruppe — im Sonnenlicht rasch schokoladebraun, während die 2-Isomeren dies entweder gar nicht oder nur in abgeschwächtem Maße tun.¹⁾ Beim 3-Methyl-indazol beschränkt sich die Erscheinung auf die beiden ortho-Derivate.²⁾ Bei Acyl-Verbindungen ohne Nitrogruppen wurde sie bisher noch nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Im folgenden werden zunächst das Oxymethylen- α -tetralon und seine Umwandlungsprodukte beschrieben. Die letzteren dienen für die im allgemeinen Teil besprochenen

¹⁾ Auwers u. Allardt, Ann. Chem. 438, 16 (1924).

²⁾ Auwers u. Lohr, Dies. Journ. [2] 108, 311f. (1924).

Versuche zur Bestimmung der Struktur verschiedener Verbindungen. Der zweite Teil bringt Angaben über das Dihydronaphtho-pyrazol und seine Derivate

I.

1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin

In 500 ccm trocknes Benzol preßt man 9,2 g Natrium (1 Atom-Gew.), gibt 58,4 g α -Tetralon (1 Mol.-Gew.) hinzu und läßt dann langsam unter Umschütteln und Kühlen 86 g Ameisensäure-äthylester ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) zuzießen. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, löst man das ausgeschiedene Natriumsalz, das mitunter noch geringe Mengen unverbrauchten Metalls einschließt, vorsichtig in Wasser, trennt von der Benzolschicht ab, schüttelt die wäßrige Schicht zweimal mit Benzol durch und säuert sie dann mit verdünnter Salzsäure an. Es scheidet sich ein braunes Öl ab, das man in Äther aufnimmt, mit Natriumsulfat trocknet und dann rektifiziert. Unter 10 mm Druck siedet das Produkt konstant bei 153,5—154° (korr.). Die Ausbeute beträgt 70—75 % d. Th.

Das Oxymethylen- α -tetralon (IV) ist ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl, das unter Luftabschluß lange, jedoch nicht unbegrenzt, haltbar ist. Nach Jahren fand man das Röhrchen, in dem ein Präparat des Körpers eingeschmolzen war, durch den bei der allmählichen Zersetzung entstandenen Gasdruck zerschmettert vor. Es löst sich in Laugen, Alkali-carbonaten und -bicarbonaten sowie den gebräuchlichen organischen Mitteln. Mit Eisenchlorid gibt es in Alkohol eine intensive Rotfärbung; beim Auflösen in Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit stark carminrot.

0,1444 g Subst.: 0,4021 g CO₂, 0,0698 g H₂O. — 0,1185 g Subst.: 0,3228 g CO₂, 0,0604 g H₂O.¹⁾

| | | |
|--|-------------------|------------|
| C ₁₁ H ₁₀ O ₂ | Ber. C 75,8 | H 5,8 |
| | Gef. „ 75,9, 75,6 | „ 5,4, 5,8 |

I. $d_4^{20} = 1,1831$; $d_4^{25} = 1,181$. — $n_D^{20} = 1,62460$, $n_{H_0} = 1,63727$, $n_D^{25} = 1,67574$ bei 18,0°. — $n_{H_0}^{25} = 1,6964$.

II. $d_4^{20} = 1,1839$; $d_4^{25} = 1,177$. — $n_D^{20} = 1,62023$, $n_{H_0} = 1,63251$, $n_D^{25} = 1,66996$ bei 18,8°. — $n_{H_0}^{25} = 1,6295$.

¹⁾ Analyse von Hrn. C. Mahr.

| | M_a | M_D | $M_D - M_a$ |
|--|-------|-------|-------------|
| Ber. für $C_{11}H_{10}O''F_4$ (174,08) | 47,92 | 48,27 | 1,12 |
| Gef. { I | 51,99 | 52,88 | 3,34 |
| II | 51,97 | 52,48 | 3,20 |
| EM (Mittel) | +3,91 | +4,39 | +2,18 |
| EΣ " | +2,25 | +2,52 | +195% |

Die hohen Überschüsse im Brechungs- und Zerstreungsvermögen sind ein neuer Beleg für die exaltationssteigernde Wirkung eines Hydroxyls, das sich am Ende eines konjugierten Systems befindet. Ob der Körper ein reines Enol ist oder ob er mehr oder weniger von der Aldoform enthält, läßt sich den Zahlen nicht entnehmen.

Äthyläther. 8,7 g Oxymethylen-keton wurden in 25 g Methyl-äthyl-keton mit 7 g frisch geglühter staubfreier Pottasche und 12 g Äthyljodid 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung ging das Reaktionsprodukt unter 10 mm Druck bei 170—170,5° (korr.) über.

Der Äther ist ein gelbliches, stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch. In alkoholischer Lösung tritt bei Zusatz von Eisenchlorid nach kurzer Zeit infolge beginnender Verseifung Enolreaktion auf.

0,1228 g Subst.: 0,3471 g CO_2 , 0,0784 g H_2O .

| $C_{13}H_{14}O_2$ | Ber. C 77,2 | H 7,0 |
|-------------------|-------------|-------|
| | Gef. " 77,1 | " 7,1 |

$d_{15,5}^{20} = 1,1188$; $d_4^{20} = 1,114$. — $n_D^{20} = 1,58583$, $n_{He}^{20} = 1,59372$, $n_D^{20} = 1,61650$ bei 15,5°. — $n_{He}^{20} = 1,5917$.

| | M_a | M_D | $M_D - M_a$ |
|--|-------|-------|-------------|
| Ber. für $C_{13}H_{14}O''F_4$ (202,11) | 57,23 | 57,62 | 1,26 |
| Gef. | 60,57 | 61,28 | 2,60 |
| EM | +3,34 | +3,66 | +1,34 |
| EΣ | +1,65 | +1,81 | +106% |

Daß die Exaltationen dieses Äthers niedriger sind als die der Stammsubstanz entspricht der Regel, daß Gruppen OR und OAc weniger exaltierend wirken als Hydroxyl. Die Erscheinung tritt hier besonders deutlich hervor, weil das Oxymethylen-keton sehr hohe Exaltationen besitzt, und dementsprechend auch der Abfall groß ist.

Acetyl-derivat. Wurde wie das Benzoat (vgl. unten) in Pyridin dargestellt. Weiße Nadeln vom Schmp. 124°.

0,1128 g Subst.: 0,2977 g CO₂, 0,0556 g H₂O.

| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ | Ber. C 72,2 | H 5,8 |
| | Gef. „ 72,3 | „ 5,5 |

Carbäthoxy-derivat. Aus Chlorameisensäure-äthylester und Oxymethylen-keton in Pyridin. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 81,5—82,5°.

0,1841 g Subst.: 0,3868 g CO₂, 0,0707 g H₂O.

| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₁₄ H ₁₄ O ₄ | Ber. C 68,8 | H 5,7 |
| | Gef. „ 68,5 | „ 5,9 |

Benzoyl-derivat. 17,4 g Oxymethylen-tetralon (1 Mol.-Gew.) in 8,7 g Pyridin (1¹/₁₀ Mol.-Gew.) versetzte man mit dem doppelten Volumen Äther und ließ dann unter Eiskühlung langsam eine ätherische Lösung von 14 g Benzoylchlorid (1 Mol.-Gew.) zutropfen. Nach ¹/₂ Stunde saugte man den entstandenen Krystallbrei ab und vertrieb ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Verfilzte, dünne Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp. 112° bis 113°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol und Äther.

0,1706 g Subst.: 0,4854 g CO₂, 0,0716 g H₂O.

| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ | Ber. C 77,7 | H 5,1 |
| | Gef. „ 77,8 | „ 4,7 |

Anilid (VI). Eine konz. alkoholische Lösung von 8,7 g Oxymethylen-keton und 4,7 g Anilin wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Anilid in gelben Nadeln aus; der Rest wurde aus dem Filtrat durch Ausspritzen mit Wasser gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—80°) schmolz die Substanz bei 115—116°. Sdp.₁₀: 250—251°.

0,0868 g Subst.: 4,8 ccm N (16°, 746 mm).

| | | |
|------------------------------------|------------|------------|
| C ₁₇ H ₁₆ ON | Ber. N 5,6 | Gef. N 5,7 |
|------------------------------------|------------|------------|

Methylanilid. Wurde entsprechend dargestellt und gleichfalls aus Benzin umkrystallisiert. Rötlichgelbe Krystalle vom Schmp. 90—91°.

0,1722 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 740 mm).

| | | |
|------------------------------------|------------|------------|
| C ₁₈ H ₁₇ ON | Ber. N 5,8 | Gef. N 5,4 |
|------------------------------------|------------|------------|

Mono-semicarbazon (V). Zu einer alkoholischen Lösung von 7 g Oxymethylen-keton gab man unter Eiskühlung eine

konz. wäßrige Lösung von 4,4 g salzsaurem Semicarbazid und der entsprechenden Menge Natriumacetat. Es fielen gelbliche Nadeln aus, die zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert oder mehrfach mit Methylalkohol ausgekocht wurden. Schmelzpunkt: 200°. In den meisten organischen Mitteln sehr schwer löslich; in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine schmutzig-rote Färbung.

Mit salzsaurem Semicarbazid entstand derselbe Körper.

0,0898 g Subst.: 0,2064 g CO₂, 0,0448 g H₂O.

| | | |
|---|-------------|-------|
| C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₃ | Ber. C 62,8 | H 5,7 |
| | Gef. „ 62,7 | „ 5,6 |

Benzoyl-hydrazon (nach V). Eine Lösung von 1,7 g Keton und 1,4 g Benzoyl-hydrazin wurde mit 3 Tropfen Salzsäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das Kondensationsprodukt schied sich bald in kleinen, gelben Nadeln aus und wurde aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute: fast quantitativ. Schmelzpunkt: 154—155°. Löslich in Natronlauge.

0,0974 g Subst.: 8,4 ccm N (14°, 748 mm).

| | | |
|---|------------|------------|
| C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₂ | Ber. N 9,6 | Gef. N 9,9 |
|---|------------|------------|

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Wurde entsprechend dargestellt und zur Reinigung mit Aceton ausgekocht. Schwachgelbe Krystalle vom Schmp. 196°. Im allgemeinen sehr schwer löslich, wird jedoch von Natronlauge aufgenommen.

0,1764 g Subst.: 13,9 ccm N (15°, 747 mm).

| | | |
|---|-------------|-------------|
| C ₁₂ H ₁₁ O ₄ N ₂ | Ber. N 12,5 | Gef. N 12,8 |
|---|-------------|-------------|

2-Phenylhydrazon des 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalins. In eine wäßrig-alkoholische Lösung von 3,5 g Oxymethylen-ke-ton und etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat ließ man die äquivalente Menge Diazobenzolchlorid einlaufen.¹⁾ Nach einigem Stehen schied sich das Kupplungsprodukt in rotgelben Blättchen aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp.: 83°.

0,2456 g Subst.: 24,4 ccm N (17,5°, 740 mm).

| | | |
|---|-------------|-------------|
| C ₁₆ H ₁₁ ON ₂ | Ber. N 11,2 | Gef. N 11,1 |
|---|-------------|-------------|

¹⁾ Vgl. Bishop, Claisen u. Sinclair, Ann. Chem. 281, 347 (1894), Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxymethylen-campher.

II.

Dihydronaphtho-pyrazol (III)

Man kocht das oben beschriebene Mono-semicarbazon $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde mit der 4—5 fachen Menge Schwefelsäure 1:3, wobei im Anfang unter starkem Aufschäumen Kohlendioxyd entweicht. Dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Ammoniak übersättigt. Nach 2 maligem Umfällen krystallisiert man zum Schluß die Substanz aus Schwerbenzin um. Empfehlenswerter ist es jedoch, das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum zu reinigen.

Kleine, weiche Nadeln vom Schmp. 123°. Sdp.₁₁: 212° bis 218°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, desgleichen in Mineralsäuren.

0,0964 g Subst.: 0,2786 g CO₂, 0,0528 g H₂O.

| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₁₁ H ₁₀ N ₂ | Ber. C 77,6 | H 5,9 |
| Gef. „ | 77,4 | „ 6,1 |

Das Pikrat der Base fällt aus Äther in gelben Nadeln und läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Schmelzpunkt: 192—193°.

1- und 2-Methyl-derivat. a) Bei Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Oxymethylen-keton und Methylhydrazin-sulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung erwärmte sich die Flüssigkeit schwach. Man ließ 1 Tag stehen, übersättigte mit Lauge, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete und rektifizierte. Unter 11 mm Druck ging das gesamte Produkt bei 175—175,5° (korr.) als gelbliches Öl über. Das Pikrat fiel aus stark verdünnter ätherischer Lösung in schwefelgelben Nadeln aus und war fast einheitlich. Schmp.: 187° bis 188°. Es war also im wesentlichen das 1-Methyl-derivat entstanden.

0,1292 g Subst.: 0,3709 g CO₂, 0,0773 g H₂O.

| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₁₂ H ₁₂ N ₂ | Ber. C 78,2 | H 6,6 |
| Gef. „ | 78,3 | „ 6,7 |

$d_4^{20} = 1,1472$. — $d_4^{25} = 1,143$. — $n_D^{20} = 1,61838$, $n_{H_2O}^{20} = 1,62619$, $n_D^{25} = 1,64640$ bei 16,8°. — $n_{H_2O}^{25} = 1,6245$.

| | M _a | M _D | M _β - M _a |
|--|----------------|----------------|---------------------------------|
| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ N=N=C ₁₂ (184,12) | 54,68 | 55,11 | 1,40 |
| Gef. | 56,26 | 56,83 | 2,02 |
| EM | +1,58 | +1,72 | +0,62 |
| EΣ | +0,86 | +0,93 | +44% |

Die Exaltationen sind höher als man nach dem spektrochemischen Verhalten von 1-Alkyl-5-phenyl-pyrazolen, die als Vergleichsmaterial am ersten in Betracht kommen könnten, erwarten sollte; da es sich aber vorläufig um eine vereinzelte Beobachtungsreihe handelt, lassen sich die Verhältnisse noch nicht beurteilen.

b) Eine Lösung von 3,4 g Dihydronaphtho-pyrazol (1 Mol.-Gew.), 0,7 g Natrium ($1\frac{1}{2}$ At.-Gew.) und 5,7 g Methyljodid (2 Mol.-Gew.) in absolutem Methylalkohol wurde bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht. Nach bekannter Aufarbeitung destillierte man das Rohprodukt im Vakuum, nahm es in 200 ccm Äther auf und gab die berechnete Menge Pikrinsäure hinzu. Es fielen sofort 5,5 g eines Pikrates aus, das bei 145° bis 148° schmolz. Zur Reinigung löste man die Substanz in heißem Aceton. Beim Erkalten schied sich ein Pikrat, das 1-Derivat, aus, das bei $187-188^{\circ}$ schmolz und bei weiterem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Durch allmähliches Einengen der Mutterlauge gewann man Produkte, die in der Gegend von 155° unscharf schmolzen, aber durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Methylalkohol leicht gleichfalls auf den Schmp. $187-188^{\circ}$ gebracht werden konnten. Dagegen wurde der Schmelzpunkt eines Pikrates, das sich beim Eindunsten des ursprünglichen ätherischen Filtrates abschied und anfangs bei $155-164^{\circ}$ schmolz, bei 166° bis 167° konstant. Dieses, in erheblich geringerer Menge entstandene Salz, gehört zum 2-Methyl-derivat. Es krystallisiert gleichfalls in gelben Nadeln.

Beide Pikrate wurden analysiert.

0,0682 g Subst. (188°): 9,35 ccm N (17° , 751 mm). — 0,0786 g Subst. (187°): 12,0 ccm N (19° , 750 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N_6$ Ber. N 17,0 Gef. N 16,9, 17,2

c) Als das Pyrazol mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt wurde, war das Ergebnis ähnlich wie beim vorigen Versuch.

1- und 2-Phenyl-derivat. Beim Vermischen von 8,7 g Oxymethylen-ke-ton und 5,4 g Phenylhydrazin vereinigten sich beide Stoffe stürmisch. Das nach dem Erkalten erstarrte Rohprodukt, das ein Gemisch der beiden Phenyl-derivate war, schmolz bei $84-86^{\circ}$ und wurde analysiert.

0,1189 g Subst.: 0,8617 g CO₂, 0,0621 g H₂O. — 0,1227 g Subst.:
12,1 cem N (12°, 744,5 mm).

| | | | |
|--|-------------|-------|--------|
| C ₁₁ H ₁₄ N ₂ | Ber. C 82,9 | H 5,7 | N 11,4 |
| | Gef. „ 82,9 | „ 5,8 | „ 11,4 |

Zur Trennung behandelte man das Gemisch in Äther mit der berechneten Menge Pikrinsäure. Der gleich ausfallende Körper schied sich aus Alkohol in schwefelgelben, glänzenden Nadeln aus und schmolz sofort konstant bei 141—142°. Diese Substanz ist das Pikrat des 1-Phenyl-derivates, das in weit größerer Menge entsteht. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base ließ sich leicht aus Methylalkohol umkrystallisieren. Kurze, durchsichtige, glasglänzende Prismen vom Schmp. 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in Methylalkohol und Benzin.

Aus der ätherischen Mutterlauge erhielt man in geringerer Menge ein Pikrat, das gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte und konstant bei 123° schmolz. Die zugehörige Base, das 2-Phenyl-derivat, ähnelt sowohl in seinem Aussehen wie in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz dem 1-Isomeren und schmilzt bei 104—105°.

Eine Kondensation des Oxymethylen-ketons mit salzsaurem Phenylhydrazin verlief ähnlich, nur wurde etwas mehr 2-Derivat gebildet.

Während in den besprochenen Fällen der Ringschluß zum Pyrazol glatt erfolgt, ist dies bei Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin nicht in gleichem Maß der Fall. Zwar war die entstandene Verbindung, die bei 137—138° schmolz, ihrem Stickstoffgehalt nach ein Pyrazol (gef. N 14,8 und 14,5, statt ber. 14,4), doch verriet die Rotfärbung mit alkoholischer Lauge, daß die Substanz etwas p-Nitrophenyl-hydrazon enthielt. Auch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich diese Beimengung nicht entfernen.

Es ist dies ein weiteres Beispiel für die mehrfach beobachtete Tatsache, daß eine para-ständige Nitrogruppe im Phenylhydrazinrest den Ringschluß erschwert oder unter Umständen sogar ganz verhindert.¹⁾

¹⁾ Vgl. z. B. Auwers u. Kreuder, Ber. 58, 1975 (1925).

1-Carbomethoxy-derivat. Man erhitzte das Pyrazol mit der 2fach molekularen Menge Chlorameisensäure-methylester bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, verjagte den Überschub des Esters und krystallisierte den Rückstand aus Methylalkohol um. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 116° bis $116,5^{\circ}$.

0,0940 g Subst.: 10,2 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,3

1-Carbäthoxy-derivat. Wurde analog dargestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. $63-64^{\circ}$.

0,1624 g Subst.: 15,9 ccm N (19° , 749 mm).

$C_{11}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,8

1-Acetyl-derivat. Man löste das Pyrazol in Essigsäureanhydrid, erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbad, entfernte das überschüssige Anhydrid durch Kochen mit Methylalkohol und krystallisierte den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Kleine, schimmernde Blättchen vom Schmp. $82,5-83,5^{\circ}$. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0968 g Subst.: 11,35 ccm N (19° , 754 mm).

$C_{10}H_{12}ON_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3

Der gleiche Körper wurde nach der Pyridinmethode erhalten.

1-Benzoyl-derivat. Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Kleine, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt: 141° . Leicht löslich in Chloroform, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,0814 g Subst.: 7,8 ccm N (14° , 757 mm).

$C_{15}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,2 Gef. N 10,5

1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Kleine, weiße Blättchen aus Aceton. Schmp.: $157-158^{\circ}$. Färbt sich am Licht dunkel. Mäßig löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1400 g Subst.: 16,4 ccm N (19° , 755 mm).

$C_{15}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3

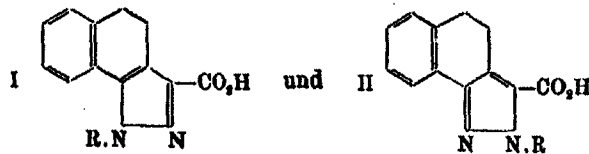
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

II. Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphtho-pyrazols

Von K. v. Auwers und F. Enbergs

(Eingegangen am 23. April 1932)

Zweck der folgenden Untersuchung war die Aufklärung der Struktur der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Pyrazol-derivate. Der Weg war im Wesen der gleiche, der in ähnlichen Fällen zum Ziel geführt hatte. Man kondensierte den α -Tetralon-oxalester mit Alkyl- oder Aryl-hydrazinen oder alkylierte den aus dem Tetralon-derivat gewonnenen Dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäureester, verseifte die bei diesen Versuchen entstandenen Produkte und kochte darauf die erhaltenen Säuren mit 3prozent. alkoholischer Salzsäure. Von den möglicherweise nebeneinander vorhandenen Säuren

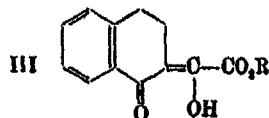


wurden bei dieser Behandlung nur die vom Schema I verestert. Man trennte die unverändert gebliebene Säure vom Ester, verseifte diesen und spaltete aus den Säuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab. Auf diese Weise erhielt man Pyrazole von eindeutig bestimmter Konstitution. Die so gewonnenen Präparate stimmten mit denen aus Oxymethylen- α -tetralon erhaltenen überein, doch mußten, wie in der voranstehenden Arbeit bereits gesagt wurde, die ursprünglich den einzelnen Verbindungen erteilten Formeln vertauscht werden.

Alkylierungen des Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäureesters wurden mit Methyl- und Äthyl-jodid ausgeführt. Die Ausbeuten waren trotz mehrfacher Abänderung der Bedingungen stets erheblich schlechter als es bei derartigen Versuchen der

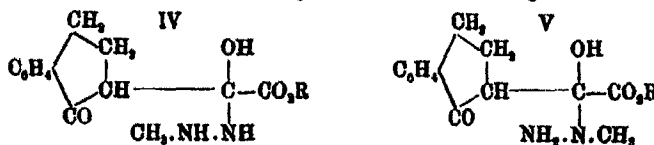
Fall zu sein pflegt, denn sie schwankten zwischen 80% und 40% der Theorie. Bei der Methylierung erhielt man 64% 1-Derivat und 36% 2-Derivat; bei der Äthylierung waren es 72% 1-Derivat und 28% 2-Derivat. Wie bei der Alkylierung des Dihydronaphtho-pyrazols selber überwiegt also die Bildung der 1-Isomeren bedeutend.

Noch weit mehr war dies bei der Kondensation des Tetralon-oxalesters mit Hydrazinen der Fall. Bei Anwendung von Methyl-hydrazin entstand neben dem Hauptprodukt, dem 1-Derivat, wenigstens eine geringe Menge der isomeren 2-Verbindung, aber bei den Kondensationen mit Benzyl- und Phenyl-hydrazin ließ sich in den Reaktionsprodukten überhaupt kein 2-Derivat nachweisen. Überraschend ist dies nicht, denn nach Analogien ist anzunehmen, daß im Tetralon-oxalester, der im wesentlichen der Formel



entsprechen wird, das Enol-hydroxyl oder die aktivierte Doppelbindung in erster Linie den Angriffspunkt für die Hydrazine bilden. Der normale Verlauf der Reaktion führt dann zu 1-Derivaten.

Wenn im Fall der Methyl-Verbindungen auch etwas 2-Derivat auftritt, so rührt dies entweder daher, daß in einem kleinen Teil der Moleküle das Methyl-hydrazin am Carbonyl des Ringes angreift, oder daß die Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung nicht ausschließlich im Sinne des Schemas IV, sondern in geringem Betrage auch nach V erfolgt.

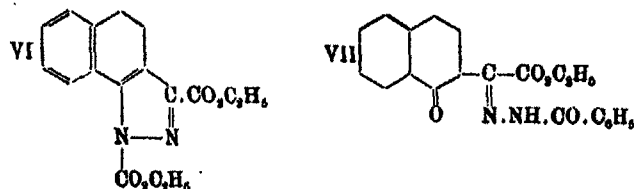


Daß sich Hydrazine sowohl mit ihrer Amino- wie mit ihrer Imino-Gruppe anlagern können, ist seinerzeit mit Sicherheit festgestellt worden.¹⁾

¹⁾ Auwers u. H. Mauss, Ann. Chem. 452, 198, 194 f. (1927).

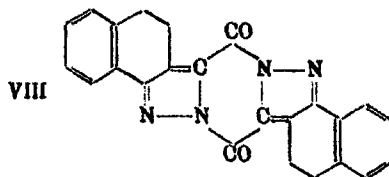


Einige Versuche über Acyl-derivate ergaben nichts wesentlich Neues. Bei der direkten Acylierung der Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäure oder ihrer Ester begibt sich der Säurerest in die 1-Stellung, wie dies auch in der Gruppe des Tetrahydro-indazols festgestellt worden ist.¹⁾ Bewiesen wurde dies dadurch, daß beim Kochen der Säure mit Chlorameisensäureester ein N-Carbäthoxy-derivat entstand, das sich leicht verestern ließ und hierbei eine Verbindung lieferte, die identisch war mit dem Körper, den man aus dem Dihydronaphtho-carbonsäureester und jenem Säurechlorid erhielt. Danach kommt der Verbindung die Formel VI zu.



Der Versuch, das Benzoyl-hydrazon des Tetralon-oxalesters (VII) durch Wasserabspaltung in ein N-Benzoyl-derivat des Pyrazol-carbonsäureesters überzuführen, mißglückte ebenso wie frühere Versuche, von acylierten Hydrazonen des Aceton-oxalesters zu Pyrazol-derivaten zu gelangen. Der Körper blieb beim Kochen mit Eisessig oder wasserfreier Ameisensäure unverändert und spaltete auch beim Erhitzen im Luftbad auf 200–250° kein Wasser ab. Vermutlich wird sich der Ringschluß durch Phosphoroxychlorid erzielen lassen, ein Verfahren, das erst später ausgearbeitet wurde.

Als man den Pyrazol-carbonsäureester durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu benzoylieren suchte, entstand ein Körper, der alle Merkmale eines Diketo-piperazin-derivates aufwies, somit als die Verbindung VIII zu betrachten ist. Im



¹⁾ Auwers, Ann. Chem. 453, 211 (1927).

allgemeinen entstehen solche Substanzen nur bei der Einwirkung von Säurechloriden auf freie Pyrazol-carbonsäuren.¹⁾ Im vorliegenden Fall ist daher vermutlich der Ester bei der hohen Reaktionstemperatur von 150—170° zuvor verseift worden.

Bei der Umsetzung der Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäure mit Acetylchlorid und Chlor-ameisensäureester entstanden neben den N-Acyl-derivaten nur unbedeutende Mengen des Di-keto-piperazins. Essigsäureanhydrid wirkte nur acetylierend.

Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial, der α -Tetralon-oxalester, wurde nach der von W. Hüchel²⁾ wiedergegebenen Vorschrift von Kötzt und Blendermann dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 48°.

Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester. Man gab zu einer konz. alkoholischen Lösung des Tetralon-oxalester unter Eiskühlung tropfenweise Hydrazinhydrat, ließ bis zum Aufhören der Enolreaktion stehen und goß dann das Gemisch in Eiswasser. Nach einiger Zeit fiel ein fester Körper aus. Da er nicht auf konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte, kochte man ihn $\frac{1}{2}$ Stunde in Alkohol unter Rückfluß. Als man ihn nunmehr aus dem gleichen Mittel umkrystallisierte, erhielt man ohne Schwierigkeit ein konstant bei 152° schmelzendes Präparat. Weißes, krystallinisches Pulver; leicht löslich in Methylalkohol und Äther, schwer in Petroläther.

0,0773 g Subst.: 0,1972 g CO₂, 0,0418 g H₂O. — 0,1186 g Subst.: 12,35 ccm N (20°, 760 mm).

| | | | |
|---|-------------|-------|--------|
| C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ | Ber. C 69,4 | H 5,8 | N 11,6 |
| | Gef. „ 69,6 | „ 6,0 | „ 11,7 |

Zur Verseifung kochte man den Ester 1 Stunde mit alkoholischer Kalilauge, verjagte den Alkohol, nahm den Rückstand in Wasser auf und fällte mit Salzsäure. Aus Methylalkohol krystallisierte die freie Säure in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 267°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzin.

¹⁾ Auwers u. Caner, Ber. 61, 2402 (1928).

²⁾ Ber. 57, 1288 (1924).

0,1174 g Subst.: 18,8 ccm N (17°, 746 mm).

 $C_{12}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 18,1 Gef. N 18,3

1- und 2-Methyl-derivate. Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Ester, 1 Atom.-Gew. Natrium und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol wurde unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das nach dem Abtreiben des Alkohols auf Zusatz von Wasser ausfallende Estergemisch, das zwischen 72° und 115° schmolz, verseifte man durch 1—2 stündiges Kochen mit der $1\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge Ätzkali in Alkohol, setzte die Säuren in Freiheit und kochte das Gemisch 6—7 Stunden mit der 10 fachen Menge 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure. Darauf verjagte man den Methylalkohol, gab Wasser zu, nahm in Äther auf und schüttelte mit verdünnter Sodalösung durch. Die aus diesem Auszug erhaltene Säure kochte man vorsichtshalber noch einmal 5 Stunden in der angegebenen Weise, wobei noch eine ganz geringe Menge Ester entstand. Der im Äther verbliebene Ester wurde nach dem Eindampfen verseift. In derselben Weise wurden auch in den anderen Fällen die isomeren Säuren getrennt.

Die freie 1-Methyl-säure kommt aus Methylalkohol in groben, farblosen Krystallen heraus und schmilzt bei 258°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

0,0596 g Subst.: 6,5 ccm N (17°, 757 mm).

 $C_{12}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,5

Die isomere 2-Methyl-säure wurde als weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 244° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen erhalten.

0,1074 g Subst.: 0,2700 g CO_2 , 0,0528 g H_2O . — 0,0823 g Subst.: 9,2 ccm N (22°, 748 mm).

| | | | |
|----------------------|-------------|-------|--------|
| $C_{12}H_{11}O_2N_2$ | Ber. C 68,4 | H 5,3 | N 12,3 |
| | Gef. „ 68,6 | „ 5,5 | „ 12,4 |

Das 1-Derivat wurde im schräg stehenden Siedekolben einige Minuten erhitzt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelte, und dann die entstandene Base im Vakuum destilliert. Sie ging unter 15 mm Druck bei 182° über und lieferte ein Pikrat, das in feinen, hellgelben Nadeln krystallisierte und bei 188° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Wiegandschen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Die in gleicher Weise aus der 2-Methyl-säure gewonnene Base gab ein Pikrat vom Schmp. 165—167°, das gleichfalls die Mischprobe mit dem entsprechenden Wiegandschen Präparat anhielt.

Kondensation von Tetralon-oxalester mit Methyl-hydrazin

a) Zu einer Lösung von 5 g Ester in Alkohol gab man eine wäßrige Lösung von 3,2 g Methylhydrazin-sulfat. Innerhalb 5 Minuten fiel das Kondensationsprodukt als gelblich-weißer Niederschlag aus.

b) Der Versuch wurde unter Zusatz von 1,8 g wasserfreiem Natriumacetat wiederholt. In diesem Fall schied sich ein Niederschlag erst nach längerer Zeit aus.

Beide Produkte wurden in der oben angegebenen Weise verseift und wieder verestert. Aus beiden wurde dabei in der Hauptsache die 1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure vom Schmp. 258° gewonnen. Das isomere 2-Methyl-derivat vom Schmp. 244° war nur in geringer Menge entstanden.

Der Methylester der 1-Methyl-säure, der bei dieser Gelegenheit in reinem Zustand erhalten wurde, ist ein weißer, kristalliner Körper vom Schmp. 168,5°. Er läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. In Äther ziemlich schwer löslich.

0,0551 g Subst.: 5,6 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_2$ Ber. N 11,8 Gef. N 11,7

Äthylisierung des Dihydronaphtho-pyrazol- 3-carbonsäure-äthylesters

Die Äthylisierung wurde zuerst in der bei der Methylierung eingehaltenen Weise durchgeführt. Da die Ausbeute unbefriedigend war, suchte man sie dadurch zu verbessern, daß man 3 Mol.-Gew. Äthyljodid anwandte und nach Eintritt neutraler Reaktion das Gemisch nochmals mit 2 Mol.-Gew. des Jodids und einer entsprechenden Menge Natrium behandelte. Bei einem anderen Versuch ließ man die Natriumäthylatlösung langsam zu der siedenden alkoholischen Lösung von Ester und Jodid zutropfen. Die Ausbeuten blieben jedoch regelmäßig schlecht.

Daß ein Gemisch der gewünschten Äthyl-derivate entstanden war, bewies die folgende Analyse eines Rohproduktes, das bei 87—89° schmolz.

0,1417 g Subst.: 18,1 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,3

Die Zerlegung des Gemisches lieferte eine 1-Äthyl-säure vom Schmp. 231—232° und eine 2-Äthyl-säure vom Schmelzpunkt 211°. Beide bilden farblose, derbe Krystalle und sind leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Sie wurden beide aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1328 g Subst. (232°): 0,3126 g CO_2 , 0,0626 g H_2O . — 0,0779 g Subst. (211°): 8,0 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 69,4 H 5,8 N 11,8
Gef. „ 69,4 „ 5,7 „ 11,8

Das 1-Derivat lieferte beim Erhitzen ein Pyrazol, dessen Pikrat nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 162° bis 163° schmolz. Für die Darstellung des 2-Äthyl-dihydronaphtho-pyrazol reichte das Material nicht aus.

Kondensation des α -Tetralon-oxalesters mit Benzyl-hydrazin

Angewandt wurden 5 g Ester und 3,5 g salzsaures Benzyl-hydrazin. Nach 10 Minuten begann sich das gelblich-weiße Kondensationsprodukt anzuscheiden. Das Rohprodukt, das bei 154—155,5° schmolz, wurde analysiert.

0,1052 g Subst.: 8,0 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,3

Das vermutliche Gemisch der Ester wurde verseift; bei der Rückveresterung wurde alles verestert, es war also nur 1-Benzyl-derivat entstanden. Dem entsprach auch, daß der Schmelzpunkt des reinen Carbonsäure-äthylesters bei 155° bis 156° lag. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Methylalkohol und Äther.

0,0858 g Subst.: 6,5 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,3

Die freie 1-Benzyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure krystallisiert aus Methylalkohol in kurzen, derben,

farblosen Nadeln vom Schmp. 217—218°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,0888 g Subst.: 7,8 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,4

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd wurde die Säure 50 Minuten im Ölbad auf 240—250° erhitzt, doch war danach die Reaktion erst etwa zur Hälfte eingetreten. Kurzes Erhitzen über freier Flamme beendete sie. Die ölige Base verwandelte man in ihr Pikrat und krystallisierte dieses aus Alkohol um. Lange, dicke Spieße vom Schmp. 184—185°.

Kondensation des α -Tetralon-oxalesters mit Phenyl-hydrazin

a) Eine alkoholische Lösung des Esters wurde mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins in Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich unter ziemlicher Erwärmung ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der roh bei 128—144° schmolz. Man löste das Produkt wieder in Alkohol und ließ $\frac{3}{4}$ Stunden unter Rückfluß sieden. Nunmehr schmolz die Substanz bei 154—155° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 155°.

b) Zu einer Lösung von 5 g Ester in wenig Alkohol gab man 2,4 g Phenylhydrazin, die mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt waren. Nach etwa 40 Minuten begann eine Ausscheidung und über Nacht war das Gemisch fast völlig erstarrt. Das Rohprodukt schmolz bei 146—152°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt gleichfalls bei 155°.

Verseifung und Wiederveresterung führten zu dem gleichen Körper zurück; es war bei der Kondensation also nur der 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester entstanden. Farblose, derbe Nadeln; leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äther.

0,1179 g Subst.: 0,3247 g CO_2 , 0,0818 g H_2O . — 0,1182 g Subst.: 9,3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 75,4 H 5,7 N 8,8
Gef. „ 75,1 „ 5,8 „ 9,0

Die zugehörige Säure krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei etwa 248°; die Höhe des Schmelzpunktes hängt von der Art des Erhitzens ab. Leicht löslich in Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und Benzin.

0,0944 g Subst.: 8,1 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 9,7 Gef. N 9,8

Durch die Brenzreaktion erhielt man aus der Säure eine Base, deren Pikrat nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 141—142° schmolz und identisch mit dem, ursprünglich als 2-Phenyl-derivat angesehenen, Wiegandschen Präparat des 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazols war (vgl. voranstehende Arbeit).

Benzoylhydrazon des α -Tetralon-oxalesters. Eine alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Ester und $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. salzsaurem Benzoylhydrazin, die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt war, erwärmte man auf 30—40°. Nach 5 Stunden hatte sich das Hydrazon ausgeschieden und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 181—183°. Derbe, farblose Krystalle; leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther.

0,1880 g Subst.: 0,8458 g CO_2 , 0,0678 g H_2O .

$C_{11}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 69,2 H 5,5
Gef. „ 69,8 „ 5,6

Beim Kochen mit Eisessig blieb die Substanz unverändert.

1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure. Die Stammsäure wurde mit der 10fachen Menge Acetylchlorid 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Verjagen des Chlorids zurückgebliebene zähe Masse wurde in Eis fest und ließ sich aus Schwerbenzin umkrystallisieren. Farblose Nadelchen, die bei 158—159° schmelzen; dabei geht die Substanz in ein Diketopiperazin über. Leicht löslich in Aceton und Äther.

0,1094 g Subst.: 10,7 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,0

Als man den Äthylester der Stammsäure in gleicher Weise mit Acetylchlorid behandelte, gewann man das Ausgangsmaterial im wesentlichen unverändert zurück.

1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-8-carbonsäure. Wurde in ähnlicher Weise dargestellt. Das gallertartige Rohprodukt wurde beim Verreiben mit Äther fest. Farblose, lange Nadeln aus Benzol und Petroläther. Schmp.: 139° bis 140°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1039 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,8 Gef. N 9,8

Im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen Acetylchlorid wurde der Äthylester der Stammsäure auch von Chlorameisensäure-äthylester angegriffen. Man kochte 7 Stunden mit der 4fachen Menge, trieb den überschüssigen Ester ab und verrieb den zähen Rückstand längere Zeit mit Benzol, bis er völlig erstarrte. Farblose, quadratische Krystalle aus Äther. Schmp.: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol.

0,1076 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,3

Die gleiche Verbindung entstand beim Kochen der Säure (139—140°) mit 8prozent. alkoholischer Salzsäure, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen wurde.

Diketopiperazin-derivat. Äquimolekulare Mengen Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäureester und Benzoylchlorid wurden im Ölbad erhitzt. Bei 150° begann die Entwicklung von Salzsäure. Man steigerte die Temperatur allmählich auf 170° und hielt sie dort, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach Entfernung der Reste von Benzoylchlorid blieb eine gelbe Substanz zurück, die in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol unlöslich, in Xylol ein wenig löslich war. Zur Reinigung kochte man sie erst mit Alkohol und dann mit Benzol aus. Die Vermutung, daß der Körper ein Diketopiperazin war, wurde durch eine Analyse bestätigt.

0,1052 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,5

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn)

Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles

Von Viktor Bruckner und Tibor Széki

(Eingegangen am 9. April 1932)

Das ätherische Öl von *Asarum Europaeum* L., das sogenannte Haselwurzöl, finden wir in der Literatur schon längst beschrieben¹⁾, doch beschränkte sich seine Untersuchung lange Zeit hindurch vorwiegend nur auf das durch längeres Stehen aus ihm ausgeschiedene Asaron. Die nähere chemische Untersuchung des Öles selbst erfolgte erst durch A. S. F. Petersen²⁾ und wurde an einem durch die Firma Schimmel & Co. in Deutschland gewonnenem Öl durchgeführt. Petersen bezeichnete auf Grund seiner Untersuchungen 1-Pinen, Methyl-eugenol und Asaron als charakteristische Bestandteile des Haselwurzöles.

Fast 40 Jahre später wurde die Untersuchung des Öles wieder vorgenommen, und zwar von St. Gerő³⁾, der ein Öl untersuchte, welches aus in der Umgebung von Klausenburg (Siebenbürgen) gesammelten *Asarum Europaeum* L. gewonnen wurde. Gerő behauptete eine fast grundsätzlich andere Zusammensetzung des Haselwurzöles festgestellt zu haben als Petersen und schrieb die Unterschiede größtenteils der Verschiedenheit der Abstammungsorte der zur Gewinnung des Öles verwendeten Pflanzen zu. Er zerlegte das Öl bei 20 mm Druck in fünf Fraktionen, konnte aber weder einen Kohlenwasserstoff (Terpen) noch Methyl-eugenol auffinden und isolierte eigent-

¹⁾ Gildemeister u. Hoffmann, „Die ätherischen Öle“ 1928, II, 527.

²⁾ Arch. Pharmaz. 226, 89 (1888); Ber. 21, 1057 (1888).

³⁾ Magyar Chem. Folyóirat 36, 112 (1928); Referat: Chem. Zentralbl. 1929, I, 946; Riechstoffindustrie 3, 176, 195, 214 (1928).

lich nur aus den höher siedenden Fraktionen gut definierte Bestandteile, und zwar Asaron, Asarylaldehyd und wenig Diasaron. In der niedrigst siedenden Fraktion (140–150°C, 20 mm) wurde eine ätherartige Verbindung ($C_{11}H_{18}O$) vermutet, während als Bestandteile der zweiten Fraktion (155° bis 163°C, 20 mm) zwei gleich siedende Glieder der Sesquiterpenreihe, ein Alkohol und ein Kohlenwasserstoff angenommen wurden.

Besonders das Fehlen von Methyl-eugenol wäre ein grundsätzlicher Unterschied der beiden Öle und ist auch sonst höchst auffallend, da in den bis jetzt untersuchten ätherischen Ölen sämtlicher Asarumarten (Fam.: Aristolochiaceae) Methyl-eugenol oder Methyl-isoeugenol aufgefunden wurde¹⁾, im Haselwurzöl aber — seiner vorwiegenden Menge nach — durch Petersen gerade als Hauptbestandteil bezeichnet wurde. Da nun die Untersuchungen von Petersen und von Geró kaum als vollständig zu betrachten sind und Geró's Befunde sehr auffallende Abweichungen aufweisen, erschien eine neue, eingehende Untersuchung um so mehr am Platz, als auch von anderer Seite bereits darauf hingewiesen wurde²⁾, daß die Untersuchungen von Petersen in einer Richtung zu ergänzen wären.³⁾

Das von uns untersuchte Öl war identisch mit dem von Geró untersuchten, stammte also aus der Umgebung von Klausenburg (Siebenbürgen).⁴⁾ Das ziemlich viscoso Öl besaß eine dunkelbraune Farbe, einen angenehm aromatischen Geruch und reagierte neutral. Seine Dichte betrug: $d_{15}^{15} = 1,0274$. Da es an kühlem Ort ziemlich lange gestanden hatte, zeigte es erhebliche Mengen ausgeschiedenen Asarons. Von seinen

¹⁾ Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, a. a. O. S. 527–535.

²⁾ Mittmann, Arch. Pharmaz. 227, 548 (1889).

³⁾ Wir werden darauf später eingehender zurückkommen.

⁴⁾ Das chemische Institut der — (vor dem Jahre 1918 noch Klausenburger) — kgl. ung. Franz-Josef-Universität ließ Asarum Europaeum L., das in der Umgebung von Klausenburg in großen Mengen aufzufinden ist, lange Jahre hindurch sammeln. Das Öl wurde immer aus den im Herbst frisch gesammelten Pflanzen (hauptsächlich Wurzeln, Rhizome und Stengelteile) durch Wasserdampfdestillation gewonnen und das entwässerte Öl in gut schließenden Glasstöpselflaschen an kühlem und dunklem Ort aufbewahrt.

Reaktionen möchten wir kurz zusammenfassend folgende herausheben: Das Öl enthält einen verseifbaren Bestandteil, da ein Verbrauch an alkoholischer Kalilauge ganz entschieden festzustellen war. Quantitativ konnte der Verseifungsprozeß zwar an undestilliertem Öl — wegen seiner dunklen Farbe — nicht durchgeführt werden, jedoch gelang dies ohne Schwierigkeit bei den einzelnen Fraktionen. Es sei schon hier hervorgehoben, daß der Estergehalt des Öles weder von Petersen, noch von Geró beobachtet wurde. — Das Öl besitzt einen durchaus ungesättigten Charakter. Brom wurde — in indifferentem Lösungsmittel — rasch aufgenommen; erst gegen Ende des Vorganges tritt eine Bromwasserstoffentwicklung auf, die immer von starker Verharzung begleitet war. — Kaliumpermanganat wurde durch das Öl in acetonischer Lösung sofort schon in der Kälte entfärbt. — Es zeigte eine stark positive Methoxylreaktion. Die Anwesenheit von Lückenbindungen und Methoxylgruppen konnte fast in jeder Fraktion des Öles nachgewiesen werden.¹⁾

Es konnte auf Grund zahlreicher Beobachtungen festgestellt werden, daß das Öl Bestandteile enthält, die bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren; ja es konnte sogar ein Bestandteil auch im Wasserstrahlvakuum nur unter nennenswerter Zersetzung destilliert werden. Deshalb wurde hauptsächlich im Hochvakuum (2—0,2 mm) gearbeitet, und — wo es möglich war — wurden die hier schon annähernd konstant siedenden Gemische bei 22—23 mm Druck mehrfach im Kohlensäurestrom rektifiziert. Die Apparatur wurde evakuiert, darauf mit Kohlensäure gefüllt und dann der ganze Prozeß wiederholt; danach erst wurde mit dem Anwärmen des Bades begonnen.

Wir müssen gleich hier bemerken, daß Geró die speziellen Verhältnisse, mit denen man bei der Destillation homogener Gemische immer rechnen muß, anscheinend nicht genügend beachtet hat. Er gibt nämlich auf Grund elementaranalyti-

¹⁾ Es stand uns leider nur eine ziemlich geringe Ölmenge zur Verfügung; wir mußten deshalb bei chemischen Eingriffen — die große Sensibilität des Öles stets vor Auge haltend — mit größter Vorsicht vorgehen. Eben deswegen wurde auf die Fraktionierung großes Gewicht gelegt.

scher Befunde, die er bei einzelnen Fraktionen erhielt, empirische Formeln an (so z. B. die der „ätherartigen Verbindung“). Die fraglichen Fraktionen stellten jedoch durchaus keine einheitliche Substanzen dar, sondern es handelte sich ausnahmslos um Gemische, worauf man übrigens schon aus den recht beträchtlichen Siedeintervallen hätte schließen können. Es wurden aber durch Gerő auch die Trennungsmöglichkeiten einzelner Bestandteile mittels Rektifizierung nicht genügend ausgenutzt, was aus Tab. I ganz klar ersichtlich ist. Auf der linken Seite finden wir die durch Gerő gefundene elementare Zusammensetzung nebst den Siedetemperaturen der gewonnenen Fraktionen, auf der rechten Seite unsere diesbezüglichen Ergebnisse. In der letzten Spalte geben wir „berechnete“ Siedetemperaturen für 20 mm Druck an, damit ein annähernder Vergleich der beiderseits gewonnenen Resultate möglich sei.

Tabelle I

| Gerő | | | | Bruckner u. Szóki | | | | |
|----------------------|-------------------|-------|-------|----------------------|-------------------|---------------|-------|----------------------------------|
| Siedeintervall C° | Druck Hg mm | C % | H % | Siedeintervall C° | Druck Hg mm | C % | H % | Auf 20 mm ber. Siedeintervall |
| 144 | 20 | 79,45 | 10,7 | 62,5 | 23 | 87,98 | 11,98 | 60 |
| 150 | 20 | 79,82 | 10,7 | 65—71 | 23 | 86,58 | 11,48 | 61—67 |
| 155 | 20 | 79,97 | 10,8 | 97—110 | 23 | 79,60 | 10,86 | 98—106 |
| 157—159 | 20 | 80,02 | 11,99 | 110—125 | 23 | 78,65 | 10,91 | 116—126 |
| 160—168 | 20 | 81,68 | 10,98 | 127—135 | 21,5 | 79,90 | 11,10 | 125—132 |
| 168—166 | 20 | 82,68 | 11,5 | 135—141 | 21,5 | 82,64 | 11,58 | 132—139 |
| 174—178 | 20 | 74,16 | 9,22 | 143—144 | 21,5 | 85,18 | 11,71 | 141—142 |
| | | | | 145—150 | 21,5 | 85,39 | 11,68 | 143—148 |
| | | | | 151,5 < | 21,5 | 88,01 | 11,84 | 149,5 < |
| | | | | 82—88 | 1 | 85,05 | 11,49 | 119—123 |
| | | | | 93—95,5 | 0,5 | 80,10 | 11,14 | 131—134 |
| | | | | 98—105 | 0,5 | 77,76 | 10,65 | 136—143 |
| | | | | 109—110 | 0,5 | 77,10 | 10,49 | 147—148 |
| | | | | 110—113 | 0,5 | 75,91 | 10,38 | 148—151 |
| | | | | 113—116,5 | 0,5 | Asaron | | 151—154 |
| | | | | 122—128 | 1 | Asaron | | 160—164 |
| | | | | 128—(155) | 1 | Asarylaldehyd | | 166—(193) |

Wenn man auch annehmen würde, daß die Umrechnung der beobachteten Siedetemperatur auf einen anderen Druck

— in unserem Falle auf 20 mm — mit praktisch genügender Genauigkeit geschehen könne (was aber sicherlich nicht zutrifft), so darf man doch selbstverständlich nicht erwarten, daß die elementare Zusammensetzung der bei gleichen Siedetemperaturen gewonnenen Fraktionen ein und dieselbe sein wird. Aus dem tabellarischen Vergleich der von Geró und von uns gewonnenen Resultate ist es jedoch ohne weiteres ersichtlich, daß Fraktionen, die von Geró als durch Destillation nicht mehr trennbare einheitliche Substanzen bzw. Gemische bezeichnet wurden, durch Rektifikation noch weitgehend zu trennen waren. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die am tiefsten siedenden Fraktionen seiner Beobachtung ganz entgingen.

Zahlreiche Versuche lehrten uns, die Fraktionierung des Öles am zweckmäßigsten folgendermaßen zu leiten: Es wurde das Öl — stets langsam destillierend — in fünf Hauptfraktionen (I—V) zerlegt, und zwar so, daß Fraktion I bei 23 mm Druck, Fraktionen II—V aber bei 1 mm Druck gewonnen wurden. Näheres über die fünf Hauptfraktionen ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

| Zeichen der Fraktion | Druck Hg mm | Siedeintervall C° | Menge % | Zeichen der Fraktion | Druck Hg mm | Siedeintervall C° | Menge % |
|----------------------|-------------|-------------------|---------|----------------------|-------------|-------------------|---------|
| I | 23 | 93—97 | 2,6 | IV | 1 | 122—126 | 15,1 |
| II | 1 | 90—101 | 30,9 | V | 1 | 128—(155) | 8,6 |
| III | 1 | 112—120 | 34,8 | Rückstand | — | — | 8,5 |

Wir wollen nun die gewonnenen fünf Hauptfraktionen eingehender besprechen.

I. Hauptfraktion. Destillierte bei 23 mm Druck zwischen 93 und 97° C über. Es ist ein farbloses, sehr stark (beinahe stechend) terpeninartig riechendes Öl, das stark ausgeprägten ungesättigten Charakter besitzt und eine schwach positive Esterreaktion aufweist. Von den übrigen Hauptfraktionen unterscheidet es sich in seiner negativen Methoxyreaktion. Es wurde durch wiederholtes Fraktionieren bei 23 mm in 3 Teile zerlegt, deren Daten in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 8

| Zeichen d. Fraktion | Siedetemp. C° | C % | H % | Esterreaktion | CH ₂ O | Menge % von | |
|---------------------|---------------|---------------------|-------|---------------|-------------------|-------------|-------|
| | | | | | | „Rohöl“ | Fr. I |
| I, 1 | 62,5 | 87,93 | 11,98 | — | — | 0,8 | 80,0 |
| I, 2 | 65—70 | 86,53 ¹⁾ | 11,48 | + | — | 0,8 | 13,8 |
| I, 3 | 110 < | 77,76 | 10,71 | + | — | 0,6 | 21,7 |
| Rückstand | — | — | — | — | — | 0,9 | 85,3 |

I, 1: 3,489 mg Subst.: 11,249 mg CO₂, 3,736 mg H₂O.

C₁₀H₁₆ Ber. C 88,15 H 11,85
Gef. „ 87,93 „ 11,98

I, 2: 3,858, 3,406 mg Subst.: 10,655, 12,702 mg CO₂, 3,406, 4,004 mg H₂O.

Gef. C 86,54, 86,52 H 11,35, 11,52

I, 3: 5,848, 3,984 mg Subst.: 16,658, 11,378 mg CO₂, 5,540, 3,355 mg H₂O.

Gef. C 77,88, 77,89 H 10,60, 10,38

Die Ergebnisse der Elementaranalyse beweisen, daß es sich bei der I. Hauptfraktion um ein Gemisch handelt, in welchem als niedrigst siedender Bestandteil ein Kohlenwasserstoff dominiert. Dieser Kohlenwasserstoff, der durch Rektifizierung leicht zu isolieren ist (I, 1), gehört in die Gruppe der Terpene (C₁₀H₁₆). Er ist ungesättigt, addiert sehr leicht Brom, jedoch ohne Bildung eines krystallinischen Bromderivats. Der reine Kohlenwasserstoff ist gegen Luftsauerstoff und erhöhte Temperatur ziemlich empfindlich; er konnte in einem, bei gewöhnlichem Druck destilliertem Öle nicht mehr aufgefunden werden. Seine nähere Identifizierung konnte wegen seiner geringen Menge (wir konnten insgesamt nur 0,9 g reine Substanz gewinnen) nicht durchgeführt werden. Seine Dichte können wir auch nur annähernd angeben; sie betrug, im Capillaryknometer von 0,12 ccm Innenraum gemessen, 0,91, scheint also ziemlich hoch zu sein. Wir werden bestrebt sein, den Kohlenwasserstoff aus frischem Öl in größerer Menge zu isolieren und ihn vollständig zu identifizieren.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß Geró die Anwesenheit von l-Pinen in dem durch Petersen untersuchten Öl für fraglich hält und der Ansicht ist, daß die experimentellen Befunde von Petersen auf Terpinen schließen lassen. Ohne

¹⁾ Bei parallelen Analysen sind (so hier, wie auch in den weiteren Tabellen) die Mittelwerte angeführt.

auf weitere Einzelheiten einzugehen, stellen wir fest, daß die Versuchsergebnisse von Petersen zwar keinesfalls sicher auf l-Pinen schließen lassen und die Anwesenheit dessen sogar tatsächlich als fraglich erscheint¹⁾, doch ebensowenig — ja vielleicht noch weniger — die Anwesenheit von Terpinen²⁾ zu beweisen fähig sind. — Sicher kann nur behauptet werden, daß so das deutsche, wie auch das Siebenbürger Haselwurzelöl als niedrigst siedenden Bestandteil ein Terpen $C_{10}H_{16}$ enthalten.

Fraktion I, 2 steht in ihrer Zusammensetzung dem Kohlenwasserstoff ganz nahe. Es handelt sich hier um ein Gemisch, das vorwiegend Terpen enthält, nebst kleinen Beimengungen eines Esters, wie dies die analytischen Befunde zeigen. Fraktion I, 3 ist ein ähnliches Gemisch, jedoch überwiegen hier Bestandteile der II. Hauptfraktion; dies wird sowohl durch die Analysen, wie durch die stark angestiegene Siedetemperatur angedeutet. Wir kehren auf beide Fraktionen noch bei der Behandlung der II. Hauptfraktion zurück.

II. Hauptfraktion. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 90 und 101 °C über und erscheint als schwach grünliches, sehr angenehm riechendes Öl. Durch wiederholte Rektifizierung wurde es in vier Fraktionen zerlegt, wobei die ersten drei (II, 1, II, 2 und II, 3) bei 23 mm Druck, die vierte (II, 4) bei 1 mm Druck destilliert wurde; letztere wurde nochmals rektifiziert und erst die so gewonnene Mittelfraktion (II, 4') der Elementaranalyse unterworfen. Wissenswertes über diese Fraktionen finden wir in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

| Zech. der Fraktion | Siedeintervall C° | Druck Hg mm | C % | H % | Verseifungszahl | CH ₂ O | Br-Additionsfähigk. | Menge % von | |
|--------------------|-------------------|-------------|-------|-------|-----------------|-------------------|---------------------|-------------|--------|
| | | | | | | | | „Rohöl“ | Fr. II |
| II, 1 | 97—110 | 23 | 79,80 | 10,86 | + | + | + | 1,8 | 4,4 |
| II, 2 | 110—125 | 23 | 78,67 | 10,91 | 188,0 | + | + | 13,8 | 45,6 |
| II, 3 | 138—143 | 23 | 83,53 | 11,41 | 48,1 | + | +++ | 3,0 | 26,5 |
| (II, 4) | (93,5) | (2) | 85,05 | 11,49 | 6,6 | + | +++ | (5,8) | (19,1) |
| II, 4' | 92—98 | 1 | | | | | | 4,2 | 13,8 |

¹⁾ Vgl. hierzu Wallach, Ann. Chem. 245, 251 (1887); 253, 251 (1889); 264, 8 (1891); 356, 226 (1907); Ahlström u. Aschan, Ber. 39, 1445 (1906); Lynn, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 861 (1919); Agnew u. Croad, Bericht v. Schimmel & Co. Oktober 1912, 99.

²⁾ Vgl. hierzu Wallach, Ann. Chem. 238, 107 (1886); 239, 85 (1886).

II, 1: 3,189 mg Subst.: 9,163 mg CO₂, 3,046 mg H₂O.
Gef. C 79,60 H 10,90

II, 2: 3,991, 4,122 mg Subst.: 10,689, 11,887 mg CO₂, 3,590, 4,020 mg H₂O.

Gef. C 78,82, 78,52 H 10,91, 10,91

0,2472 g Subst. verbrauchten 5,88 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 188,0 mg KOH/1 g

II, 3: 4,003, 3,650 mg Subst.: 12,271, 11,168 mg CO₂, 4,110, 3,700 mg H₂O.

Gef. C 83,60, 83,45 H 11,49, 11,34

0,3052 g Subst. verbrauchten 2,98 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 48,1 mg KOH/1 g

II, 4': 4,991, 4,007 mg Subst.: 15,585, 12,507 mg CO₂, 5,110, 4,182 mg H₂O.

Gef. C 84,98, 85,18 H 11,45 11,54

0,2856 g Subst. verbrauchten 0,28 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 6,8 mg KOH/1 g

Die II Hauptfraktion enthält also einen Ester, der sich bei wiederholtem Fraktionieren in den niedrigst siedenden Fraktionen (II, 1 und II, 2) ansammelt. Die starke Steigerung des Kohlenstoff- und Wasserstoffwertes in den folgenden Fraktionen (II, 3 und II, 4') läßt auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes schließen. Da die Methoxyreaktionen zwar ausgeprägt positiv aber sehr schwach ausfielen, durften wir vermuten, daß sie nur von einer in sehr geringer Menge anwesender Substanz herühren. Mit Hilfe qualitativer Versuche konnte auch festgestellt werden, daß die Bromadditionsfähigkeit von II, 1 und II, 2 viel geringer ist, als die von II, 3 und II, 4'; daraus kann man mit gewisser Bestimmtheit schließen, daß der Ester gesättigten, der Kohlenwasserstoff aber ungesättigten Charakter besitzt.

Wir wollen nun zuerst die Identifizierung und Isolierung des Esters besprechen. Fraktionen II, 1 und II, 2 stehen in ihrer Zusammensetzung und Reaktionen einander ganz nahe und ihr Estergehalt gestaltete sich auch ungefähr gleich hoch. Die große Siedepunktsdifferenz, die trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung zwischen den zwei Fraktionen vorliegt, kann ihre Erklärung darin finden, daß Fraktion II, 1 neben dem Ester vorwiegend den niedriger siedenden Terpenkohlenwasser-

stoff der I. Hauptfraktion als Beimengung enthält, während in Fraktion II, 2 der Ester mit einem höher siedenden Kohlenwasserstoff (Sesquiterpen; vgl. weiter unten) gemischt erscheint. Die fast gleiche Elementarzusammensetzung wäre der gleichen prozentualen Zusammensetzung der beiden Kohlenwasserstoffe zuzuschreiben. — Die Isolierung des Esters erfolgte nun durch Anarbeitung der vereinigten Fraktionen II, 1 und II, 2 (ferner auch II, 3', 1 und II, 3', 2; vgl. weiter unten). Das Gemisch wurde zunächst viermal bei 2 mm Druck langsam rektifiziert, wobei zur nächsten Operation immer die sorgfältig getrennte Mittelfraktion herangezogen wurde. Wir gelangten so zu einem Öl (II, α), das bei 65° C / 2 mm destillierte und — wenn auch in viel geringerem Maße, als II, 1 und II, 2 — noch immer Bestandteile ungesättigten Charakters und eine methoxylhaltige Substanz enthielt (vgl. Tab. 5). In dieser Fraktion erfolgte zunächst die Identifizierung des Esters. Durch Verseifung wurden aus ihr 1-Borneol und Essigsäure gewonnen und der Ester somit als 1-Bornylacetat erkannt.

10 g Öl (II, α) wurden mit 40 cem 7 procent. alkoholischer Kalilauge 7 Stunden am Wasserbade rückfließend gekocht und das Reaktionsgemisch nach 12 stündigem Stehen in 100 cem Wasser gegossen. Der ätherische Auszug der wäßrig-alkoholischen Ölemulsion wurde mit Wasser durchgewaschen und nachher mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, das schon in der Wärme eine reichliche Krystallauscheidung zeigte. Nach mehrstündigem Stehen in Kältegemisch wurde das Öl durch ein gekühltes Glasfilter abgesaugt und die Krystalle mit gekühltem Ligroin vom anhaftenden Öl befreit. Man gewann so 2,5 g schneeweiße Krystalle (Schmp. 205° C), die aus Ligroin umgelöst wurden. Schmelzpunkt der reinen Substanz 206° C; eine Mischprobe mit einem Kahlbaumschen 1-Borneol (Schmp. 206°) ergab keine Depression.

5,341 mg Subst.: 15.240 mg CO₂, 5,580 mg H₂O.

| | | |
|-----------------------------------|--------------|---------|
| C ₁₀ H ₁₈ O | Ber. C 77,85 | H 10,77 |
| | Gef. „ 77,82 | „ 10,89 |

$[\alpha]_D^{20}$ = - 36,08°; - 36,29°, in absolutem Alkohol (c = 0,4230 g/100 cem).¹⁾

Die beim Ausäthern abgetrennte wäßrige Lösung zeigte beim Ansäuern — auch nach starkem Einengen — keine Krystallauscheidung. Der Säurebestandteil des Esters ist also wasserlöslich. Wenn wir die

¹⁾ Vgl. Beckmann, Ann. Chem. 250, 353 (1889) und Beilstein, Handbuch 4. A. Bd. VI, S. 76 und Erg.-Bd. VI, S. 48.

mit Schwefelsäure angesäuerte wäßrige Lösung einer Wasserdampfdestillation unterworfen, gelangen wir zu einem stark sauer reagierendem wäßrigen Kondensat, in welchem Essigsäure nachgewiesen werden kann. Der exakte Nachweis der Essigsäure, als Säurebestandteil des 1-Bornylacetats, wurde aus der noch reineren Fraktion II, β (vgl. unten) erbracht, und zwar wie folgt:

1 g Öl (II, β) wurde mit 20 ccm 7prozent. methanolischer (acetonfrei, reinst) Kallauge am Wasserbade 6 Stunden rückfließend gekocht, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser versetzt und die Hauptmenge des Methanols im schwachen Luftstrom abdestilliert. Das alkalische Reaktionsgemisch wurde nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um Reste des unverseiften und unverseifbaren Öles hinüberzutreiben. Nach Erscheinen eines vollkommen ölfreien, aus reinem Wasser bestehenden Kondensates wurde der Vorgang unterbrochen, der Kolbeninhalt mit 10prozent. Schwefelsäure angesäuert, die Vorlage gewechselt und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Nun erscheint als Kondensat eine schwach aromatisch, sauer riechende und reagierende wäßrige Lösung. Nachdem etwa 250 ccm Wasser überdestilliert waren, verschwand allmählich die saure Reaktion des Destillates. Man versetzt die ersten 150 ccm des Destillates — nach vorheriger Bestimmung ihrer Acidität — mit einer 0,1 n halogenfreien Sodälösung, und zwar in dem Maße, daß die Lösung etwas Essigsäure im Überschuß enthält. Nun wird die ganz schwach saure Lösung eingedampft und aus der alkoholischen (frisch über K_2CO_3 destilliert!) Lösung des trockenen Rückstandes mittels alkoholischer Silbernitratlösung Silberacetat ausgefällt. Der mit Alkohol gründlich durchwaschene, schneeweiße Niederschlag lieferte nach dem Trocknen im Vakuum folgende Analysenwerte (gewonnene Substanzmenge 0,8 g):

| | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 9,628, 7,701 mg Subst.: | 5,148, 4,103 mg CO_2 , | 1,793, 1,388 mg H_2O . |
| $C_9H_{16}O_2Ag$ | Ber. C 14,88 | H 1,83 |
| | Gef. „ 14,58, 14,58 | „ 2,08, 2,03 |

Ein Blindversuch mit derselben methanolischen Kallauge fiel negativ aus; das nach dem Ansäuern gewonnene Wasserdampfdestillat reagierte vollkommen neutral.

Um aus Fraktion II, α das reine 1-Bornylacetat zu isolieren, müssen wir uns stets vor Auge halten, daß dieses der einzige gesättigte Bestandteil der Fraktion ist, während die übrigen alle (wie wir weiter unten sehen werden) ungesättigten Charakter besitzen. Läßt man die Fraktion längere Zeit an der Luft stehen, so fällt ein großer Teil der ungesättigten Bestandteile einer Oxydation bzw. Verharzung anheim.¹⁾ Durch

¹⁾ Die Verharzung wird äußerlich durch das starke Steigen der Viskosität und Vertiefung der Farbe angedeutet.

Fraktionierung des so gewonnenen Öles (II, α') konnten nun unter anderen solche Fraktionen gewonnen werden, die in ihrer elementaren Zusammensetzung und Verseifungszahlen den theoretischen Werten des 1-Bornylacetats schon ziemlich nahe stehen, worüber Tabelle 5 und 6 näher Auskunft geben. (Die durch wiederholte Fraktionierung der Fraktion II, α' , 1 gewonnenen Fraktionen wurden mit II, β , 1, II, β , 2 und III, β , 3 bezeichnet).

Tabelle 5

| Zeichen der Fraktion | Siedepunkt C° | C % | H % | Esterzahl | CH ₂ O |
|----------------------|---------------|-------|-------|-----------|-------------------|
| II, α | — | 76,24 | 10,40 | +++ | + |
| II, α' , 1 | 46—46,5 | 75,51 | 10,26 | 181,6 | + |
| II, α' , 2 | 46,5—47 | 74,61 | 10,49 | 206,1 | + |

Tabelle 6

| Zeichen der Fraktion | Siedepunkt C° | C % | H % | Esterzahl | CH ₂ O | Dichte |
|----------------------|---------------|-------|-------|-----------|-------------------|--------|
| II, β , 1 | 100—110 | 77,85 | 10,62 | 125,5 | + | 0,9425 |
| II, β , 2 | 111,5—118 | 75,35 | 10,59 | 188,5 | + | 0,9760 |
| II, β , 3 | 118,6—114,4 | 74,92 | 10,48 | 215,5 | 2,28 | 0,9829 |

II, α : 5,001 mg Subst.: 18,980 mg CO₂, 4,650 mg H₂O.

Gef. C 76,24 H 10,40

II, α' , 1: 4,658, 4,423 mg Subst.: 12,863, 12,260 mg CO₂, 4,200, 4,120 mg H₂O.

Gef. C 75,40, 75,62 H 10,10, 10,43

0,2799 g Subst. verbrauchten 9,06 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 181,6 mg KOH/1 g

II, α' , 2: 4,495 mg Subst.: 12,297 mg CO₂, 4,213 mg H₂O.

Gef. C 74,61 H 10,49

0,1599 g Subst. verbrauchten 5,88 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 206,1 mg KOH/1 g

II, β , 1: 5,876, 5,446 mg Subst.: 16,780, 15,542 mg CO₂, 5,513, 5,230 mg H₂O.

Gef. C 77,83, 77,83 H 10,50, 10,75

0,1592, 0,1606 g Subst. verbrauchten 8,55, 860 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 125,2, 125,7 mg KOH/1 g

II, β , 2: 4,592, 4,505 mg Subst.: 12,678, 12,460 mg CO₂, 4,814, 4,300 mg H₂O.

Gef. C 75,27, 75,43 H 10,51, 10,66

0,1578, 0,1664 g Subst. verbrauchten 5,16, 5,44 cem 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 183,4, 183,5 mg KOH/1 g

II, β , 3: 4,588, 4,092 mg Subst.: 12,615, 11,068 mg CO₂, 4,343, 3,788 mg H₂O.

Gef. C 74,99, 74,86 H 10,59, 10,87

0,1544, 0,1584 g Subst. verbrauchten 5,98, 5,87 cem 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 215,3, 215,6 mg KOH/1 g

3,740, 3,732 mg Subst.: 0,642, 0,648 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,27, 2,29

Wir konnten aus diesen Daten herauslesen, daß die Isolierung des 1-Bornylacetats durch fraktionierte Destillation wohl möglich wäre, wenn die Rektifikationen der Fraktionen mit maximaler Verseifungszahl öfter wiederholt würden. Leider konnten wir diesen Weg nicht einschlagen, da die vorhandene Substanzmenge viel zu klein war. Deshalb wurde die Reinigung des Esters mit einer vorsichtigen oxydativen Einwirkung versucht. Reines Bornylacetat ist nämlich in acetonischer Lösung gegenüber Kaliumpermanganat ziemlich widerstandsfähig, während die ungesättigten Verbindungen unter denselben Bedingungen leicht oxydiert werden. Wie unser unten angeführter Versuch beweist, gelangten wir auf diese Weise tatsächlich zum Ziel.

Die Fraktionen II, β , 1, II, β , 2 und II, β , 3 wurden wieder vereinigt (II, β) und in der 20fachen Menge permanganatbeständigem Aceton gelöst. In die Lösung wurde allmählich soviel gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, bis die violette Farbe der Lösung auch nach gelindem Erwärmen nicht mehr verschwand. Nach Entfärbung des überschüssigen Kaliumpermanganats mit 1—2 Tropfen einer 30 prozent Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde filtriert und das Aceton verjagt. Das zurückbleibende, etwas feuchte Öl wurde mit wenig Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, das bei 20 mm Druck destilliert einen bei 112° C siedenden Mittellauf gab, dessen Analyse die erwarteten Werte lieferte:

4,637 mg Subst.: 12,652 mg CO₂, 4,203 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,47 H 10,28 Gef. C 73,90 H 10,19
d = 0,9840¹⁾ Sdp.₂₀ 112° C

¹⁾ Vgl. Kenyon, Pickard, Journ. Chem. Soc. London 107, 51, 62 (1915).

Der isolierte Ester verhält sich vollkommen gesättigt und zeigt auch keine Methoxyreaktion. — (Obzwar l-Bornylacetat eine kristallinische Substanz ist — Schmp. 29°C —, konnten wir sie in festem Zustande nicht gewinnen; wie jedoch aus den Literaturangaben ersichtlich¹⁾, wird die Krystallisation sehr oft weitgehend verzögert, was wir auch selbst bei einem selbstbereiteten, chemisch reinen Präparat beobachten konnten).

Über die ungesättigten Verunreinigungen der Esterfraktion können wir uns näher unterrichten, wenn wir die auf diese Esterfraktion und auf die höher siedenden Fraktionen sich beziehenden analytischen Befunde genauer durchmustern, und uns diejenigen Bestandteile des Haselwurzöles vor Auge halten, die vor und nach dem l-Bornylacetat überdestillieren. Der vor dem Ester übergehende Bestandteil ist der Terpenkohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, die nach dem Ester siedenden Bestandteile sind: ein Sesquiterpen ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) und Methyl-eugenol. Letzteres konnte durch die positiv ausfallende Methoxyreaktion nachgewiesen werden.²⁾ Wenn wir nun bei irgendeiner Esterfraktion im Besitze der Analysenergebnisse sind, weiterhin die quantitative Elementarzusammensetzung der einzelnen Bestandteile kennen, können wir leicht die Frage beantworten, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Bestandteile in der fraglichen Fraktion vorhanden sind, d. h. wir können die „komponentare“ quantitative Zusammensetzung derjenigen Fraktion genau berechnen. Diese Berechnung würde eigentlich eine Überprüfung unserer qualitativen Befunde und der Richtigkeit der an die geknüpften Folgerungen ermöglichen. Wenn nämlich die berechnete quantitative Elementarzusammensetzung des Gemisches mit der gefundenen gut übereinstimmt, so kann man (die Möglichkeit von Isomeren und Polymeren außer Betracht lassend) bestimmt behaupten, daß die angegebenen Verbindungen, und nur diese, die Bestandteile des Gemisches sind.

Berechnet man z. B. bei Fraktion II, β , 3 aus der Verseifungszahl den prozentualen Gehalt an l-Bornylacetat, weiter-

¹⁾ Z. B.: Gildemeister u. Hoffmann a. a. O. I, 649.

²⁾ Obwohl die Siedepunktdifferenz zwischen l-Bornylacetat und Methyl-eugenol bei 21,5 mm Druck rund 27°C beträgt (113°C zu 140°C), konnten die zwei Bestandteile auch durch 10maliges Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden!

hin aus dem Methoxygehalt die prozentuale Menge des Methyl-eugenols, gibt der noch an 100 fehlende Betrag die Summe des Terpen- und Sesquiterpengehaltes an. Da aber die Elementarzusammensetzung der zwei Kohlenwasserstoffe ein und dieselbe ist, kann die elementare Zusammensetzung des Gemisches ohne weiteres berechnet werden. Wir gelangen auf diese Weise zu folgenden Daten: Gemisch II, β , 8 besteht aus 75,27% 1-Bornylacetat, 6,60% Methyl-eugenol und 18,13% ($C_{10}H_{16} + C_{15}H_{24}$); berechnete Elementarzusammensetzung: C 76,89, H 10,89. Gef. C 74,92, H 10,48.

Wie ersichtlich, finden wir beim Kohlenstoffgehalt nur eine annähernde Übereinstimmung. Die Ursache ist jedoch nicht in der falschen Angabe der qualitativen Zusammensetzung zu suchen, sondern als Versuchsfehler zu betrachten. Die Fehlergrenzen der Methoxybestimmungen sind zwar ganz eng¹⁾, doch kann dies nicht von der Bestimmung der Verseifungszahlen behauptet werden. Wegen der sehr kleinen Substanzmenge mußten wir uns nämlich mit einer Einwaage von 0,1–0,3 g begnügen und konnten deshalb nur mit 0,1 n Kalilauge arbeiten. Ester des Borneols gehören aber zu den quantitativen ziemlich schwer verseifbaren Estern²⁾, so daß eine größere Konzentration der Verseifungslauge erforderlich wäre. Es ist also mit Recht anzunehmen, daß die angegebenen Verseifungszahlen etwas zu niedrig sind; ihre relative Gültigkeit kann selbstverständlich auch weiterhin aufrecht erhalten werden.

Die Zusammensetzung der Esterfraktion II, β , 8 kann auch ohne Kenntnis der Verseifungszahl ermittelt werden. Diese Berechnung stützt sich auf den Methoxywert und den gefundenen Kohlenstoffgehalt. Eine Überprüfung kann jetzt durch den Vergleich des nach der „komponentaren“ Zusammensetzung berechneten und des gefundenen Wasserstoffgehaltes geliefert werden. Wir finden so folgende Werte: Das Gemisch II, β , 8 besteht aus 83,41% 1-Bornylacetat, 6,60% Methyl-eugenol und 9,99% ($C_{10}H_{16} + C_{15}H_{24}$). Berechnete Elementarzusammensetzung: C 74,94, H 10,29. Gef. C 74,92,

¹⁾ Es wurde die Preglsche Mikromethoxybestimmung, die — wie aus der Literatur bekannt (vgl. z. B.: G. M. Ware, Mikrochemie VIII, S. 352) — der Regel nach zu niedrige Resultate liefert, etwas modifiziert und zugleich die Frage der Einwaage flüssiger Substanzen gelöst. Eine ausführlichere Mitteilung soll demnächst in der „Mikrochemie“ erscheinen.

²⁾ Deutsche Parf.-Ztg. 10, 189 (1924); Gildemeister u. Hoffmann a. a. O. I, S. 732.

H 10,48. Wie ersichtlich, ist bei den Wasserstoffwerten eine gute Übereinstimmung zu finden.

In ganz analoger Weise konnte auch die Zusammensetzung der Fraktionen I, 2 und I, 3 ermittelt werden. Wir haben die Ergebnisse in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

| Zeichen der Fraktion | C ₁₀ H ₁₆ % | Ester % | Ber. | | Gef. | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | C % | H % | C % | H % |
| I, 2 | 88,98 | 12,02 | 86,53 | 11,48 | 86,53 | 11,66 |
| I, 3 | 29,46 | 70,54 | 77,79 | 10,71 | 77,78 | 10,71 |

Wir wollen nun Fraktion II, 4 bzw. II, 4' etwas näher besprechen. Die davor stehende Fraktion II, 3 wird nämlich sehr leicht verständlich, wenn wir II, 4' näher kennengelernt haben. — Der hohe Kohlen- und Wasserstoffgehalt läßt schon vermuten, daß wir es bei Fraktion II, 4' mit einem Kohlenwasserstoff zu tun haben. Der geringe Sauerstoffgehalt (4,46%) kann auf sauerstoffhaltige Beimengungen zurückgeführt werden, was der qualitative Nachweis von Methoxygruppen und des Estergehaltes rechtfertigt. Der Siedepunkt und die Elementarzusammensetzung läßt darauf schließen, daß es sich hier um einen Kohlenwasserstoff der Sesquiterpenreihe (C₁₅H₂₄, C 88,15, H 11,85) handelt.

Die Isolierung des reinen Kohlenwasserstoffes war eine ziemlich schwierige Aufgabe, da im Wasserstrahlvakuum — wegen der hier schon stattfindenden Zersetzung — nicht mehr gearbeitet werden konnte, geschweige denn bei gewöhnlichem Druck. Bei der Rektifizierung im Vakuum von 2 — 0,5 mm gelangten wir aber zu einem praktisch konstant siedendem Gemisch, das durch fraktionierte Destillation nicht mehr in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. — Wir finden diese Verhältnisse in Tab. 8 veranschaulicht. Zwischen den angeführten Fraktionen besteht folgender Zusammenhang: Fraktionen II, 3', 3, II, 3', 4 und II, 4' wurden vereinigt und aus dem Gemisch — bei langsam geleiteter Destillation eine Mittelfraktion (II, 4', α) aufgefangen. Aus II, 4', α wurde durch wiederholtes Fraktionieren — als Mittellauf — II, 4', α, 1 angesammelt.

Tabelle 8

| Zeichen der Fraktion | Druck Hg mm | Siedep. C° | C % | H % | Ester | CH ₂ O |
|----------------------|-------------|------------|-------|-------|-------|-------------------|
| II, 8', 3 | 21,5 | 148—144 | 85,16 | 11,71 | + | + |
| II, 8', 4 | 21,5 | 145—150 | 85,39 | 11,63 | + | + |
| II, 4' | 1 | 82—83 | 85,05 | 11,49 | + | + |
| II, 4', α | 0,5 | 70—71 | 85,26 | 11,43 | + | + |
| II, 4', α, 1 | 0,5 | 70—71 | 85,18 | 11,35 | + | + |

II, 4', α: 3,925 mg Subst.: 12,370 mg CO₂, 4,01 mg H₂O.

Gef. C 85,26 H 11,43

II, 4' α, 1: 3,579, 3,641 mg Subst.: 11,165, 11,268 mg CO₂, 3,595, 3700 mg H₂O.

Gef. C 85,23, 85,03 H 11,24, 11,43

(Angaben über II, 8', 3 und II, 8', 4 siehe S. 123).

Es mußte nun die weitere Reinigung der Sesquiterpenfraktion mit chemischen Eingriffen versucht werden. Wir dachten zuerst an die Entfernung des Esters und behandelten deshalb das Öl mit alkoholischer Kalilauge. Das, nach dieser Behandlung zurückgewonnene Öl, lieferte nach zweimaliger Rektifizierung einen Mittellauf (Sdp. 69—70° C, 0,5 mm), der 85,40% C und 11,33% H enthielt.

10 g Öl (II, 4', α, 1) wurden mit 40 ccm 6 prozent. alkoholischer Kalilauge am Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunden rückfließend gekocht. Das grünliche Öl löst sich in alkoholischer Kalilauge nur in der Wärme vollständig auf und die Farbe der Lösung geht allmählich in dunkel-rötlichbraun über. Das Reaktionsgemisch wurde, nach Erkalten, in 50 ccm 7 prozent. Salzsäure gegossen. Nun bereitete man einen ätherischen Auszug, der mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und danach mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Das nach dem Verjagen des Äthers gewonnene Öl wurde im Vakuum (0,5 mm Druck) zweimal rektifiziert. Der zum zweitenmal gewonnene Mittellauf (Sdp. 69—70° C, 0,5 mm) lieferte folgende Analysenergebnisse.

3,077 mg Subst.: 9,685 mg CO₂, 3,115 mg H₂O.

Gef. C 85,40 H 11,33

Der Kohlenstoffgehalt zeigt also nur eine ganz unwesentliche Erhöhung. Die Ursache dessen ist darin zu finden, daß das Öl jetzt durch 1-Borneol verunreinigt ist, das wegen seiner hohen Tension größtenteils mitdestilliert und sich im Kondensat vollständig auflöst. Die Verseifung muß also durch

die Entziehung des bei der Verseifung entstandenen 1-Borneols ergänzt werden.

13 g Öl (II, 4', β) wurden mit 60 ccm alkoholischer Kalilauge — wie üblich — verseift (6 Stunden Wasserbad) und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols im Luftstrom abdestilliert wurde, unterwarf man das wäßrige Gemisch der Wasserdampfdestillation. Nach 15 Minuten wurde diese unterbrochen; es destillierten dabei ungefähr 100 ccm eines wäßrigen Kondensates über, welches die Hauptmengen des bei der Verseifung entstandenen Borneols und wenig Öl enthielt. Nun wurde der Kolbenrückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung — nach entsprechendem Waschen und Trocknen — eingedampft. Das zurückbleibende Öl (10 g) wurde in einem Weithalskolben von 50 ccm Inhalt in Kohlensäurestrom bei 0,2 mm Druck am Rückfußkühler in ganz schwachem Sieden gehalten. Der Borneol sublimiert allmählich in das Kühlrohr und nach Verlauf von ungefähr 1 Stunde ist keine Vermehrung desselben mehr zu bemerken. Nun wurde das Öl bei 0,2 mm Druck zweimal nacheinander fraktioniert, wobei noch immer deutliche Spuren des Borneols beobachtet werden konnten, zum Zeichen dessen, daß die Entziehung des Borneols vollständig nicht durchführbar ist.

Nach Entziehung des Borneols aus dem der Verseifung unterworfenen Öl wurden bei der zweiten Rektifikation Fraktionen gewonnen, die in Tab. 9 angeführt sind.

Tabelle 9

| Zeichen der Fraktion | Siedep. C° | Druck Hg mm | C % | H % |
|----------------------|------------|-------------|-------|-------|
| II, 4', γ , 1 | 69—70,5 | 0,5 | 85,75 | 11,39 |
| II, 4', γ , 2 | 71—71,5 | 0,5 | 85,68 | 11,48 |

Tabelle 10

| Zeichen der Fraktion | Siedep. C° | Druck Hg mm | C % | H % | CH ₂ O | Dichte 15° C |
|----------------------|------------|-------------|-------|-------|-------------------|--------------|
| II, 4', δ | 70—72 | 0,5 | 85,69 | 11,35 | 3,18 | 0,9418 |
| II, 4', δ' | — | — | 85,63 | 11,47 | + | — |

Durch wiederholte, sehr langsame Destillation wurde II, 4', γ , 1 in eine Fraktion (II, 4', δ) und einen Kolbenrückstand (II, 4', δ') zerlegt. Rückstand und Destillat zeigen die gleiche Zusammensetzung (vgl. Tab. 10) und überhaupt keine Abweichung von der Zusammensetzung der Fraktionen II, 4', γ , 1 und II, 4', γ , 2, die auch untereinander ganz gleich sind.

II, 4', γ , 1: 3,024 mg Subst.: 11,895 mg CO₂, 3,69 mg H₂O.
Gef. C 85,75 H 11,89

II, 4', γ , 2: 3,557, 3,908 mg Subst.: 11,158, 12,302 mg CO₂, 3,626,
4,400 mg H₂O.
Gef. C 85,52, 85,85 H 11,40, 11,57

II, 4', δ : 3,843, 3,940 mg Subst.: 12,075, 12,384 mg CO₂, 3,898,
3,997 mg H₂O.
Gef. C 85,89, 85,89 H 11,35, 11,35

3,472 mg Subst.: 0,835 mg AgJ.
Gef. CH₂O 3,18

II, 4', δ' : 3,692 mg Subst.: 11,592 mg CO₂, 3,784 mg H₂O.
Gef. C 85,68 H 11,47

All diese Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß die Isolierung des reinen Sesquiterpens auf diese Weise nicht zu erreichen ist. Man kann aus der positiven Methoxyreaktion des so erhaltenen Öles darauf schließen, daß — wenn gleich die Entziehung des Borneols praktisch vollkommen gelingen sollte — die methoxyhaltige „Verunreinigung“ (wie später ersichtlich: vorwiegend Methylenenol) größtenteils — von gewisser Verharzung absehend —, unverändert bleibt und im Hochvakuum durch Fraktionieren vom Sesquiterpen nicht zu trennen ist.

Wir versuchten auch zur Reinigung des Sesquiterpens die beobachtete geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in Alkohol zu verwerten. Es wurde auf diese Weise ein Anteil des Öles in Lösung gebracht und folgende Analysenwerte gefunden: ungelöst gebliebenes Öl (II, δ) C 87,03, H 11,76; in Alkohol gelöstes Öl (II, δ') C 84,35 H 11,28.

7 g Öl (II, 4', δ) wurden im kleinen Scheidetrichter mit 7 cem 96 prozent. Alkohol durchschüttelt und nach Trennung der zwei Schichten der Prozeß mit frischem Alkohol wiederholt. Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol verjagt und die vollkommene Befreiung des zurückbleibenden Öles (II, δ') vom Lösungsmittel und Wasser im Hochvakuum (2 mm) und Kohlensäurestrom bei 60° C bewirkt. Das geschah auch mit dem in Alkohol ungelöst gebliebenen Anteil des Öles (II, δ).

II, δ : 4,575 mg Subst.: 14,600 mg CO₂, 4,81 mg H₂O.
Gef. C 87,03 H 11,76

II, δ' : 4,237, 5,623 mg Subst.: 13,110, 17,390 mg CO₂, 4,88,
5,59 mg H₂O.
Gef. C 84,39, 84,30 H 11,44, 11,12

Es kann kaum bezweifelt werden, daß die Wiederholung des fraktionierten Lösungsprozesses schließlich zum gewünschten Ziel führen würde. Ja es ist sogar dieser Weg als der idealste zu bezeichnen, weil ja keine energischen chemischen Eingriffe verwendet werden und der sensible Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff sicherlich weitgehend geschont, also wahrscheinlich ganz unverändert, bleibt. Leider konnten wir diesen Weg nicht weiter verfolgen, da die geringe Substanzmenge wiederum einmal unüberschreitbare Schranken zog. Der in Alkohol lösliche Anteil des Öles übertrifft nämlich in seiner Menge weit aus den unlöslichen Anteil, während wäßriger Alkohol dem Ziele nicht näher führte.

Wir gelangten schließlich mittels stärkerer (wäßrig) alkoholischer Kalilauge (10—12%) zum Ziel, und zwar so, daß der Prozeß zweimal wiederholt wurde. Die Daten des nach der ersten Behandlung gewonnenen Öles (II, η) finden wir in Tab. 11, die des nach der zweiten Einwirkung erhaltenen Öles (II, η') in Tab. 12 zusammengefaßt.

Tabelle 11

| Zeichen der Fraktion | Siedep. C° | Druck Hg mm | C % | H % |
|----------------------|------------|-------------|-------|-------|
| II η | 79 | 8 | 86,73 | 11,68 |

Tabelle 12

| Zeichen der Fraktion | Siedepunkt C° | Druck Hg mm | C % | H % | Dichte 15° C |
|----------------------|---------------|-------------|-------|-------|--------------|
| II η' | 78 | 8 | 87,94 | 12,06 | 0,940 |

8 g Öl (II, 4', δ) wurden mit der vierfachen Menge 10—12 prozent. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Wasserbade rückfließend gekocht und das Reaktionsgemisch, nach Erkalten, in verdünnte Salzsäure gegossen. Die ätherische Lösung des ausgeschiedenen Öles wurde gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde bei 8 mm Druck zweimal nacheinander fraktioniert und jedesmal ein sorgfältig abgesonderter Mittellauf isoliert.

II, η' : 0,1981 g Subst.: 0,6800 g CO₂, 0,2068 g H₂O.
Gef. C 80,78 H 11,68

II, η' : 0,1818 g Subst.: 0,5862 g CO₂, 0,1960 g H₂O.
 C₁₀H₁₄ Ber. C 88,15 H 11,85
 Gef. „ 87,94 „ 12,06

Die starke alkoholische Kalilauge verursacht leider eine ziemlich weitgehende Verharzung, so daß der Prozeß mit großen Verlusten an Substanz verbunden ist. Daß übrigens die Isolierung des reinen Sesquiterpens auf diese Weise doch gelang, werden wir weiter unten zu erklären versuchen.

Mit der näheren Untersuchung des isolierten Kohlenwasserstoffes wollen wir uns später beschäftigen. Leider kosteten uns die zahlreichen Versuche (— außer den hier angeführten mußten wir auch sehr viel Versuche mit negativem Ergebnis verbuchen —) zu viel Material, so daß auch die physikalischen Eigenschaften des Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffes einstweilen nur mit annähernder Genauigkeit angegeben werden können. So konnte z. B. die Dichte nur in einem rund 0,12 cm einfassenden Capillarypyknometer gemessen werden, wobei die Fehlergrenze ungefähr $\pm 0,005$ — $0,01$ betrug. — Sehr charakteristisch ist der süßliche Geruch des Kohlenwasserstoffes, der sehr an gekochten unreifen Mais erinnert. Bei einiger Übung können das Terpen der I. Hauptfraktion, 1-Bornylacetat und Sesquiterpen der II. Hauptfraktion ihrem Geruch nach sehr gut unterschieden werden.

Der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff besitzt, wie zu erwarten, ungesättigten Charakter und addiert Brom sehr energisch, ein krystallisiertes Bromderivat konnte jedoch — trotz vielfacher Variierung der Versuchsbedingungen — nicht gewonnen werden. Er ist überhaupt sehr sensibel; frisch gewonnen, in reinem Zustande, ist er ein fast farbloses, sehr schwach gelblich-grünliches, ziemlich leicht fließendes Öl, das schon nach 2—3-wöchigem Stehen eine teilweise Verharzung ganz deutlich erkennen läßt.¹⁾ — Nach seinem spezifischen Gewicht gehört er in die Reihe der tricyclischen Sesquiterpene²⁾, und zwar in die Cedrengruppe.³⁾

¹⁾ Eine Probe wurde in einer mit Kork verschlossenen Phiole aufbewahrt und zeigte nach 8 Monate langem Stehen eine Aufnahme von rund 6,3% Sauerstoff. (Gef. C 82,54, 82,55, H 11,08, 11,24).

²⁾ L. Ruzicka, „Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe“, Berlin 1928, S. 8. (A. Eucken, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Serie A, Bd. 19, H. 5.)

³⁾ F. W. Semmler, Ber. 46, 1817 (1913); 47, 2557 (1914).

Wir wollen nun zur Fraktion II, 8 zurückkehren. (Vgl. Tab. 4). Wir können auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse feststellen, daß diese Fraktion ein Gemisch ist, welches aus 1-Bornylacetat, Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff und Methyl-eugenol besteht. Dies kann durch erneuerte Fraktionierung, bei 21,5 mm Druck, bewiesen werden (vgl. Tab. 18).

Wie aus Tab. 18 ersichtlich, werden die Verseifungszahlen mit steigenden Siedepunkten allmählich niedriger, während die prozentualen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff bis zur letzten Fraktion anwachsen und nur bei dieser einen etwas kleineren Wert annehmen. Dies alles beweist, daß der niedrigst siedende Bestandteil des Gemisches 1-Bornylacetat ist, worauf als nächst siedender Bestandteil der Kohlenwasserstoff der Sesquiterpenreihe, und schließlich — als höchst siedender Bestandteil — Methyl-eugenol (wahrscheinlich auch schon etwas Asaron) folgt. Das sehr langsame Ansteigen¹⁾ der Methoxylwerte läßt darauf schließen, daß der Gehalt an Methyl-eugenol von Fraktion II, 8', 1 bis zur Fraktion II, 8', 5, bzw. II, 8', 3 nur sehr wenig wächst.

Tabelle 18

| Zeichen der Fraktion | Druck Hg mm | Siedeintervall C° | C % | H % | Verseifungszahl | CH ₂ O % | Menge % von | |
|----------------------|-------------|-------------------|-------|-------|-----------------|---------------------|-------------|---------|
| | | | | | | | Fr. II, 8 | „Rohöl“ |
| II, 8 | 28 | 198—148 | 83,58 | 11,41 | 48,1 | + | — | 8,0 |
| II, 8', 1 | 21,5 | 127,5—135 | 79,90 | 11,10 | 187,5 | 2,19 | 15,6 | 1,3 |
| II, 8', 2 | 21,5 | 136,5—141 | 82,64 | 11,58 | 74,4 | 2,78 | 24,4 | 1,9 |
| II, 8', 3 | 21,5 | 143—144 | 85,16 | 11,71 | 27,7 | 2,94 | 35,0 | 2,0 |
| II, 8', 4 | 21,5 | 145—150 | 85,89 | 11,68 | — | 2,47 | 14,4 | 1,2 |
| II, 8', 5 | 21,5 | 151,5 | 88,01 | 11,84 | — | 2,60 | 5,5 | 3,4 |

¹⁾ Das Sinken der Methoxylwerte von II, 8', 4 und II, 8', 5 ist darauf zurückzuführen, daß die Methoxylbestimmungen — aus technischen Gründen (vgl. Fußnote 1 auf S. 120) — nur mit schon etwas länger gestandenen, Zeichen der begonnenen Verharzung schon deutlich zeigenden, Fraktionen durchgeführt wurden; durch ihren größten Gehalt an ungesättigten Verbindungen (und besonders Sesquiterpen) ragen aber eben die genannten Fraktionen hervor, es muß also bei ihnen das größte Verharzungsvermögen angenommen werden. Bei II, 8', 5 konnte übrigens schon während des Fraktionierens eine teilweise Zersetzung beobachtet werden.

II, S', 1: 4,147, 4,418 mg Subst.: 12,161, 12,998 mg CO₂, 4,120, 4,875 mg H₂O

Gef. C 79,97, 79,94 H 11,12, 11,08

0,2796, 0,2811 g Subst. verbrauchten 6,9, 7,0 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 185,8, 189,7 mg KOH/1 g.

4,881, 4,956 mg Subst.: 0,802, 0,717 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,17, 2,21

II, S', 2: 3,787, 3,408 mg Subst.: 11,980, 10,820 mg CO₂, 3,868, 3,500 mg H₂O.

Gef. C 82,69, 82,59 H 11,57, 11,49

0,2876, 0,2787 g Subst. verbrauchten 3,28, 3,55 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 76,0, 72,8 mg KOH/1 g.

4,576 mg Subst.: 0,945 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,78

II, S', 3: 3,887, 4,310 mg Subst.: 12,151, 13,448 mg CO₂, 4,062, 4,519 mg H₂O.

Gef. C 85,26, 85,08 H 11,69, 11,78

0,2858 g Subst. verbrauchten 1,41 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 27,86 mg KOH/1 g

5,208 mg Subst.: 1,160 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,94

II, S', 4: 4,877, 4,020 mg Subst.: 15,257, 12,598 mg CO₂, 5,085, 4,162 mg H₂O.

Gef. C 85,82, 85,47 H 11,67, 11,59

6,746, 4,177 mg Subst.: 1,277, 0,768 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,50, 2,48

II, S', 5: 4,750, 4,624 mg Subst.: 14,474, 14,055 mg CO₂, 4,840, 4,656 mg H₂O.

Gef. C 83,11, 82,90 H 11,40, 11,27

4,358 mg Subst.: 0,856 mg AgJ.

Gef. CH₂O 2,60

Die Berechnung der „komponentaren“ quantitativen Zusammensetzung kann hier aus zwei Gründen nicht durchgeführt werden. Erstens fehlen uns verlässliche Methoxylwerte dazu (wir kennen übrigens auch das Mengenverhältnis zwischen Methyl-eugenol und Asaron nicht) und zweitens, ist in den Fraktionen — in geringer Menge zwar — ein bisher unbekannter, farbiger Bestandteil vorhanden.¹⁾

¹⁾ Näheres vgl. bei Hauptfraktion III.

Die Fraktionen sind sämtlich stark ungesättigt, ihr Geruch steht dem Geruch des Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffes sehr nahe, den sie ja als Hauptbestandteil enthalten. In frischem Zustande ist ihre Farbe (mit Ausnahme der bedeutend tiefer grün gefärbten Fraktion II, 3', 5) ganz hellgrün. Die Fraktionen II, 3', 1 und II, 3', 2 wurden übrigens mit der Esterfraktion auf Ester, II, 3', 3 und II, 3', 4 mit der Sesquiterpenfraktion auf Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff aufgearbeitet.

III. Hauptfraktion. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 112—120° C über und stellt ein grünes, wohlriechendes Öl dar. Nach seinem Siedeintervall muß es Methyl-eugenol enthalten (— wenn nämlich das Haselwurzelöl diesen Bestandteil überhaupt enthält —), nebst niedriger und höher siedenden Bestandteilen. Als niedriger siedender Bestandteil wurde früher Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff erkannt, der höher siedende ist Asaron. Wenn wir nun Hauptfraktion III bei 0,5 mm Druck einer wiederholten Fraktionierung, verbunden mit einer tüchtigen Rektifikation unterwerfen, gelangen wir zu Fraktionen, über die uns Tab. 14 nähere Auskunft gibt.

Tabelle 14

| Zeichen der Fraktion | Siedeintervall C° | C % | H % | CH ₂ O % | Menge % von Fr. III „Rohöl“ | Anmerkung | |
|----------------------|-------------------|-------|-------|---------------------|-----------------------------|-----------|--------------------------|
| III, 1 | 98—95,5 | 80,10 | 11,14 | 7,16 | 25,7 | 9,1 | Schwach grünlich |
| III, 2 | 98—105 | 77,76 | 10,63 | 11,47 | 28,5 | 10,1 | desgl. |
| III, 3 | 109—110 | 77,10 | 10,48 | 12,90 | 15,0 | 5,8 | Grünlich, fast geruchlos |
| III, 4 | 110—118 | 75,91 | 10,26 | 18,16 | 11,2 | 4,0 | Grün, fast geruchlos |
| III, 5 | 118—116,5 | — | — | — | 7,8 | 2,7 | Grünlichgelb, erstarrt |
| III, 6 | 117,5—118,5 | — | — | — | 12,0 | 4,3 | Gelblich, erstarrt |

III, 1: 4,250, 8,640 mg Subst.: 12,485, 10,688 mg CO₂, 4,240, 3,614 mg H₂O.

Gef. C 80,12, 80,08 H 11,16, 11,11

8,596 mg Subst.: 1,949 mg AgJ.

Gef. CH₂O 7,16

III, 2: 4,990, 8,998 mg Subst.: 14,225, 11,400 mg CO₂, 4,695, 3,962 mg H₂O.

Gef. C 77,75, 77,77 H 10,51, 10,81

8,999 mg Subst.: 8,473 mg AgJ.

Gef. CH₂O 11,47

III, 3: 5,263, 4,808 mg Subst.: 14,882, 13,575 mg CO₂, 4,884, 4,546 mg H₂O.

Gef. C 77,12, 77,03 H 10,38, 10,59

3,717 mg Subst.: 3,630 mg AgJ.

Gef. CH₂O 12,90

III, 4: 4,489, 3,794 mg Subst.: 12,895, 10,525 mg CO₂, 4,068, 3,484 mg H₂O.

Gef. C 76,15, 75,66 H 10,25, 10,38

3,037 mg Subst.: 4,174 mg AgJ.

Gef. CH₂O 13,16

Die in Tab. 14 angeführten Analysenergebnisse bestätigen im großen und ganzen unsere Voraussetzungen über die Zusammensetzung der Hauptfraktion III. Wie es zu erwarten ist, nehmen die Kohlen- und Wasserstoffwerte allmählich ab, während die Methoxylwerte¹⁾ immer größer werden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß der niedrigst siedende Bestandteil der III. Hauptfraktion der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff ist (C 88,15, H 11,85), worauf mit steigenden Siedepunkten — Methyl-eugenol (C 74,11, H 7,92, CH₂O 34,84) und Asaron (C 69,19, H 7,75, CH₂O 44,72) folgen. Die beim Erstarren von Fraktion III, 5 und III, 6 sich bildenden Kristalle bestanden aus Asaron (vgl. weiter unten). Außer diesen Bestandteilen enthält die III. Hauptfraktion noch eine bläulich-grüne Verbindung, die sich besonders in III, 3 und III, 4 ansammelt.

¹⁾ Die Methoxylbestimmungen konnten aus den schon erwähnten Gründen auch hier nur an schon längere Zeit aufbewahrten Substanzen durchgeführt werden; es kann also von ihrer absoluten Gültigkeit keinesfalls gesprochen werden. Wohl aber kann behauptet werden, daß sämtliche Bestimmungen, wegen der Sauerstoffaufnahme der Öle, viel zu niedrige Resultate lieferten. Auch eine relative Gültigkeit der Methoxylwerte kann nicht ohne weiteres angenommen werden, da die Verharzungsfähigkeit der einzelnen Fraktionen von sehr verschiedener Größe sein kann.

Bei Untersuchung von Hauptfraktion III war unsere erste Aufgabe Methyl-eugenol aufzufinden. Wie wir bereits erwähnten, hielt Petersen ¹⁾ Methyl-eugenol für den Hauptbestandteil des Haselwurzöles, während — laut Geró ²⁾ — im Klausenburger Öl dieser Bestandteil gänzlich fehlen soll. Petersen stützte seine Behauptung in erster Linie auf die durch oxydativen Abbau der entsprechenden Ölfraction (247—258° C, 800 mm) gewonnene Veratrumsäure. Da aber diese Säure durch Oxydation nicht nur aus Methyl-eugenol ³⁾, sondern auch aus Methyl-isoegenol ⁴⁾ entsteht, so kann auf diese Weise nicht entschieden werden, welcher der beiden Phenoläther anwesend ist. Petersen stellte ferner durch salpetrige Säure das Nitrosit dar und schloß aus seinem Fließpunkt (118° C) auf die Anwesenheit von Methyl-eugenol. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde aber von Mittmann ⁵⁾ bezweifelt, und zwar auf Grund von Versuchsergebnissen, die er an aus Bay-Öl gewonnenem Methyl-eugenol bzw. Eugenol gewann. Seinen Behauptungen fügt jedoch Gildemeister folgende kritische Bemerkung zu: „Es kann der Methyläther Mittmanns kein reiner Körper gewesen sein und es sind die darauf gegründeten Schlüsse wertlos. Es muß also vorläufig dahingestellt bleiben, ob im Asarumöl Eugenolmethyläther und Isoegenolmethyläther enthalten ist.“ ⁶⁾

Wir konnten nun erstens zweifellos feststellen, daß man durch Oxydation der Fraktionen III, 1—4 zu Veratrumsäure gelangen kann. Die Behauptung von Geró, daß im Klausenburger Öl kein Methyl-eugenol oder Methyl-isoegenol enthalten wäre, kann also nicht mehr aufrecht erhalten werden.

10 g Öl (III, 1—4) wurden in 500 ccm heißer, 6prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert und in kleinen Anteilen, unter dauerndem Schütteln, 320 ccm heiße, 7prozent. Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Das Permanganat wurde vollständig verbraucht. Nach 12stündigem Stehen wurde dekantiert und der Manganschlamm auf dem Filter mit

¹⁾ A. a. O. ²⁾ A. a. O.

³⁾ Graebe u. Borgmann, Ann. Chem. 158, 282 (1871); Luff, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 97, 1138 (1910).

⁴⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 23, 1165 (1890); vgl. auch Kolo-kolow, Chem. Zentralbl. 1897, I, 915.

⁵⁾ Arch. Pharmaz. 227, 548 (1889).

⁶⁾ Gildemeister u. Hoffmann, a. a. O. II, 528 (1928).

heißem Wasser gewaschen. Nun engte man die vereinigten wäßrigen Lösungen auf dem Wasserbade ein und trieb unverändert gebliebene ölige Substanzen mit Wasserdampf über. Die wäßrige Lösung zeigt nach dem Ansäuern eine reichliche Krystallauscheidung. Die Krystalle, welche neben Veratrumsäure noch ziemlich viel Asaronsäure enthalten, wurden zunächst in wenig heißem Wasser gelöst und mit Knochenkohle aufgeköcht. Die aus dem Filtrat ausgeschiedenen Krystalle löste man zuerst aus wäßrigem Alkohol (gewonnen: 0,4 g) und nachher zweimal nacheinander aus Wasser um. Weiße Krystalle (Schmp. 174° C), die noch Spuren von Asaronsäure enthalten. Sie konnten von der Asaronsäure mittels Sublimation vollständig befreit werden. Es wurden auf diese Weise stark glänzende, schneeweiße Krystalle gewonnen, die bei 180° C schmelzen und mit einem aus reinem Methyl-eugenol (Schuchardt) dargestelltem Präparat keine Schmelzpunktd Depression zeigten. Ihre wäßrige Lösung gab mit FeCl_3 eine Gelbfärbung.

4,297 mg Subst.: 9,887 mg CO_2 , 2,228 mg H_2O .

| | | |
|-------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ | Ber. C 59,32 | H 5,54 |
| | Gef. „ 59,58 | „ 5,79 |

Leider konnten auch wir einstweilen nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob die Bildung der Veratrumsäure auf Methyl-eugenol oder Methyl-isoegenol zurückzuführen ist. Die Untersuchung der Nitrosite machte nämlich Schwierigkeiten, die vorläufig noch nicht überwunden werden konnten; sie wurzeln darin, daß die Nitrosite der genannten Phenoläther und das des Asarons noch eine weit eingehendere Untersuchung bedürfen. So finden wir z. B. in der Literatur grundsätzlich abweichende Angaben über den Schmelzpunkt des Methyl-eugenol-nitrosits: laut Wallach¹⁾ schmilzt dieser Körper bei 125° C; Petersen²⁾ beobachtete den Schmp. 118° C, während nach einer Angabe von Rimini³⁾ die Substanz unter allmählicher Zersetzung bei 130° C schmilzt. Wir selbst gelangten aus reinem Methyl-eugenol zu einem Nitrosit, das nach entsprechendem Umlösen⁴⁾ bei 136°

¹⁾ Ann. Chem. 271, 307 (1892).

²⁾ A. a. O.

³⁾ Gazz. chim. Ital. 34 (II), 288; Ref. Beilstein Handbuch (4. Aufl.) VI, 984.

⁴⁾ Nach unseren Erfahrungen kann das Umlösen der Nitrosite des Methyl-eugenols, Methyl-isoegenols und Asarons überhaupt nicht als „leicht“ (vgl. Petersen, a. a. O.) bezeichnet werden. Der empfohlene Eisessig (Wallach, Petersen) löst Nitrosit nur unter erheblicher Zersetzung. Wir krystallisierten die Nitrosite aus einem Äther-Chloroformgemisch.

schmolz, während wir aus Methyl-isoegenol ein bei 118° C schmelzendes Nitrosit gewannen (Asaron-nitrosit schmolz bei 145° C). Auf Grund dieser Befunde erscheint es fraglich, ob Petersen das Nitrosit des Methyl-eugenols oder des Methyl-isoegenols in Händen hatte. Wir schieden aus verschiedenen Fraktionen (104—118° C, 2 mm) Nitrosite ab, konnten aber — wie dies unter anderem auch die Schmelzpunkte verschiedener Mischproben bewiesen — zu keiner einheitlichen Substanz gelangen, da immer auch Asaron-nitrosit beigemischt war. Die Trennung der beiden Nitrosite ließ sich wegen ihren ganz gleichen Lösungsverhältnissen einstweilen nicht durchführen.

Auch mit der Balbianosen Methode¹⁾ konnte man keine Entscheidung treffen. Nehmen wir nämlich an, daß tatsächlich eine allyl- und eine propenyl-haltige Substanz zusammen sind (Methyl-eugenol und Asaron), so müßte man noch die genauen Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile kennen, um die Methode mit Erfolg anwenden zu können.

Wir versuchten auch durch Bromierung zum Ziele zu gelangen. Es trat aber dabei auch bei vorsichtigem Arbeiten eine derartige Verharzung ein, daß dieser Weg mit Rücksicht auf die kleine Substanzmenge bald aufgegeben werden mußte.

Die Trennung des Phenoläthers vom Asaron in mäßigem Vakuum durch öfter wiederholtes Rektifizieren — wie dies Petersen tat — konnte wegen der kleinen Substanzmenge nicht durchgeführt werden. Die Identifizierung des rein isolierten Produktes hätte sicherlich ganz leicht mit Erfolg geschehen können.

Wenn wir auch einstweilen keinen exakten Beweis für die Behauptung, daß im Haselwurzöl Methyl-eugenol — und nicht Methyl-isoegenol — enthalten ist, bringen können, so möchten wir doch zwei Tatsachen hervorheben, die mit großer Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit dieser Behauptung sprechen. Die erste Tatsache ist das Verhalten der methoxylhaltigen Sesquiterpenfraktion, aus welcher der reine Kohlenwasserstoff nur nach vorheriges Behandeln mit starker alkoholischer Kalilauge herausfraktioniert werden konnte. Wir erklären dies so, daß durch alkoholische Kalilauge die Eijkmanische Reaktion²⁾ hervorgerufen wurde, der entsprechend das den Kohlenwasserstoff verunreinigende Methyl-eugenol

¹⁾ Ber. 36, 3575 (1908); 41, 1502 (1909).

²⁾ Ber. 23, 859 (1890); Ciamician, Silber, Ber. 23, 1165 (1890).

in Methyl-isoegenol übergeführt wurde. Der Kochpunkt des Methyl-isoegenols (121°C , 2 mm)¹⁾ liegt aber bedeutend höher als der des Methyl-eugenols (104°C , 2 mm)²⁾, so daß das mit unveränderter Zusammensetzung innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen siedende Gemisch von Sesquiterpen und Methyl-eugenol durch starke alkoholische Kalilauge in ein Gemisch umgewandelt wird, das durch Destillation schon der größeren Siedepunktsdifferenz wegen trennbare Bestandteile, und zwar Sesquiterpen und Methyl-isoegenol enthält. — Die zweite Tatsache, die auf die Anwesenheit des Methyl-eugenols schließen, die des Methyl-isoegenols aber wenigstens als unwahrscheinlich erscheinen läßt, finden wir in dem Verhalten der Fraktionen III, 5, III, 6 und IV (vgl. weiter unten). Die erwähnten Fraktionen erstarrten nämlich in kürzester Zeit nach dem Fraktionieren und bestehen — wie dies weiter unten gezeigt wird — fast ausschließlich aus Asaron. Die Siedepunkte des Asarons (124°C , 2 mm)³⁾ und Methyl-isoegenols (121°C , 2 mm) liegen aber bei 2 mm Druck so nahe beieinander, daß die zwei Bestandteile praktisch unbedingt zusammen überdestillieren würden. Dann hätte aber Asaron nicht zur Ausscheidung gelangen können, wenigstens dann nicht, wenn Methyl-isoegenol in erheblicher Menge anwesend wäre, da Asaron in Methyl-isoegenol leicht löslich ist.

Es wurde schon zuvor ein färbender Bestandteil der III. Hauptfraktion erwähnt, der sich in Fraktionen III, 3 und III, 4 besonders ansammelt. Dieser Bestandteil wurde auch schon von Petersen⁴⁾ beobachtet, jedoch nicht näher untersucht. Die oben genannten Fraktionen färben sich intensiv bläulich-grün, und Gerö⁵⁾ hielt es für nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um ein Azulen handle. Obwohl die am stärksten gefärbten Fraktionen bei tieferen Siedetemperaturen gewonnen wurden, als dem Siedepunkt der Azulene entspräche⁶⁾, könnte die Anwesenheit von Azulen doch möglich

¹⁾ Eigene Beobachtung.

²⁾ Eigene Beobachtung.

³⁾ Eigene Beobachtung.

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ A. a. O.

⁶⁾ Ruzicka u. Rudolph, Helvet. chim. Acta 9, 118 (1926).

sein, da es sich ja hier um Gemische handelt. Die Elementaranalysen (vgl. Tab. 14) sollten aber eigentlich eine Erhöhung des Kohlen- und Wasserstoffwertes aufweisen, wenn anders diese nicht durch das Anwachsen der Menge des Methyl-eugenols und Asarons kompensiert wird. Ein Versuch, etwa anwesendes Azulen mit starker Mineralsäure abzuscheiden¹⁾, scheiterte an der starken, durch Schwefelsäure hervorgerufenen Zersetzung des Öles.

Die Fraktionen III,5 und III,6 bestanden hauptsächlich aus Asaron. Ihre weitere Aufarbeitung geschah ganz so, wie wir dies bei Hauptfraktion IV beschrieben finden.

IV. Hauptfraktion. Sie ging bei 1 mm Druck zwischen 122° und 126° C als grünlich-gelbes Öl über, das binnen 12 Stunden (Zimmertemperatur) vollkommen erstarrte. Sie war ihrer Zusammensetzung nach identisch mit Fraktionen III,5 und III,6 und bestand zur Hauptmenge aus Asaron. Befreit man die Krystalle mit Hilfe eines Glasfilters von anhaftendem Öle, so kann das so gewonnene Öl in einem Kältegemisch durch weitere reichliche Ausscheidung von Asaron wiederum erstarren. — Die Fraktionen können selbstverständlich auch mehr oder weniger Methyl-eugenol enthalten. — Das filtrierte und aus wäßrigem Alkohol einmal umgelöste Asaron erwies sich als analysenrein und schmolz bei 63° C.²⁾

Wir versuchten die Menge des im Haselwurzöl gelösten Asarons durch Oxydation zu Asaronsäure und Wägung der letzteren zu ermitteln.

a) 100 g undestilliertes Haselwurzöl wurden in 900 ccm heißer 7prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert und unter stetem Schütteln 750 ccm heiße, 7prozent. Kaliumpermanganatlösung eingetragen. Das Permanganat wurde gänzlich verbraucht und betrug so viel, wie man zur Oxydation von 22 g Asaron zu verwenden pflegt.³⁾ Man filtriert und scheidet das Filtrat und den Manganschlamm mit Äther aus. Aus den ätherischen Auszügen konnten noch beträchtliche Ölmengen gewonnen werden (vgl. weiter unten). Die wäßrigen Lösungen wurden fast bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhielt so eine fast weiße, rohe Asaronsäure, die bei

¹⁾ Sherndal, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 167, 1587 (1915).

²⁾ Vgl. Gattermann u. Eggers, Ber. 32, 290 (1899).

³⁾ Vgl. Fabinyi u. Széki, Ber. 39, 1211, 8679 (1906).

136° C schmilz. Nach wiederholtem Umlösen aus wässrigem Alkohol schneeweiße Krystalle; Schmp. 144° C. Mischprobe mit einer aus reinem Asaron dargestellten Asaronsäure (Schmp. 144° C) ergab keine Depression.

5,756, 5,819 mg Subst.: 11,95, 11,024 mg CO₂, 2,91, 2,71 mg H₂O.

| | | |
|--|---------------------|--------------|
| C ₁₀ H ₁₂ O ₆ | Ber. C 56,58 | H 5,70 |
| | Gef. „ 56,62, 56,54 | „ 5,66, 5,70 |

b) 100 g undestilliertes Haselwurzöl wurden — wie oben beschrieben — in 1500 ccm 7prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert mit 1500 ccm 7prozent. Kaliumpermanganatlösung heiß oxydiert. — Daten zweier paralleler (I. und II.) Oxydationsversuche führen wir im folgenden an. Gewonnene Asaronsäure: I. 24,5 g, II. 27 g; zurückgewonnenes Öl (I. 64 g, II. 58 g) wurde bei 2 mm Druck fraktioniert (bis 175° C destillierten I. 80% bzw. II. 72% des Öles über; vom unoxydierten 91%) und aus Fraktionen, die zwischen 120° und 140° C destillierten, wurden noch 9 g (I.) bzw. 5 g (II.) Asaron herausgewonnen.

Da das Öl Asarylaldehyd nur in geringer Menge enthält (vgl. unten), kann die Menge der gebildeten Asaronsäure als Maß des im Öl enthaltenen Asarons dienen.¹⁾ Wenn wir nun die Asaronsäure auf Asaron umrechnen und das aus dem oxydierten Öl gewonnene, unveränderte Asaron mit in Betracht ziehen, gelangen wir zu dem Resultat, daß das Haselwurzöl rund 80% gelöstes Asaron enthält.

Gerő hält das Asaron für ein sekundäres thermisches Zerfallsprodukt des dimeren Diasarons. Es gelang ihm auch aus einer höheren Fraktion ein wenig dimeres Asaron (in seinem Schmelzpunkt mit dem synthetischen Diasaron²⁾ nicht ganz identisch; vermutlicherweise ein geometrisches Isomeres desselben) zu isolieren. Gerő ist der Meinung, daß analoge dimere Verbindungen in ätherischen Ölen wahrscheinlich sehr verbreitet seien, daß sie jedoch bis jetzt nur deshalb nicht aufgefunden werden konnten, weil sie bei der Destillation einen thermischen Zerfall erleiden.³⁾ Er hält es für wahrscheinlich, daß Diasaron eine Ausnahmestellung einnehme, da es sich vermutlicherweise nur bei 4—6° C über dem Siedepunkte des

¹⁾ Wir müssen hier bemerken, daß die gewogene „rohe“ (Schmelzpunkt: 136° C) Asaronsäure zwar durch Veratrumsäure verunreinigt ist, aber diese Verunreinigung, wie ein Sublimationsversuch zeigte, nur in sehr geringer Menge enthält.

²⁾ Széki, Ber. 39, 2423 (1906).

³⁾ Vgl. De Varda, Gazz. chim. Ital. 21, 183.

Asarons zersetzt. Wir müssen die Richtigkeit dieser Behauptungen und Annahmen auf Grund unserer Befunde ganz entschieden bezweifeln. Diasaron konnte nämlich bei 2 mm Druck (CO_2 -Strom) und 225°C ohne die geringste Zersetzung destilliert werden. Enthielte also das Haselwurzöl größere Mengen Diasaron, so hätten wir diese, da wir ja im Hochvakuum arbeiteten, mit Leichtigkeit auffinden müssen, was jedoch nicht der Fall war. Wir wollen hier auch nicht näher auf die Erörterungen eingehen, die Geró an das Problem der Konstitution des Diasarons und überhaupt analoger dimerer Verbindungen anknüpft, weil sie jeder experimentellen Grundlage entbehren.

V. Hauptfraktion. Sie enthält die höchst siedenden Bestandteile des Haselwurzöles und bildet ein recht zähflüssiges, dunkelbraunes Öl, das nach angebranntem Kautschuk riecht. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 128° und 155°C in sehr langsamem Tempo. Durch wiederholtes Fraktionieren konnte bei etwa 148°C , 1 mm ein gelbes Öl angesammelt werden, das im Eisschrank, nach längerem Stehen, erstarrte; die mit gekühltem Alkohol gewaschenen Krystalle konnten aus verdünntem Alkohol umgelöst werden. Es wurden so säeneweiße, verfilzte Nadeln gewonnen (0,5 g), die bei $113,5^\circ\text{C}$ schmolzen; ihre Mischprobe mit reinem Asarylaldehyd zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

4,495 mg Subst.: 10,024 mg CO_2 , 2,60 mg H_2O .

| | | |
|--|--------------|--------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ | Ber. C 61,15 | H 6,17 |
| | Gef. „ 61,18 | „ 6,47 |

Die den Asarylaldehyd begleitenden dunkelbraunen, harzigen Substanzen sind als Zerfallsprodukte der ungesättigten Ölbestandteile zu betrachten und konnten nicht näher identifiziert werden. — Übrigens ist es auch nicht ausgeschlossen, daß Asarylaldehyd, den Thoms¹⁾ auch in dem ebenfalls viel Asaron enthaltenden Calmusöl auffand, als partielles Oxydationsprodukt des Asarons nur in länger gestandenem Öl erscheint. Diese Frage kann nur durch Untersuchung eines frisch gewonnenen Öles entschieden werden.

¹⁾ Thoms, Ber. 34, 1021 (1901); 35, 3187 (1902).

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse können wir nun die Mengenverhältnisse der Ölbestandteile annähernd berechnen. Selbstverständlich besitzen diese Werte nur eine stark annähernde Gültigkeit. Wir wollen sie kurz anführen:

| | |
|--|-------|
| 1. Terpen $C_{10}H_{16}$ | 1—2% |
| 2. l-Bornylacetat | 12—15 |
| 3. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ | 10—12 |
| 4. Methyl-eugenol | 15—20 |
| 5. Asaron | 80—85 |
| 6. Asarylaldehyd | 2—3 |
| 7. Verharzte Substanzen | 10—12 |

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Terpen und das Sesquiterpen, ferner auch der Eugenol-methyläther im frisch gewonnenen Haselwurzöl in größerer Menge vertreten sind, als oben angegeben, und dem entsprechend sich die Menge der „verharzten Substanz“ kleiner gestalten würde.

Vergleichen wir nun diese Ergebnisse mit denen, die Petersen bei der Untersuchung des deutschen Haselwurzöles erhielt, so können wir als auffallendsten Unterschied die Anwesenheit des l-Bornylacetats bezeichnen. Da durch Petersen ausdrücklich betont wird, daß das Öl keine verseifbare Substanz enthält, so müssen wir annehmen, daß diese Differenz auf die Verschiedenheit des Klimas und der Bodenverhältnisse zurückzuführen ist. Daß Petersen kein Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff fand, muß nicht unbedingt so gedeutet werden, als ob dieser Körper im deutschen Öl nicht anwesend gewesen wäre, sondern es kann daran das Destillieren bei gewöhnlichem Druck oder 800 mm schuld sein.

Zusammenfassung

Es wurde das ätherische Öl des in der Gegend von Klausenburg (Siebenbürgen) gedeihenden *Asarum Europaeum* L. einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Da das Öl nur in geringer Menge zur Verfügung stand und sich gegenüber chemischen Eingriffen sehr sensibel erwies, wurde bei den Untersuchungen auf die fraktionierte Destillation im Vakuum großes Gewicht gelegt.

Das Öl wurde im Vakuum und Kohlensäurestrom in fünf Hauptfraktionen zerlegt, und zwar wie folgt:

Die I. Hauptfraktion (95—97° C, 23 mm) betrug nur etwa 2,6% des Öles und besteht in ihrer Hauptmenge aus einem Terpenkohlenwasserstoff (C₁₀H₁₆), der von wenig l-Bornylacetat begleitet wird. Der Kohlenwasserstoff konnte rein isoliert werden (Sdp. 62,5° C, 23 mm); seine genaue Identifizierung konnte einstweilen nicht durchgeführt werden, doch erscheint Petersens Befund bezüglich des Pinens im deutschen Haselwurzelöl höchst fraglich.

Die II. Hauptfraktion (90—101° C, 1 mm) betrug 30,9% des Öles und enthält als Hauptbestandteile l-Bornylacetat und ein Sesquiterpen. Beide Bestandteile wurden rein isoliert und die Konstitution des l-Bornylacetats durch Verseifung erwiesen. Der Kohlenwasserstoff (Sdp. 78° C, 8 mm) wurde einstweilen nicht näher untersucht; nach seiner Dichte (0,940) kann er in die Cedren-Gruppe der tricyclischen Sesquiterpene eingereiht werden.

Die III. Hauptfraktion (112—120° C, 1 mm), die 34,3% des Öles betrug, besteht vorwiegend aus Methyl-eugenol und Asaron. Methyl-eugenol wurde durch Abbau zu Veratrumsäure nachgewiesen und gezeigt, daß zur Entscheidung der Frage, ob im Öle Methyl-eugenol oder Methyl-isoegenol vorliegt, die durch Petersen durchgeführte Nitrositreaktion vorläufig nicht geeignet ist; hier sind noch weitere Untersuchungen nötig. Asaron konnte auch aus dieser Fraktion rein isoliert werden.

Die IV. Hauptfraktion (122—126° C, 1 mm), betrug 15,1% des Öles und bestand beinahe ausschließlich aus Asaron, das vollkommen rein isoliert wurde. Es wurde experimentell bewiesen, daß seine Bildung nicht einer thermischen Zersetzung des Diasarons — wie Gerö vermutet — zuzuschreiben ist.

Die V. Hauptfraktion (128° C, 1 mm) betrug 8,6% des Öles und enthielt, neben sekundär gebildeten Verharzungsprodukten, Asarylaldehyd, der isoliert wurde.

Durch Kenntnis der Menge und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen konnten die Mengenverhältnisse der Bestandteile annähernd berechnet werden.

Es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des Klausenburger Haselwurzöles sich von der des deutschen Haselwurzöles besonders durch die Anwesenheit des l-Bornylacetats wesentlich unterscheidet.

Zur Lösung noch unbeantworteter Fragen wurden weitere Untersuchungen in Gang gesetzt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ und dem „Ungarischen Landesfond zur Förderung der Naturwissenschaften“ für die materielle Unterstützung herzlichst zu danken.

Szeged, im März 1932.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen
Hochschule Lwów (Polen)

Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge

Von Bogusław Bobrański

(Eingegangen am 20. April 1932)

Freie o-Oxy-aldehyde des Chinolins sind bisher nicht dargestellt worden. Die von Lippmann und Fleissner¹⁾ ausgeführten Versuche, um aus Oxy-8-chinolin mittels der Reimerschen Synthese einen Aldehyd darzustellen, blieben erfolglos. Dagegen erhielten M. Conrad und L. Limbach²⁾ mittels dieser Methode einen Oxy-Aldehyd des Chinolins, nämlich den Methyl-2-oxy-4-chinolin-aldehyd-3.

Die leichte Substituierbarkeit des Oxy-6-chinolins ließ erwarten, daß bei dieser Verbindung die Reimersche Methode zu einem positiven Resultate führen mußte, und zwar konnte man die Entstehung des 5- oder 7-Aldehyds des Oxy-6-chinolins als wahrscheinlich erachten.

Allerdings ergaben die ersten Versuche, bei denen eine wäßrige, alkalische Lösung des Oxy-6-chinolins mit Chloroform einige Stunden auf etwa 70—80° erhitzt wurde, kein positives Resultat, wahrscheinlich weil der primär entstehende Aldehyd in der wäßrig-alkalischen Lösung weiteren Kondensations- bzw. Polymerisationsvorgängen unterlag. Erst als die Reaktion in alkoholischer Lösung mit Natriumhydroxyd (nicht Kaliumhydroxyd) und einem Überschuß an Chloroform ausgeführt wurde, ließ sich der Aldehyd in der bei der Reimerschen Synthese üblichen Ausbeute isolieren; er scheidet sich dabei

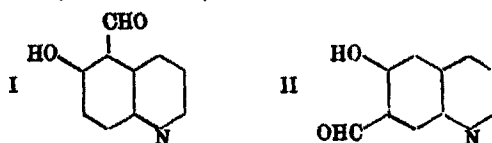
¹⁾ Ber. 19, 2467 (1886).

²⁾ Ber. 21, 1972 (1888).

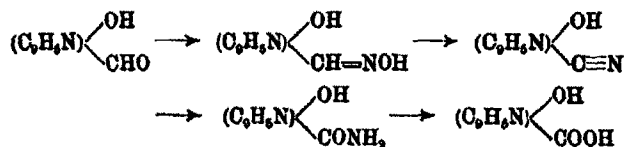
in Form seines in Alkohol-Chloroform unlöslichen Natriumsalzes ab und wird somit weiteren Änderungen entzogen.

Die neue Verbindung schmilzt bei 138,5° und läßt sich leicht durch Sublimation in Form von langen, weißen Nadeln erhalten, die an der Luft einen schwach gelblichen Stich annehmen. Der Aldehyd löst sich in Säuren und Alkalien. Die Carbonyl-Gruppe ist sehr reaktionsfähig; in wäßriger Lösung wurden Kondensationsprodukte mit Hydrazin, Phenylhydrazin Anilin und Hydroxylamin erhalten; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, Fehlingsche Lösung dagegen nicht.

Auf Grund der Entstehungsweise konnte man den Eintritt der Aldehydgruppe in die Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe erwarten. Einen Beweis dafür, daß die Aldehydgruppe wirklich ortho-ständig ist, bildet die Fähigkeit des Aldehyds sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mittels der Perkinschen Synthese zu einer Cumarinverbindung zu kondensieren (vgl. den folgenden Aufsatz). Es sind daher für die Aldehydgruppe die Stellungen 5 (Formel I) oder 7 (Formel II) möglich, wobei die erstgenannte Lage analog dem vielfach bei verschiedenen Substitutionsvorgängen beobachteten Verhalten des Oxy-6-chinolins¹⁾ die wahrscheinlichere ist.



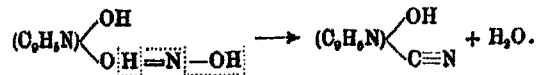
Um zwischen den Formeln I und II zu unterscheiden, versuchte ich den Aldehyd auf dem Wege



in die entsprechende Säure überzuführen, wobei das Verhalten des dabei erhaltenen Nitrils gegen die hydrolytisch wirkende

¹⁾ Vgl. z. B. J. Mathéus, Ber. 21, 1642, 1886 (1888); Ad. Claus u. Alex. Kaufmann, dies. Journ. (2) 55, 509 (1897); Ad. Claus u. H. Howitz, dies. Journ. (2) 44, 439 (1891).

Reagenzien einen wichtigen Aufschluß für die Stellung der $-C\equiv N$ -Gruppe und damit auch der Aldehydgruppe geben konnte. Es ist nämlich eine oft konstatierte Erscheinung, daß die Nitrilgruppe durch beiderseitige Ortho-Substitution (wie in der Formel I) in ihrer funktionellen Eigenschaft sterisch behindert wird¹⁾, womit die große Beständigkeit solcher Nitrile gegen hydrolytisch wirkende Mittel zusammenhängt. Das Nitril entsteht sehr leicht beim Erhitzen des Oxims des Oxy-6-chinolin-aldehyds-5, indem es schon unterhalb seines Schmelzpunktes Wasser abspaltet.



Denselben Effekt erreicht man durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid. Das auf diese Weise dargestellte Nitril war monomolekular. Trotzdem verhält es sich sehr beständig gegen spaltende Mittel. Nach 24stündigem Kochen mit 25prozent. Kalilauge oder 20prozent. Schwefelsäure blieb es unangegriffen. Ebenso übt siedende konz. Salzsäure keine Wirkung aus, während im geschlossenen Rohre bei 170° die Spaltung eintritt, wobei aber zugleich das Carboxyl aus der entstehenden Carbonsäure abgespalten wird, so daß freies Oxy-6-chinolin resultiert. Erst konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur bewirkt Hydrolyse; doch bleibt diese bei dem Amid der betreffenden Säure stehen. Die Verseifung des so dargestellten Amids läßt sich mit gewöhnlichen Mitteln auch nicht durchführen. Durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung nach der Methode von Bouveault²⁾ läßt sich aber die NH_2 -Gruppe durch Hydroxyl ersetzen. Die entstehende o-Oxysäure unterscheidet sich von den von E. Lippmann und F. Fleissner³⁾ einerseits und R. Schmitt und J. Altschul⁴⁾ andererseits dargestellten und den Beschreibungen nach

¹⁾ Vgl. z. B. Küster u. Stallberg, Ann. Chem. 278, 207 (1893); Hoffmann, Ber. 17, 1914 (1884); 18, 1824 (1885); Reich, Bull. Soc. Chim. de Fr. 21, 222 (1917); Berger u. Olivier, Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927).

²⁾ Bull. (3) 9, 370 (1898).

³⁾ Monatsb. 8, 322 (1887).

⁴⁾ Ber. 20, 2696 (1887).

identischen Oxy-6-chinolinearbonsäuren dadurch, daß sie bereits bei etwa 170° ihr Carboxyl verlor und dann als reines Oxy-6-chinolin bei 198° schmilzt. Die zwei genannten Säuren haben — ihrer Beschreibung nach — einen eigenen Schmelzpunkt: Lippmann und Fleissner geben 200° an, Schmitt und Altschul 203—204°. Die erstgenannte Säure zersetzt sich nach Lippmann und Fleissner¹⁾ erst einige Grade über ihrem Schmelzpunkt.

Die von Schmitt und Altschul erhaltene Säure gibt beim Erhitzen mit starker Salpetersäure ein Nitro-5-oxy-6-chinolin, identisch mit der von Mathäus²⁾ direkt aus Oxy-6-chinolin erhaltenen Verbindung, deren Konstitution von Claus und Kaufmann³⁾ festgestellt wurde. Aus dieser Tatsache ziehen Schmitt und Altschul den Schluß, daß sich die Carboxylgruppe in der genannten Säure in Position 5 befindet, denn es scheint ihnen unzweifelhaft, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure die Nitrogruppe die Stellung des Carboxyls einnimmt. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltene Säure ging auch, aber viel leichter in das genannte Nitro-5-oxy-6-chinolin über, wenn sie in konz. Schwefelsäure gelöst, mit einem Überschuß von konz. NaNO₂-Lösung bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur versetzt, dann in gleiches Volumen Wasser unter Kühlung gegossen und nachher auf 80° einige Minuten erhitzt wird. Wahrscheinlich wird die primär unter Entweichen von Kohlensäure entstehende Nitrosoverbindung rasch in die Nitroverbindung oxydiert. Übrigens ist es auch möglich, daß die salpetrige Säure selbst nitrierend wirkt.⁴⁾

Um die Beziehung der hier aus dem Aldehyd erhaltenen Säure zu den von den obengenannten Autoren beschriebenen sicher klarzustellen, wurde das bei 160° im Wasserstoffstrome getrocknete und feingepulverte Kaliumsalz des Oxy-6-chinolins in einem Hochdruckautoklaven mit Kohlendioxyd bei 50 Atmosphären behandelt und nachher während 7 Stunden auf 170°

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 21, 1337 (1888).

³⁾ Dies Journ. (2) 55, 519 (1897).

⁴⁾ Vgl. Deninger, dies. Journ. (2) 42, 550 (1890).

erhitzt. Dabei stieg der Druck auf 90 Atmosphären.¹⁾ Das Reaktionsprodukt wurde weiter nach den Angaben von Schmitt und Altschul²⁾ verarbeitet. Die genaue Prüfung der so dargestellten Säure erwies ihre völlige Identität mit der aus dem Aldehyd entstehenden. Die Angaben von Lippmann und Fleissner, sowie die von Schmitt und Altschul über den Schmelzpunkt der Säure sind daher in folgender Weise zu ergänzen: Wird der Schmelzpunkt auf die sonst übliche Weise, also beim sehr langsamen Erwärmen des Apparates, bestimmt, so zersetzt sich die Säure unterhalb ihres Schmelzpunkts in Kohlendioxyd und Oxy-6-chinolin, daß dann bei etwa 193° schmilzt. Erhitzt man schneller, als sonst üblich, so kann man ein verschiedenes Verhalten der Säure beobachten, je nach der Schnelligkeit der Temperaturerhöhung. Man kann bewirken, daß die Säure bei etwa 182—184° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmilzt, wobei das entstandene Oxy-6-chinolin zuerst fest wird und nachher bei 193° schmilzt, oder daß die Säure bei 188—190° unter Kohlensäureabgabe glatt zu einer Flüssigkeit schmilzt. Der von den obengenannten Autoren angegebene Schmelzpunkt etwa 200°, kann nur bei äußerst schnellem Erhitzen des Schmelzpunktapparates mit voller Bunsenflamme erreicht werden und darf somit nicht als eigentlicher Schmelzpunkt der Säure gelten.

Die Temperatur, bei der die Säure glatt in Kohlensäure und Oxy-6-chinolin zerfällt, wurde durch Erhitzen der in einem U-Röhrchen über Quecksilber geschlossenen Substanz im Schmelzpunktapparate bestimmt. Sie beträgt etwa 170°.

Weiter wurde die Schmittsche Säure der Einwirkung von salpetriger Säure auf die oben erwähnte Weise unterworfen. Dabei entstand Nitro-5-oxy-6-chinolin, wie aus der aus dem Aldehyd dargestellten Säure.

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß sich in der genannten Säure die Carboxylgruppe in Stellung 5 befindet.

¹⁾ In der oben citierten Arbeit von Schmitt u. Altschul fehlen die Angaben über den Druck, bei welchem die Reaktion verläuft. Es wurde festgestellt, daß bei einem Druck von 20 Atmosphären kein Kaliumsalz der Oxy-6-chinolin-carbonsäure erhalten wird. Das Reaktionsprodukt stellt vielmehr ein Gemisch von Oxy-6-chinolin und Kaliumcarbonat vor.

²⁾ A. a. O.

Wollte man annehmen, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Carboxyl aus Stellung 7 entweicht, während die Nitrierung in Stelle 5 erfolgt, so könnte man nicht verstehen, warum diese analoge Substitution in Stelle 5 nicht ohne Eliminierung der Carboxyl-gruppe geschieht.

Auf Grund aller dieser Erwägungen, ist der hier beschriebene Aldehyd als Oxy-6-chinolinaldehyd-5 (Formel I) aufzufassen.

Experimenteller Teil

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5

80 g gepulvertes Natriumhydroxyd werden in einem 800 ccm-Kolben mit 50 ccm Alkohol einige Minuten am Rückflußkühler gekocht; dann werden 10 g gepulvertes Oxy-6-chinolin¹⁾ eingetragen, der Inhalt des Kolbens geschüttelt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nunmehr läßt man durch den Rückflußkühler 10 ccm Chloroform langsam einfließen, wodurch die Lösung sich bis zur Siedetemperatur erwärmt und eine braungüne Farbe annimmt. Ist die energische Reaktion vorüber, so trägt man wieder 10 ccm Chloroform ein, mischt den Inhalt des Kolbens durch Schütteln und taucht den Kolben in ein Wasserbad, das man allmählich auf 80° erwärmt. Jetzt trägt man in etwa $\frac{1}{4}$ stündigen Zeitabständen noch 3mal je 10 ccm Chloroform ein und erwärmt das ganze etwa 4 Stunden auf 80°. Hernach wird abgekühlt, der aus Natriumchlorid und dem Natriumsalze des Aldehyds bestehende Niederschlag abgesaugt, mit wenig Chloroform, das mit 5% Alkohol vermischt ist, gewaschen, getrocknet und in 300 ccm kochendem Wasser gelöst. Man filtriert von Ungelöstem ab und säuert das Filtrat sehr schwach mit Essigsäure an. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen braungefärbten Krystalle werden filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält etwa 3 g von Aldehyd in Form sehr schwach gelblich gefärbter Nadeln. Zur weiteren Reini-

¹⁾ Das Oxy-6-chinolin wurde nach der Vorschrift von Skraup [Monatsh. 3, 545 (1888)] dargestellt. Die Reinigung des Rohproduktes geschieht am vorteilhaftesten durch Überführen in das in Salzsäure unlösliche Doppelsalz mit SnCl₄ und nachfolgendes Zerlegen mittels Schwefelwasserstoff.

gung wird der lufttrockene Aldehyd aus Methylalkohol krystallisiert oder sublimiert. Die reine Substanz schmilzt bei $188,5^{\circ}$; in Wasser schwer löslich, leicht in Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Benzin, etwas schwerer in Methylalkohol. Die wäßrigen Lösungen nehmen beim Kochen an der Luft eine schmutzig gelbliche Farbe an.

25,7 mg Subst.: 65,4 mg CO_2 , 9 mg H_2O . — 86,0, 82,8 mg Subst.: 2,70, 2,88 ccm N ($25,5$, $20,5^{\circ}$, 789, 787,5 mm). — 86,2 mg Subst. in 5 ccm Benzol ebullioskop. $\Delta T = 0,137^{\circ}$.

| | | | | |
|---|--------------|--------|--------|------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ | Ber. C 69,84 | H 4,08 | N 8,09 | Mol.-Gew. 178,06 |
| Gef. „ | 69,40 | „ 3,92 | „ 8,14 | „ 169 |

Das Ammonsalz wird durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Aldehyds mit trockenem Ammoniak dargestellt; schwach grünlich-gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, das schon bei der Zimmertemperatur unter Verlust von Ammoniak in den freien Aldehyd übergeht.

26,0 mg Subst. des frisch dargestellten und schnell über H_2SO_4 in Vakuum getrockneten Salzes: 8,46 ccm N (22° , 786,5 mm). — 22,4 mg Subst. des etwa 86 Stunden zuvor bereiteten Salzes: 2,02 ccm N (21° , 787,5 mm).

| | | |
|--|--------------|---------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ | Ber. N 14,78 | Gef. N 14,58, 10,01 |
|--|--------------|---------------------|

Nach 86 Stunden waren also etwa 82% des Ammonsalzes zersetzt.

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-phenylhydrazon entsteht beim Vermischen von schwach essigsäuren oder alkoholischen Lösungen des Aldehyds und Phenylhydrazins. Gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 232 — 234° schmelzen; schwer löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

23,3, 21,6 mg Subst.: 3,42, 3,12 ccm N (26 , 24° , 786, 786,5 mm).

| | | |
|---|--------------|---------------------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ | Ber. N 15,96 | Gef. N 16,10, 15,86 |
|---|--------------|---------------------|

Das Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-phenylhydrazon-chlorhydrat entsteht durch Vermischen der salzsauren Lösungen des Aldehyds und Phenylhydrazins. Lange orangefarbene Nadeln, die sich bei 221 — 226° zersetzen. Das Chlorhydrat ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet es Chlorwasserstoff teilweise ab. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure enthält es 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 120° verliert, zugleich eine rote Farbe annehmend.

0,3577 g der im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Subst.:
0,0147 g H_2O (bei 120°). — 24,0, 25,1 mg derselben Subst.: 1,515, 1,524 g
 $AgNO_3$ -Lösung (1 g der Lösung entspricht 1,7638 mg Cl).¹⁾

$C_{16}H_{15}ON_5 \cdot HCl \cdot H_2O$ Ber. H_2O 5,68 Cl 11,16
Gef. " 5,74 " 11,15, 11,14

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-aldazin,
(Bis-[oxy-6-chinolin-5]-azimethylen)

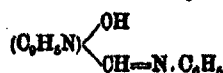


scheidet sich nach Versetzen einer schwach sauren Lösung des Aldehyds und des Hydrazinsulfats mit Natriumacetat in Form eines kanariengelben Niederschlages ab. Die Verbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Aus einem großen Volum kochender Essigsäure kristallisiert das Aldazin in Form gelber, glänzender Nadeln, die ihren Glanz schon nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (Abspaltung von Krystallessigsäure). Das Aldazin schmilzt bei 351° .

27,7 mg Subst.: 4,0 ccm N ($22,5^\circ$, 737 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_4$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,21

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-anil,



wird aus mineral-sauren Lösungen von Aldehyd und Anilin durch Natriumacetat abgeschieden. Gelbe, flache Nadeln aus Ligroin, oder dünne, lange Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Schmelzpunkt 102° .

26,1 mg Subst.: 2,76 ccm N (22° , 737 mm).

$C_{16}H_{15}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,55

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-oxim

Man löst den Aldehyd in wenig Kalilauge, gibt einen kleinen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, erwärmt die alkalisch reagierende Flüssigkeit einige Minuten auf dem

¹⁾ Bestimmt nach dem Zentigramm-Verfahren von B. Bobrański, Ztschr. f. analyt. Chem. 84, 225—240 (1931); Rocsn. Chem. 11, 301 (1931).

Wasserbade und säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an. Das Oxim bildet einen weißen, feinkristallinen Niederschlag. Es ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus Essigsäure, in der es sich sehr schwer löst, kristallisiert es in Form von sehr kleinen, weißen Nadeln. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es bei 285°, langsam erhitzt, verliert es unterhalb dieser Temperatur 1 Mol. Wasser und geht in das entsprechende Nitril über.

27,7 mg Subst.: 8,78 ccm N (21°, 767 mm).

$C_{10}H_9O_2N_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,08

Cyan-5-oxy-6-chinolin

Man kocht 1 g des Oxims mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler. Die erkaltete, dunkle Flüssigkeit wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer Messerspitze Tierkohle einige Minuten gekocht und dann filtriert. Nach dem Eindampfen des schwach braun gefärbten Filtrats auf etwa 25 ccm versetzt man die heiße Lösung unter starkem Umrühren mit etwa 5 ccm 30 Prozent. Natronlauge, wodurch das Natronsalz des Cyan-5-oxy-6-chinolins in Form fast farbloser Nadeln abgeschieden wird. Man filtriert, wäscht die Lösung schwach mit Essigsäure an. Das Cyan-5-oxy-6-chinolin scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit in Form von langen, farblosen Nadeln ab. Zur weiteren Reinigung kann es noch einmal in das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz umgeföhrt und mit Essigsäure in Freiheit gesetzt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 0,75 g.

Die Abspaltung von 1 Mol. Wasser kann man auch durch vorsichtiges Erhitzen des Oxims in einem geeigneten Gefäß bewirken, wobei das Cyan-5-oxy-6-chinolin sublimiert, worauf es, wenn nötig, durch das Natronsalz gereinigt wird.

Das Cyan-5-oxy-6-chinolin schmilzt bei 298° in zugschmolzener Capillare. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in sehr großen Mengen kochendes Wasser löst es sich mit gelber Farbe; in Benzol, Chloroform und Äther unlöslich, in Äthylalkohol schwer, in Aceton sehr schwer (etwa 0,3 g in 100 ccm

siedendes Aceton), leicht dagegen in Essigsäure löslich. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in sehr langen, verfilzten, weißen Nadeln. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blau-violett. Dieselbe Fluorescenz zeigt die alkoholische Lösung, die sich im heiß-gesättigten Zustande mit einem Tropfen FeCl_3 -Lösung kirschrot färbt.

26,7 mg Subst.: 88,8 mg CO_2 , 8,4 mg H_2O . — 24,6 mg Subst.: 8,64 ccm N (19° , 728 mm). — 0,1491 g Subst. in 68,4 ccm Eisessig, $\Delta T = 0,081^\circ$ (ebullioskop.).

| | | | | |
|---|--------------|--------|---------|---------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ | Ber. C 70,57 | H 8,56 | N 16,47 | Mol.-Gew. 170 |
| | Gef. „ 70,86 | „ 8,65 | „ 16,39 | „ 167 |

Das Natriumsalz fällt aus alkalischen Lösungen des Cyan-5-oxy-6-chinolins nach Versetzen mit starker Natronlauge in Form von flachen, breiten, farblosen Nadeln, mit einem sehr schwach gelblichen Stich. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, die bei 120° entweichen, wobei das Salz eine kanariengelbe Farbe annimmt.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 300° , ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Lösungen fluorescieren blau-violett.

0,1602 g Subst.: 0,0488 g H_2O (bei 120°), 0,0495 g Na_2SO_4 .

| | | |
|---|---------------------------------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Ber. H_2O 27,21 | Na 8,89 |
| | Gef. „ 27,34 | „ 8,79 |

Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid

Man löst 1 g des Cyan-5-oxy-6-chinolins in 5 ccm H_2SO_4 ($d = 1,84$) und erhitzt in einem Reagenzglas etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in etwa 50 ccm Wasser, neutralisiert die Hauptmenge von H_2SO_4 mit Natronlauge und versetzt mit Natriumacetat. Es scheiden sich schwach graue Nadeln des Amids aus, das zur Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwas Tierkohle einige Minuten gekocht wird. Aus der filtrierten, blaßgelben Lösung krystallisiert das Amid in Form von sehr schwach rosarot gefärbter Nadeln ab, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser entweicht beim Trocknen bis 110° vollständig, wobei die Farbe der Substanz in schwach grünlichgelb umschlägt. Schmp. $227,5^\circ$. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser und Aceton, sehr

schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Wäßrige und alkoholische Lösungen werden durch FeCl_3 -Lösung kirschrot gefärbt.

88,7 mg kryst. Subst.: 4,08 ccm N (17°, 761 mm). — 0,2191 g kryst. Subst.: 0,0194 g H_2O (bei 110°).

| | | |
|--|--------------|---------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Ber. N 13,59 | H_2O 9,74 |
| | Gef. „ 13,88 | „ 8,85 |

24,8 mg wasserfr. Subst.: 57,9 mg CO_2 , 9,2 mg H_2O .

| | | |
|---|--------------|--------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ | Ber. C 68,85 | H 4,29 |
| | Gef. „ 68,67 | „ 4,15 |

Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5

Man löst 0,2 g des Amids in einem Reagenzglas in etwa 1 ccm H_2SO_4 ($d = 1,84$) unter schwachem Erwärmen, kühlt dann auf etwa 10° ab und bringt mittels eines Capillartichters vorsichtig und langsam unter die Schwefelsäure eine Lösung von 0,15 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser. Nach etwa 1 Minute trägt man den Inhalt des Reagenzglases vorsichtig in eine Lösung von 4 g NaOH in 10 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren und Kühlen ein. Nach völligem Erkalten säuert man die Lösung mit Essigsäure an, wobei man die Temperatur unter 80° hält. Die in Form eines gelblichen Niederschlages abgeschiedene Säure wird filtriert und bei der Zimmertemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird die Säure in möglichst wenig 80 prozent. Salzsäure bei höchstens 80° unter Umrühren gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert das Chlorhydrat in langen Nadeln aus. Das filtrierte und mit minimaler Menge konz. Salzsäure gewaschene Chlorhydrat wird in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und mit Essigsäure die reine Oxy-6-chinolincarbonsäure-5 abgeschieden. Der Niederschlag fällt flockig aus, erweist sich aber bei etwa 1000 facher Vergrößerung als krystallinisch und aus kreisförmigen Konglomeraten bestehend, die aus 8 konzentrisch gruppierten Kryställchen zusammengesetzt sind. Die Säure ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die wäßrige, kalte Suspension färbt sich mit einer FeCl_3 -Lösung nach längerem Stehen rot. Die Oxy-6-chinolincarbonsäure-5 löst sich nicht in sehr stark verdünnten Mineralien, wohl aber in konz. Säuren beim Erwärmen. Das Chlorhydrat gibt in Berührung mit Wasser Chlorwasserstoff ab, wobei unlösliche

freie Säure zurückbleibt. Nach dem Trocknen stellt die Säure ein feinkrystallinisches, sehr schwach gelblich gefärbtes Pulver, das beim langsamen Erhitzen etwa 170° ohne zu schmelzen in Kohlensäure und Oxy-6-chinolin zerfällt, wonach letzteres bei 198° schmilzt. Beim schnellen Erhitzen im Schmelzpunktsapparate kann ein Schmelzpunkt unter Zersetzung bei einer über 170° und bis zu etwa 200° liegenden Temperatur beobachtet werden.

28,2 mg Subst.: 53,8 mg CO₂, 7,5 mg H₂O. — 31,8 mg Subst.: 2,09 ccm N (17°, 766,5 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|--------|
| C ₁₀ H ₇ O ₂ N | Ber. C 63,48 | H 3,74 | N 7,41 |
| | Gef. „ 63,52 | „ 3,68 | „ 7,38 |

Nitro-5-oxy-6-chinolin

0,1 g der Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5 wird in etwa 0,5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die erkaltete Lösung, in der oben beschriebenen Weise, mit einer konz. Lösung von 0,1 g Natriumnitrat bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur versetzt, dann mit etwa gleichem Volumen Wasser verdünnt und nachher 5 Minuten auf 80° erwärmt. Nach dem Erkalten übersättigt man die Lösung mit Natronlauge, wodurch bräunlich gefärbte Nadeln des Natriumsalzes des Nitro-5-oxy-6-chinolins abgeschieden werden. Diese werden filtriert, mit Natronlauge gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und nach Zugabe von Wasser wieder mit Tierkohle gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat scheiden sich gelbe, lange Nadeln des Nitro-5-oxy-6-chinolins aus, die filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die so dargestellte Substanz schmilzt bei 136°. Die reine Verbindung ist schwach gelb gefärbt und in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser leicht löslich. Die Mischung dieses Präparates, mit dem nach Mathäus¹⁾ dargestellten, zeigte unveränderten Schmelzpunkt. Beide Substanzen erwiesen sich, entgegen den Angaben von Skraup²⁾ und Mathäus³⁾ leicht löslich in Äther und Chloroform.

27,9 mg Subst.: 3,57 ccm N (14°, 740,5 mm).

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₉ H ₆ O ₂ N ₂ | Ber. N 14,78 | Gef. N 14,85 |
|---|--------------|--------------|

¹⁾ Ber. 21, 1886 (1888).

²⁾ Monatsh. 3, 545 (1888).

³⁾ A. a. O.

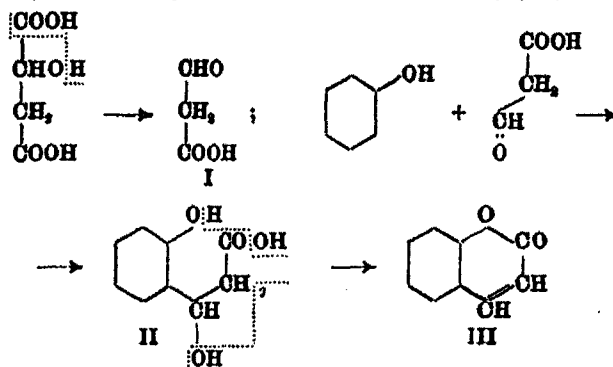
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen
Hochschule Lwów (Polen)

Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2]

von Bogusław Bobrański

(Eingegangen am 20. April 1932)

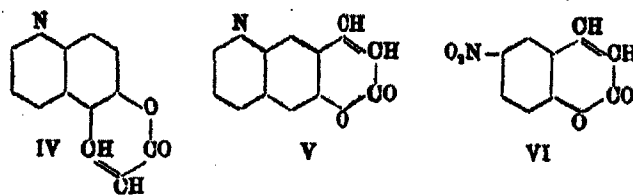
Eine der wichtigsten synthetischen Darstellungsmethoden der Cumarinverbindungen ist die von Pechmann¹⁾ entdeckte Kondensation von Phenolen mit Äpfelsäure durch wasserentziehende Mittel, vor allem Schwefelsäure. Nach Pechmann beruht die Reaktion darauf, daß der primär unter Austritt von Ameisensäure aus der Äpfelsäure entstehende Halbaldehyd der Malonsäure (I), sich in statu nascendi mit dem betreffenden Phenol verbindet, indem er in den Benzolkern in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl eintritt (II). Die auf diese Weise entstandene Verbindung geht dann, unter Verlust von 2 Mol. Wasser, in die entsprechende Cumarinverbindung (III) über:



Die Reaktion verläuft glatt mit Polyphenolen, das Phenol selbst gibt nur geringe Mengen von Cumarin.

¹⁾ H. v. Pechmann, Ber. 17, 929 (1884).

Wird Oxy-6-chinolin der Pechmannschen Reaktion unterworfen, so entsteht in guter Ausbeute eine Verbindung, der man auf Grund ihrer Entstehungsweise und der Analyseergebnisse die Formeln IV oder V zuschreiben kann.



Eine Verbindung, der gleichfalls eine dieser Formeln zukommen muß, haben einerseits Biman Bihari Dey und Mahendra Nath Goswami, durch Erhitzen von Nitro-6-cumarin (VI) mit Glycerin und Schwefelsäure¹⁾, andererseits H. Kondo und T. Ui²⁾ durch Skraupierung von Amino-6-cumarin erhalten.

Die Konstitution der nach diesen beiden Verfahren dargestellten Verbindung wurde von den genannten Autoren nicht sicher festgestellt. Sie nehmen an, daß dem von ihnen erhaltenen Produkt wahrscheinlich die Formel IV des Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrids-1,2] zukommt, da sie festgestellt haben, daß eine Methylgruppe in Position 7 beim Cumarin die Bildung des Pyridinkernes nicht verhindert.³⁾

Das in der vorliegenden Arbeit durch Kondensation von Oxy-6-chinolin mit Äpfelsäure erhaltene Produkt wies dieselben Eigenschaften auf, wie die von den obengenannten Autoren beschriebene Verbindung. Zum unmittelbaren Vergleich beider Präparate wurde Cumarin nach Delalande⁴⁾ nitriert und das erhaltene Nitro-6-cumarin nach B. B. Dey und M. N. Goswami mit Glycerin und Schwefelsäure erwärmt. Das so dargestellte Präparat war mit dem aus Oxy-6-chinolin erhaltenen völlig identisch. Der einzige Unterschied lag in der Farbe der Krystalle: die aus Nitro-6-cumarin dargestellte Verbindung hatte nach 10facher Krystallisation aus Alkohol

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 115, 531—41 (1919).

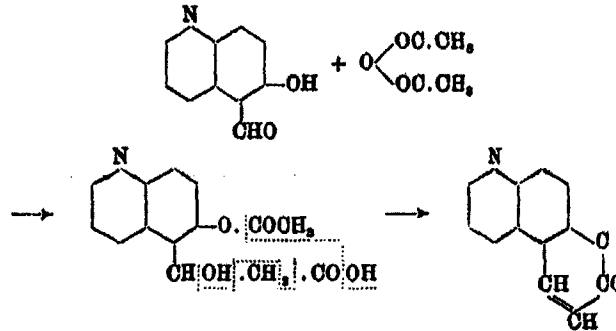
²⁾ Chem. Zentralbl. I, 98, 1837 (1937).

³⁾ Biman Bihari Dey u. Mehendra Nath Goswami, a. a. O.

⁴⁾ Delalande, Ann. Chem. 45, 337 (1843).

noch einen graugelben Stich, während die aus Oxy-6-chinolin erhaltene rein weiß war. Durch Sublimation ließ sich jedoch auch das erstgenannte Produkt rein weiß erhalten.

Die Frage nach der Konstitution der auf diesen drei Wegen entstehenden Verbindung konnte durch die Synthese des Oxy-6-chinolinaldehyd-5 beantwortet werden (vgl. vorstehende Publikation). Es zeigte sich nämlich, daß dieselbe Verbindung noch auf einem vierten Wege erhalten werden kann, und zwar wenn man Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 nach der Perkin'schen Methode¹⁾ mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat kondensiert:



Die letztgenannte Darstellungsweise darf als unmittelbarer Beweis dafür gelten, daß der Pyronring mit dem Chinolinkern in den Stellungen 5 und 6 verbunden ist, daß also der hier beschriebenen Verbindung die angulare Formel IV zugewiesen werden muß.

Experimenteller Teil

Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] aus Oxy-6-chinolin und Äpfelsäure

2 g Oxy-6-chinolin werden mit 2 g Äpfelsäure innig gemischt und die Mischung in einem Reagenzglas in 5 cm konz. Schwefelsäure gelöst. Dabei beginnt die Reaktion unter Wärmeentwicklung und Aufschäumen der ganzen Masse. Ist die energische Reaktion vorüber, so erwärmt man das Reagenz-

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London (2), 6, 58 (1868); Ann. Chem. 147, 229 (1868); 148, 208 (1868).

glas in einem siedenden Wasserbade etwa 1 1/2 Stunden, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Reagenzglases in 200 ccm Wasser gegossen, der Hauptteil der Schwefelsäure mit Kalilauge neutralisiert, mit Natriumacetat versetzt und der weiße Niederschlag von der gelb gefärbten Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt. Nach dem Trocknen wird die erhaltene Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 1 g Substanz vom Schmp. 232°.

Statt das Reaktionsprodukt ins Wasser zu gießen, kann man auch den Inhalt des Reagenzglases mit einem Überschuß von mit Wasser angerührtem Bariumcarbonat neutralisieren, dann zur Trockne verdampfen, pulverisieren und mit Chloroform extrahieren.

Die Verbindung läßt sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol oder durch Sublimation reinigen.

Das so dargestellte Oxo-2-[oxa-1-azo-8-phenanthren-dihydrid-1,2] ist rein weiß und schmilzt bei 232°. Es besitzt in fester Form keinen Geruch, seine Dämpfe aber zeichnen sich durch einen cumarinartigen Geruch aus, der z. B. bei der Sublimation auftritt. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Dey und Goswami überein.

23,4 mg Subst.: 62,8 mg CO₂, 7,4 mg H₂O. — 26,1, 85,2 mg Subst.: 1,76, 2,21 ccm N (22°, 18°, 735, 744 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|--------------|
| C ₁₂ H ₉ O ₂ N | Ber. C 78,10 | H 3,58 | N 7,11 |
| | Gef. „ 78,19 | „ 3,54 | „ 7,09, 7,10 |

Das Pikrat scheidet sich nach Vermischen von alkoholischen Lösungen beider Komponenten in Form von gelben Prismen ab. Schmp. 218°.

22,3 mg Subst.: 2,6 ccm N (19°, 738 mm).

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂ | Ber. N 12,16 | Gef. N 12,03 |
|---|--------------|--------------|

Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-
1,2,5,6,7,8-phenanthren]

wurde nach Dey und Goswami durch Reduktion von Oxo-2-[oxa-1-aza-8-dihydrol-1,2-phenanthren] mit Zinn und Salzsäure erhalten. Schmp. 148°.

41,4 mg Subst.: 2,61 ccm N (19°, 735 mm).

| | | |
|--|-------------|-------------|
| C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N | Ber. N 6,96 | Gef. N 7,02 |
|--|-------------|-------------|

Das Jodomethylat des Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrds-1,2]

erhalten durch Erhitzen von Oxo-2-[oxa-1-aza-8-dihydro-1,2-phenanthren] mit CH_3J im Einschlußrohre auf 120° stellt derbe Krystalle (aus Wasser) orangeroter Farbe vor, die bei 246° zu schmelzen beginnen und erst bei $252,5^\circ$ flüssig werden.

Kondensation von Oxy-6-chinolinaldehyd-5 mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

0,5 g Oxy-6-chinolin-aldehyd-5, 4 g wasserfreies Natriumacetat und 8 com Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde auf $175\text{--}180^\circ$ unter einem Rückflußkühler erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in 50 com kaltes Wasser gegossen, und die Hauptmenge der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids mit Kalilauge neutralisiert. Die ausgeschiedenen grau gefärbten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften stimmen mit den oben angegebenen überein.

26,9 mg Subst.: 72 mg CO_2 , 8,8 mg H_2O . — 88,1, 85,9 mg Subst.: 2,22, 2,80 com N (19° , 18°, 725, 745 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|--------------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ | Ber. C 73,1 | H 3,58 | N 7,11 |
| | Gef. „ 73,27 | „ 3,67 | „ 7,28, 7,25 |

Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität)

Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer
Öle und verwandter Stoffe

(Vorläufige Mitteilung)

Von Arno Müller

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 4. April 1932)

28-110

Auf Grund der von mir früher¹⁾ vorgenommenen Versuche, eine geeignete Methode ausfindig zu machen, die Oberflächenaktivität ätherischer Öle zur Bestimmung ihrer Reinheit heranzuziehen, führte zu verschiedenen Ergebnissen. Für meine ersten, an ätherischen Ölen und flüssigen Riechstoffen ausgeführten Untersuchungen legte ich die Apparaturerfahrungen von Thomas Tate²⁾ zugrunde und baute einen Apparat, mit dessen Hilfe die relative Oberflächenspannung durch Ermittlung der Tropfenzahlen gemessen wurde. Dieses Verfahren, das manche Mängel aufweist und nicht die statischen Verhältnisse der Oberflächenspannung mißt, sondern rein dynamische Werte ergibt, bildet auch die Grundlage der „Stagonometrie“, um deren Ausbau sich in hervorragender Weise J. Traube³⁾ verdient gemacht hat. Für die Praxis dürfte das Prinzip dieser Methode jedoch als durchaus hinreichend angesehen werden. Die Resultate meiner ersten, mehr orientierend vorgenommenen Untersuchungen ließen bereits erkennen, daß allein die erhaltenen Tropfenzahlen, zumal bei verwandten ätherischen Ölen, nicht genügend charakteristisch sind und den für dieses Gebiet üblichen physikalischen Methoden, wie

¹⁾ Chem.-Techn. Wochenschrift 1921, 346—349.

²⁾ Philos. Magazine (4) 27, 178 (1864).

³⁾ Ber. 19, 371—392 (1886); 20, 2644 (1887); 44, 556 (1911) u. a.

zur Bestimmung der Dichte, Polarisation und Refraktion an Schärfe nachstehen. Eine bessere Charakteristik wurde erst dann erzielt, als auch die gleichzeitig meßbare Viscosität hinzugezogen wurde. Natürlich geben die erhaltenen Viscositäten ebenfalls nur relative, aber für den vorliegenden Fall vergleichbare Zahlen. Relativ nur deshalb, weil der sich lösende Tropfen die Ausflußzeit wesentlich beeinflußt.¹⁾

Später wurde diese Methode, die manche theoretische und praktische Fehlerquelle in sich barg, durch Aufnahme neuer Versuche unter Heranziehung des Stalagmometer nach J. Traube²⁾ weiter ausgebildet. Die äußere Anordnung des zuerst von mir beschriebenen Apparates wurde beibehalten, der Ausfluß des Tropfens aber an einer sauber geschliffenen, kreisförmigen Fläche von 6—8 mm Durchmesser bewerkstelligt, bei der unter Verwendung einer engen Kapillare das Abtropfen noch sorgfältiger vor sich ging. Auch die theoretische Auswertung wurde nach folgenden Formeln modifiziert:

1. Relative Tropfenzahl-Einheit

$$T_r E = \frac{T_r \cdot 60}{V_{\text{sec}}} \cdot D_r$$

2. Spezifischer Tropfenzahl-Koeffizient

$$T_r K = \frac{T_r E}{T_r E (\text{Wasser})}$$

wobei

T_r = Tropfenzahl der untersuchten Flüssigkeit,
 V_{sec} = Ausflußzeit der untersuchten Flüssigkeit in Sekunden und
 D_r = Dichte der untersuchten Flüssigkeit darstellt.

Für die Praxis ist es gleichgültig, ob man zur vergleichenden Prüfung Formel 1 oder 2 wählt. Bei der ersteren wird unter Berücksichtigung der Dichte die durchschnittliche relative Tropfenzahl ($T_r E$) angegeben, die in 1 Minute zum Ausfluß kommt. Die letztere gibt dagegen den Koeffizienten im Vergleich mit Wasser an, was wichtig bei der Verwendung von Capillaren mit verschiedenem Durchmesser ist. Einige nachstehende Untersuchungsbeispiele³⁾ mögen diese Darlegungen veranschaulichen:

¹⁾ J. Traube, Chemische Fabrik 1927, 1449; vgl. auch die Theorie von Poiseuille.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Vgl. auch „Die Riechstoffindustrie“, 1931, 127.

| Capillar-Durchm. d. Tropfenröhre | Produkt | D_{20} | $T, 20^\circ$ | V_{20}^{20} | T, E | T, K |
|----------------------------------|----------------------------|----------|------------------|---------------|--------|--------|
| etwa 0,48 mm | Destilliertes Wasser . . . | 0,99823 | 88 | 185 | 10,01 | 1,000 |
| | Tiroler Fichtennadelöl . . | 0,8752 | 70 $\frac{1}{2}$ | 852 | 10,517 | 1,0428 |
| | " Kiefernnadelöl . . | 0,8652 | 71 $\frac{1}{2}$ | 862 | 14,170 | 1,4125 |
| | " Edeltannenöl . . | 0,8684 | 70 $\frac{1}{2}$ | 862 | 11,064 | 1,1080 |
| | " Tannensapfenöl . | 0,8484 | 68 $\frac{1}{2}$ | 822 | 15,708 | 1,5860 |
| | " Latschenkieferöl. | 0,8594 | 69 | 820 | 12,706 | 1,2670 |

Nach dieser Methode werden also drei direkt experimentell zugängliche Größen, nämlich Dichte, Oberflächenspannung und innere Reibung (Viscosität) auf einfache Weise rechnerisch miteinander verbunden. In dieser Form sind die Auswertungen für die Praxis brauchbar, wie später ausführlicher dargelegt werden wird.

Die neue Methode

Das Bestreben, die capillare Steigfähigkeit von Flüssigkeiten durch Beobachtung eines sich ausbreitenden Tropfens auf dem Papier methodisch auszunutzen, ist bereits von H. Trey¹⁾ versucht worden. Jedoch befriedigt die Apparaturanordnung dieses Forschers für den vorliegenden Zweck nicht. Weitans eleganter, dabei praktischer und genauer hat sich im Verfolg meiner Arbeiten folgender Apparat erwiesen. Das von mir als „Capillarskop²⁾“ bezeichnete Instrument setzt sich im wesentlichen aus 8 Teilen zusammen, wie durch beigefügte Skizzen einfach veranschaulicht werden möge (vgl. Fig. 1—3).



Fig. 1

Fig. 1 ist die Tropfencapillare, die im Prinzip dem „Stalagmometer“ von J. Traube entspricht und für den vorliegenden Zweck etwas modifiziert wurde. Je nach dem Grade der Viscosität wurden 8 Tropfencapillaren mit verschiedenem Capillardurchmesser gewählt. Man verfährt zunächst folgendermaßen. Das Untersuchungsmaterial wird vorher durch einen

¹⁾ Z. anorg. Chem. 87, 743.

²⁾ Der Apparat ist zum gesetzlichen Schutz angemeldet und wird von der Firma C. Gerhardt in Bonn in den Handel gebracht.

Papierfilter filtriert, in die Kugel der Tropfencapillare mit Hilfe eines Gummiballes oder Gummischlauches eingesogen und der Capillarausfluß oberhalb der Abtropffläche mit Filtrierpapier abgetrocknet. Die Capillare wird alsdann in ein eigens hierfür hergerichtetes Stativ so eingespannt, daß sie senkrecht in die Mitte eines Rahmens zeigt, welcher zur Aufnahme des Capillarpapieres bestimmt ist. Das Papier selbst wird erst dann aufgelegt, sobald die ersten Tropfen sich von dem Capillarrohr abgelöst haben. Der nächste in Frage kommende Tropfen wird auf die Mitte des Capillarpapieres aus einer Höhe von etwa 1 bis 1,5 cm auffallen gelassen und bei seinem Auftreffen sofort die Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald 2 Tropfen

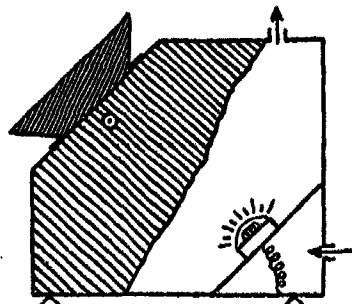


Fig. 2

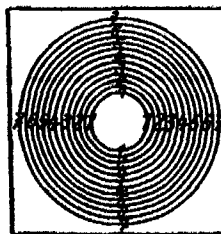


Fig. 3

sich auf dem Papier befinden, dreht man den beweglichen Rahmen zur Seite und läßt zunächst die Flüssigkeit sich ganz einziehen. Ist dies geschehen, so wird das Papier, um übermäßige Verdunstung des ätherischen Öles zu vermeiden, in eine Küvette eingestellt, die am Boden einige mit dem jeweiligen Öl getränkte Papierschnitzel enthält.¹⁾ Danach wird der Beleuchtungskasten (Fig. 2) vorbereitet. Zeigt die Stoppuhr etwa 4 Minuten, so wird das Capillarpapier aus der Küvette herausgenommen und nach Aufklappen des Rahmens auf die Beleuchtungsscheibe des Kastens aufgelegt und mit dem Kreismesser (Fig. 3) bedeckt. Die günstige Einstellung des Kreises ergibt sich spielend nach einigen ausgeführten Versuchen. Je nach der Struktur des Papieres und auch Art des Öles

¹⁾ Das Einlegen von ölgetränkten Papierschnitzeln ist nur dann nötig, wenn es sich um ein sehr leicht flüchtiges ätherisches Öl handelt.

verbreiten sich die Tropfenzonen meist ziemlich gleichmäßig kreisrund, des öfteren auch oval.

Durch die Anordnung der Meßscheibe, welche erlaubt, das sich kontinuierlich ausbreitende Tropfenbild an vier verschiedenen Stellen ohne Schwierigkeiten schnell zu messen, werden im Durchschnitt gut übereinstimmende Resultate erhalten. Man notiert die Kreismesser durch von 5 zu 5 Minuten und zwar bis zu einer Maximalzeit von 60 Minuten und bis zu einem Kreisdurchmesser von 7 cm. Die Glühlampe wird nur bei der Ablesung eingeschaltet, um keine unnötige Erwärmung des Kastens zu verursachen. Die Innentemperatur beträgt während der Messungen für gewöhnlich 20—23°.

Diese Meßmethode hat vor der Bestimmung der Oberflächenspannung durch Tropfenzählung den Vorteil, mit weitaus geringerem Untersuchungsmaterial auszukommen und erlaubt vor allen Dingen, den Verlauf der capillaren Ausbreitung in Filtrierpapier bequem graphisch auszuwerten, wie weiter unten an einigen Beispielen gezeigt werden wird.

Die Berechnung¹⁾ geschieht so, daß von den erhaltenen vier Ablesungen pro 5 Minuten das Mittel der Kreisdurchmesser genommen wird und der Grad der capillaren Ausdehnung sich aus der Angabe des Kreisinhaltcs nach der Formel: $F = r^2 \cdot \pi$ oder $0,7854 \cdot d^2$ ergibt. Dividiert man das gefundene „ F “ der untersuchten Flüssigkeit durch „ F “ des Wassers²⁾, bei gleicher Qualität des verwendeten Capillarpapieres, so kommt man zu Zahlen (FK), die mit dem Koeffizienten „ T, K “ der eingangs genannten Methode, wenn auch nur annähernd, vergleichbar sind und die außerdem Rückschlüsse auf den Grad der Adsorption durch die Faser zulassen.

Es soll weder Aufgabe dieser Mitteilung sein, den praktischen Wert der neuen Methode an Hand eines reichen Beobachtungsmaterials zu beweisen, noch weitgehende theoretische Schlußfolgerungen auf die capillaraktiven Eigenschaften

¹⁾ Wegen gleichzeitig eingehender Adsorptionserscheinungen ist die rechnerische Ermittlung absoluter Größen sehr kompliziert und für die in Aussicht genommenen Zwecke auch nicht unbedingt nötig.

²⁾ Als Standard wird zweckmäßig nicht Wasser, sondern ein organisches Lösungsmittel, z. B. reiner Isomylalkohol (Kahlbaum), verwendet.

der ätherischen Öle, insbesondere ihre Wichtigkeit bei wissenschaftlichen und technischen Problemen, zu ziehen. Dies wird demnächst ausführlicher geschehen. Es besteht für mich aber kein Zweifel, daß die nur hier kurz beschriebene Untersuchungsmethode sich in der Praxis einführen wird und nicht nur für das Gebiet der natürlichen und künstlichen Aromatica, sondern im Prinzip auch für andere Stoffe (z. B. zur Prüfung von Filtrierpapieren, Untersuchung fetter Öle u. a. m.) anwendbar sein wird.

Experimentelles

Für die folgenden Beispiele benutzte ich einige frische und garantiert reine Koniferenöle der Firma Gebrüder Unterweger in Thal-Assling, für deren freundliches Entgegenkommen an dieser Stelle auch verbindlichst gedankt sei. Die verwendeten ätherischen Öle besaßen nachstehende Kennzahlen:

| Name des ätherischen Öles | $D_{20^{\circ}}$ | n_D^{20} | α_D^{20} |
|---|------------------|------------|-----------------|
| Tiroler Fichtennadelöl . . . (Oleum Pini Piceae) | 0,9752 | 1,4740 | - 32° |
| Tiroler Kiefernadelöl . . . (Oleum Pini Sylvestris) | 0,8652 | 1,4793 | + 1,5° |
| Tiroler Edeltannenöl . . . (Oleum Abietis Albae) | 0,8684 | 1,4748 | - 45,04° |
| Tiroler Tannenzapfenöl . . (Oleum templinum) | 0,9484 | 1,4722 | - 80° |
| Tiroler Latschenkieferöl . . (Oleum Pini Pumilionis) | 0,8594 | 1,4771 | - 14,04° |

Capillarbild: Destilliertes Wasser

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.

Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Minuten | Kreisablesung | | | F' |
|--------------------|---------------|--------|--------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | |
| 5 | 4,75 | 5,15 | 4,95 | 19,25 |
| 10 | 5,10 | 5,50 | 5,30 | 22,08 |
| 15 | 5,25 | 5,75 | 5,50 | 23,76 |
| 20 | 5,40 | 5,90 | 5,65 | 25,10 |
| 25 | 5,50 | 6,00 | 5,75 | 26,00 |
| 30 | 5,60 | 6,15 | 5,90 | 27,34 |

Fortsetzung der Tabelle

| Zeit in Minuten | Kreisablesung | | | F |
|--------------------|---------------|--------|--------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | |
| 35 | 5,65 | 6,20 | 5,95 | 27,79 |
| 40 | 5,75 | 6,25 | 6,00 | 28,24 |
| 45 | 5,80 | 6,30 | 6,05 | 28,75 |
| 50 | 5,80 | 6,35 | 6,05 | 28,75 |
| 55 | 5,80 | 6,35 | 6,05 | 28,75 |
| 60 | 5,85 | 6,10 | 6,10 | 29,25 |

Capillarbild: Tiroler Fichtennadelöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.

Kastentemperatur: 22–23°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Min. | Kreisablesung | | | F | FK |
|-----------------|---------------|--------|--------|-------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | | |
| 5 | 4,60 | 5,00 | 4,80 | 18,10 | 0,940 |
| 10 | 5,25 | 5,50 | 5,40 | 22,88 | 1,087 |
| 15 | 5,90 | 6,15 | 5,90 | 27,84 | 1,150 |
| 20 | 5,90 | 6,40 | 6,15 | 29,72 | 1,184 |
| 25 | 6,15 | 6,70 | 6,40 | 32,17 | 1,237 |
| 30 | 6,25 | 6,85 | 6,60 | 34,22 | 1,251 |
| 35 | 6,50 | 7,10 | 6,80 | 36,32 | 1,307 |
| 40 | 6,60 | 7,25 | 6,90 | 37,39 | 1,328 |

Mittel von FK = 1,179

Capillarbild: Tiroler Kiefernadelöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.

Kastentemperatur: 22°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Min. | Kreisablesung | | | F | FK |
|-----------------|---------------|--------|--------|-------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | | |
| 5 | 5,00 | 5,10 | 5,05 | 20,08 | 1,040 |
| 10 | 5,50 | 5,70 | 5,60 | 24,68 | 1,116 |
| 15 | 5,85 | 6,15 | 6,00 | 28,24 | 1,119 |
| 20 | 6,15 | 6,40 | 6,30 | 31,12 | 1,242 |
| 25 | 6,30 | 6,60 | 6,45 | 32,46 | 1,248 |
| 30 | 6,50 | 6,80 | 6,65 | 34,74 | 1,270 |
| 35 | 6,65 | 6,90 | 6,80 | 36,32 | 1,307 |
| 40 | 6,75 | 7,10 | 6,90 | 37,39 | 1,328 |
| 45 | 6,90 | 7,25 | 7,00 | 38,45 | 1,339 |

Mittel von FK = 1,223

Capillarbild: Tiroler Tannenzapfenöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Min. | Kreisablesung | | | F | FK |
|-----------------|---------------|--------|--------|-------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | | |
| 5 | 5,80 | 5,80 | 5,80 | 26,42 | 1,373 |
| 10 | 6,50 | 6,50 | 6,50 | 33,12 | 1,372 |
| 15 | 6,90 | 6,90 | 6,90 | 37,39 | 1,374 |
| 20 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 38,45 | 1,383 |

Mittel von FK = 1,463

Capillarbild: Tiroler Latschenkieferöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Min. | Kreisablesung | | | F | FK |
|-----------------|---------------|--------|--------|-------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | | |
| 5 | 5,25 | 5,40 | 5,30 | 23,88 | 1,146 |
| 10 | 6,05 | 6,05 | 6,05 | 28,75 | 1,303 |
| 15 | 6,40 | 6,40 | 6,40 | 32,17 | 1,323 |
| 20 | 6,75 | 6,75 | 6,75 | 35,79 | 1,426 |
| 25 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 38,45 | 1,480 |

Mittel von FK = 1,336

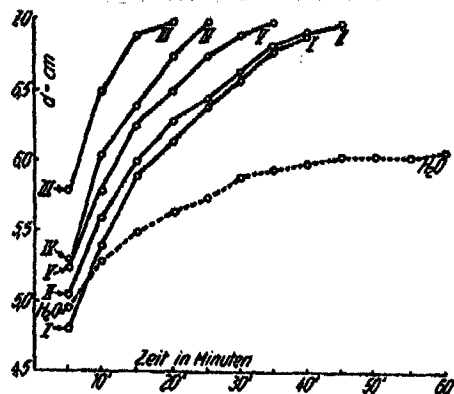
Capillarbild: Tiroler Edeltannenöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 21—22°; Tropfenzahl: 2.

| Zeit in Min. | Kreisablesung | | | F | FK |
|-----------------|---------------|--------|--------|-------|-------|
| | Oben Unten | Seiten | Mittel | | |
| 5 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 21,65 | 1,125 |
| 10 | 5,80 | 5,80 | 5,80 | 26,42 | 1,198 |
| 15 | 6,25 | 6,25 | 6,25 | 30,65 | 1,290 |
| 20 | 6,50 | 6,50 | 6,50 | 33,12 | 1,322 |
| 25 | 6,75 | 6,75 | 6,75 | 35,79 | 1,376 |
| 30 | 6,90 | 6,90 | 6,90 | 37,39 | 1,368 |
| 35 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 38,45 | 1,335 |

Mittel von FK = 1,295

Graphische Auswertung der erhaltenen Resultate



I = Tiroler Fichtennadelöl II = Tiroler Kiefernadelöl
 III = „ Tannenzapfenöl IV = Latschenkieferöl
 V = Tiroler Edeltannenöl

Fig. 4

Vergleichen wir die erhaltenen Tropfenzahlen: I = $70\frac{1}{2}$, II = $71\frac{1}{2}$, III = $68\frac{1}{2}$, IV = 69, V = $70\frac{1}{2}$ und Wasser = 33 mit den vorstehend graphisch ausgewerteten Capillarbildern, so finden wir, daß letztere weitaus sinnfälliger zum Ausdruck kommen. Die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Kurven sind, wie später ausführlicher gezeigt werden wird, typisch für das jeweils untersuchte ätherische Öl, woraus manche Qualitätsmerkmale abgeleitet werden können.

Die Deutung der Wasserkurve wird ebenfalls erst in der folgenden Abhandlung zur Diskussion kommen.

Genf, im Februar 1932.

Über das 3-Brom- und 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

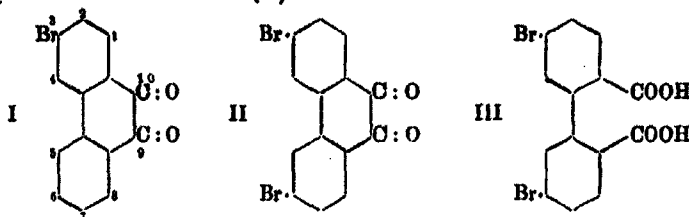
(Studien in der Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung¹⁾)

Von Julius Schmidt und Max Eitel

(Eingegangen am 17. Mai 1932)

Eine Darstellungsweise für 3-Brom-phenanthrenchinon (I) gaben zuerst J. Schmidt und G. Ladner²⁾, indem sie das 3,9-Dibrom-phenanthren vom Schmp. 146° oxydierten. Später wurde die Verbindung durch die Arbeiten von J. Schmidt und H. Lumpp³⁾ leichter zugänglich. Bei dieser Darstellung brachte man Brom auf 9-Chlor-10-oxyphenanthren zur Einwirkung, doch läßt auch sie noch zu wünschen übrig.

Wir verfolgten das Ziel, bei der Gewinnung von 3-Brom-phenanthrenchinon (I) als Ausgangsmaterial Phenanthrenchinon zu verwenden, und erreichten es durch Benützung von reinem wasserfreien Nitrobenzol als Lösungsmittel.⁴⁾ Es entstehen dabei je nach der Konzentration der Lösung, der Menge des zugesetzten Broms und der Temperatur hauptsächlich zwei Reaktionsprodukte: nämlich 3-Brom- sowie ein Dibrom-phenanthrenchinon. Die Konstitution des letzteren ließ sich soweit aufklären, daß die Stellung des einen Bromatoms in 3 sicher, die des zweiten in 6 wahrscheinlich ist; wir bezeichnen deshalb die Substanz als 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon (II).



¹⁾ Die 86. Mitteilung findet sich in Ber. 60, 1356 (1927).

²⁾ J. Schmidt u. G. Ladner, Ber. 37, 8571 (1904).

³⁾ J. Schmidt u. H. Lumpp, Ber. 43, 423 (1910).

⁴⁾ Man vgl. auch das Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 222206 vom 29. 4. 1909.

Es bestand die Absicht, vor allem II in möglichst guter Ausbeute zu erhalten. Nach einer Reihe von Versuchen erkannten wir, daß das Temperaturoptimum für die Entstehung von Dibrom-phenanthrenchinon etwa zwischen 100° und 120° liegt. Erhitzt man nämlich höher, so erhält man ein Gemisch von dunklen, höher bromierten Produkten, während bei zu niedriger Temperatur überhaupt keine Substitution eintritt, sondern nur eine Anlagerung an den Sauerstoff der C:O-Gruppen. Es wurde also meist eine Temperatur von 110° angewandt. Auch die Konzentration übt einen wichtigen Einfluß aus, und man gelangt zu einem möglichst einheitlichen Produkt mit guter Ausbeute, wenn man 5 g Phenanthrenchinon in etwa 30 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol löst; die Ergebnisse ändern sich kaum, wenn man die vielfachen Mengen von den eben angegebenen verwendet. Die Erhitzungsdauer konnte schließlich bis auf 1 Stunde vermindert werden. Von dem resultierenden Produkt krystallisiert der größte Teil als dunkelbraune Masse direkt aus der Nitrobenzollösung aus, während der noch gelöste Teil mit Alkohol ausgefällt wurde. Das gereinigte Produkt II schmilzt bei $287-288^{\circ}$ und krystallisiert in goldgelben Nadeln. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug im Durchschnitt etwa 60% und mehr. Wir konnten die Konstitution, wenn auch nicht vollständig, so doch teilweise aufklären. Teilweise insofern, als es gelungen ist, für das eine Bromatom die Stellung 8 im Phenanthrenkern dadurch zu beweisen, daß wir die Verbindung aus 8-Brom-phenanthrenchinon darstellten. Für das zweite Bromatom ergibt sich unter Berücksichtigung von Substitutionsregelmäßigkeiten im Phenanthrenkern mit einiger Wahrscheinlichkeit die Stellung 6. Aber beweisen ließ sich diese Stellung nicht, weil es nicht gelang, das Dibrom-phenanthrenchinon durch Oxydation bis zu Brom-benzoesäure abzubauen. Wir konnten zwar die Oxydation zur entsprechenden Dibrom-diphenensäure (III) erreichen, doch ist eine Dibrom-diphenensäure, die mit diesem Oxydationsprodukt identisch wäre, bisher nicht bekannt, so daß Rückschlüsse aus der Konstitution dieses Oxydationsproduktes auf diejenige des Ausgangsmaterials nicht möglich waren.

Auf Grund der Tatsache, daß in dem von J. Schmidt

und Mitarbeitern beschriebenen 2,7-Dinitro-phenanthrenchinon die NO_2 -Gruppe und in dem 2,7-Dibrom-phenanthrenchinon die Bromatome sich in symmetrischer Anordnung befinden, darf man wohl eine Analogie in unserem Fall für wahrscheinlich erachten, so daß unser Produkt als ein 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon (II) anzusprechen ist.

Es wurde bei dem 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon, ebenso wie bei dem 8-Brom-phenanthrenchinon gefunden, daß die Substanz je nach der Aufarbeitung verschiedene Farbe annehmen kann. So wurde beim 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon festgestellt, daß es bei nicht zu langem Kochen in wenig Eisessig in Form von ganz kurzen, gelben Nadelchen krystallisiert. Auch ein Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Nitrobenzollösung vor der Bromierung scheint zu dieser Form zu führen. Bei längerem Kochen in viel Eisessig gelangt man zu einer Substanz, die in schönen, orange bis braunroten, prismenförmigen Nadeln krystallisiert. Beide Formen haben denselben Schmelzpunkt und ihre verschiedene Farbe kann vielleicht auf das Bestehen zweier Modifikationen zurückgeführt werden, deren Besprechung beim 8-Brom-phenanthrenchinon folgen soll, wo die Farbunterschiede charakteristischer sind.

Durch Bromieren von Phenanthrenchinon in Nitrobenzollösung kann man auch zu Monobrom-phenanthrenchinon gelangen, wenn man die hierfür berechnete Menge (2 Atom/1 Mol.) Brom verwendet und in größerer Verdünnung (für 5 g Phenanthrenchinon etwa 200 ccm Nitrobenzol) arbeitet. Einwirkungsdauer 8—10 Stunden.

Unter diesen Bedingungen erhält man immer das 8-Brom-phenanthrenchinon vom Schmp. 268°. Die Ausbeute war geringer als die bei der Herstellung des Dibrom-phenanthrenchinons: sie betrug etwa 14% an reinstem Produkt.

Wie oben angedeutet, treten auch hier zwei Modifikationen auf, die sich durch ihre Farbe unterscheiden. Diese Beobachtung haben schon J. Schmidt und H. Lumpp¹⁾ und später H. Weipert²⁾ gemacht. Den früheren Angaben möchten wir nur noch hinzufügen, daß die Umwandlung der gelben in die braune Modifikation sowohl beim 8,(6?)-Dibrom-phenan-

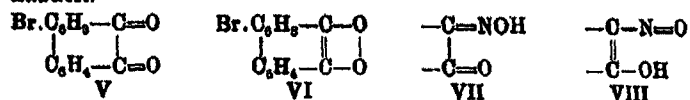
¹⁾ J. Schmidt u. H. Lumpp, Ber. 43, 430 (1910).

²⁾ H. Weipert, Diss. Stuttgart 1912.

threnchinon als auch beim 8-Brom-phenanthrenchinon nicht nur von der Menge des Eisessigs, sondern noch viel mehr von der Dauer des Kochens abhängig ist.

Die Verschiedenheit der beiden Modifikationen ist vielleicht durch Struktur-isomerie zu erklären. Formel V könnte der braunen und Formel VI der gelben Modifikation entsprechen. Die gelbe Modifikation ist vielleicht ein Körper mit superoxyd-ähnlicher Struktur.

Außer dem erwähnten 8-Brom-phenanthrenchinon konnten wir trotz mannigfaltiger Veränderung der Bedingungen kein anderes Monobrom-phenanthrenchinon finden, eine weitere Tatsache, die dafür spricht, daß es sich bei dem Dibrom-phenanthrenchinon vom Schmp. 287—288° um ein 8,8-Dibromderivat handelt.



Bei verschiedenen Oximierungen der Brom-phenanthrenchinone konnten wir die Beobachtung machen, daß die entstandenen Stoffe je nach den Arbeitsbedingungen eine gelbliche oder grünliche Farbe zeigten, und daß die Substanzen mit verschiedener Farbe außerdem in ihren Schmelzpunkten häufig nicht genau übereinstimmten. Den Grund für diese Erscheinungen glauben wir in dem gleichzeitigen Vorliegen der beiden tautomeren Formen VII und VIII — Oxim- und Nitrosoform — erblicken zu dürfen. Wir waren bemüht, beide Formen zu isolieren oder eventuell die eine in die andere Form überzuführen.

Da wir vermuteten, daß der p_H -Wert der Lösung auf das entstehende Produkt von Einfluß sei, so stellten wir eine Reihe von Versuchen mit verschiedener H^+ - bzw. OH^- -Konzentration an. Dabei zeigte sich, daß sich die Oxime in alkalischer Lösung zersetzten; nur bei ganz geringem Zusatz von Natriumbicarbonat, das aber etwa einer zur Neutralisation der im Hydroxylamin-chlorhydrat vorhandenen Salzsäure notwendigen Menge entsprach, trat keine Zersetzung ein, sondern es resultierte eine zur Hauptsache gelbe Substanz. In neutraler Lösung erhielten wir immer ein Gemisch der gelben Oximform und der grünen, vermutlichen Nitrosoform. Die gelbe Form

bildete den größeren Teil des resultierenden Gemisches. Auch in ganz schwach saurer Lösung entstanden noch Spuren von grüner Substanz, während in stärker saurer Lösung nur noch die rein gelbe Form auftrat. Durch Kochen in verdünnter Salzsäure ließ sich auch die grüne in die gelbe Form überführen, während eine Umwandlung der gelben in die grüne Form auf keine Art durchführbar war. Daraus und aus der Tatsache, daß die grüne Form immer in geringerer Menge entsteht, geht hervor, daß sie die labilere und mit ziemlicher Sicherheit als die Nitrosoform anzusehen ist. Die Trennung der beiden Formen gestaltet sich sehr schwierig, da beim Umkrystallisieren die grüne Form leicht in die gelbe übergeht. Nur einmal gelang eine Trennung der beiden Formen des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-oxims; es war das einzige Mal, wo die grüne Form in erfaßbarer Menge entstand. Da die grüne Form schwerer löslich ist als die gelbe und daher zuerst auskrystallisiert, konnten beide Substanzen durch vorsichtiges Abdampfen voneinander getrennt werden. Leider war es nicht möglich, mit der grünen Nitrosoform Analysen durchzuführen, da sie durch schwer von ihr zu trennenden Witherit verunreinigt war.

Beschreibung der Versuche

A. Über das 3-Brom-phenanthrenchinon

Darstellung: 10 g Phenanthrenchinon werden mit 400 ccm wasserfreiem Nitrobenzol versetzt, alsdann werden 8,5 g reines, trocknes Brom zugefügt und 10 Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach 10stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt man mit 1 Liter Alkohol und reibt längere Zeit mit dem Glasstab bis die Krystallabscheidung beginnt. Sie ist nach 1—2 Stunden beendet, und man erhält so 4,2 g Rohprodukt, das mit Alkohol gewaschen und zur Befreiung von Brom mit schwefliger Säure verrieben wird. Schmp. 258—261°. Man krystallisiert wiederholt aus viel Eisessig um bis der Schmelzpunkt des Produktes bei 268—269° konstant bleibt. Dabei ist gut zu beobachten, daß die ursprünglich gelb-orange Farbe der heißen Eisessiglösung bei längerem Kochen in Rotbraun umschlägt. Aus den nur kurze Zeit gekochten Lösungen scheiden sich beim Erkalten rein gelbe Kryställchen (Schmp. 268°

bis 269°, aus den länger erhitzten Lösungen dagegen krystallisieren beim Abkühlen braune Nadeln (Schmp. 268—269°) aus. Die letzteren sind also die stabile Form.

0,1791 g Subst.: 0,1160 g AgBr.
 $C_{14}H_9O_2Br$ Ber. Br 27,85 Gef. Br 27,59

Verwendung von Bromüberträgern (P), direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht bieten bei der Bromierung keine Vorteile.

Mono-Semicarbazon des 8-Brom-phenanthrenchinons. 0,78 g 8-Brom-phenanthrenchinon werden mit der 4fachen Menge (0,88 g) Semicarbazid-chlorhydrat in alkoholischer Suspension (250 ccm) am Rückflußkühler 2 $\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Das gelbe Semicarbazon schmilzt bei 226—228° u. Z.

0,1601 g Subst.: 16,1 ccm N (15,5°, 742 mm).
 $C_{16}H_{10}O_2N_2Br$ Ber. N 12,22 Gef. N 12,80

8-Brom-phenanthro-phenazin wird erhalten durch Kochen der alkoholischen Suspension des 8-Brom-phenanthrenchinons mit dem 2fachen der berechneten Menge o-Phenyldiamin-chlorhydrat. Hellgelbe Kryställchen. Schmp. 249°.

0,1887 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 785 mm).
 $C_{20}H_{11}N_2Br$ Ber. N 7,8 Gef. N 8,01

8-Brom-phenanthrenchinon-monoxim wird am besten derart dargestellt, daß man das mit wenig Alkohol zur feinen Paste verriebene Chinon (1 g) in Alkohol (400 ccm) suspendiert, die konz. wäßrige Lösung vom Hydroxylamin-chlorhydrat (0,50 g) und etwas gekörnten Witherit (2,1 g) zufügt und am Rückflußkühler 8 Stunden lang kocht. Die heiß vom Witherit abfiltrierte Lösung wird auf etwa 100 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert eine Mischung von gelben und grünen Körnern aus, die nicht voneinander getrennt werden können. Das grün-gelbe Gemisch schmilzt bei 179—181°.

0,1113 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 740 mm).
 $C_{14}H_9O_2NBr$ Ber. N 4,64 Gef. N 5,14

Es konnte bei den zahlreichen Oximierungen allgemein beobachtet werden, daß die Lösungen in der Hitze gelbe Farbe zeigten, während sie beim Abkühlen grün wurden; daher krystallisiert auch aus der heißen Lösung, wenn sie genügend konzentriert ist, gelbe Substanz, während aus der grünen Lösung etwas grüne Substanz krystallisiert.

Dinitro-8-brom-phenanthrenchinon entsteht bei 1stündigem Kochen von 1,6 g 8-Brom-phenanthrenchinon mit 60 ccm eines Gemisches von 2 Teilen HNO_3 (spez. Gew. = 1,4) und 1 Teil konz. H_2SO_4 . Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbbraune Kryställchen, Schmp. 295—296°.

0,1680 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ Ber. N 7,48 Gef. N 7,82

Das Monoxim ist gelb, schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Auch die Farbe der alkoholischen Lösung ist bei allen Temperaturen rein gelb, grüne feste Produkte oder Lösungen wurden nicht beobachtet.

0,1641 g Subst.: 16,3 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ Ber. N 10,72 Gef. N 11,05

B. Über das 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

Darstellung. a) 10 g Phenanthrenchinon werden in 60 ccm Nitrobenzol gelöst und 16 g Brom zugegeben. Diese Lösung wird mit freier Flamme auf etwa 100° $5\frac{1}{3}$ Stunden erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wird mit schwefliger Säure behandelt und getrocknet. Schmelzpunkt des Rohproduktes 283—285°. Aus Eisessig umkrystallisiert erhält man ein Produkt, das in ganz kurzen, gelben Nadelchen krystallisiert mit Schmp. 283—285° und ein solches, das aus orange gefärbten, längeren, rhombischen Nadeln bestand vom Schmp. 286—287°. Beide haben die gleiche Zusammensetzung.

0,1684 g Subst.: 0,1708 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$ Ber. Br 48,69 Gef. Br 44,48

b) Noch besser ist es, folgendermaßen zu verfahren. 10 g Phenanthrenchinon werden in 60 ccm Nitrobenzol gelöst, dazu werden 16,2 g Brom gegeben und ins Sonnenlicht gestellt. Schon einige Minuten nach Zugabe des Broms beginnt eine intensive HBr-Entwicklung ohne weitere Erwärmung. Wenn die erste heftige Reaktion vorüber ist, wird mit einer kleinen Flamme erwärmt und die Temperatur 2 Stunden lang auf etwa 100° gehalten. Der größte Teil des Reaktionsproduktes hat sich nach dieser Zeit fest abgeschieden, der Rest wird mit

Alkohol ausgefällt. Nun wird wieder mit schwefliger Säure behandelt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 285—287°. Ausbeute: 14,55 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 286—287°.

Überführung des 8-Brom-phenanthrenchinons
in 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

1,70 g 8-Brom-phenanthrenchinon werden in 20 ccm frisch destilliertem, wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, 1,4 g Brom zugegeben und einen Tag lang auf etwa 100—110° gehalten. Nun läßt man noch 86 Stunden stehen und gibt dann Alkohol zu. Während der Bromierung hat sich schon ein großer Teil in fester Form abgeschieden; der Rest fällt auf Zusatz von Alkohol als braune Masse aus. Man filtriert und behandelt mit schwefliger Säure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt das Produkt bei 286—287° und stimmt auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon überein.

Oxydation des 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons zur
entsprechenden Dibrom-diphensäure

3,8 g des 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons werden mit 36 ccm konz. Schwefelsäure in der Reibschale verrisben und dieser Suspension unter fortwährendem Umrühren allmählich 60 ccm Wasser zugesetzt, so daß eine feine Paste entsteht. Sie wird mit der Lösung von 15 g Kalium-dichromat in 150 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Dabei tritt starkes Schäumen auf. Nach 3 Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Gemisch abfiltriert. Der Niederschlag, der die Dibrom-diphensäure enthält neben unverändertem 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon, wird mit verdünnter Sodalösung verrieben, wodurch das lösliche Natriumsalz der Dibrom-diphensäure entsteht. Das nicht umgesetzte 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon wird wieder in den Kolben zur weiteren Oxydation gegeben und von neuem 3 Stunden gekocht. Nachdem man dieses Verfahren dreimal wiederholt hat, ist die größte Menge des 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons umgesetzt. Die Sodalösung wird mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich ein weißer, flockiger Niederschlag von Dibrom-diphensäure abscheidet. Schmp. 298°.

Nach dem Umkrystallisieren aus 50prozent. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 803—804° und bleibt bei dieser Temperatur konstant. Die Diphensäure krystallisiert in weißen Blättchen und zeigt intensiv bitteren Geschmack.

0,8102 g Subst.: 0,4715 g CO₂, 0,0653 g H₂O. — 0,1975 g Subst.: 0,1854 g AgBr.

| | | | |
|---|--------------|--------|----------|
| C ₁₄ H ₆ O ₄ Br ₂ | Ber. C 42,01 | H 2,02 | Br 39,97 |
| | Gef. „ 41,46 | „ 2,88 | „ 39,95 |

Alle Versuche, die Dibrom-diphensäure in die entsprechende Brom-benzoesäure überzuführen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung verliefen ergebnislos.

Das Mono-Semicarbazon des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons wird erhalten durch Kochen der alkoholischen Suspension des Chinons mit der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat und schmilzt bei 276° unter Zersetzung.

0,2352 g Subst.: 25,5 ccm N (18°, 735 mm).

| | | |
|--|-------------|-------------|
| C ₁₆ H ₆ O ₂ N ₂ Br ₂ | Ber. N 9,94 | Gef. N 9,95 |
|--|-------------|-------------|

3,(6?)-Dibrom-phenanthro-phenazin. Die Suspension von 2 g 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon in 250 ccm Alkohol wird mit der alkoholischen Lösung von 1,4 g o-Phenylen-diamin-chlorhydrat einige Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Phenazin durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Bläßgelbe Kryställchen vom Schmp. 333—334°.

0,1665 g Subst.: 9,0 ccm N (21°, 745 mm).

| | | |
|--|-------------|-------------|
| C ₂₀ H ₁₀ N ₂ Br ₂ | Ber. N 6,40 | Gef. N 6,03 |
|--|-------------|-------------|

3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim und 3,(6?)-Dibrom-9,10-nitroso-phenanthrol

1 g 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon wurde in etwa 200 bis 250 ccm Alkohol suspendiert, nachdem die Substanz zuvor fein pulverisiert war, dann 1,62 g Witherit und eine wäßrige Lösung von 0,38 g Hydroxylamin-chlorhydrat zugegeben. Beim Kochen am Rückflußkühler ging die Substanz verhältnismäßig rasch in Lösung. Das Kochen wurde insgesamt 9 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten lag ein Gemisch von grüner und gelber Substanz vor. Nun wurde abfiltriert und

das Ungelöste nochmals mit etwa 200 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht, nachdem man zuvor durch vorsichtiges Dekantieren die Hauptmenge des Witherit isoliert und entfernt hatte. Nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen war die Substanz nur teilweise in Lösung gegangen, es wurde heiß abfiltriert. Auf dem Filter blieb ein grüner Rückstand mit Schmp. 242° . Im Filtrat schied sich nach dem Einengen das leichter lösliche gelbe Oxim aus. Schmp. $207-209^{\circ}$ unter Zersetzung.

Ausbeute an grüner Substanz (Schmp. 242°): 0,41 g.

Ausbeute an gelber Substanz (Schmp. $207-209^{\circ}$): 0,65 g.

Letztere schmilzt nach weiterem Umkrystallisieren bei 210 bis 211° . Stickstoffbestimmung des 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxims mit Schmp. $210-211^{\circ}$.

0,1765 g Subst.: 6,1 ccm N ($20,5^{\circ}$, 788 mm).

$C_{14}H_7O_2N$ Ber. N 8,68 Gef. N 8,88

Kocht man einen Teil der grünen Substanz in verdünnter Salzsäure, so geht sie allmählich in die gelbe Form über. Diese Tatsache ließ eine Abhängigkeit des Bestehens der beiden Formen vom p_H -Wert der Lösung vermuten. Daher stellten wir Oximierungsversuche in verschiedenen starken sauren bzw. basischen Lösungen an, jedoch ohne daß größere Mengen der grünen Verbindung erhalten werden konnten.

Die alkoholische Lösung des Monoxims fällt aus wäßriger Cadmium-acetatlösung ein schwer lösliches orangerotes Cadmiumsalz.

0,2407 g Subst.: 0,0602 g $CdSO_4$.

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br_2Cd$ Ber. Cd 12,89 Gef. Cd 13,48

Nitrierung des 8,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons tritt ein beim Kochen mit einer Mischung, die aus 2 Raumteilen konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) und 1 Raumteil konz. H_2SO_4 besteht. Das aus Eisessig umkrystallisierte gelbe Dinitroderivat schmilzt bei 322° .

0,1695 g Subst.: 0,2289 g CO_2 . — 0,1481 g Subst.: 0,0144 g H_2O .
— 0,2148 g Subst.: 12 ccm N (21° , 789 mm).

$C_{14}H_7O_2N_2Br_2$ Ber. C 86,85 H 0,89 N 6,14
Gef. „ 87,05 „ 1,18 „ 6,18

Stuttgart, im Mai 1932.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
in Prag

Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 20. Mai 1932)

Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Rosenmundschen Methode auf Säurechloride heterocyclischer Reihen wurden von C. A. Rojahn und seinen Mitarbeitern¹⁾ durchgeführt. So gelang es ihnen, Säurechloride der Pyrazol- und der Triazolreihe in guter Ausbeute in die zugehörigen Aldehyde überzuführen. Vergebliche Versuche, Säurechloride der Pyridin- und Chinolinreihe in die Aldehyde zu verwandeln, glaubten C. A. Rojahn und J. Schulten²⁾ durch eine den Katalysator in spezifischer Weise vergiftende Wirkung dieser Säurechloride erklären zu können. Letztgenannte Autoren hatten jedoch, wie aus der Beschreibung ihrer Versuche hervorgeht, statt der reinen Säurechloride hochschmelzende, in Xylol unlösliche Gemische von Säurechlorhydrat und Säurechlorid-chlorhydrat in Händen. Da die Darstellung der reinen, tiefschmelzenden, in indifferenten Lösungsmitteln leicht löslichen Pyridin-carbonsäurechloride inzwischen bekannt wurde³⁾, war die Veranlassung gegeben, die Versuche jener Autoren nochmals zu wiederholen.

Aus den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß die Rosenmundsche Reaktion in der Pyridinreihe nicht allgemein anwendbar ist. Von den bisher

¹⁾ C. A. Rojahn u. K. Fahr, Ann. Chem. 434, 252 (1923); C. A. Rojahn u. A. Seitz, Ann. Chem. 437, 297 (1924); C. A. Rojahn u. H. Triloff, Ann. Chem. 445, 296 (1925).

²⁾ Arch. f. Pharm. 204, 348 (1926).

³⁾ H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2202 (1928).

untersuchten Säurechloriden ließen sich jedoch die dichlorierten Säurechloride, von welchen als Vertreter der drei Monocarbonsäuren das 4,6-Dichlorpicolinsäurechlorid, das 5,6-Dichlornicotinsäurechlorid und das 2,6-Dichlorisonicotinsäurechlorid gewählt wurden, in guter Ausbeute in die zugehörigen Aldehyde überführen. Substitution von kerngebundenem Chlor durch Wasserstoff war in keinem Falle nachweisbar. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die Darstellung des 2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyds keinerlei besondere Schwierigkeiten bereitete. Vielleicht ist das Mißlingen der Versuche von W. H. Levelt und J. P. Wibaut¹⁾, die bei der Hydrierung des 2,6-Dichlor- und des 2,6-Dibrom-pyridin-4-carbonsäurechlorids in Xylollösung bei 140—160° neben viel unverändertem Chlorid nur kleine Mengen der Dihalogenpyridine, die durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden waren, erhielten, auf den Zusatz von geschwefeltem Chinolin²⁾ zurückzuführen, der bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen nicht angewendet wurde.

Als Nebenreaktion scheint auch in der Pyridinreihe ganz allgemein unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd Substitution der COCl-Gruppe gegen Wasserstoff stattzufinden. Aus dem bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches von der Darstellung des 5,6-Dichlorpyridin-3-aldehyds erhaltenem Vorlauf ließ sich eine Substanz isolieren, die sich nach den gefundenen Analysenwerten als Dichlorpyridin erwies. Auch aus dem 4,6-Dichlorpicolin- und dem 2,6-Dichlorisonicotinsäurechlorid bilden sich in geringer Menge neben den Aldehyden die zugehörigen Dichlorpyridine, auf deren Reindarstellung indessen wegen ihrer verhältnismäßig geringen Menge verzichtet wurde.

Einige Säurechloride, wie Nicotinsäurechlorid, 4-Chlorpicolinsäurechlorid, Isocinchomeronsäurechlorid, Dipicolinsäurechlorid reagierten unter Bildung zum Teil sehr intensiv gefärbter, schon durch den Sauerstoff der Luft veränderlicher Farbstoffe, die den Katalysator verschmierten und so die Reaktion rasch zum Stillstand brachten. Ähnlich waren die Er-

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas. 48, 466 (1920).

²⁾ K. W. Rosenmund u. F. Zetzsche, Ber. 54, 496 (1921).

scheinungen beim Chinaldinsäurechlorid. Das 2-Chlorcinchoninsäurechlorid lieferte zwar bei normaler Reaktionsdauer annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff, doch wurde bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nur eine harzige Masse erhalten, aus der sich eine Substanz von den Eigenschaften eines Aldehydes bisher nicht isolieren ließ.

Aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial, so unvollständig es auch noch ist, ergibt sich mit einigem Vorbehalt der Schluß daß die Rosenmundsche Reaktion bei Pyridincarbon säurechloriden nur dann anwendbar ist, wenn der Pyridinstickstoff durch die Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Chlor, soweit gesättigt ist, daß er seine Fähigkeit, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, verloren hat.

Die erhaltenen Dichlorpyridinaldehyde erwiesen sich als beständige, gut krystallisierende, mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Wasser schwer lösliche, in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht lösliche Substanzen, die ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzierten. Mit 1,4-Dioxynaphthalin lieferten sie schon in Spuren in essigsaurer Lösung nach Zugabe von konz. Salzsäure beim Erwärmen intensiv rotviolette Farbstoffe.¹⁾ Zu ihrer Charakterisierung wurden die Phenylhydrazone, schön krystallinische gelbe Substanzen, dargestellt. Diese lösten sich in Chromschwefelsäure mit intensiver blauer bis violetter Farbe, eine Erscheinung, welche das Phenylhydrazon des Benzaldehyds nicht zeigt.

Der 2,6-Dichlorpyridin-4-aldehyd lieferte mit 50prozent. Kalilauge glatt das von W. H. Levelt und J. P. Wibaut vergebens gesuchte 2,6-Dichlorpyridyl-4-carbinol. Auch die beiden anderen Aldehyde ließen sich in gleicher Weise leicht in die zugehörigen Alkohole überführen. Diese waren durch Umkrystallisieren leicht rein und schön krystallinisch zu erhalten, sind in Wasser schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt durchwegs höher als der der Aldehyde. Zu ihrer Charakterisierung wurden durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann ihre Benzoesäureester dargestellt.

¹⁾ H. Raudnitz u. G. Pulaj, Ber. 64, 2212 (1931).

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Alexander Weinberg)

Die Hydrierungsapparatur glich im wesentlichen der von K. W. Rosenmund und F. Zetzsche¹⁾ angegebenen. Der verwendete Bombenwasserstoff wurde durch Waschen mit Kaliumpermanganatlösung und Leiten über eine glühende Kupferspirale gereinigt und mittels konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Palladium-Bariumsulfat-Katalysator wurde nach der Vorschrift von Feulgen und Behrens²⁾ dargestellt.

4,6-Dichlor-pyridin-2-aldehyd

Bei erneuter Darstellung der 4,6-Dichlorpicolinsäure³⁾ zeigte sich, daß durch Einhaltung der oberen Temperaturgrenze von 150° bei der Chlorierung von Picolinsäure mittels Thionylchlorid nahezu ausschließliche Bildung von Dichlorpicolinsäure erreicht wird.

10 g Dichlorpicolinsäure wurden in bekannter Weise mittels Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Es sei bemerkt, daß, obwohl sich die Dichlorpicolinsäure sehr rasch in Thionylchlorid löst, zur Überführung der Säure in ihr Chlorid etwa 4–5stündiges Kochen nötig ist. Das durch Vakuumdestillation gereinigte Chlorid wurde in 20 ccm über Natrium getrocknetem Xylol aufgenommen und nach Zugabe von 1 g Katalysator bei 150–160° Badtemperatur 6 Stunden lang hydriert. Nach dieser Zeit war etwa die berechnete Menge vorgelegter n-Kalilauge durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff neutralisiert. Die rötlich gefärbte Lösung wurde vom Katalysator abgesaugt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die zwischen 95–125° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Das nach kurzem Stehen fest gewordene ölige Destillat wurde mit etwa 10 ccm Petroläther am Lichtbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren und längerem Stehen bei niedriger Temperatur schied sich der Aldehyd in Form rosettenartig angeordneter gelblicher, kurzer, derber

¹⁾ Ber. 51, 580 (1918).²⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 177, 225 (1923). In der angegebenen Vorschrift soll es statt „14 g Bariumchlorid“ „24 g Bariumchlorid“ heißen.³⁾ R. Graf, dies. Journ. (2) 133, 40 (1932).

Kryställchen aus. Bei der Vakuumsublimation der vorgereinigten Substanz wurden farblose Kryställchen vom Schmp. 74° erhalten. Ausbeute etwa 4–5 g. Bei übermäßig langer Reaktionsdauer verminderte sich die Ausbeute infolge Verharzung.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem Petroläther, weniger in kaltem, sehr schwer in Wasser, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei schwach stechenden, pfefferminzähnlichen Geruch. Die Lösung in konz. Salzsäure wurde durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Die Lösung in Eisessig färbte sich nach Zugabe von etwas 1,4-Dioxynaphthalin und Versetzen mit konz. Salzsäure beim Erwärmen tiefviolettrot. Der Aldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei gelindem Erwärmen.

0,0438 g Subst.: 3,10 ccm N (23° , 748 mm). — 0,1200 g Subst.: 0,2021 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_9H_8ONCl_2$ | Ber. N 7,96 | Cl 40,81 |
| | Gef. „ 8,18 | „ 41,66 |

Die bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches zwischen 70 – 95° übergehende, reichlich Xylol enthaltende Fraktion wurde mit konz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine kleine Menge eines leicht flüchtigen Öles von aromatischem Geruch, das nach einigem Stehen etwas feste Substanz ausschied. Durch Lösen in Eisessig und Versetzen mit Phenylhydrazin-chlorhydratlösung wurde beigemengter Aldehyd als Phenylhydrazon abgetrennt. Die Lösung lieferte bei der Destillation ein wenig eines gelblichen Öles, das durch nochmalige Destillation aus salzsaurer Lösung farblos erhalten wurde und alle charakteristischen Eigenschaften des 2,4-Dichlorpyridins¹⁾ zeigte.

4,6-Dichlor-pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon

Eine Lösung von 1 g 4,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd in 6 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt und kurz gelinde erwärmt. Dabei fiel das Phenylhydrazon als gelblicher, feinkrystallinischer Niederschlag aus, dessen Ausfällung durch Wasserzusatz

¹⁾ R. Graf, Ber. 64, 24 (1931).

vervollständigt wurde. Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und krystallisierte aus der mit einigen Tropfen Wasser versetzten Lösung in tiefgelben, langen Nadelchen vom Schmp. 195—197°. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure färbte sich bei Zugabe einiger Körnchen Kaliumbichromat intensiv kornblumenblau. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0139 g Subst.: 1,78 ccm N (17°, 748 mm). — 0,1987 g Subst.: 0,2124 g AgCl.

| | | |
|--------------------|--------------|----------|
| $C_{11}H_9N_3Cl_2$ | Ber. N 15,80 | Cl 26,66 |
| | Gef. „ 15,88 | „ 26,44 |

4,6-Dichlor-pyridyl-2-carbinol

1 g des Aldehyds wurde mit 5 ccm 50prozent. Kalilauge zu einem dünnen Brei verrieben und einige Stunden sich überlassen. Die halb feste Masse wurde in 200 ccm Wasser aufgenommen, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdunsten den Alkohol als grobkristallinische Masse, die in Alkohol gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von Wasser feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 84° lieferte. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser, löslich in heißem Petroläther, sehr schwer in kaltem, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

0,0265 g Subst.: 1,84 ccm N (23°, 748 mm). — 0,1028 g Subst.: 0,1690 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_6H_8ONCl_2$ | Ber. N 7,87 | Cl 39,85 |
| | Gef. „ 7,88 | „ 40,66 |

Benzoylderivat: 0,2 g des Alkohols wurden in 1 ccm Benzoylchlorid gelöst und mit überschüssiger 10prozent. Kalilauge bis nahezu zum Verschwinden des Geruches des Benzoylchlorids geschüttelt. Das auch nach längerem Stehen nicht erstarrende benzoylierte Produkt wurde ausgeäthert. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbliebene Öl wurde in wenig Alkohol aufgenommen und knapp bis zur Trübung vorsichtig mit Wasser versetzt. Aus der eisgekühlten Lösung schieden sich feine Nadelchen vom Schmp. 53—54° aus, die rasch abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden.

0,0573 g Subst.: 2,68 ccm N (24°, 740 mm). — 0,1351 g Subst.: 0,1364 g AgCl.

| | | |
|---------------------|-------------|----------|
| $C_{11}H_9O_2NCl_2$ | Ber. N 5,19 | Cl 25,15 |
| | Gef. „ 5,23 | „ 24,98 |

5,6-Dichlor-pyridin-8-aldehyd

10 g 5,6-Dichlornicotinsäure¹⁾ wurden in üblicher Weise mittels Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Das fast farblose Chlorid wurde in 15 ccm Xylol aufgenommen und nach Zugabe von 1 g Katalysator 8 Stunden lang bei 160—170° Badtemperatur hydriert. Die rötlich gefärbte Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators bei 70—80° im Vakuum vom Xylol befreit und die zwischen 110—140° (Hauptmenge bei 180°) übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Das bald zu einer grobkristallinen Masse erstarrende farblose Destillat färbte sich nach mehrstündigem Stehen intensiv rosa. Die Ausbeute an rohem Aldehyd betrug 6 g. Aus der Lösung des Rohproduktes in siedendem Petroläther schossen beim Erkalten lange, schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 69—70° an. Bei der Sublimation im Vakuum wurden farblose, glänzende Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, löslich in siedendem Petroläther, heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. Der Aldehyd ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und zeigt dabei schwach stechenden, in verdünntem Zustande angenehmen, aromatischen Geruch. Die Lösung in konz. Salzsäure wird durch Wasserzusatz unverändert gefällt. Die Lösung der Substanz in Eisessig färbt sich nach Zugabe von 1,4-Dioxynaphthalin und Versetzen mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure beim Erwärmen intensiv violettrot. Die wäßrige Lösung des Aldehyds reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei Zimmertemperatur zu fein verteiltem Silber.

0,0854 g Subst.: 2,44 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1282 g Subst.: 0,1998 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_6H_4ONCl_2$ | Ber. N 7,96 | Cl 40,31 |
| | Gef. „ 7,87 | „ 40,12 |

2,3-Dichlor-pyridin!

In gleicher Weise, wie beim 4,6-Dichlorpyridin-2-aldehyd beschrieben ist, ließ sich aus dem bei der fraktionierten Destil-

¹⁾ H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2212 (1928). Über neue Beobachtungen bei der Darstellung der Säure wird in anderem Zusammenhange demnächst berichtet.

lation des Reaktionsgemisches von der Darstellung des 5,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyds übergehenden xylohaltigen Vorlauf eine Substanz isolieren, die bei der Wasserdampfdestillation als leicht flüchtiges, schon im Kühlrohr erstarrendes Öl von eigentümlichem, scharfem Geruche erhalten wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose, breite, flache Nadeln vom Schmp. 69° erhalten. Die Substanz gab keine Aldehydreaktion. Eine Mischung mit dem 5,6-Dichlor-pyridyl-3-carbinol schmolz nach vorherigem Sintern bereits bei 59° klar. Die Analysenzahlen wiesen auf das Vorliegen eines Dichlorpyridins hin, das aus dem Säurechlorid durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden war, eine Erscheinung, wie sie bereits von anderen Autoren bei der Darstellung von Aldehyden nach Rosenmund bisweilen beobachtet wurde. Das durch Zerfall der 5,6-Dichlor-nicotinsäure beim Erhitzen im Vakuum erhaltene 2,3-Dichlor-pyridin¹⁾ vom Schmp. 46—47° scheint noch unrein gewesen zu sein.

0,0253 g Subst.: 1,95 ccm N (24°, 760 mm). — 0,1024 g Subst.: 0,1995 g AgCl.

| | | |
|---------------|-------------|----------|
| $C_5H_4NCl_2$ | Ber. N 9,47 | Cl 47,94 |
| | Gef. „ 9,33 | „ 48,20 |

5,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon

Darstellung analog wie oben. Aus heißem Alkohol gelbe, kurze, flache Nadelchen vom Schmp. 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, unlöslich in Wasser. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich nach Zugabe einiger Körnchen von Kaliumbichromat intensiv violett-blau.

0,0353 g Subst.: 4,99 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1987 g Subst.: 0,2124 g AgCl.

| | | |
|--------------------|--------------|----------|
| $C_{11}H_8N_2Cl_2$ | Ber. N 15,80 | Cl 26,66 |
| | Gef. „ 16,22 | „ 26,45 |

5,6-Dichlor-pyridyl-3-carbinol

Dargestellt aus dem Aldehyd mit 50prozent. Lauge analog dem 4,6-Dichlorpyridyl-2-carbinol. Aus schwach verdünntem

¹⁾ H. Meyer u. R. Graf, a. a. O.

Alkohol kugelförmig angeordnete, farblose Nadelchen vom Schmp. 76—78°. Eine Mischung der Substanz mit dem zugehörigen Aldehyd schmolz nach vorherigem Sintern bereits bei 54° klar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, etwas löslich in Wasser, schwer löslich in heißem Petroläther, sehr schwer in kaltem.

0,0205 g Subst.: 2,19 ccm N (21°, 751 mm). — 0,1214 g Subst.: 0,1946 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_6H_5ONCl_2$ | Ber. N 7,87 | Cl 89,85 |
| | Gef. „ 8,28 | „ 89,65 |

Benzoylderivat: Aus Vorigem nach Schotten-Baumann. Das nach einigem Stehen festgewordene rohe, benzoylierte Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und krystallisierte nach Zusatz einiger Tropfen Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmp. 103—104°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Wasser.

0,0506 g Subst.: 2,21 ccm N (20°, 741 mm). — 0,1041 g Subst.: 0,1057 g AgCl.

| | | |
|---------------------|-------------|----------|
| $C_{10}H_7O_2NCl_2$ | Ber. N 5,19 | Cl 25,15 |
| | Gef. „ 4,94 | „ 25,12 |

2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyd

10 g feingepulverte 2,6-Dichlorisonicotinsäure¹⁾ wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit 80 ccm Thionylchlorid in üblicher Weise in das Chlorid übergeführt und letzteres durch Vakuumdestillation gereinigt. Das nahezu farblose Chlorid wurde in 15 ccm Xylol aufgenommen und bei 160—170° Badtemperatur hydriert. Erst nach etwa 9stündiger Reaktionsdauer war annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die rotviolette Lösung im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 115—140° (Hauptmenge bei etwa 130°) bei 12 mm Hg übergehende Fraktion erstarrte in der Kälte zu einer halbfesten krystallinischen Masse. Durch Verreiben mit kleinen Mengen Petroläther gelang es, den rohen Aldehyd von kleinen Mengen einer öligen Verunreinigung zu befreien. Die Ausbeute betrug 5—6 g. Bei der Vakuumsublimation der bei 45—46° schmelzenden Substanz bei 40° Badtemperatur wurden farblose Kry-

¹⁾ H. Meyer, Monatsh. 36, 734 (1915).

stälchen vom Schmp. 46—47° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, löslich in heißem Petroläther, scheidet sich daraus beim Erkalten ölig aus, sehr schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei intensiven, in verdünntem Zustande angenehmen aromatischen Geruch. Die Substanz reduziert mit Leichtigkeit ammoniakalische Silberlösung und gibt mit 1,4-Dioxynaphthalin in Eisessiglösung nach Zugabe von konz. Salzsäure beim Erwärmen eine intensive rotviolette Färbung.

0,0372 g Subst.: 2,58 ccm N (21°, 755 mm). — 0,1281 g Subst.: 0,2108 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_6H_5ONCl_2$ | Ber. N 7,96 | Cl 40,81 |
| | Gef. „ 7,99 | „ 40,71 |

2,6-Dichlor-pyridin-4-aldehyd-phenylhydrazon

Aus dem Aldehyd in beschriebener Weise in nahezu quantitativer Ausbeute. Aus verdünntem heißem Alkohol lange, gelbe Nadelchen vom Schmp. 157—158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von Kaliumbichromat intensiv purpurviolett.

0,0400 g Subst.: 5,75 ccm N (24°, 750 mm). — 0,1084 g Subst.: 0,1286 g AgCl.

| | | |
|--------------------|--------------|----------|
| $C_{11}H_7N_2Cl_2$ | Ber. N 15,80 | Cl 26,66 |
| | Gef. „ 16,80 | „ 26,65 |

2,6-Dichlor-pyridyl-4-carbinol

Aus dem Aldehyd analog wie oben. Der Alkohol schied sich beim Verdünnen des mit konz. Lauge verriebenen Aldehyds mit Wasser zum Teil sofort krystallinisch aus, der Rest wurde durch Ausäthern gewonnen. Aus verdünntem Alkohol derbe, fast farblose Nadelchen vom Schmp. 181—182°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

0,0380 g Subst.: 2,84 ccm N (25°, 750 mm). — 0,1200 g Subst.: 0,1987 g AgCl.

| | | |
|----------------|-------------|----------|
| $C_6H_5ONCl_2$ | Ber. N 7,87 | Cl 39,85 |
| | Gef. „ 7,85 | „ 39,94 |

Benzoylderivat: Das feste rohe, benzoylierte Produkt bildete, aus heißem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Wasser krystallisiert,

farblose Nadelchen vom Schmp. 119—120°. Löslich in heißem Alkohol, weniger löslich in kaltem, fast unlöslich in Wasser.

0,0899 g Subst.: 1,88 ccm N (22°, 740 mm). — 0,1175 g Subst.: 0,1198 g AgCl.

| | | |
|---------------------|-------------|----------|
| $C_{10}H_8O_2NCl_2$ | Ber. N 5,19 | Cl 25,15 |
| | Gef. „ 5,80 | „ 25,70 |

Versuche zur Darstellung von Aldehyden aus anderen Pyridin- und Chinolin-carbonsäure-chloriden

Nicotinsäurechlorid: 5 g thionylchloridfreies Nicotinsäurechlorid vom Schmp. 15—16°, 15 ccm Xylol, 0,5 g Katalysator, bei 150° bis 160° hydriert. Die Chlorwasserstoffentwicklung war äußerst schwach und wurde auch bei nochmaliger Katalysatorzugabe nicht intensiver. Nach etwa 8 stündiger Reaktionsdauer wurde die stark verfärbte Lösung im Vakuum fraktioniert und lieferte im wesentlichen nur das unveränderte Säurechlorid. Der erwartete Pyridin-3-aldehyd konnte auch nicht in Form seines bereits bekannten Phenylhydrazons gefaßt werden.

4-Chlorpicolinsäurechlorid: Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen wie oben. Der Versuch wurde bereits nach 1 1/2 stündiger Reaktionsdauer abgebrochen, nachdem sich das Einleitrohrchen infolge Ausscheidung eines anscheinend feinkristallinischen schwarzblauen Niederschlages wiederholt verstopft hatte und nur etwa 5 ccm vorgelegter n-Kalilauge neutralisiert worden waren. Die intensiv kornblumenblaue Xylollösung enthielt im wesentlichen nur das unveränderte Säurechlorid. Bei kurzem Stehen an der Luft verfärbte sich die Lösung rotbraun.

Dipicolinsäurechlorid: Die Lösung färbte sich ohne wesentliche Chlorwasserstoffentwicklung bald rotbraun und schied ein dunkles Harz aus.

Isocinchomeronsäurechlorid: Nach kurzer Zeit erfolgte intensive Grünfärbung der Lösung ohne wesentliche Chlorwasserstoffentwicklung. Die grüne Farbe der Lösung ging beim Stehen an der Luft in Braunrot über.

Chinaldinsäurechlorid: Die Lösung färbte sich ohne bemerkenswerte Chlorwasserstoffentwicklung intensiv violett.

2-Chlor-chinolin-4-carbonsäurechlorid: Nach 8 stündiger Reaktionsdauer hatte sich annähernd die berechnete Menge Chlorwasserstoff entwickelt. Da bei der Vakuumdestillation der Xylollösung völlige Zersetzung des Rückstandes eintrat, wurde versucht, den vermutlich gebildeten Aldehyd aus der Xylollösung durch Ausschütteln mit konz. Salzsäure zu isolieren. Aus der salzsauren Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser oder Natriumacetatlösung in ansehnlicher Menge eine braune, harlige Masse aus, aus der sich jedoch weder durch Wasserdampfdestillation, noch durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol bisher eine definierbare Substanz isolieren ließ.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Biphenylgrünfarbstoffe(Heteropolare, XVI)¹⁾

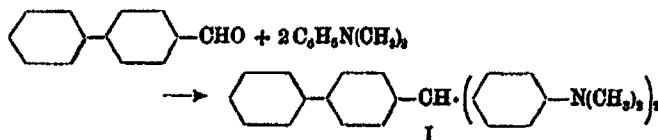
Von W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun und W. Schommer

(Eingegangen 8. Juni 1932)

In der vorliegenden Arbeit ist ein Analogon der vor 55 Jahren von Otto Fischer ausgeführten Synthese des Benzaldehydgrüns behandelt insofern, als an Stelle von Benzaldehyd 4-Phenylbenzaldehyd (Biphenylaldehyd) auf Dimethylanilin zur Einwirkung kommt. Sie bietet daher experimentell wenig Neues. Theoretisch liefert sie einen Beitrag über die Wirkung eines Phenylkerns in Farbstoffen, die im allgemeinen den Erfahrungen entspricht, die man hierüber gesammelt hat, in einer Beziehung jedoch eine recht interessante Abweichung offenbart hat.

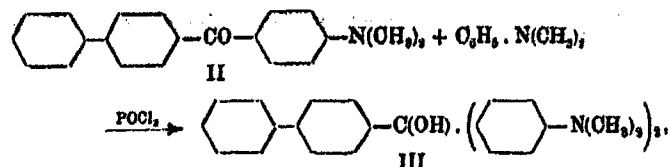
Der Farbstoff aus Biphenylaldehyd und Dimethylanilin sei als Biphenylgrün A, der dem Brillantgrün entsprechende aus Diäthylanilin als Biphenylgrün B, die aus Methyl-benzyl- bzw. Äthylbenzylanilin erhältlichen als Biphenylgrün C bzw. D bezeichnet. (Vgl. Tab. 3, die auch die Formeln enthält.)

Die Herstellung von Biphenylgrün A aus Biphenylaldehyd über das Methan I:



bietet nichts Bemerkenswertes. Der Farbstoff kann aber auch durch Kondensation von 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylketon (II) und Dimethylanilin mittels Phosphoroxchlorids erhalten werden:

¹⁾ XV. Mitteilung: Ber. 65, 95 (1932).



wobei lediglich das Carbinol (III) erwartet wurde, aber merkwürdigerweise außerdem nicht unbeträchtliche Mengen des Methans (I) entstanden. Da der Farbstoff leichter nach der als erste beschriebenen Methode erhalten wird, wurde die Ursache dieser Methanbildung noch nicht näher erforscht.

Die Farbe der Biphenylgrünfarbstoffe

Die Grundfarbe aller dieser Farbstoffe ist grün, und zwar reiner grün, d. h. weniger bläulich als Malachitgrün und Brillantgrün.

Die folgende Tab. 1 bringt eine Übersicht zum Vergleich von Malachitgrün mit Biphenylgrün A und Brillantgrün mit Biphenylgrün B.

Tabelle 1¹⁾

| Perchlorate | Farbe in Äthylalkohol | Maximum der | |
|----------------|--|-----------------------|-----------|
| | | I. Bande in $m\mu$ | II. Bande |
| Malachitgrün | blaugrün | 2 624,0 | — |
| Biphenylgrün A | grün (bläulich) | 626,0 | 456,4 |
| Brillantgrün | blaugrün (grünlicher als Malachitgrün) | 630,0 | — |
| Biphenylgrün B | grün (gelblicher als Biphenylgrün I) | 632,0 | 455,0 |

Die maximale Absorption wurde mit einem Zeisschen Gitterspektroskop gemessen. Um genau vergleichen zu können, wurde die Absorption der Perchlorate²⁾ von Malachitgrün und Brillantgrün ebenfalls gemessen, wobei sich zeigte, daß die

¹⁾ Formeln vgl. Tab. 8, S. 195.

²⁾ Vgl. W. Dilthey u. R. Dinklage, Ber. 62, 1934 (1929); dies. Journ. 129, 24 (1931).

Absorption gegenüber den Angaben von Formánek um 2–3 μ nach Rot verschoben war. Daß es sich hier nicht um eine Besonderheit der Perchlorate handelt, ergab die Aufnahme der Handelsmarken Malachitgrün kryst. extra konz. 25 S.E. und Brillantgrün kryst., extra konz. 27 S.E.¹⁾, deren maximale Absorption, wie aus Tab. 2 hervorgeht, mit der der Perchlorate übereinstimmt. Da der Apparat bei der Einstellung auf bekannte Spektrallinien keine Anomalie zeigte, ist der Grund der Abweichung noch unbekannt. Die Beurteilung der relativen Verlagerung der Absorptionsmaxima, die durch die verschiedenen Gruppen herbeigeführt wird, wird hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt.

Tabelle 2

| Lösungsmittel: Äthylalkohol | Formánek | Perchlorat ²⁾ | Handelsware |
|-----------------------------|----------|--------------------------|-------------|
| Malachitgrün | λ 621,0 | 624,2 | 624,1 |
| Brillantgrün | 627,5 | 629,7 | 630,3 |

Vergleicht man die Farben von Malachitgrün und Biphenylgrün A, so ergibt sich für unser Auge ein ziemlich bedeutender bathochromer Effekt, indem Biphenylgrün I ein reines Grasgrün vorstellt, in welchem der blaue Ton des Malachitgrüns fast ganz verschwunden ist. Vergleicht man nun aber spektroskopisch, so sieht man, daß die Lage der Hauptbande des Biphenylgrüns bei λ 626,0 nur um 2 μ gegenüber derjenigen des Malachitgrüns (624,0) verschoben ist. Diese geringe Verschiebung kann den nicht unbedeutenden Farbsprung unmöglich allein erklären, denn Brillantgrün (630,0), das in der Nuance nur wenig vom Malachitgrün (624,0) abweicht, weist ihm gegenüber eine Bandenverschiebung von 6 μ auf. Der relativ bedeutende bathochrome Effekt des p-ständigen Phenylkerns findet vielmehr seine hauptsächlichste Erklärung durch die Verschiebung einer zweiten Bande, die beim Malachitgrün ebenso wie beim Brillantgrün hauptsächlich noch im unsichtbaren Spektralgebiet³⁾ liegt, beim Biphenylgrün jedoch fast

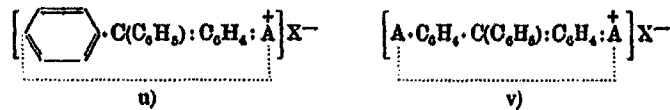
¹⁾ Die Farbstoffe verdanken wir der Freundlichkeit der I. G. Farbenindustrie, Werk Ürdingen.

²⁾ Dargestellt nach W. Dilthey u. R. Dinklage, a. a. O.

³⁾ Vgl. z. B. K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 17 (1925).

ganz ins sichtbare Gebiet vorgedrückt erscheint. Man könnte somit versucht sein, diese übrigens wesentlich schwächere und erst bei größerer Konzentration erscheinende zweite Bande mit der Aldehydkomponente, die Hauptbande jedoch mit den alkylierten Anilinresten in Verbindung zu bringen. Hierfür würde sprechen, daß der Ersatz von Methyl durch Äthyl in den Aminogruppen auch in der Biphenylreihe (wie bei Malachitgrün-Brillantgrün) eine Verschiebung von $6\text{ m}\mu$ nach Rot mit sich bringt.

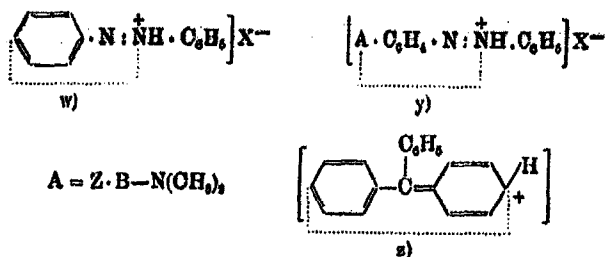
Man erinnert sich hierbei, daß von verschiedenen Seiten¹⁾ die zweite wesentlich schwächere Bande des Malachitgrüns, die bei der von uns angewandten Konzentration nicht meßbar war, mit dem Phenylrest in Verbindung gebracht wird. Hierfür spricht auch nach unseren Erfahrungen beim Biphenylgrün manches. Wenn aber diese Erscheinung unzweifelhaft auf das Vorhandensein konjugierter Systeme zurückgeführt wird, so geht dies wohl viel zu weit. Einen solch tiefen Einblick in die Farbstoffmolekeln zu haben, kann doch wohl niemand behaupten. Es ist gewiß richtig, daß ein sogenanntes konjugiertes System einen besonderen Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt. Der Versuch Burawoys, solche konjugierten Systeme ganz allgemein als für die Farbe so ausschlaggebend hinzustellen, daß sie in den Formeln allenthalben zu skizzieren seien, ist didaktisch als gescheitert zu betrachten, weil der Begriff eines konjugierten Systems unter dem Zwange seiner umfassenden Anwendung in so verschiedenem Sinne gehandhabt werden muß, daß man die Thielesche Theorie kaum wiedererkennt. Um dies zu zeigen, seien aus der Fülle der Burawoyschen²⁾ Formeln nur folgende fünf³⁾ wiedergegeben (u, v, w, y, z).



¹⁾ Vgl. A. Burawoy, Ber. 64, 478 (1931).

²⁾ A. Burawoy, a. a. O. S. 468, Formeln Nr. 19–22.

³⁾ Weitere Arten von „konjugierten Systemen“ ergeben die Formeln der Nitrophenolate, Nitrocarbenate usw.



Hier fällt zunächst auf (u, w), daß die Enden eines konjugierten Systems in einen Benzolkern hineinreichend angenommen werden. Dies widerspricht meines Erachtens der Thiele'schen Lehre, da in einem Benzolkern alle Partialvalenzen abgesättigt sind. Die von Burawoy als Endpunkt gekennzeichnete p-Stellung hat keine freie Partialvalenz, wie ja auch niemals eine Addition in solcher Weise an das System hat realisiert werden können. Es wäre somit ebenso richtig bzw. unrichtig, eine der beiden o-Stellungen mit der punktierten Linie zu kennzeichnen. Immerhin handelt es sich hier, wenn auch nur formal, um ein konjugiertes System, indem zwei doppelt gebundene Atome in geradzahlgiger Kette miteinander verknüpft werden. Dies ist in Formel v) aber keineswegs mehr der Fall. Setzen wir für A z. B. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, so wird auf der einen Seite zwar ein doppelt gebundenes (weil chinoid aufgefaßtes) N-Atom, auf der anderen Seite jedoch ein einfach gebundenes N-Atom betroffen. Zählt man die Atome der Kette ab, so ergibt sich eine ungerade Zahl. Um ein konjugiertes System handelt es sich also gar nicht mehr. Hier bedeutet die punktierte Linie nichts anderes als die Kennzeichnung zweier Endgruppen eines chinoid-benzoiden, d. h. merichinoiden Systems im Sinne von Willstätter und Piccard. In Formel y) endlich bezeichnet die Punktlinie weder ein konjugiertes, noch ein merichinoides System. Setzt man für A $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, so hat man den neuesten Versuch zur Formulierung der Dimethylaminoazobenzolsalze vor sich, der, abgesehen vom konjugierten System, zur Kehrman'schen Formel zurückfindet.

Eine vierte Art konjugierten Systems, in welchem das eine Ende sogar an ein nicht doppelt gebundenes C-Atom eines

Benzolkerns verlegt wird, stellt die Formulierung eines Triphenylmethyl-Ions (z) vor.¹⁾ Das hier punktierte System ist weder konjugiert, noch merichinoid, sondern wäre als merichinolid²⁾ zu kennzeichnen, wenn dies noch einen Sinn hätte. Damit wären nach Burawoy auf Grund von allein maßgeblichen optischen Messungen im Triphenylcarbeniumion alle drei Phenylreste voneinander verschieden! Dabei genügt als Erklärung der eigentümlichen Wirkung eines konjugierten Systems, wenn es wirklich vorhanden ist, der Hinweis, daß in ihm alle paarweise auftretenden Einzelchromophore in gleichem, also verstärkendem Sinne auf ein heteropolares Hauptchromophor wirken können. Dies ist auch dann der Fall, wenn sich in konjugierten Systemen intramolekulare Dipole herausbilden. Die optische Wirkung eines konjugierten Systems allein ist aber so gering, daß sie mit derjenigen eines Salzwerdens gar nicht verglichen werden kann. Ein konjugiertes System mag einen farbigen Körper erzeugen können — den „Farbstoff“ macht erst der Dipol.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen immer wiederkehrenden Irrtum hingewiesen, dem auch Burawoy verfällt, wenn er meint, die von uns beflurwortete Carbeniumformel nehme ihren Ausgangspunkt in der Entwicklung von der Rosenstiehlischen Formel. Nichts ist unrichtiger als dies. Das Wesen der Carbeniumformel ist der Ausdruck der Salznatur in der Formel (jetzt endlich fast allgemein anerkannt), während Rosenstiehl seine Formel klar und deutlich als „Etherchlorhydrique“, d. h. als Salzsäureester bezeichnet. Der Irrtum geht vermutlich auf A. v. Baeyer³⁾ zurück, der, obwohl er wohl der erste war, der ausdrücklich erkannt hat, daß „die Färbung durch die Salzbildung hervorgerufen wird und verschwindet, wenn die Verbindung aufhört, ein Salz zu sein“, doch nicht den Unterschied zwischen seiner Carboniumformel

¹⁾ A. Burawoy, Ber. 64, 1641 (1931), Formel XV.

²⁾ Auch ist nicht einzusehen, weshalb von z) nach u) und v) eine Polverlagerung eintreten soll. Ist die chinolide Formel für die azochromfreien Salze richtig, so müßte sie es auch für die Farbstoffe selbst sein. Vgl. Recsei, Ber. 60, 2382 (1927); ferner W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] 118, 347 (1928).

³⁾ A. v. Baeyer, Ber. 38, 1156 (1905).

und der Rosenstiehl'schen Esterformel hervorhob, sondern beide Formeln in Parallele setzte, vielleicht, weil auch er den Unterschied unpolar-polar damals noch nicht genügend stark empfand und nur den Gegensatz zur chinoiden Formel hervorheben wollte. Damit wird natürlich das Verdienst von Rosenstiehl, gezeigt zu haben, daß in den einsäurigen Farbsalzen von Fuchsin, Krystallviolett, Malachitgrün usw. der negative Rest mit keinem der vorhandenen N-Atome verbunden sein kann, was kurz darauf von Miolatti bestätigt wurde, nicht berührt.

Heute müssen wir sagen: Der ionoiden Salzformel gebührt das Primat aller Farbsalzformulierungen, sie kann nicht so nebenbei aus unpolaren chinoiden oder chinoliden Formen hergeleitet werden. Von ihr ausgehend führt kein vernünftiger Weg zur chinoiden oder chinoliden Form. Die scheinbar entgegenstehenden Experimente von Gomberg und Cone¹⁾ sind als intramolekulare Umlagerungen zu deuten. Hierbei können ionoide oder nichtionoide Zwischenstufen durchlaufen werden — die Tatsache der Umlagerung an und für sich kann aber nicht als Beweis für die eine oder andere Zwischenstufe gelten. Noch in keinem Falle — weder bei unsubstituierter noch bei substituierter p-Stellung — ist es meines Wissens gelungen, eine chinolide Zwischenstufe zu fassen, denn auch die von Gomberg und Cone erhaltenen Isomeren der Carbinole, denen die Formel



beigelegt wird, sind einfache Carbonylhydrate und stellen keinen Beweis dar für die Beteiligung des p-C-Atoms an der Bildung der Salze, aus denen sie durch Hydrolyse entstanden sind.

Die Halochromie des Biphenylgrüns

Von besonderem Interesse ist das Studium der Farberscheinungen, die Biphenylgrün und seine Homologen in konzentrierteren Säuren aufweisen und ein Vergleich mit den Salzfarben der auxochromfreien Carbinole und denen von Malachit- und Brillantgrün, da sich hier eine wesentliche Abweichung von den bisher gültigen Regeln ergibt.

¹⁾ Gomberg u. Cone, Ber. 42, 406 (1909).

²⁾ Ber. 40, 1878 (1907); Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1577 (1916).

Tabelle 3. Farbe in konz. Schwefelsäure

| | | |
|--|---|--|
| | X ⁻ Triphenylcarbinol (a) | in konz. H ₂ SO ₄ ¹⁾ : gelb |
| | X ⁻ Malachitgrün | in konz. H ₂ SO ₄ : gelb; + 80% ig. Oleum: keine Veränderung. Beim Verdünnen der H ₂ SO ₄ -Lösung mit Eisessig: zunächst orangerot, dann blaugrün |
| | X ⁻ Brillantgrün | H ₂ SO ₄ konz.: gelb + Eg.: rot + H ₂ O: grün (blau-stichig) |
| | X ⁻ Biphenyldiphenylcarbinol (b) | H ₂ SO ₄ konz.: rot (orange-stichig) nach 24 Stunden gelb |
| | X ⁻ Biphenylgrün A | H ₂ SO ₄ konz.: blaustichig violett wie KMnO ₄ ; + Oleum: rot (orange-stichig). Beim Erhitzen (etwa 140° bis 150°) rot (orange-stichig) wie in Oleum bzw. wie Carbinol (b) in H ₂ SO ₄ . + Eg.: rot (orange-stichig), ähnlich Carbinol (b) in H ₂ SO ₄ . + H ₂ O: erst noch rot, dann grün. Die Unterschiede der vier Farbstoffe sind sehr gering (vgl. Tab. 4) |
| | X ⁻ Biphenylgrün B | |
| | X ⁻ Biphenylgrün C | |
| | X ⁻ Biphenylgrün D | |

¹⁾ Spez. Gew. = 1,886 = 98% H₂SO₄.

Während bei Malachit- und Brillantgrün die Lösungen in konz. Schwefelsäure sich in der Farbe von derjenigen des Triphenylcarbinols nicht unterscheiden, haben wir es in der Biphenylgrünreihe bei allen untersuchten Derivaten mit sehr abweichendem Verhalten zu tun. Alle Biphenylgrüne lösen sich nämlich in konz. Schwefelsäure mit bläulich violetter Farbe, die von einer wäßrigen Kaliumpermanganatlösung äußerlich nicht zu unterscheiden ist, während das Biphenyl-di-phenylcarbinol sich mit orangestichig roter Farbe auflöst. Erst bei Zugabe von Oleum wird die violette Farbe der Biphenylgrün-derivate in konz. Schwefelsäure nach orangerot verändert. Dieselbe Veränderung tritt ein beim Erhitzen der violetten Schwefelsäurelösungen auf etwa 140—150°. In beiden Fällen hat jedoch insofern eine tiefgehende Veränderung stattgefunden, als die erhitzten Lösungen beim Abkühlen den violetten Ton nicht wieder zurückgewinnen, ebenso wie die mit Oleum versetzten Lösungen beim Verdünnen keine violette Zwischenstufe mehr aufweisen. Vollständige Zersetzung ist aber in beiden Fällen nicht eingetreten, da beim Verdünnen mit Essigsäure und Wasser und Abstumpfen mit schwachem Alkali die grüne Farbe der einsäurigen Salze wieder erscheint. Dabei ist es auffällig, daß die scharfe Farbabstufung, die sich beim Verdünnen der Schwefelsäurelösungen von Malachit- und Brillantgrün mit

| | | |
|----------|-----------|----------|
| gelb | orangerot | grün |
| 3-säurig | 2-säurig | 1-säurig |

ergibt, hier nicht vorhanden ist, da die orangerote Farbe in oleumhaltiger Schwefelsäure beim Verdünnen mit Eisessig sich kaum ändert bis zur grünen Farbe des einsäurigen Salzes.

Sehr scharf und stark sind die Farbumschläge beim Verdünnen der nicht erhitzten, violetten Lösungen der Biphenylgrünfarbstoffe in konz. Schwefelsäure mit Eisessig. Hierbei entsteht zunächst eine orangestichig rote Stufe, die sich in der Nuance von derjenigen in Oleum kaum unterscheidet und die erst bei starkem Verdünnen bzw. Abstumpfen der Säure in Grün übergeht.

Die folgende Tab. 4 zeigt die Verschiebung der Lage der Absorptionsmaxima bei abnehmender Säurekonzentration.

Wenn schon es ganz klar ist, daß die Farbe der einsäurigen Salze grün ist — dies beweist die grüne Farbe der

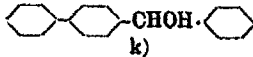
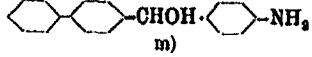
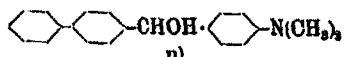
Tabelle 4

| | Farbe in konz. H ₂ SO ₄ | Verdünnt mit Eisessig-Wasser | Viel Wasser |
|----------------|---|------------------------------|----------------------|
| Biphenylgrün A | blautichig violett λ = 569,5 | rot λ 476 | grün λ 626, 456,4 |
| Biphenylgrün B | blautichig violett λ = 572 | rot λ 478 | grün λ 632, 455 |

analysierten Perchlorate — und man wohl annehmen darf, daß in den stark sauren, orangestichig-roten Lösungen zweisäurige Salze vorliegen, ist eine Erklärung für den Farbsprung von Rot nach Violett mit konz. Schwefelsäure zu geben, vor der Hand unmöglich. Da anzunehmen ist, daß beide Dimethylaminogruppen in konz. Schwefelsäure durch Salzbildung als Auxochrome ausgeschaltet werden, wäre als Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure das orangestichige Rot der Lösung des Biphenyl-di-phenyl-carbinols zu erwarten gewesen, also eine hypsochrome Wirkung durch Säurekonzentration. In Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall, es tritt ein bathochromer Effekt von Rot nach Violett auf.

Abgesehen davon, daß dieser anomale Farbwechsel bei allen Biphenylgrünfarbstoffen gleich ist, also jedenfalls nicht zufällig ist, konnte dasselbe Phänomen auch bei zwei anderen Biphenylderivaten dem 4'-Amino- und 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol beobachtet werden.

Tabelle 5

| | Farbe in H ₂ SO ₄ konz. |
|--|--|
|  k) | Rot (Ablauf schwach violettstichig) |
|  m) | Zuerst rein violett. Die betupften Kryställchen, die nicht sofort in Lösung gingen, werden rasch blau-grün. Die violette Lösung geht bald in beständiges Blau über |
|  n) | Zuerst blautichig violett, dann wie m). Lösung wird rasch blau (grünstichig) |

Diese Anomalie¹⁾ erscheint übrigens nicht auf Biphenyl-derivate beschränkt, da 4'-Amino- und 4'-Dimethylamino-4-

¹⁾ Sie wird noch weiter untersucht.

methoxychalkone in konz. Schwefelsäure bei längeren Wellen absorbieren als das auxochromfreie Anisalacetophenon.¹⁾

Hydrolysenbeständigkeit

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Basizität von Malachitgrün und Brillantgrün einerseits und den neuen Biphenylgrünen andererseits.

Zu diesem Zweck stellten wir uns von allen Farbstoffperchloraten wäßrige Lösungen gleichmolarer Konzentration her und beobachteten die Zeit bis zum Verblässen bzw. Auscheiden der in Wasser stets unlöslichen Carbinolbase.

Tabelle 6
Vergleich der Farbe und Basizität der Perchlorate

| Perchlorate | A. $\frac{1}{200000}$ Mol. Perchlorat in 1000 ccm Wasser | B. $\frac{1}{200000}$ Mol. Perchlorat in 1000 ccm Wasser |
|----------------|---|---|
| Malachitgrün | Blaugrün. Lösung bleibt klar | Schwach blaugrün |
| Brillantgrün | Blaugrün (grünstichiger als Malachitgrün). Lösung bleibt klar | Schwach blaugrün (nur wenig grünstichiger als Malachitgrün) |
| Biphenylgrün A | (Blaustichig) grün (viel grüner als Malachitgrün). Lösung trübt sich bald. Nach 4 Tagen ist die Carbinolbase in hellgrünen Flocken ausgefallen, während die Lösung schwach blaugrün gefärbt ist | Ganz schwach blaustichig grün. Intensität geringer als die des Malachit- und Brillantgrüns. Nach 4 Tagen ganz farblos |
| Biphenylgrün B | Grün (ohne jeden blauen Ton). Intensiver als Malachitgrün. Lösung trübt sich nach 2 Tagen | Schwach grün. Intensität fast gleich der des Malachitgrüns. Nach 4 Tagen ganz farblos |
| Biphenylgrün C | Grün (ganz schwach blaustichig). Intensität wie Malachitgrün. Lösung trübt sich ganz schwach nach 3 Tagen | Recht farbschwach. Nach 4 Tagen ganz farblos |
| Biphenylgrün D | Grün (schwach blaustichig). Intensität wie Malachitgrün. Trübung wie bei III | Recht farbschwach. Nach 4 Tagen ganz farblos |

¹⁾ Vgl. W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis u. W. Schommer, dies. Journ. [2] 124, 85 (1930).

In der Tab. 6 sind unter A. Lösungen aufgeführt, die $\frac{1}{60000}$ Mol. Farbstoffperchlorat — mit 10 ccm Aceton in Lösung gebracht — im Liter enthalten und deren Farbintensität so groß ist, daß im 1 Liter-Kolben eine Durchsicht nicht mehr möglich ist, was bei allen sechs Farbstoffen in etwa gleichem Ausmaße der Fall ist, so daß also in den Farbintensitäten keine großen Unterschiede vorliegen.

Anders jedoch in der Hydrolysenbeständigkeit. Schon die unter A. angeführten Lösungen der Biphenylgrüne erweisen sich durch baldigen Beginn von Carbinolabscheidung als weniger hydrolysenbeständig als gleich konz. Lösungen von Malachitgrün und Brillantgrün. Noch deutlicher wird dies bei den unter B. angeführten 60fach verdünnteren Lösungen, die bei Malachit- und Brillantgrün einen schwachen, aber deutlichen und dauerhaften blaugrünen Ton haben, während alle Biphenylgrüne sehr viel schwächer farbige Lösungen geben, die nach 4 Tagen sämtlich farblos geworden sind.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß ein in 4-Stellung der Benzaldehyd-komponente des Malachit- und Brillantgrüns eingeführter Phenylkern auf die Salzfarbe bathochrom, auf die Hydrolysenbeständigkeit aber abschwächend wirkt.

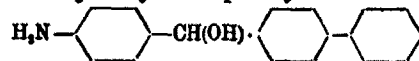
Die Lösung aller Farbstoffe der Biphenylgrünreihe in konz. Schwefelsäure ist blautichig violett und stimmt mit der orangeroten Farbe des zugrunde liegenden auxochromfreien Biphenyl-di-phenyl-carbinols nicht überein.

Alle Biphenylgrünfarbstoffe färben die Faser in besonders schönen grasgrünen Tönen an.

Der I. G. Farbenindustrie, insbesondere Herrn Dr. Finkels-stein, danken wir herzlichst für die Überlassung einiger Farbstoffe sowie für die Ausführung von Färberversuchen.

Versuchstell

4'-Aminophenyl-4-biphenyl-carbinol (B.),



3,5 g des bereits beschriebenen 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons wurden in 200 ccm Methylalkohol mit 20 g Zinkstaub

und 20 g festem Natriumhydroxyd 6 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Zusatz von Wasser fällt aus dem Filtrat farblose Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst sie zuerst violett, bei längerer Einwirkung oder beim Erhitzen blau. Die blaue Lösung wird beim Verdünnen orangefarben. Eisessig löst die Substanz zunächst farblos, auch Zusatz geringer Menge Salzsäure läßt die Lösung noch farblos, beim Erwärmen oder Zusatz konz. Säuren wird die Lösung bald orangefarben. Ausbeute 9 g.

0,1188 g Subst.: 0,346 g CO₂, 0,0056 g H₂O. — 0,2158 g Subst.: 8,75 ccm N (18°, 762 mm).

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------|-------|
| C ₁₉ H ₁₇ ON | Ber. C 82,87 | H 6,22 | N 5,0 |
| | Gef. „ 82,92 | „ 6,45 | „ 4,8 |

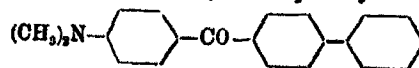
Diacetylderivat. Durch Kochen des Aminobiphenylphenylcarbinols mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man nach Reinigen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 157—158°. Die Halochromie war dieselbe, wie die des Carbinols.

0,1616 g Subst.: 0,4542 g CO₂, 0,0346 g H₂O.

| | | |
|--|--------------|--------|
| C ₂₃ H ₂₁ O ₃ N | Ber. C 76,84 | H 5,89 |
| | Gef. „ 76,66 | „ 5,85 |

Es darf angenommen werden, daß die zweite Acetylgruppe die OH-Gruppe verestert hat.

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-ke-ton (B),



60 g Biphenyl und 60 g Dimethylaminobenzoylchlorid in 500 g Nitrobenzol wurden allmählich mit 150 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 2 Stunden Einwirkung wurde bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf dem Wasserbad erhitzt (1 Stunde). Nach Zersetzen mit Eis wurde das Nitrobenzol abgeblasen und der zurückbleibende dunkle Harzkuchen mit Ligroin extrahiert. Schließlich wurde das Produkt noch aus Alkohol umkrystallisiert und so in gelben, bei 127—128° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure orangestichig gelb lösen. Ausbeute 35 g.

0,109 g Subst.: 0,3889 g CO₂, 0,062 g H₂O. — 0,0868 g 8,5 ccm N (17°, 758 mm).

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------|--------|
| C ₂₇ H ₁₀ ON | Ber. C 83,68 | H 6,36 | N 4,65 |
| | Gef. „ 83,55 | „ 6,36 | „ 4,7 |

Pikrat. Aus der alkoholischen Lösung des Dimethylaminoketons mit Pikrinsäure; kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Gelborange Krystalle, die bei 159—160° (u. Z.) schmelzen.

0,0973 g Subst.: 0,2192 g CO₂, 0,0365 g H₂O. — 0,104 g Subst.: 9,7 ccm N (18°, 746 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₂₇ H ₁₀ O ₃ N ₄ | Ber. C 61,11 | H 4,18 | N 10,57 |
| | Gef. „ 61,43 | „ 4,2 | „ 10,74 |

Oxim. Durch 7stündiges Erhitzen des Ketons mit Hydroxylamin, bis mit Wasser aus der farblosen, alkoholischen Lösung nur noch farbloses Produkt ausfiel. Das Oxim wurde, aus Benzol umgelöst, in farblosen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt und zwischen 225 und 230° lag. Ausbeute 60% d. Th.

0,0484 g Subst.: 0,1412 g CO₂, 0,028 g H₂O. — 0,0569 g Subst.: 4,2 ccm N (16°, 756 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|--------|
| C ₂₁ H ₂₀ ON ₂ | Ber. C 79,7 | H 6,37 | N 8,86 |
| | Gef. „ 79,56 | „ 6,47 | „ 8,67 |

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol,



Die Reduktion des Dimethylaminoketons geschah genau so wie voranstehend bei dem Aminoketon beschrieben; sie war nach 5 Stunden beendet. Das isolierte Carbinol wurde aus Ligroin in farblosen Krystallen erhalten, die bei 139—141° schmelzen. Ihre Salzfarbe in konz. Schwefelsäure ist zuerst violett, beim Stehen oder leichten Erwärmen blau. Beim Verdünnen wird die blaue Lösung rot. Ausbeute 89% d. Th.

0,1212 g Subst.: 0,3706 g CO₂, 0,0784 g H₂O. — 0,133 g Subst.: 5,25 ccm N (20°, 760 mm).

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------|--------|
| C ₂₁ H ₂₀ ON | Ber. C 83,12 | H 7,0 | N 4,6 |
| | Gef. „ 83,39 | „ 7,23 | „ 4,59 |

4-Phenylmalachitgrün (Biphenylgrün A)
 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinol
 (Carbinolbase des Biphenylgrüns)

1. Darstellung der Carbinolbase des Biphenylgrüns
 durch Kondensation von 4'-Dimethylaminophenyl-
 4-biphenyl-keton mit Dimethylanilin

Eine Mischung von 15 g Dimethylanilin, 8,5 g 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton und 10 g Phosphoroxychlorid wurde 8 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt. Die Lösung wurde bald dunkelgrün und erstarrte beim Erkalten zu einer zähflüssigen Schmiere. Diese wurde mit heißem Wasser in einen größeren Kolben gespült und dann alkalisch gemacht, wobei sie sich wieder entfärbte. Als das Dimethylanilin restlos mit Wasserdampf abgeblasen worden war, blieb ein schmutziggelbes Produkt zurück, das aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die einheitlich aussehenden, weißen Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge zweier Produkte, von denen das eine in Äther unlöslich, das andere in Äther löslich war. Der in Äther lösliche Teil wurde als Carbinolbase identifiziert, während der andere Teil die zugehörige Leukobase, nämlich 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan, war. Es muß also im Reaktionsgemisch eine teilweise Reduktion der Carbinolbase zur Leukobase stattgefunden haben. Die Menge der isolierten Leukobase betrug über 50%, der erwarteten Carbinolbase. Rein dargestellt wurde die Farbbase auf diesem Wege nicht, jedoch war das aus ihr dargestellte Perchlorat mit dem Perchlorat der Farbbase, die auf anderem Wege¹⁾ dargestellt wurde, identisch.

2. Darstellung der Carbinolbase durch Oxydation von
 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan

19 g reine Leukobase²⁾ wurden in 100 ccm 2n-Salzsäure gelöst und mit 1000 ccm Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung und Turbinieren wurden hierzu im Verlaufe von 1 Stunde 11 g Bleidioxid in 150 ccm Wasser gegeben. Die grüne Lösung wurde, als die Oxydation beendet war, so lange mit einer Lö-

¹⁾ Vgl. die folgende 2. Darstellungsweise.

²⁾ Vgl. S. 204.

ausung von Natriumsulfat in Wasser versetzt, bis keine Fällung von Bleisulfat mehr eintrat, und dann filtriert. Das Filtrat wurde in der Kälte mit so viel Ammoniak versetzt, bis es eben entfärbt war und die Carbinolbase in schwach grün gefärbten Flocken ausfiel. Diese wurden sofort mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Chlorcalcium getrocknet, eingeengt, und der Rest des Äthers wurde im Vakuum verdunstet. Es hinterließ ein schwach grün gefärbtes Produkt, das, in Ligroin von 40—50° gelöst, geringe Schmierer zurückließ. Von diesen wurde das Ligroin abgegossen, aus dem in einer Kältemischung die Carbinolbase allmählich ausfiel als weißes, feinkrystallines Pulver, das schon durch die Säuredämpfe der Luft sich grün färbte. Besonders gegen Alkalien war es sehr empfindlich, denn es färbte sich mit ihnen beim Erwärmen braun. Die Ausbeute des aus Ligroin umkrystallisierten Produktes betrug 16 g = 81% d. Th. Der Schmelzpunkt lag bei 145°, und die Halochromie in konz. Schwefelsäure war violett.

0,1126 g Subst.: 0,3404 g CO₂, 0,0750 g H₂O. — 0,1018 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 757 mm).

| | | | |
|--|---------|--------|--------|
| C ₁₉ H ₁₀ ON ₂ (M.-G. 422,25) | C 82,42 | H 7,16 | N 6,83 |
| | „ 82,45 | „ 7,45 | „ 6,84 |

Perchlorat des Biphenylgrüns

8 g Carbinolbase wurden in Benzol gelöst und mit 25 Prozent. Überchlorsäure ausgeschüttelt. Dabei fiel eine dunkelgrüne Schmiere aus, die sich zusammenballte, und, im Exsiccator getrocknet, rot wurde. Aber schon beim Anhauchen, Befeuhten mit Wasser usw. färbte sie sich wieder grün infolge Hydrolyse der Überchlorsäure, die von den Dimethylamino-gruppen getragen wird. Das trockene Präparat, zur Reinigung etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit Äther und einigen Tropfen Alkohol gekocht, verlor hierbei seine Schmierer und wurde feinpulverig. Um es umzukrystallisieren, wurde es in 500 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, mit 1 Liter Wasser verdünnt und nochmals zur klaren Lösung aufgekocht. Nach einer Nacht hatte sich das Perchlorat in grünen, schillernden Krystallen abgeschieden, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute des reinen Perchlorats, das bei 222°

unter Zersetzung schmolz und sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löste, betrug 3,5 g = 38% d. Th.

0,1274 g Subst.: 0,3232 g CO₂, 0,0692 g H₂O. — 0,1498 g Subst.:
7,1 ccm N (18°, 752 mm). — 0,0726 g Subst.: 0,0208 g AgCl.

C₂₀H₁₉O₄N₃Cl (M.-G. 504,70) Ber. C 68,95 H 5,79 N 5,55 Cl 7,02
Gef. „ 69,19 „ 6,07 „ 5,50 „ 7,08

Dieses Perchlorat ist demnach ein wasserfreies Salz.

Chlorid des Biphenylgrüns

11 g Leukobase wurden in 62 ccm 2 n-Salzsäure gelöst und mit 6,4 g Bleidioxyd oxydiert. Es wurde so 1 Liter grüne Farbstofflösung erhalten, aus der beim Aussalzen mit Kochsalz der Farbstoff in grünen Flocken ausfiel. Das erhaltene Produkt war fast kochsalzfrei. Es gelang leider nicht, den Farbstoff grobkristallin zu erhalten, sondern nur als ein feinkristallines Pulver, das starken rotbraunen Oberflächenglanz besitzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aceton und Essigester und bildet damit intensiv grüne Lösungen.

4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan (Leukobase des Biphenylgrüns)

1. Darstellung durch Reduktion des 4'-Biphenyl- di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinols

2 g des aus 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-ke-ton und Dimethylanilin erhaltenen Rohprodukts, das sowohl Carbinolbase als auch schon Leukobase enthält, wurden in 60 ccm Eisessig gelöst. Zu der kochenden Lösung wurde in kleinen Portionen Zinkstaub gegeben, bis die grüne Lösung nahezu entfärbt war. Sie wurde dann filtriert und aus ihr die Leukobase mit Wasser gefällt. Diese wurde abfiltriert, getrocknet und gründlich mit Äther ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurden weiße Krystalle erhalten, die mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigten und bei 191° schmolzen. Die Ausbeute des in Benzol und Ligroin leicht löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Produktes war fast quantitativ.

0,0985 g Subst.: 0,3086 g CO₂, 0,0680 g H₂O. — 0,1096 g Subst.:
6,65 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₉H₂₀N₂ (M.-G. 406,25) Ber. C 85,66 H 7,44 N 5,89
Gef. „ 85,45 „ 7,72 „ 7,02

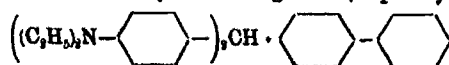
2. Darstellung durch Kondensation von Biphenylaldehyd mit Dimethylanilin

5 g Biphenylaldehyd wurden in 15 g Dimethylanilin gelöst, mit 10 g Phosphoroxchlorid versetzt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich eine zähe, hellgrüne Gallerte gebildet, die mit warmer Natronlauge in einen großen Kolben gespült wurde. Als diese Lösung dann ganz alkalisch gemacht und das Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation entfernt worden war, blieb ein brauner Rückstand zurück, der getrocknet und mit Äther ausgewaschen wurde, wobei er fast weiß wurde. Die Ausbeute des aus Alkohol und Benzol umkrystallisierten Produktes, das bei 191° schmolz, betrug 12,5 g = 98% d. Th.

Dieses und das nach der voranstehenden Methode gewonnene Produkt waren identisch, denn ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Kondensation von 4-Biphenylaldehyd mit Diäthylanilin (B)

Leukobase des 4-Phenylbrillantgrüns (Biphenylgrün II),



Eine Lösung von 5 g Biphenylaldehyd in 15 g Diäthylanilin wird nach vorsichtigem Zusatz von 10 g Phosphoroxchlorid 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abtreiben des Diäthylanilins mit Wasserdampf und Reinigung mit Äther erhielt man aus Benzol-Alkohol umgelöst, farblose Blättchen vom Schmp. 143—144°. Ausbeute 8 g.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach ganz gleicher Aufarbeitung eine konstant bei 132° schmelzende Leukobase erhalten, die erst nach Impfen mit einer Spur des bei 143° schmelzenden Leukokörpers nun ebenfalls bei 143° schmolz. Vermutlich sind beide Substanzen dimorph, denn Lösungsmittel haftet beiden nicht an. An der Luft färben sich beide leicht grünlich.

0,8016 g Subst.: 0,9434 g CO₂, 0,2223 g H₂O. — 0,1493 g Subst.: 7,95 ccm N (23,5°, 767,5 mm).

| | | | |
|--|--------------|--------|--------|
| C ₂₃ H ₂₂ N ₂ | Ber. C 85,66 | H 8,28 | N 6,06 |
| | Gef. „ 85,33 | „ 8,25 | „ 6,2 |

4-Biphenyl-di-(4'-diäthylaminophenyl)-carbinol

Carbinolbase des 4-Phenylbrillantgrüns
(Biphenylgrün B)

3 g Leukobase wurden in 20 ccm 2 n-Salzsäure gelöst, mit 200 ccm Wasser verdünnt und dann bei 0° und Turbinieren während einer Stunde mit einer wäßrigen Aufschlämmung von 4 g einer 45 prozent. Bleidioxidpaste versetzt. Das in Lösung gegangene Blei wurde mit wäßriger Natriumsulfatlösung gefällt und dann die Carbinolbase mit Ammoniak eben ausgeflockt. Nach sofortigem Ausäthern konnte das Carbinol aus Benzin in fast farblosen, bei 148° schmelzenden Krystallen erhalten werden, die sich in konz. Schwefelsäure blautichig violett lösen. (Bezüglich der übrigen Lösungsfarben vgl. die Tabelle.) Ausbeute 0,7 g.

0,1208 g Subst.: 6,05 ccm N (22°, 770 mm).

| | | |
|--------------------|-------------|---------------------------|
| $C_{22}H_{22}N_2O$ | Ber. N 5,86 | Gef. N 5,87 ¹⁾ |
|--------------------|-------------|---------------------------|

Perchlorat (Formel vgl. Tab. 3)

2 g Carbinolbase wurden in 20 ccm Benzollösung mit 70 prozent. Überchlorsäure geschüttelt, wobei sich eine rote Masse (zweisäuriges Salz) abschied. Nach mehrmaligem Umfällen aus Eisessig mit Äther wurden dunkelgrüne glänzende Kryställchen erhalten, die gegen 205° schmolzen und sich über 212° zersetzen. Ausbeute 1,4 g. Die Lösungsfarbe in 98 prozent. Schwefelsäure ist blautichig violett. Beim Verdünnen mit Eisessig oder Wasser wird die Farbe zunächst rot, dann grün, bei Zusatz von wenig 30% Oleum schlägt die violette Farbe noch Orangerot um.

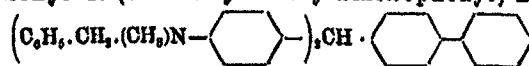
0,1085 g Subst.: 4,8 ccm N (19°, 760 mm.)²⁾ — 0,1896 g Subst.: 0,0366 g AgCl.

| | | |
|------------------------|-------------|---------|
| $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl$ | Ber. N 5,0 | Cl 6,82 |
| | Gef. „ 5,17 | „ 6,48 |

Nach Trocknungsversuchen ist das Salz wasserfrei.

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Blank, Bonn.²⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Wisfeld, Bonn.

4-Biphenyl-di-(4'-Benzylmethylaminophenyl)-methan,



Die Kondensation von Biphenylaldehyd mit Benzyl-methylanilin erfolgte entsprechend den voranstehend beschriebenen und verlief ebenso. Die Aufarbeitung geschah mit Aceton. Die Leukobase wurde in farblosen, bei 113° schmelzenden Krystallen erhalten. Sie färbt sich an der Luft leicht grünlich.

0,1176 g Subst.: 0,8807 g CO₂, 0,0726 g H₂O. — 0,1008 g Subst.: 4,8 ccm N (25°, 768 mm).

| | | | |
|--|--------------|--------|--------|
| C ₂₁ H ₂₉ N ₂ | Ber. C 88,21 | H 6,86 | N 5,02 |
| | Gef. „ 88,29 | „ 6,91 | „ 5,28 |

4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-methylaminophenyl)-carbeniumperchlorat

Biphenylgrün C (Formel Tab. 3)

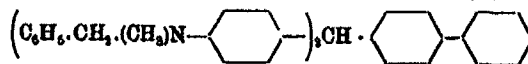
Zur Herstellung dieses Salzes wurde zunächst durch Oxydation der Leukobase in Acetonlösung mittels Bleidioxys in üblicher Weise die Carbinolbase bereitet und diese als Rohprodukt in Benzollösung mit 70 Prozent. Überchlorsäure durchgeschüttelt.

Das grüne Salz wurde wiederholt in heißem Eisessig bei Gegenwart überschüssiger Überchlorsäure (bis zu Rotfärbung) aufgenommen und mit heißem Wasser, wobei die Farbe in Grün umschlug, gefällt. Man erhielt so glänzende, rötlich schillernde Kryställchen, die gegen 200° unter Zersetzung schmolzen. Das Perchlorat war nach Trocknungsversuchen wasserfrei.

0,1355 g Subst.: 5,0 ccm N (17°, 771 mm).¹⁾ — 0,2252 g Subst.: 0,0505 g AgCl.

| | | |
|--|-------------|--------|
| C ₂₁ H ₂₇ N ₂ O ₄ Cl | Ber. N 4,26 | H 5,4 |
| | Gef. „ 4,43 | „ 5,55 |

4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-äthylaminophenyl)-methan,



Auch hier geschah die Kondensation von Biphenylaldehyd mit Benzyl-äthylanilin wie oben beschrieben. Die Reinigung

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. Plum, Bonn.

der Leukobase erfolgte durch Umlösen aus Benzin-Alkohol.
 Farblose Nadeln vom Schmp. 97°.

0,1212 g Subst.: 4,9 com N (18°, 771 mm).¹⁾

$C_{11}H_{11}N_2$ Ber. N 4,78 Gef. N 4,81

Carbeniumperchlorat (Biphenylgrün D, Formel Tab. 3)

Die Oxydation der Leukobase und die Überführung der nicht isolierten Carbinolbase in das Perchlorat erfolgten wie oben angegeben. Die Reinigung aus heißem Eisessig und Wasser ergab grüne, glänzende Kryställchen, die gegen 210° unter Zersetzung schmolzen. Das Salz mußte durch längeres Trocknen von wenig anhaftendem Eisessig befreit werden.

0,128 g Subst.: 0,0274 g AgCl.

$C_{13}H_{11}N_2O_4Cl$ Ber. Cl 5,2 Gef. Cl 5,3

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Frl. Leonhard, Bonn.

Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose

Von C. H. Möllering

(Eingegangen am 13. Juni 1933)

Schwefelsäureester der Cellulose — und zwar ein Tri- und Tetraester — sind von Traube¹⁾ und Mitarbeitern durch Einwirkung getrockneten SO₂-Gases auf Cellulose dargestellt worden. Gebauer-Füllnegg und Mitarbeiter²⁾ haben bei Versuchen, Cellobiose als Zwischenstufe des Celluloseabbaus in größerer Ausbeute zu gewinnen, den von Claisson³⁾ früher beschriebenen Monochlorglucosetetraschwefelsäureester durch Umsetzung von Cellulose mit Chlorsulfonsäure erhalten. Weitere Mitteilungen Gebauer-Füllneggs⁴⁾ berichten über Pyridinsalze eines Trischwefelsäureesters der Cellulose, die durch Sulfonierung von Pyridin mit Chlorsulfonsäure und Eintragen von Cellulose in die Pyridinsulfonsäure hergestellt wurden.

Die Anwendung von Fluorsulfonsäure zur Gewinnung definierter organischer Körper ist von Steinkopf⁵⁾ gezeigt worden, wobei sich besonders in der aromatischen Reihe eine große Anzahl sehr beständiger Verbindungen ergaben. Beim Auflösen von Cellulose in hochkonzentrierter Salzsäure und nach Entfernung der Salzsäure durch Silbercarbonat fanden Willstätter⁶⁾ und Zechmeister⁷⁾ eine Reihe von mit Alkohol fällbarer Fraktionen, von denen Cellotetrose und Cello-triose bestätigt wurden. Nach Schlubach⁸⁾ löst getrockneter

¹⁾ Ber. 61, 754 (1928).

²⁾ Monatsh. 50, 324 (1928).

³⁾ Dies. Journ. [2] 20, 18 (1879).

⁴⁾ Ber. 61, 2000 (1928). Journ. Americ. chem. Soc. 52, 2849 (1930).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 117, 1 (1927).

⁶⁾ Ber. 62, 722 (1929).

⁷⁾ Ber. 64, 854 (1931).

⁸⁾ Angew. Chem. 45, 245 (1932).

100prozent. Chlorwasserstoff unter geeigneten Bedingungen Cellulose quantitativ zu niedrig molekularen Glucoseanhydriden auf. Eine Anhydrierung der Cellulose zu Cellan hat Helfferich¹⁾ bei der Einwirkung wasserfreier Flußsäure gefunden und durch Darstellung eines Acetylcellans erhärtet. Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose sind dagegen Untersuchungen nicht bekannt geworden. Einer Anregung von Herrn Prof. Dr. Steinkopf folgend wurden orientierende Versuche auf diesem Gebiet angestellt.

Trägt man Cellulose unter guter Kühlung in etwa die 3—4fache Menge Fluorsulfonsäure ein, so erfolgt eine — anfangs schnell, gegen Ende langsamer verlaufende — vollständige Auflösung der Cellulose zu einer dicklichen, braunen, fast klaren Flüssigkeit. Um das bei dieser Reaktion gebildete Cellulosederivat zu identifizieren, wurden zahlreiche Wege eingeschlagen, ohne daß es leider gelang, den Körper zu identifizieren bzw. seine Konstitution sicherzustellen. Das in der überschüssigen Fluorsulfonsäure gelöste Reaktionsprodukt gibt beim Eintragen in Wasser eine vollständig klare, gelblich gefärbte Lösung saurer Reaktion von angenehm mostartigem Geruch. Aus der Menge des zur Neutralisation verbrauchten Alkali kann auf die Bildung eines Cellulosefluorsulfonsäureesters geschlossen werden. Die beobachteten besonderen Schwierigkeiten bei der Isolierung des Körpers sind nachstehend näher erörtert.

Versuche: In einem Platintiegel werden in 18 g Fluorsulfonsäure unter guter Kühlung 5 g entfettete, gewaschene und bei 105° getrocknete Cellulose (Watte) eingetragen. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde wird eine dunkelbraune Lösung von hoher Viskosität erhalten. Die Lösung ist bei Feuchtigkeitsabschluß einige Zeit beständig, jedoch färbt sie sich nach 24 Stunden tiefschwarz; ein Zeichen, daß Zersetzung eintritt.

Eine derart hergestellte Lösung wurde in verschlossenem Eisengefaß 5 Tage bei Temperaturen unter -50° aufbewahrt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur war die Lösung unverändert, insbesondere waren keine Krystalle abgeschieden. Bei gleichen Bedingungen wirkt Chlorsulfonsäure ganz anders

¹⁾ Ann. Chem. 476, 150 (1929).

auf Cellulose ein: die restlose Auflösung von 3 g Cellulose in 14 g Chlorsulfonsäure erfolgt erst in etwa 1—2 Tagen, nach 3 Tagen sind aber schon die ersten abgeschiedenen Krystalle des Monochlorglucosetetraschwefelsäureesters festzustellen. Letzterer Ester kann ohne vorherige Isolierung leicht acetyliert und das Acetylierungsprodukt isoliert werden.¹⁾ Das Reaktionsprodukt aus Fluorsulfonsäure und Cellulose hingegen gibt bei Anwendung verschiedener Acetylierungsmittel und Variierung der äußeren Bedingungen kein isolierbares Acetylprodukt, vielmehr zerstört die überschüssige Fluorsulfonsäure sehr rasch jedes Acetylierungsmittel.

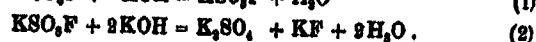
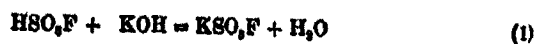
Unter Annahme eines Cellulose-tri- bzw. eines -tetrafluorsulfonsäureesters wurden äquivalente Mengen Fluorsulfonsäure und Cellulose zusammengebracht. Eine quantitative Umsetzung wurde nicht erreicht, da die Cellulose — sowohl Watte wie Filtrierpapier — an den Benetzungstellen stark aufquoll und eine vollständige Durchtränkung des Materials auch im Vakuum verhindert wurde. Mit Benzolsulfofluorid oder Nitrobenzol verdünnte Fluorsulfonsäure durchtränkt die Cellulose vollständig, jedoch tritt infolge der Verdünnung auch nach zehn- und mehrtägiger Einwirkungszeit keine quantitative Umsetzung ein. Wird ein derartiges Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen, so bleibt neben einer hellbraunen, stark sauren Lösung, die umgesetzten Ester enthält, der weitaus größere Teil der Cellulose als krümelige, teilweise angegriffene Masse zurück.

Es wurden zu einer Lösung von 5 g Cellulose in 18 g Fluorsulfonsäure Benzolsulfofluorid bzw. Nitrobenzol zugegeben, eine Ausfällung des Esters trat nicht ein. Auch mit anderen Lösungsmitteln konnten weder Fraktionen ausgeschüttelt noch Fällungen bewirkt werden.

Daß jedoch Fluorsulfonsäure nicht lediglich eine Depolymerisation der Cellulose zu wasserlöslichen Abbauprodukten (Glucoseanhydriden) bewirkt, sondern daß tatsächlich Esterbildung eintritt, ist aus den nachfolgenden Beobachtungen zu schließen. Eine wäßrige Lösung, erhalten durch Eintragen des Reaktionsgemisches von 5 g Cellulose und 20 g Fluorsulfonsäure in etwa 100 ccm Wasser, verbraucht zu ihrer Neu-

¹⁾ Monatsh. 50, 326 (1928).

tralisation eine bestimmte Menge Alkali. Fluorsulfonsäure reagiert mit Kalilauge in den Stufen:



Nach (1) und (2) werden für 20 g Fluorsulfonsäure 33,66 g KOH bzw. 120 ccm 5n-KOH-Lösung verbraucht. Die vorliegende Lösung verbraucht jedoch nur 57,5 ccm 5n-KOH-Lösung, was einer an die Cellulose gebundenen Menge von 12,1 g Fluorsulfonsäure entspricht. Unter Zugrundelegung eines Trifluorsulfonsäureesters binden 5 g Cellulose 9,75 g Fluorsulfonsäure, bzw. als Tetrafluorsulfonsäureester 12,4 g Fluorsulfonsäure. Obwohl hieraus auf das Vorliegen eines Gemisches von hauptsächlich Tetrafluorsulfonsäureestern und geringer Menge Triestern geschlossen werden kann, besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei hauptsächlichlicher Bildung des Tetraesters dessen Fluorgruppe durch Alkali unter Bildung des entsprechenden Kalisalzes des Cellulose-tetra-schwefelsäureesters abgespalten wird. Rein rechnerisch lassen sich leider diese Umsetzungen auch deshalb nicht verfolgen, weil die überschüssige Fluorsulfonsäure durch Hydroxyl nur zu einem Teil nach Gleichung (2) zerfällt, und so auch die Bildung der sehr beständigen Alkalisulfonfluoride möglich ist.

Es wurden deshalb Wege gesucht, um die überschüssige Fluorsulfonsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Bei der Dialyse der sauren wie auch der mit Kalilauge neutralisierten Lösung konnte eine Anreicherung des Celluloseesters nicht erzielt werden. Nach den Versuchen von Biltz¹⁾ und Haller²⁾ diffundieren auch organische Farbstoffe, die mehrere Sulfogruppen enthalten, durch Membrane, während die entsprechenden Farbstoffe ohne diese hydrophilen Gruppen nicht diffundieren.

Traube³⁾ entfernte bei seinen Versuchen die überschüssige Schwefelsäure durch Behandlung der wäßrigen Lösung mit Bleicarbonat, Abfiltrieren des gebildeten Bleisulfates und Zersetzen des in kleinen Mengen gebildeten Bleisalzes des Cellu-

¹⁾ Kolloid-Ztschr. 8, 266 (1911).

²⁾ Kolloid-Ztschr. 36, 86 (1925).

³⁾ Ber. 61, 756 (1928).

loseschwefelsäureesters durch Schwefelwasserstoff. Die Trennung mittels Erdalkalisalzen schied nach Traubes Beobachtungen aus, da der Ester deutlich fällungsverhindernde Eigenschaften aufweist. Gleiche Feststellungen wurden auch für den vorliegenden Fluorsulfonsäureester getroffen. Aber auch die Fällung mit Bleicarbonat führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da wohl der Teil der überschüssigen Fluorsulfonsäure, der in Schwefelsäure und Fluorwasserstoff zerfällt, durch Bleicarbonat ausgefällt wird; gleichzeitig wird aber eine entsprechende Menge Bleisulfosulfid gebildet, das in Wasser gelöst bleibt. Die filtrierten Niederschläge von Bleisulfat und Bleifluorid enthalten beträchtliche Mengen des Celluloseesters adsorptiv gebunden; das Filtrat enthält den Ester, geringe Mengen seines Bleisalzes und erhebliche Mengen Bleisulfosulfid. Offenbar ist das Gleichgewicht:



von ausschlaggebendem Einfluß, denn bei Verdünnung des Filtrates mit Wasser fällt erneut Bleisulfat aus. Durch die Behandlung mit Bleicarbonat wurde unter ziemlichen Verlusten nur eine Anreicherung des Esters erzielt. Es wurden z. B. 5 g in 18 g Fluorsulfonsäure gelöste Cellulose in 100 ccm Eiswasser gegeben und mit 35 g Bleicarbonat versetzt. Der entstandene Niederschlag ist schwach bräunlich gefärbt; Blei, Fluor und Schwefel sind darin nachweisbar, beim Trocknen findet teilweise Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung statt. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und von den beträchtlichen Mengen Bleisulfid abfiltriert. Das Filtrat reagiert danach stark sauer und verbrauchte zur Neutralisation 34,4 ccm 5n-Kalilauge. Rückschlüsse aus dem Alkaliverbrauch lassen sich nicht ziehen, da der Anteil des durch das Bleisulfat adsorptiv gebundenen Esters nicht bestimmbar ist. Die neutralisierte Lösung wurde im Vakuum bei 40–50° eingeeengt; höhere Temperaturen mußten vermieden werden, da die Lösung dann sehr rasch wieder sauer wurde. Aus der auf etwa 50 ccm eingeeengten Lösung fiel beim Abkühlen auf 0° C 6,8 g eines schwach gelblich gefärbten kristalloiden Pulvers aus.

Auf diesem Wege gewonnene Niederschläge sind in Wasser leicht löslich; die Lösung schäumt stark und erhöht die Netz-

fähigkeit. Durch Fällung mit Äthylalkohol wurden aus ihr eine Reihe Fraktionen gewonnen und analysiert. Nach Trocknen auf Tonteller und im Vakuum wurden Schwefel-, Kalium- und Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Fraktionen bestimmt. Kalium wurde in einer großen Anzahl Bestimmungen zwischen 13,3 und 13,8% gefunden, Schwefel übereinstimmend zu 20,5%; die Werte der Kohlenstoffbestimmung schwanken zwischen 3,5 und 4,0%, bei diesen geringen Mengen konnte die Bestimmung jedoch nicht sehr zuverlässig ausgeführt werden. Mikrobestimmungen konnten nicht ausgeführt werden. Auch die üblichen Fluorbestimmungsmethoden versagten, ebenso die von Kurtenacker¹⁾ angegebene und von Davies²⁾ für organische Sulfofluoride erprobte Methode der Titration mit Aluminiumchloridlösung, da bei der vorliegenden Substanz der Indikatorumschlag zu langsam erfolgte.

Unter Berücksichtigung der Analysenwerte und auf Grund der Beobachtungen kann angenommen werden, daß in den gefällten Fraktionen ein Gemisch von Kaliumsulfonfluorid mit dem Kalisalz eines Celluloseschwefelsäureesters vorliegt, und daß beide ungefähr gleiche Wasserlöslichkeit haben. Versuche mit anderen Fällungsmitteln ergaben keine besser deutbaren Resultate. Die Bildung eines Fluorcelluloseschwefelsäureesters bzw. eines Kalisalzes bleibt hypothetisch. Die Fällung der überschüssigen Fluorsulfonsäure mit Nitron wurde nicht versucht. Andere Methoden zur Reindarstellung der Verbindungen konnten nicht gefunden werden.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 82, 211 (1930).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 53, 2106 (1931).

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der
Universität Rostock

Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen¹⁾

Von Friedrich Schenck

(Eingegangen am 15. Juni 1932)

A. Unter den Umlagerungserscheinungen verdienen die Ringverengerungen besonders deshalb Interesse, weil die verschiedensten Theorien aufgestellt wurden, um den Reaktionsverlauf plausibel zu machen, aber keine dieser Theorien völlig befriedigt. Die Ringverengerungen stellen meist nur spezielle Fälle sonst auch bekannter Umlagerungen vor. Damit eine solche eintreten kann, muß die reaktionsfähige Gruppe direkt am Ring haften; ist sie dagegen um ein Kohlenstoffatom vom Ringe entfernt, so kann der Ring erweitert werden. Nach der bekannten Linnemannschen Reaktion²⁾ geht zum Beispiel das Tertiärbutylmethylamin unter Wanderung eines Methyls in das Dimethyl-äthyl-carbinol über³⁾:



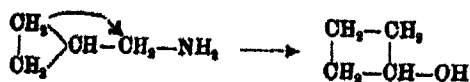
Sind aber zwei der Methylene zu einem Ringe geschlossen, so kann man Ringerweiterung beobachten. Das Cyclopropylmethylamin geht unter der Einwirkung der salpetrigen Säure

¹⁾ Habilitationsschrift, Rostock, Juni 1931.

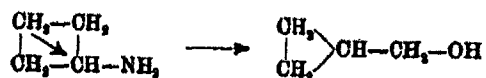
²⁾ Vgl. darüber eine Zusammenstellung von Wolff, Ann. Chem. 394, 28 (1912); Linnemann, Ann. Chem. 144, 129 (1867); 161, 43 (1872); 162, 8 (1872); Ber. 10, 1111 (1877); V. Meyer, Ber. 9, 535 (1876); Ber. 10, 130 (1877).

³⁾ Freund, Lenz, Ber. 24, 2152 (1891).

wenigstens teilweise ganz analog obiger Reaktion in Cyclobutanol über¹⁾:



Haftet die Aminogruppe direkt am Ring, so tritt wieder entsprechend der oben angeführten Reaktion Ringverengung ein. Cyclobutylamin liefert Cyclo-propyl-carbinol²⁾:



Man sieht, daß es sich um eine allgemein gültige Reaktion handelt. Ähnliche Beispiele ließen sich für die Retro-pinakolinumlagerung, Pinakolinumlagerung und andere Umlagerungen aufführen. Ringverengung und Ringerweiterung sind also nur spezielle Fälle sonst auch gültiger Umlagerungsreaktionen. Da bei allen diesen Reaktionen die Wanderung des Radikals von einem Kohlenstoffatom zum nächst benachbarten geht, ist zu vermuten, daß in allen Fällen wohl ähnliche Ursachen die Umlagerungen hervorrufen und daß alle diese Reaktionen im Grunde genommen einander nahe verwandt sind. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, daß bei den Ringverengungen und Ringerweiterungen die Zahl der Ringglieder fast ausnahmslos nur um ein Glied vermindert oder vermehrt wird.

Trotzdem schon sehr viel über diese Reaktionen bekannt geworden ist, gelingt es noch immer nicht recht, die Ursachen der Umlagerungen ganz klar zu legen. Auch empfindet man es als Mangel, daß für die verschiedenen einander sehr ähnlichen Reaktionen kein einheitliches Schema gebraucht wird, das alle diese Umlagerungen genügend zu erklären vermag.

Ein ausgezeichnetes Material, die Ringverengungen mittels salpetriger Säure näher zu studieren, läßt sich

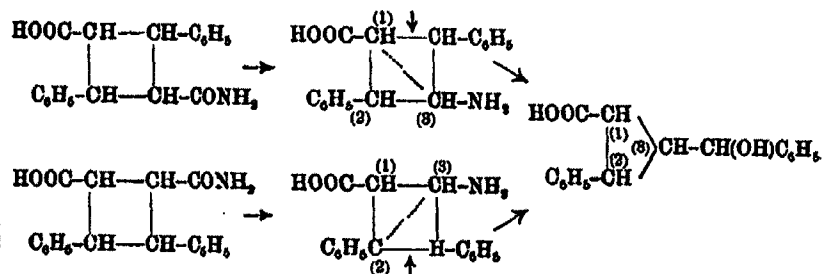
¹⁾ Demjanof²⁾, Journ. Russ. Physik.-Chem. Ges. 39, 1077 (1907); Ber. 40, 4898 (1907).

²⁾ Demjanoff, Ber. 40, 4961 (1907).

durch Hofmannschen Abbau aus den Amidsäuren der Truxill- und Truxinsäuren, die dank der sorgfältigen Untersuchungen von Stoermer in großer Zahl bekannt geworden und weitgehend in ihrer Konstitution und Konfiguration aufgeklärt sind, gewinnen. Die so erhaltenen Aminosäuren¹⁾ sind natürlich wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit den Truxill- und Truxinsäuren ihrer Konfiguration nach auch bekannt. Gelingt es, die Konstitution und Konfiguration der durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitrosylbromid aus diesen Aminosäuren hervorgehenden ringverengerten Säuren einwandfrei zu klären, so muß damit die Möglichkeit gewonnen werden, durch Vergleich der Stellung der Gruppen am Ring vor und nach der Reaktion und durch Vergleich der aus den verschiedenen Aminosäuren gewonnenen ringverengerten Säuren auf den Mechanismus der Reaktion zu schließen.

Daher wurden auch, nachdem einmal bei einigen Säuren festgestellt war, daß Ringverengung eintritt, nach und nach auch die andern Truxill- und Truxinaminsäuren hergestellt und der Ringverengungsreaktion unterworfen.

In der gemeinsam mit Stoermer und Pansegrau erfolgten Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von Nitrosylbromid oder Nitrit auf Truxill- und Truxinaminsäuren unter Ringverengung 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren in guter Ausbeute entstehen.

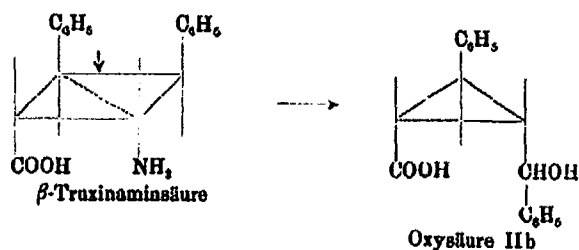


¹⁾ Die Aminosäuren seien im folgenden der Kürze halber Truxill- bzw. Truxinaminsäuren genannt und mit den Präfixen ausgestattet, die den Amidsäuren zukommen, aus denen sie hervorgegangen sind. Vgl. auch Stoermer, Keller, Ber. 64, 2784 (1931).

²⁾ Ber. 60, 2566 (1927).

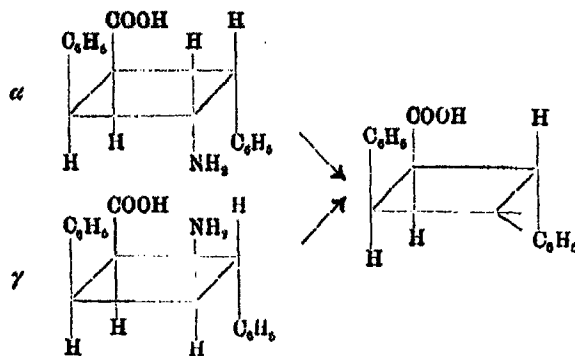
Die Konstitution der erhaltenen Säuren wurde schon damals ganz einwandfrei geklärt und von den acht theoretisch möglichen Oxyssäuren sind bereits fünf beschrieben. In dieser Arbeit wird im Teil B gezeigt, daß auch die fehlenden drei weiteren isomeren 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren erhalten werden können. Damit sind alle acht theoretisch möglichen racemischen Oxyssäuren bekannt, eine Tatsache, die eine erneute Stütze für die angenommene Konstitution der Oxyssäuren bildet.

Betreffs der Konfiguration der 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren war schon früher¹⁾ angenommen, daß bei der Ringverengung die Stellung der Phenyl- und Carboxylgruppe in bezug auf die Ringebene nicht verändert wird. Diese Annahme scheint sich zu bestätigen, wie im Teil E näher dargelegt wird. Es tritt also Ringverengung ein unter Wahrung der Lagerung der an der Reaktion nicht beteiligten Gruppen. Aus dem Vierring wird unter Lösung einer Ringbindung ein Kohlenstoffatom herausgedrängt. Die frei werdende Vier-Ringbindung vermittelt die neue Bindung des Cyclopropanringes. Als Beispiel sei die β -Truxinsäure angeführt.



In der angeführten Arbeit¹⁾ wurde versuchsweise angenommen, daß die Abspaltung der Aminogruppe analog der Formulierung vor sich gehe, die Tiffeneau für die Retro-pinakolinumlagerung gegeben hat. Diese Auffassung ist jedoch nicht aufrechtzuerhalten, da das Zwischenprodukt mit den beiden freien Valenzen für die α - und γ -Truxillsäure identisch sein müßte:

¹⁾ Ber. 60, 2566 (1927).



Schon damals wurde mitgeteilt, was durch die Arbeit von Stoermer und Keller¹⁾ bestätigt wird, daß beim Abbau der α -Truxillsäure hauptsächlich Oxyssäure IIIa erhalten wird, eine Säure, die beim Abbau der γ -Säure nicht beobachtet werden konnte. Da also aus der α - und γ -Säure verschiedene Produkte entstehen, ist ein gleiches Zwischenprodukt für beide Reaktionen, mithin obige Formulierung, unbedingt zu verwerfen.

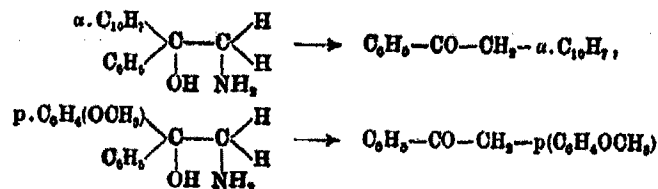
Aber auch eine Formulierung, die eine Abspaltung von Wasserstoff und NH_2 unter Bildung eines Dreiringes annimmt, analog der früher von Zelinsky²⁾ für die Retropinakolinumlagerung gebrauchten, dann aber von Semmler und Montagne³⁾ verworfenen Formulierung, ist wegen der Analogie zur Retropinakolinumlagerung kaum denkbar. So nehmen auch Luce und Orechhoff⁴⁾ bei der Desamidierung des 1-Phenyl-2-amino-1- α -naphthyl-äthanol-1 und des 1-Phenyl-2-amino-1-p-anisyl-äthanol-1 keine Bildung eines Drei- bzw. Vier-ringes an, sie glauben vielmehr, daß der α -Naphthyl- bzw. p-Anisylrest unverändert wandert.

¹⁾ Stoermer u. Keller, Ber. 64, 2788 (1931).

²⁾ Zelinsky u. Zelikow, Ber. 34, 3251 (1901).

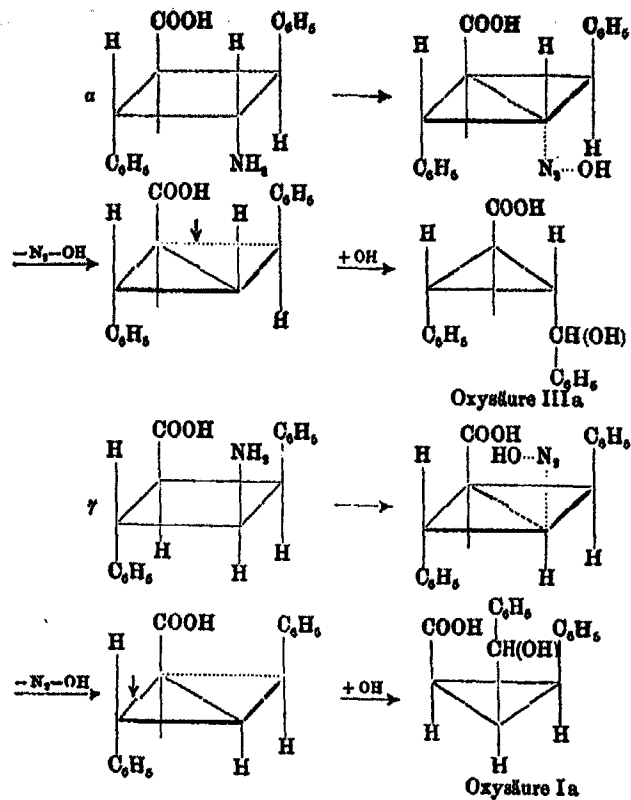
³⁾ Semmler, Ber. 85, 1018 (1902); Montagne, Rec. Trav. chim. d. P. B. 25, 879 (1906); Meerwein, Ann. Chem. 405, 139 (1914).

⁴⁾ Luce, Compt. rend. Acad. Sciences 180, 145 (1925); Orechhoff u. Roger, ebenda 180, 70 (1925); vgl. auch Mc Kensie, Ber. 62, 1786 u. 1787 (1929).



Es bleibt also die Annahme, daß die Abspaltung der NH_2 -Gruppe allein genügt, um zu einem Zwischenprodukt zu gelangen, das der Umlagerung unterliegt. Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Nitroxylobromid entstehenden Diazoverbindungen spalten sofort Stickstoff ab, ein Zeichen, daß die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms, das den Stickstoff trägt, vom Stickstoff nur noch wenig beansprucht werden. Die nicht gebundenen Kräfte suchen naturgemäß die beiden benachbarten Kohlenstoffatome stärker anzuziehen. Die so einseitig in Anspruch genommenen beiden Kohlenstoffatome binden daher nur noch einen Teil der Valenzkräfte des vierten Ringkohlenstoffatoms. Der nicht gebundene Rest kann sich an der Absättigung der von dem Kohlenstoffatom, das die Aminogruppe trug, ausgehenden Kräfte beteiligen. Nach Abspaltung des Stickstoffs werden die verstärkten Kräfte noch weiter vergrößert, während die geschwächten noch weiter abnehmen. Es kommt zum Bruch des Vierringes an der schwächsten Stelle. Damit ist aber der Dreiring fertig. Was nun folgt, ist die Anlagerung des Hydroxyls und die Lagerung des Benzoxyls gemäß einer möglichen Stellung. Die Benzoxylgruppe scheint aber in die Stellung der Aminogruppe zu rücken, da aus den bis jetzt abgebauten cis-Dicarbonsäuren, aus der β -, ζ -Truxin- und γ - und ϵ -Truxillsäure, nur lactonbildende Oxy Säuren gewonnen werden, während aus den trans-Dicarbonsäuren, aus der α -Truxill- und δ -Truxinsäure, neben den Lactonen, die wohl bei der Reaktion wegen der leichten Bildung der Lactone entstehen, auch die Oxy Säure IIIa gebildet wird, welche Benzoxyl und Carboxyl auf verschiedenen Ringseiten trägt. Die Stärke der wirkenden Kräfte sei nach dem Vorgange von Meerwein¹⁾ durch stärker und schwächer gezogene Bindungen angedeutet.

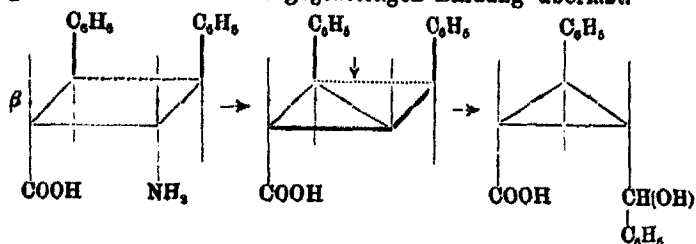
¹⁾ Meerwein, Ann. Chem. 419, 124 (1919); vgl. auch dort die Ann.



Daß bei der Abspaltung bzw. Umlagerung einer Gruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine bestimmte Anordnung der übrigen drei Gruppen wenigstens teilweise beibehalten werden kann, ist neuerdings von verschiedenen Forschern gezeigt.¹⁾

¹⁾ Erhaltung der optischen Aktivität bei der Beckmannschen Umlagerung: Jones u. Wallis, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 169 (1926). — Erhaltung der optischen Aktivität bei der Semi-pinakolin-Umlagerung: Mc Kenzie u. Dennler, Ber. 60, 220 (1927); Mc Kenzie u. Roger, Ber. 62, 278 (1929). — Erhaltung der optischen Aktivität bei der Semi-pinakolin-desamidierung: Bettsieche u. Ehrlich, Ztschr. physiol. Chem. 180, 1 (1928) [Chem. Zentralbl. 1928, II, 3045]; Kanoo u. Yaguchi, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 46 (1927) [Chem. Zentralbl. 1928, II, 51]; Mc Kenzie, Roger u. Wills, Journ. Chem. Soc. London (1926), S. 779;

Bei den Truxillsäuren ist es gleich, an welcher Seite von der Carboxylgruppe die geschwächte Bindung bei der Umlagerung gesprengt wird. Immer werden — bei den asymmetrisch gebauten Ausgangssäuren allerdings einander isomere — 8-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren entstehen. Tatsächlich scheint der Ring an beiden Stellen aufzureißen, da die verschiedensten Oxyssäuren gewonnen werden. Bei den Truxinsäuren muß der Ring aber zwischen den Phenylen zerstört werden. Würde er nämlich zwischen Phenyl und Carboxyl gesprengt, so müßten Cyclopropan-oxy-essigsäuren entstehen, die bisher beim Abbau keiner der untersuchten Säuren gefunden sind. Daß der Ring gerade zwischen den Phenylen reißt, wird aus der großen Valenzbeanspruchung der Phenyle klar, die den tragenden Ringkohlenstoffatomen nur noch abgeschwächte Kräfte zur gegenseitigen Bindung überläßt.

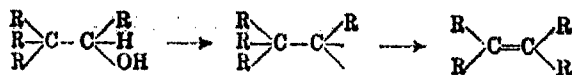


Es wird abzuwarten sein, wie sich die hier mitgeteilten Grundsätze beim Abbau der übrigen Truxill- und Truxinsäuren bewähren.

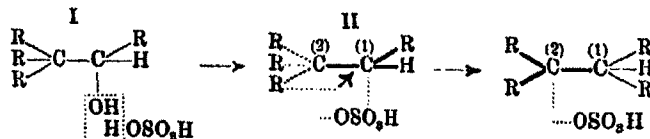
In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Linnemannsche Reaktion anderen Umlagerungen sehr ähnlich ist, daß es also möglich sein müßte, alle diese Umlagerungen auf gleiche Ursachen zurückzuführen. Z. B. verläuft die Retro-pinakolin-Umlagerung ganz analog der der Amine, nur daß die Anlagerung von OH nicht stattfindet, weil wasserabspaltende Mittel zur Umsetzung gebraucht werden. Es liegt daher nahe, zu fragen, ob nicht das bisher gebrauchte Schema, das von Tiffeneau¹⁾ aufgestellt ist, einer Nachprüfung unterzogen werden muß.

Mc Kenzie u. Roger, Ber. 62, 277 (1929); Mc Kenzie u. Mills, Ber. 62, 288 (1929).

¹⁾ Tiffeneau, Revue générale d. sciences pures et appliqués 18, 583 (1907).



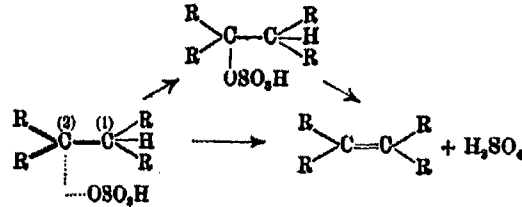
Daß gleichzeitig mit der OH-Gruppe das benachbarte Wasserstoffatom fortgeht, ist durch nichts bewiesen, lediglich die Beobachtung, daß schließlich Wasser abgespalten wird und daß stets ein Wasserstoffatom neben der OH-Gruppe zu finden ist, hat Veranlassung zu dieser Auffassung gegeben. Bei der Desamidierung wird, wie oben gezeigt, das benachbarte Wasserstoffatom nicht abgespalten. Die Umlagerung tritt vielmehr ohne Wasserstoffablösung vom Kohlenstoff ein. Es liegt also nahe, dies auch für die Retropinakolin-Umlagerung anzunehmen. Auch tritt bei den Pinakonen dieselbe Umlagerung ein, ohne daß überhaupt ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe direkt benachbart ist. Man könnte die Retro-pinakolin-Umlagerung unter Benutzung der für die Desamidierung oben gebrauchten Grundsätze¹⁾ wie folgt deuten:



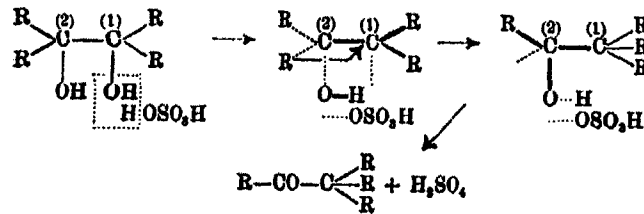
Die OH-Gruppe wird durch den Einfluß der Säure abgelöst. Das Wasserstoffatom erscheint im Gegensatz zur Formulierung von Tiffeneau zunächst recht fest am Kohlenstoff gebunden, während die auf der linken Seite des Moleküls stehenden Radikale ganz locker am Kohlenstoffatom 2 haften. Es kommt nun darauf an, welche Reaktion schneller geht, die Anlagerung des Restes $-\text{OSO}_3\text{H}$ zum Ester an die freie Valenz oder die Umlagerung. Wie bekannt tritt die Umlagerung ein. Damit werden die am Kohlenstoffatom 2 verbleibenden Radikale fest gebunden und die am ersten Kohlen-

¹⁾ Meerwein [Ann. Chem. 453, 32, 33 (1927)] konnte für die Retropinakolin-Umlagerungen des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrates zeigen, daß ein „Zusammenhang zwischen Umlagerung und Ionisation der Ester“ zu bemerken ist, und ist der Ansicht, daß „nur die Ionen umlagerungsfähig sind“. Die in dieser Arbeit formulierten Reste stellen auch Ionen dar, die mitgeteilten Grundsätze berühren sich also aufs engste mit den Folgerungen Meerweins.

stoffatom haftenden gelockert. Das Spiel könnte also in umgekehrter Richtung zurücklaufen. Da das Wasserstoffatom jedoch geringere Kräfte in Anspruch nimmt, als eins der anderen Radikale, so ist die Bindung der Reste R am Kohlenstoffatom 1 jetzt fester, als sie gemäß der Formel II am Kohlenstoffatom 2 gewesen ist. Daher wird die Rückumlagerung vermieden. Es können nun zwei Fälle eintreten. Erstens kann der Rest $-\text{OSO}_3\text{H}$ an die freie Valenz des Kohlenstoffatoms 2 angelagert werden. Schwefelsäureabspaltung führt dann zum Olefin. Oder es kann sich der gelockerte Wasserstoff mit dem Rest $-\text{OSO}_3\text{H}$ direkt vereinigen unter gleichzeitiger Bildung des Olefins.



Bei der Pinakolin-Umlagerung ist ähnliches anzunehmen. Folgende Formeln mögen dies veranschaulichen:



Der Rückumlagerung wirkt hier das Vermögen des Sauerstoffs entgegen, einen großen Teil der Valenzkräfte des zweiten Kohlenstoffatoms aufnehmen und den Wasserstoff unter Bildung des Ketons entlassen zu können. Welche Hydroxylgruppe bei asymmetrisch gebauten Pinakonen zunächst abgelöst wird, hat Meerwein in einer ausgezeichneten Arbeit¹⁾ dargetan unter Benutzung der Valenzbeanspruchung der verschiedenen Radikale.

¹⁾ Meerwein, Ann. Chem. 419, 121 ff. (1919).

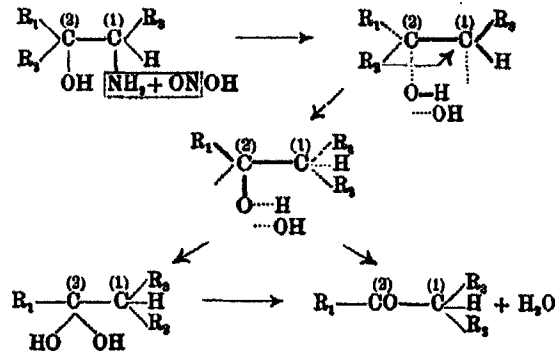
Im Gegensatz zur Auffassung von Tiffeneau¹⁾, der sich auch Meerwein angeschlossen hat, wird nach obiger Formulierung das Wasserstoffatom der OH-Gruppe am 2. Kohlenstoffatom erst nach der Umlagerung abgespalten. Es erscheint nach der neuen Auffassung vor der Umlagerung sogar besonders fest am Sauerstoff gebunden, da die Sauerstoffbindung zum Kohlenstoffatom zunächst gelockert wird. Erst nach erfolgter Umlagerung erscheint das Wasserstoffatom gelockert.

Aus Tiffeneaus Zwischenprodukt mit den beiden freien Valenzen sollte man die Bildung eines Äthylendioxydes erwarten,



dessen Zwischenbildung ja auch häufig erörtert worden ist.

Die Semi-pinakolin-desamidierung würde sich wie folgt darstellen:

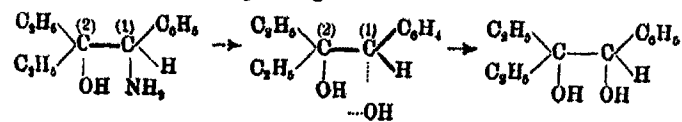


Es sind aber Körper bekannt geworden²⁾, bei denen die Umlagerung nicht oder nur teilweise stattfindet. In diesen Substanzen ist R₂ ein Phenyl, das in der Lage ist, einen größeren Betrag der am Kohlenstoffatom 1 freiwerdenden Kräfte zu binden. Das Kohlenstoffatom 2 ist unter diesen Umständen nicht ganz so stark vom Kohlenstoffatom 1 in

¹⁾ Tiffeneau, Compt. rend. 143, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] 10, 330, 373 (1907); Revue générale des Sciences pures et appliquées 18, 589 (1907); Meerwein, Ann. Chem. 396, 215 (1913).

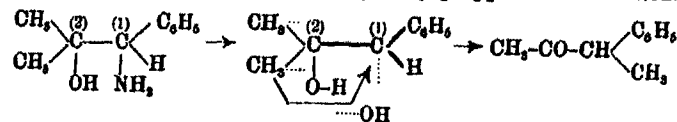
²⁾ Mc Kenzie u. Leslie, Ber. 62, 289 ff. (1929).

Anspruch genommen, als wenn das Radikal R_2 einen geringeren Teil der Valenzkräfte absättigen kann. Damit werden aber die Radikale R_1 und R_2 etwas fester an das Kohlenstoffatom 2 geknüpft. Es kann nun der Fall eintreten, daß die wohl recht leicht bewegliche $-OH$ -Gruppe sich schneller an das Kohlenstoffatom 1 anlagert, als eine Umlagerung statthät. Besonders, wenn die Radikale R_1 und R_2 nur einen geringen Valenzbedarf haben, wie z. B. Äthyl und n-Propyl, kann die Anlagerung der $-OH$ -Gruppe der Umlagerung vorangehen, da die Valenzkräfte der Radikale noch einigermaßen von dem Kohlenstoffatom 2 abgesättigt werden.



Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn die Äthyle durch n-Propyl ersetzt werden.

Anders dagegen werden sich Phenyl und Methyl verhalten. Ihren großen Valenzbedarf vermögen die dem Kohlenstoffatom 2 verbliebenen Kräfte nicht mehr genügend zu binden. Die nicht befriedigten Kräfte suchen Ausgleich am Kohlenstoffatom 1 und verleihen so den Radikalen ein größeres Bestreben zur Wanderung. Es kann dann die Umlagerung der Radikale der Anlagerung der Hydroxylgruppe zuvorkommen.



Ebenso verläuft die Umlagerung, wenn an Stelle der Methylphenyle vorhanden sind.

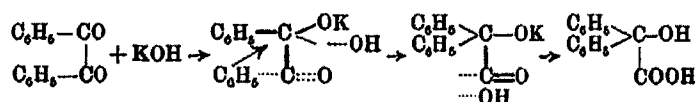
Mc Kenzie¹⁾ führt das unterschiedliche Verhalten darauf zurück, daß die Gruppen mit kleiner Sättigungskapazität (Äthyl, n-Propyl) dem Kohlenstoffatom 2 einen großen Valenzbetrag zur Bindung der Hydroxylgruppe übrig lassen, also eine feste Bindung des Hydroxyls am Kohlenstoff bewirken, während Gruppen mit großer Sättigungskapazität

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 225.

(Phenyl, Methyl) ein locker gebundenes Hydroxyl hervorgerufen.

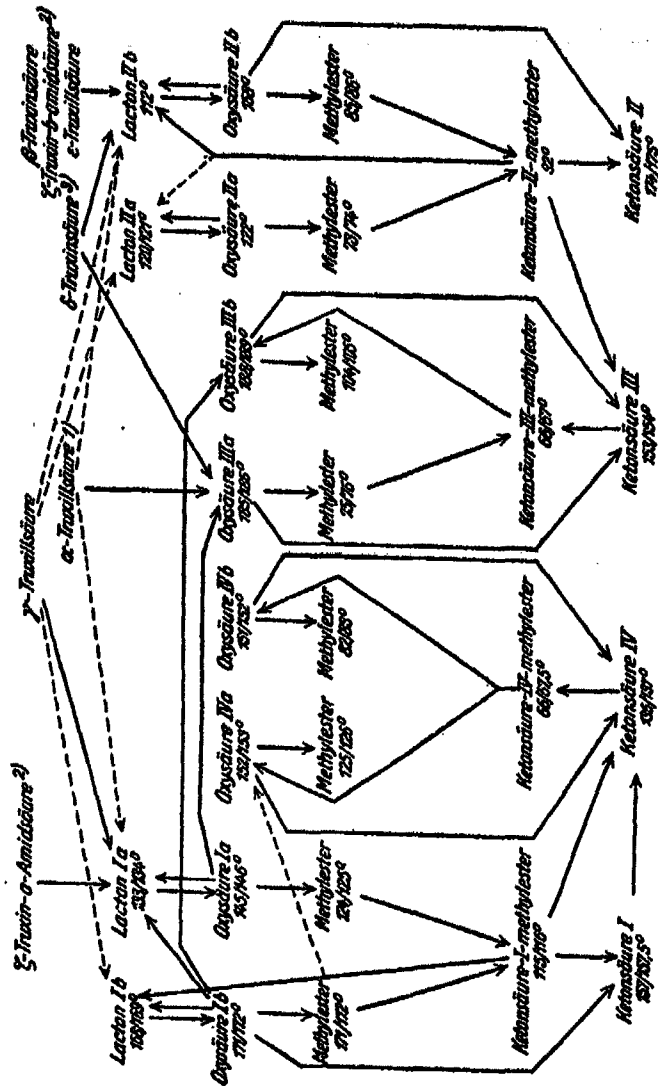
Ein lose gebundenes Hydroxyl soll aber nach der Meinung von Mc Kenzie die Umlagerung begünstigen. Nach dem Schema von Tiffeneau, welches Mc Kenzie benutzt, wird aber nicht die Hydroxylgruppe, sondern das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe bei der Umlagerung gelöst. Das Wasserstoffatom sitzt aber in den Verbindungen am wenigsten fest, in denen das Sauerstoffatom vom Kohlenstoff am stärksten gehalten wird, also bei den Äthyl-(n-Propyl-) Verbindungen. Von diesen würde ich im Gegensatz zu Mc Kenzie unter Zugrundelegung des Schemas von Tiffeneau vermuten, daß sie sich leichter umlagern, als diejenigen (Phenyl-, Methyl-Verbindungen), welche ein locker gebundenes Hydroxyl mit fest gebundenem Wasserstoffatom besitzen. Das Experiment zeigt jedoch, daß die letzteren (Phenyl-, Methyl-) Verbindungen umgelagert werden, und befindet sich nach meiner Meinung im Gegensatz zur Formulierung nach Tiffeneau. Die neue oben dargelegte Formulierung scheint mir die Tatsachen besser zu erklären.

Für die Benzilsäure-Umlagerung käme folgendes Schema in Frage:



Die Umlagerungen werden also in allen diesen Fällen auf das Freiwerden einer Valenz und der damit verbundenen Kräfteverteilung der übrigen Valenzen zurückgeführt. Es gelingt also, alle diese und ähnliche Umlagerungen gleichartig darzustellen.

Im folgenden Abschnitt B wird dargelegt, wie man trotz leicht eintretender Ringsprengungen zu den noch fehlenden Cyclopropan-Oxysäuren gelangt. Im Abschnitt C werden die Umlagerungen der Oxy- und Ketonensäuren besprochen. Der Abschnitt D ist den Ringsprengungen der Oxy- und Ketonensäuren durch Eisessig und Schwefelsäure, die jetzt mit allen 8 Oxy- und Ketonensäuren durchgeführt sind, gewidmet. Der letzte Abschnitt legt dar, wie weit die angenommenen Konfigurationsformeln der Oxy- und Ketonensäuren gesichert erscheinen.



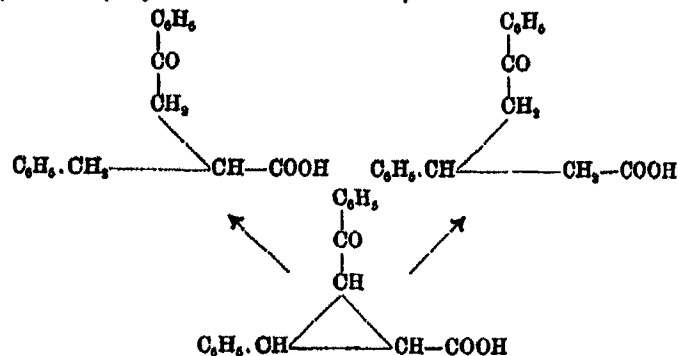
¹⁾ Stoermer u. Keller, Ber. 64, 2789 (1931).

²⁾ Rasenack, Dissertation Rostock 1928.

³⁾ Stoermer u. Asbrand, Ber. 64, 2793 (1931).

B. Die 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren

Von den acht theoretisch möglichen racemischen 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren wurden schon fünf beschrieben¹⁾, nämlich die Oxysäuren Ia und b, IIa und b und IIIa. Oxysäure Ib konnte jedoch nur ein einziges Mal in ganz geringer Menge isoliert werden. Ein Weg zu ihrer Gewinnung ließ sich nicht angeben. Versuche, durch Reduktion der aus den Oxysäuren entstehenden vier Ketonsäuren zu den Oxysäuren zurückzugelangen und eventuell die noch unbekannt Oxysäuren²⁾ zu gewinnen, versagten, da die angewandten Reduktionsmittel unter Ringspaltung zur α - oder β -Phenacyl-hydrozimtsäure führten.³⁾



Es mußte nach einem Reduktionsverfahren gesucht werden, bei dem kein freier Wasserstoff auftritt. Ein solches fand sich in der von Ponnendorf bzw. Meerwein⁴⁾ angegebenen Methode,

¹⁾ A. a. O., S. 2569 wurde gezeigt, daß nur vier racemische 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren theoretisch möglich sind, die als Ketonsäuren I, II, III und IV bezeichnet wurden. Ferner wurde dargetan, daß zu jeder Ketonsäure zwei Oxysäuren gehören — es tritt ja ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom auf —, die willkürlich durch den Zusatz der Indices a und b unterschieden wurden.

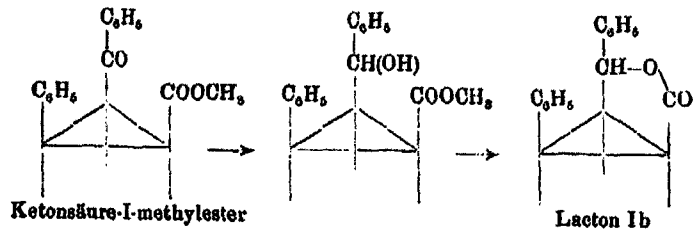
²⁾ Beim Abbau der ζ -a- und ζ -b-Amidsäure (Rasenack, Dissertation Rostock 1929), der α -Truxillamidsäure [Stoermer u. Keller, Ber. 64, 2793 (1931)] und der δ -Truxinamidsäure [Stoermer u. Asbrand, Ber. 64, 2798 (1931)] wurden nur schon bekannte ringverengerte Säuren gewonnen.

³⁾ A. a. O., S. 2571.

⁴⁾ Ponnendorf, Ztschr. angew. Chem. 59, 198 (1926); Meerwein u. Schmidt, Ann. Chem. 444, 221 (1925).

nach der durch Einwirkung von Aluminiumalkoholaten durch Austausch der Oxydationsstufen Ketone zu Alkoholen reduziert werden können. Es gelang, dieses Verfahren auf die Methyl-ester der oben erwähnten Ketonsäuren anzuwenden und so in guter Ausbeute zu den fehlenden Oxyssäuren zu gelangen.

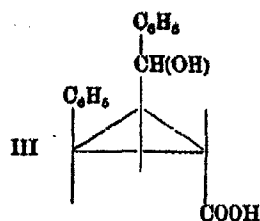
Ketonsäure-I-methylester lieferte sofort jenes nur in Spuren erhaltene Lacton Ib, das mit dem a. a. O. beschriebenen durch Mischschmelzpunkt verglichen (Schmelzp. 168 statt 167°) und durch Rückverwandlung in den Ketonsäure-I-methylester als zum Typus I¹⁾ gehörig, nochmals sichergestellt wurde. Ketonsäure-II-methylester liefert Lacton IIb neben minimalen Mengen Lacton IIa. Zu bemerken ist, daß sofort die Lactone gewonnen werden. Da bei den anderen untersuchten Fällen die Ester der Oxyssäuren entstehen, so ist anzunehmen, daß die Lactone aus den zunächst gebildeten Estern entstehen.



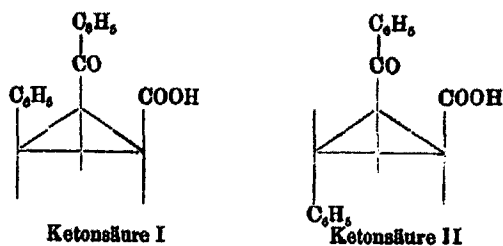
Neben dem Lacton Ib wurde in geringer Menge der Isopropylester der Oxyssäure IVa gefunden. Diese Umlagerung ist begreiflich, da ja die Ketonsäure I sehr leicht in die Ketonsäure IV übergeht (a. a. O. S. 2574). Die Umesterung zum Isopropylester zeigt, daß im Methylester der Alkohol tatsächlich locker gebunden ist, während der Isopropylester recht schwer verseifbar ist.

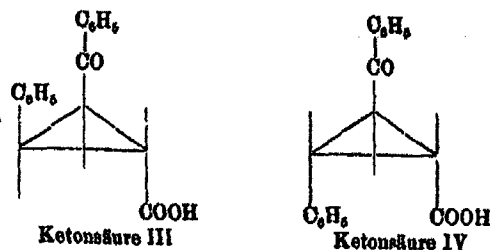
Durch Reduktion des Ketonsäure-III-methylesters gelangt man sehr glatt zum Oxyssäure-IIIb-isopropylester, der durch Verseifung in die bisher unbekannte Oxyssäure IIIb übergeht, die durch Oxydation zur Ketonsäure III ihre Zugehörigkeit zum Typus III erweist. Da sie nicht mit der schon bekannten Oxyssäure IIIa identisch ist, was durch Mischschmelzpunkt und Darstellung des Methylesters sichergestellt ist, wurde ihr der Index b zuerteilt.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 229.



Sowohl bei der Reduktion der Keton säure I als auch der Keton säure III wurde nichts von der *a*-Form beobachtet, obgleich danach gesucht wurde. Es können also höchstens Spuren der *a*-Formen gebildet sein. In beiden Fällen befindet sich jedoch die Benzoylgruppe nicht allein auf einer Seite des Ringes. Sie ist vielmehr bei der Säure I dem Phenyl und Carboxyl, bei der Säure III dem Phenyl allein benachbart. Diesem Umstande ist es vielleicht zuzuschreiben, daß bei der Reduktion die Ketogruppe einer bestimmten Konfiguration des Kohlenstoffatoms der Carbinolgruppe zustrebt, daß also eine Form der Oxysäure ganz bevorzugt gebildet wird. In der Keton säure IV dagegen befindet sich die Ketogruppe allein auf einer Ringseite. Die auf der anderen Seite des Ringes stehenden Phenyl- und Carboxylgruppen haben nicht mehr einen so entscheidenden Einfluß. Man darf also erwarten, daß beide Oxysäuren IV sowohl *a* als auch *b* entstehen, wenn auch ihre Menge noch durch die genannten Gruppen in geringem Maße beeinflußt werden kann. In der Keton säure II steht die Benzoylgruppe dem im Vergleich zum Phenyl kleinen Carboxyl benachbart, so wird es vielleicht verständlich, daß auch minimale Mengen Lacton IIa neben viel Lacton IIb erhalten werden. Das Carboxyl übt also keine so entscheidende Wirkung aus auf die Richtung der Reduktion wie das Phenyl.





In der Tat werden bei der Reduktion des Ketonsäure-IV-methylesters die Ester beider Oxysäuren IV¹⁾ gebildet. Ihre völlige Trennung bereitete größere Schwierigkeiten, so daß sie nur roh gereinigt zu den Oxysäuren verseift wurden, die sich dann weiter reinigen ließen. Mittels Diazomethan können nun die Methylester in reinem Zustande erhalten werden. Daß auch in diesem Falle durch die Einwirkung des Aluminiumisopropylats keine Umlagerung stattgefunden hat, konnte durch die Oxydation beider Oxysäuren IV zur Ketonsäure IV dargestellt werden. Da über die Stellung der Oxygruppe an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann, erfolgte die Zuteilung der Indices a und b wie in früheren Fällen willkürlich.

Es ist somit gelungen alle acht theoretisch möglichen racemischen 8-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren zu gewinnen.

C. Umlagerungen der Oxy- und Ketonsäuren

So wie die Oxysäure Ia durch Einwirkung von ganz konz. alkoholischem Kali in die Oxysäure IIIa umgelagert werden konnte, so wird auch die nunmehr zugängliche Oxysäure Ib nach demselben Verfahren in die Oxysäure IIIb übergeführt. Es wird also, wie auch zu erwarten, an der Konfiguration der Benzoxylgruppe durch die Einwirkung des Kalis nicht gerührt. Die frühere Annahme, daß die Umlagerung der Oxysäure Ia durch Umlappen der Carboxylgruppe erfolgt²⁾, erfährt dadurch eine neue Stütze.

¹⁾ Wohl auch Isopropylester vielleicht gemischt mit wenig Methylester.

²⁾ A. a. O. S. 2578. Vgl. die Formeln (Ia, b) und (IIIa).

Noch eine weitere Umlagerung der Oxysäure Ib konnte festgestellt werden. Während Oxysäure Ia sowohl durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid als auch von wäßriger Salzsäure wieder das Lacton Ia liefert¹⁾, wird bei der Oxysäure Ib nur durch Essigsäureanhydrid das zugehörige Lacton Ib glatt zurückgewonnen, während die Einwirkung von etwa 15 Prozent Salzsäure hauptsächlich Lacton Ia liefert. Es hat also an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe trägt, analog der „Waldenschen Umkehrung“, eine Umlagerung stattgefunden. Diese Umlagerung macht es verständlich, daß bei der Einwirkung von Nitrit oder Nitrosylbromid auf die aus der γ -Truxillsäure hergestellte Aminosäure²⁾ die Oxysäure Ib nur in äußerst geringer Menge erhalten wird.

Zur Umlagerung der Ketonsäuren I in IV und II in III³⁾ sei bemerkt, daß durch Alkali eine Enolisierung hervorgerufen werden könnte, daß dadurch die Stellung der Benzoylgruppe in bezug auf die Ringebene unbestimmt wird, und daß dieses labile Stadium es ermöglicht, den stabilsten Zustand mit größter Leichtigkeit anzunehmen. Der stabilste Zustand ist aber offenbar der, in dem die Carboxyl- und Benzoylgruppe in *trans*-Stellung zueinander stehen. Man kann der Ketogruppe, besonders der enolisierten Form, die gleiche elektrische Ladung wie der Carboxylgruppe zuschreiben. Diese gleichen Ladungen stoßen einander ab. Solche Abstoßungen gleichgeladener Gruppen werden ja sehr häufig beobachtet. Schon bei der Fumar- und Maleinsäure kann man feststellen, daß die *trans*-Form die stabilere ist (Umlagerung der *cis*-Hexahydro-phthalsäure in die *trans*-Form nach Hückel).

Einige Schmelzpunktregelmäßigkeiten seien kurz mitgeteilt. Ob sie durch einen Zufall hervorgerufen werden, oder ob sie kristallographisch bedingt sind, lasse ich dahingestellt.

Schmelzpunktregelmäßigkeiten der Ketonsäuren

Bezieht man auf die Carboxylgruppe, so läßt sich bei der Wanderung des Benzoyls von der *cis*- in die *trans*-Stellung folgende Schmelzpunktdifferenz feststellen:

¹⁾ A. a. O., S. 2573.

²⁾ A. a. O., S. 2572.

³⁾ A. a. O., S. 2574.

Ketonsäure

| | |
|------------------|-----------------|
| I-IV | 157 - 136 = 21° |
| II-III | 174 - 153 = 21° |

Läßt man dagegen das Phenyl von der *cis*- in die *trans*-Stellung wandern, so ergibt sich:

Ketonsäure

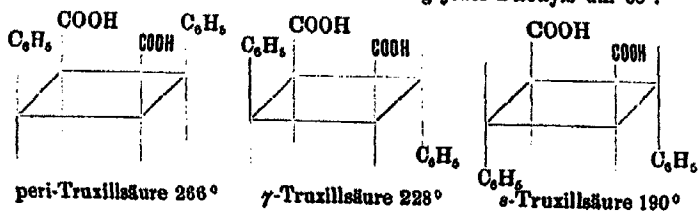
| | |
|------------------|------------------|
| I-II | 157 - 174 = -17° |
| IV-III | 136 - 153 = -17° |

Das heißt, bei der Wanderung des Phenyls von der *cis*- in die *trans*-Stellung erhöht sich der Schmelzpunkt um 17°, bei der Wanderung des Benzoyls in demselben Sinne sinkt der Schmp. um 21°. Phenyl und Benzoyl wirken also entgegengesetzt.¹⁾

D. Ringsprengungen durch Eisessig-Schwefelsäure

In der in Gemeinschaft mit Stoermer und Buschmann²⁾ veröffentlichten Arbeit wurde gezeigt, daß die Oxy-säuren Ia, IIa und b und IIIa durch Einwirkung von Eis-

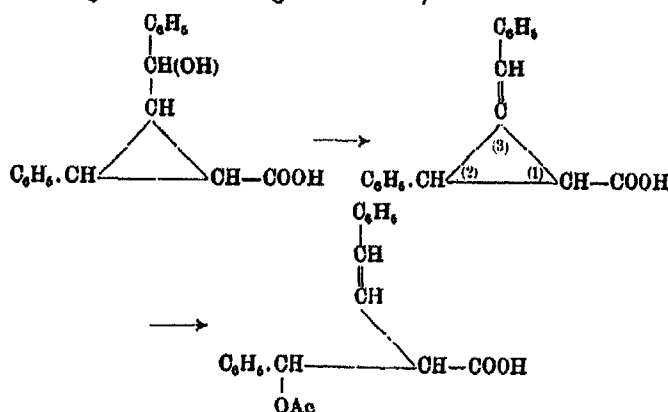
¹⁾ Eine gleiche Regelmäßigkeit kann man bei der Wanderung der Phenyle der *peri*-Truxillsäure feststellen. Wandert ein Phenyl in die *trans*-Stellung, so sinkt der Schmp. von 266 auf 228°. Wandert dann in der so erhaltenen γ -Truxillsäure auch das zweite Phenyl in die *trans*-Stellung, so wird die *e*-Truxillsäure vom Schmp. 190° erhalten. Der Schmelzpunkt sinkt also bei der Wanderung jedes Phenyls um 38°.



Zu bemerken ist, daß bei den Truxillsäuren Wanderung des Phenyls in die *trans*-Stellung ein Sinken des Schmelzpunktes veranlaßt, während bei den obigen Cyclopropanverbindungen der Schmelzpunkt ansteigt. Wenn auch die Stellung des Phenyls der Cyclopropanverbindungen, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, noch keinesfalls ganz gesichert ist, so glaube ich auf Grund dieser verschiedenen Vorzeichen der Schmelzpunktdifferenzen, keine bestimmten Annahmen machen zu müssen, schmilzt doch die *trans*-Zimtsäure auch wesentlich höher als die *cis*-Zimtsäure.

²⁾ Stoermer, Schenck u. Buschmann, Ber. 61, 2814 (1928).

essig-Schwefelsäure (Ameisensäure-Schwefelsäure) in die Acetate (Formiate) der beiden möglichen stereo-isomeren α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäuren bzw. wenn von den Methylestern ausgegangen war, deren Methylester¹⁾ übergeführt werden, wobei der Ring an der Bindung 2—3 reißt.²⁾



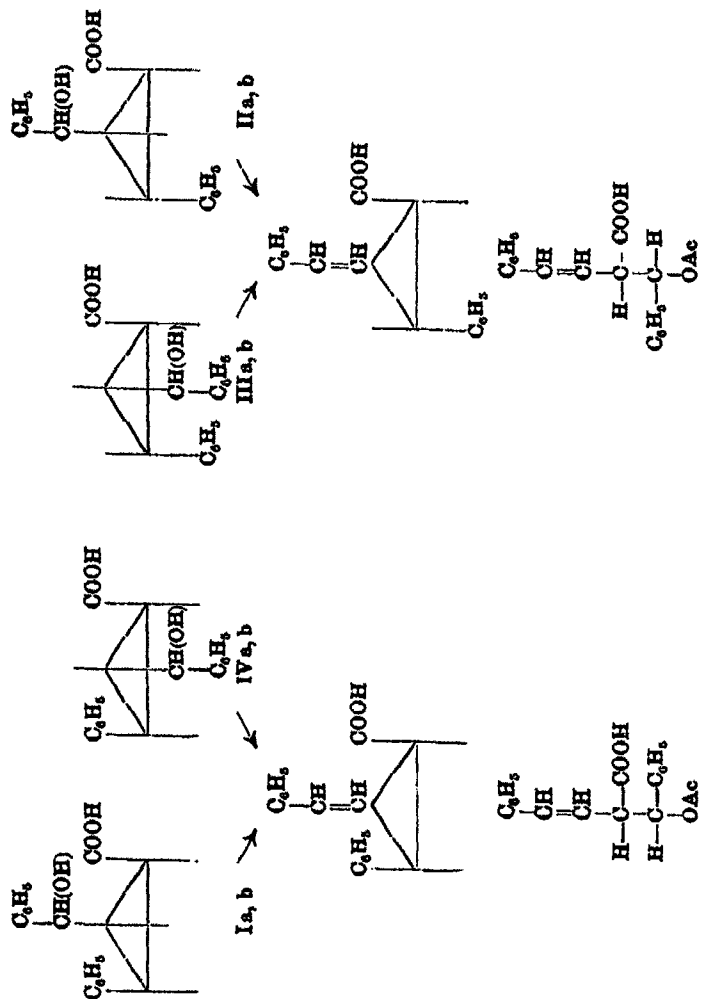
Es hatte sich gezeigt, daß alle diejenigen Oxyssäuren, die Phenyl und Carboxyl in *trans*-Stellung zueinander haben (IIa, b und IIIa), dieselbe α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure, die Oxyssäure Ia, die Phenyl und Carboxyl in *cis*-Stellung trägt, aber die isomere Säure liefert.³⁾ Es war nun zu erwarten, daß diese Regelmäßigkeit auch bei den anderen damals noch nicht zugänglichen Oxyssäuren zu beobachten ist. Diese Annahme stimmt mit den Befunden aufs beste überein. Oxyssäure IIIb liefert die zu Oxyssäure IIa, b und IIIa gehörige, die neuen Oxyssäuren Ib, IVa und b dagegen die isomere zur Oxyssäure Ia gehörige α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure. Die

¹⁾ Nimmt man an Stelle der Methylester die Isopropylester, so wird der zugehörige Isopropylester des Acetats gewonnen. Dies wurde am Isopropylester der Oxyssäure IIIb festgestellt. Es wird der Isopropylester des Acetats derselben α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure gewonnen, die auch aus der freien Oxyssäure IIIb erhalten wird. Der Beweis wurde durch Hydrierung der Doppelbindung und Verseifung zur α -Benzoxyl- γ -phenyl-buttersäure vom Schmp. 112° geführt.

²⁾ Die wegen der Doppelbindung zu erwartenden *cis-trans*-Isomeren konnten bislang noch nicht beobachtet werden.

³⁾ A. a. O., S. 2816.

Stellung der Benzoylgruppe der Cyclopropanoäuren ist dabei ohne Belang, da ihre Stellung durch den Übergang in die Benzalgruppe räumlich nicht mehr definiert sein kann. Klappt man die bei der Anlagerung von Essigsäure an die Bindung 2-3 am Kohlenstoffatom 2 entstandene O-Acetylgruppe nach unten, so ergibt sich folgende Übersicht:



E. Erwägungen über die Richtigkeit der angenommenen Formeln

Die früher¹⁾ gemachte Annahme, „daß bei den Truxill- und Truxinaminsäuren die COOH- und C₆H₅-Gruppe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure noch die gleiche Lagerung haben wie vorher“, hat sich außer bei den dort schon erwähnten Säuren, der α -Truxill-²⁾, γ -Truxill-¹⁾, ϵ -Truxill-¹⁾ ³⁾ und β -Truxinsäure¹⁾, nunmehr auch beim Abbau der δ -Truxinaminsäure⁴⁾ bewährt. Nur bei der ζ -Truxinsäure⁵⁾ wurde abweichend von dieser Annahme aus der α -Aminsäure Oxysäure Ia statt einer Oxysäure II und aus der b -Aminsäure neben einer Bromsäure, deren Konstitution noch nicht sicher ermittelt werden konnte, Oxysäure IIb statt einer Oxysäure I gewonnen. Warum gerade die anderen Säuren entstehen, ist bis heute noch ungeklärt. Jedenfalls besteht die Annahme von Basenack, daß eine Umlagerung der eventuell aus der α -Aminsäure zunächst gebildeten Oxysäure III durch Bromwasserstoff in Lacton Ia stattfindet, nicht zu Recht, da die Oxysäure IIIa sich nach meinen Versuchen nicht durch Bromwasserstoff in ein Lacton I umlagern läßt. Bis eine abermalige Sicherstellung der Ergebnisse von Basenack vorliegt, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eine gegenseitige Vertauschung der α - und b -Aminsäure die Ursache der Unstimmigkeit ist.

Es gibt aber noch eine zweite Möglichkeit der Verteilung der Formeln für die Oxysäuren. Nimmt man an, daß bei der Ringverengerung an dem Kohlenstoffatom, das der Aminogruppe diagonal gegenüber steht, von dem also die neue Dreiringbindung ausgeht, eine der Waldenschen Umlagerung analoge Umgruppierung der dort haftenden Gruppe auf die andere Ringseite stattfindet, daß also bei den Truxillsäuren die Carboxylgruppe, bei den Truxinsäuren die Phenylgruppe auf die andere Seite des Ringes wandert, so müssen den Oxysäuren I die Formeln zukommen, die bisher für die Oxysäuren II angenommen wurden, den Oxysäuren II aber umgekehrt die Formeln,

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 217.

²⁾ Stoermer u. Keller, Ber. 64, 2788 (1931).

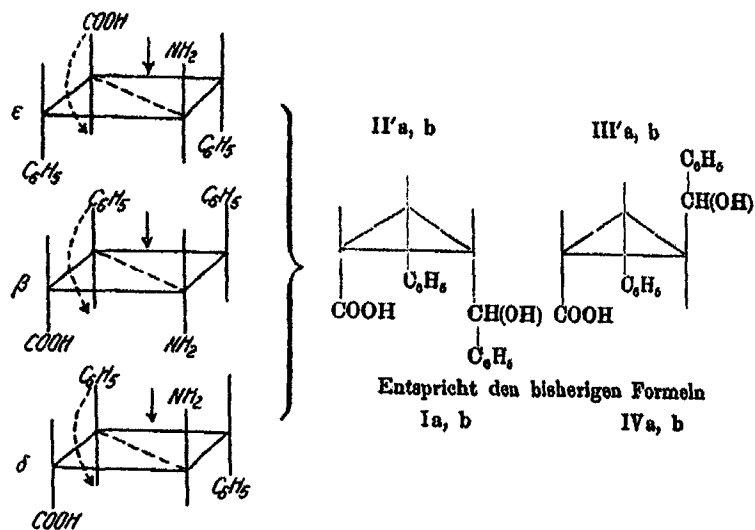
³⁾ Vgl. Anm. 2, S. 284.

⁴⁾ Stoermer u. Asbrand, Ber. 64, 2793 (1931).

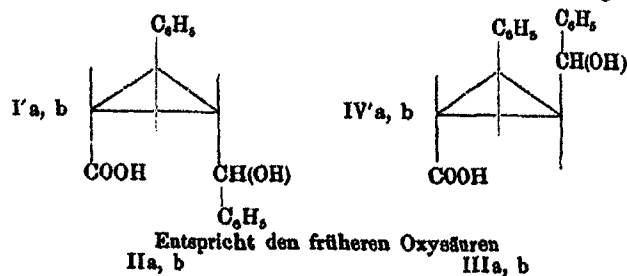
⁵⁾ Basenack, Dissertation Rostock 1928.

die für die Oxysäuren I vorbehalten waren. Ebenso wären auch die Formeln für die Säuren III und IV zu vertauschen.

Ich möchte die so versuchsweise angenommenen Formeln durch ein ' bezeichnen. Die Bildung der Oxysäuren aus den Aminosäuren würde dann im Gegensatz zu der bisherigen Annahme wie folgt zu formulieren sein:



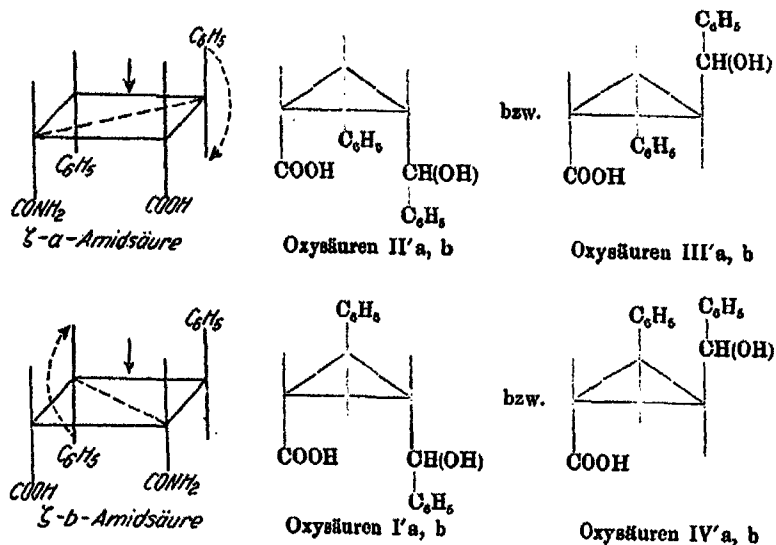
Die aus diesen drei Säuren entstehende lactonbildende Oxysäure, die mit II'b zu bezeichnen wäre, hätte obige Konfiguration, die aus der δ -Säure daneben noch gewonnene, nicht lactonbildende Oxysäure, müßte mit III'a bezeichnet werden und entspräche der zweiten Formel. Die Formeln der Oxysäuren I'a, b und der Oxysäuren IV'a, b wären dann folgende:



Aus der α - und γ -Truxillsäure sind auch nach der neuen wie nach der alten Annahme¹⁾ wegen ihres unsymmetrischen Baues und der Möglichkeit, an zwei verschiedenen Stellen bei der Ringverengerung aufgespalten zu werden, eventuell alle acht Oxysäuren zu erwarten. In der Tat sind ja bei beiden Säuren mehrere Oxysäuren beobachtet worden.

Man sieht, daß auf diese Weise die Ringverengerung der verschiedenen Truxill- und Truxinaminsäuren genau so gut erklärt werden kann.

Die neue Annahme hilft aber nicht aus den Schwierigkeiten, die sich bei den ζ -Aminsäuren ergaben. Denn wenn bei den anderen Truxinsäuren Umlagerung des Phenyls eintritt, ist sie auch hier anzunehmen. Wir würden daher aus der ζ -a-Aminsäure die Entstehung der Oxysäuren II'a, b bzw. III'a, b, aus der ζ -b-Aminsäure aber die der Oxysäuren I'a, b bzw. IV'a, b erwarten.



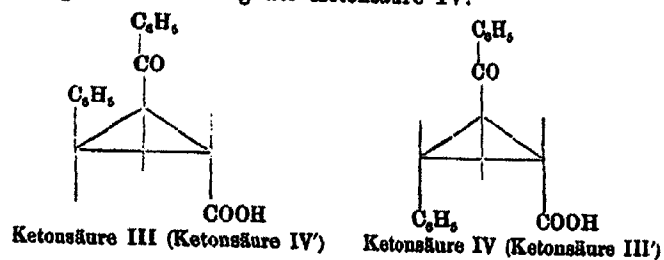
Aus der ζ -b-Aminsäure wird aber die Oxysäure gewonnen, die auch aus der ϵ -Truxill- und β - und δ -Truxinaminsäure erhalten wird, also Oxysäure II'b und keine Säure I'.

¹⁾ Stoermer, Schenck u. Pansegrau, Ber. 60, 2574—2575 (1927).

Aus der α -Aminsäure geht aber die aus der γ -Truxillsäure gut zugängliche Oxysäure, die mit I'a zu bezeichnen wäre, aber keine Oxysäure II' hervor. Es stellen sich also bei der Annahme der Umlagerung des Phenyls dieselben Schwierigkeiten ein, als wenn keine Umlagerung vorausgesetzt wird. Eine Vertauschung der Formeln der ζ -a- und ζ -b-Aminsäuren würde aber auch bei der neuen Annahme die Unstimmigkeiten beseitigen.

Bei der Aufspaltung des Ringes mit Eisessig und Schwefelsäure oder den sonst angewandten Reagenzien würde alles genau so verlaufen können, wie auf S. 234ff. beschrieben ist, nur daß an Stelle der alten Bezeichnungen die neuen zu setzen wären. Nach dieser Formulierung würden die mit einem ' bezeichneten Oxysäuren gerade die entgegengesetzte Acetylsäure liefern, als die ohne ' bezeichneten. Da wir aber bislang zwischen den beiden acetylierten Säuren nach ihrer Konfiguration nicht entscheiden können, und da ja auch bei der Ringsprengung eine Änderung an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die dann allerdings in jedem Fall erfolgen müßte, nicht ganz ausgeschlossen erscheint, so ist auch hier vorläufig keine Möglichkeit der Entscheidung gegeben.

Naturgemäß müßten auch die Formeln der Ketonsäuren vertauscht werden. Nur die Ketonsäure IV gab aber bei der Reduktion der Ketogruppe die beiden Oxysäuren, Oxysäure IVa und IVb, in annähernd gleicher Menge. Die andern drei Ketonsäuren lieferten dagegen fast ausschließlich nur eine der beiden jeweils möglichen Formen. Es wurde diese Tatsache damit zu erklären versucht, daß sich bei der Ketonsäure IV die Benzoylgruppe isoliert auf einer Seite des Ringes befindet. Der Ketonsäure IV' würde aber die frühere Formel der Ketonsäure III zukommen, der Ketonsäure III' aber die bisherige Formulierung der Ketonsäure IV:



Man müßte also bei der Reduktion der Keton säure III' zwei, durch die Lagerung der Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoff der Benzoylgruppe bedingte, isomere racemische Oxy säuren erwarten, wenn nämlich die Annahme richtig ist, daß gerade die isolierte Lage der Benzoylgruppe die Ursache der Entstehung der beiden Oxy säuren ist, während bei der Reduktion der Keton säure IV' nur eine Oxy säure auftreten dürfte. Die Erfahrung lehrt aber, daß die Säure IV die beiden Formen der Oxy säure liefert. Ihr muß nach der Annahme mithin die Formel der alten Säure IV und nicht die der neuen Säure IV' zukommen.

Es ist also für eine Änderung der ursprünglich angenommenen Formulierung vorläufig kein Grund vorhanden. Man darf vielmehr schließen, daß bei der Ringverengerung keine Umlagerung der Carboxyl- bzw. der Phenylgruppe eintritt. Die bei der Ringverengerung des Cyclobutanringes aufgehobene Bindung ist also diejenige, die die neue Bindung des Cyclopropanringes vermittelt.

Beschreibung der Versuche

Reduktion der Keton säure ester mittels Aluminium-isopropylat zu den entsprechenden Oxy säure estern

Isomeres Lacton der 3°-Benzoyl-2°-phenyl-cyclopropan-1°-carbonsäure (Lacton Ib)

1,6 g Keton säure-I-methylester werden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam und 35 ccm Isopropylalkohol unter Zugabe von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod bereiteten Aluminium-isopropylat im Rohr 20 Stunden auf 90 bis 100° erwärmt.¹⁾ Destilliert man nach dem Öffnen des

¹⁾ Es wurde Aluminium-isopropylat verwendet und zunächst (Keton säure-I-methylester) im Rohr 20 Stunden auf 90—100° erwärmt. Es stellte sich jedoch heraus (Keton säure-IV-methylester), daß die Reduktion schon durch bloßes Kochen in etwa 3 Stunden beendet werden kann. Auch die Menge des angewandten Alkoholats ist in dem letzten Versuch wesentlich geringer als in den ersten Versuchen und dürfte sich noch weiter vermindern lassen.

Das verwendete Aluminium (Merek) reagierte, wenn es mit Quecksilber angeätzt war, auch bei Zusatz von Kupferdreispänen nur äußerst langsam mit dem kochenden Isopropylalkohol. Zusätze von etwas Sublimat und Jod schienen die Reaktion zu beschleunigen. Füge man an Stelle der Dreispäne etwas Kupferbronze hinzu, so ging die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende.

Rohres etwas Isopropylalkohol ab, so kann man durch die Legalsche Probe deutlich das gebildete Aceton nachweisen. Der im Kolben verbleibende Rest wird mit Salzsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen des Äthers werden 0,75 g Lacton Ib fast ganz rein gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther liegt der Schmelzpunkt bei 168 bis 169°. Da sich aus den Mutterlaugen kein einheitliches Produkt gewinnen ließ, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther der nicht versifte Anteil ausgeschüttelt. Der Äther enthielt nur eine geringe Menge Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 124,5—125,5° schmilzt und sich durch Mischschmelzpunkt als Isopropylester der Oxysäure IVa erweist.

Aus der alkalischen Lösung werden durch Ansäuern und Ausäthern nichtkrystallisierende Säuren gewonnen, die nach kurzem Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, neben einer weiteren Menge Lacton Ib, eine geringe Menge nicht weiter untersuchter Säuren (Oxysäuren IV?) liefern.

9,388 mg Subst.: 28,081 mg CO₂, 4,678 mg H₂O.

| | | |
|--|--------------|--------|
| C ₁₇ H ₁₄ O ₂ (250,2) | Ber. C 81,57 | H 5,64 |
| | Gef. „ 81,46 | „ 5,58 |

Die Oxysäure Ib wird durch kurzes Aufkochen des Lactons Ib mit alkoholischem Kali gewonnen. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert, schmilzt sie bei 171—172° unter Zersetzung.

Mittels Diazomethans wird der bei 171—172° schmelzende Methylester gewonnen. Er ist nicht sehr löslich in Äther und geht durch Oxydation mit Chromsäure in den Ketonsäure-I-methylester über, was durch Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde.

Umlagerung der Oxysäure Ib in Oxysäure IIIb

0,2 g Lacton Ib werden mit 13 g KOH und 18 ccm Alkohol über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis fast aller Alkohol verdunstet ist und die Schmelze einen gelblichen Stich bekommt. Es wird mit Wasser verdünnt und die beim Ansäuern gewonnene Oxysäure IIIb aus Alkohol-Wasser und

dann aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 188—189° unter geringem Perlen. Die Säure gibt mit der bei der Reduktion des Ketonsäure-III-methylesters gewonnenen Oxysäure IIIb keine Depression, wohl aber mit der von Rassenack¹⁾ erhaltenen vermeintlichen Oxysäure IIIb Depression auf 160°.

Durch Oxydation einer geringen Menge der Oxysäure gelang es, etwas Ketonsäure III, die wegen der geringen Menge jedoch nicht ganz gereinigt werden konnte, zu gewinnen. Durch Mischschmelzpunkt ließ sich aber die Identität erweisen.

Umlagerung der Oxysäure Ib in Oxysäure Ia

Läßt man die Oxysäure Ib 2—3 Tage bei Zimmertemperatur mit etwa 15prozent. Salzsäure stehen, so ist fast alles in Natronlauge unlöslich geworden. Aus Äther-Petroläther gewinnt man reines Lacton Ia, was auch durch Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde. Neben dem Lacton Ia findet man in den Mutterlaugen in geringer Menge feine Nadeln, die jedoch nicht weiter untersucht werden konnten.

Isomeres Lacton der 3°-Benzoxy-2^t-phenyl-cyclopropan-1°-carbonsäure (Lacton IIb)

0,6 g Ketonsäure-II-methylester werden etwa 3 Stunden mit einer Lösung von Aluminium-isopropylat, die aus 0,3 g Aluminium-amalgam und 20 ccm Isopropylalkohol unter Zusatz von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod bereitet ist²⁾, gekocht. Destilliert man dann einen Teil des Isopropylalkohols ab, so läßt sich das gebildete Aceton deutlich nachweisen. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Beim Einengen des Äthers werden über 0,1 g Lacton IIb sofort in fast reinem Zustande gewonnen. (Mischschmelzpunkt und Überführung in die Oxysäure IIb.)

Die schmierigen Mutterlaugen werden verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung geringer Mengen Schmierer mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung

¹⁾ Vgl. Anm. 5, S. 237.

²⁾ Vgl. Anm. 1, S. 241.

bleibt angesäuert einen Tag stehen, dann wird mit Soda und Äther aufgenommen. Beim Ansäuern der Sodälösung wird eine größere Menge schmieriger Säuren gewonnen, die sich jedoch nicht weiter reinigen ließen. Der Äther enthielt eine minimale Menge des Lactons IIa, dessen Reinigung wegen der geringen Menge jedoch nicht völlig gelang. Doch gab das bei etwa 115° schmelzende Produkt keine Schmelzpunktsdepression mit dem reinen Lacton IIa.

Isomere 3^t-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-
carbonsäure (Oxysäure IIIb)

Isopropylester. 2,1 g Ketonsäure-III-methylester werden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam unter Zugabe von etwas Kupferbronze, Quecksilberchlorid und Jod und 35 ccm Isopropylalkohol hergestellten Aluminium-isopropylat¹⁾ 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion ist dann ganz beendet, da nach dem Abdestillieren des gebildeten Acetons, das mit 25 ccm Isopropylalkohol fast gänzlich übergeht, bei erneutem Zusatz von 20 ccm Isopropylalkohol und abermaligem Kochen während 4 Stunden höchstens noch minimale Mengen Aceton neu entstehen. Das Reaktionsprodukt wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Der Äther wird zur Entfernung etwa gebildeter Säuren mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Einengen werden durch Zusatz von Petroläther 1,3 g des reinen Isopropylesters in derben Nadeln gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wird der Schmp. 125,5—126,5° nicht mehr geändert. Aus den Mutterlaugen werden noch über 0,5 g reinen und 0,1 g unreinen Esters gewonnen. Daß Umesterung stattgefunden hat, ergibt sich aus der Analyse und aus der Tatsache, daß der aus der freien Oxysäure mittels Diazomethan gewonnene Methylester bei 104—105° schmilzt. Das Gemisch schmilzt schon bei 97°.

Analyse des Isopropylesters

6,868, 12,126 mg Subst.: 19,575, 34,204 mg CO₂, 4,550, 7,710 mg H₂O.

| | | |
|---------------------------|---------------------|--------------|
| $C_{10}H_{12}O_3$ (310,3) | Ber. C 77,88 | H 7,15 |
| | Gef. „ 77,81, 76,95 | „ 7,42, 7,12 |

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 241.

Oxysäure IIIb. Der Oxysäure-IIIb-isopropylester wird durch Kochen mit verdünntem alkoholischen Kali in einigen Minuten verseift. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Schmierer ausgeäthert und dann mit Salzsäure gefällt. Die aus Alkohol-Wasser und dann aus Äther-Petroläther krystallisierte Säure schmilzt bei 188—189° und gibt mit der durch die Kalischmelze aus Oxysäure Ib gewonnenen Säure keine Depression.

12,818 mg Subst.: 85,195 mg CO₂, 6,981 mg H₂O.

| | | |
|---|---------------|--------|
| C ₁₇ H ₁₆ O ₃ (268,22) | Ber. C. 76,09 | H 6,01 |
| | Gef. „ 76,12 | „ 6,19 |

Mittels Diazomethan wird der Oxysäure-IIIb-methylester gewonnen. Aus Äther-Petroläther Schmp. 104—105°.

Erwärmt man Oxysäure IIIb 4 Minuten auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid, so wird der größte Teil der Säure unverändert zurückgewonnen. Nur eine geringe Menge ist unlöslich in Soda geworden.

3'-Benzoxyl-2°-phenyl-cyclopropan-1°-carbonsäuren (Oxysäuren IVa und IVb)

2,7 g Ketonsäure-IV-methylester werden 8 Stunden mit dem aus 1 g Aluminium-amalgam und 40 ccm Isopropylalkohol bereiteten Aluminium-isopropylat gekocht.¹⁾ Nach dieser Zeit ist die Reduktion beendet, da nach dem Abdestillieren des gebildeten Acetons durch abermaliges Kochen mit frischem Isopropylalkohol kein Aceton mehr nachgebildet wird. Nachdem der größte Teil des Isopropylalkohols abgetrieben ist, wird mit Salzsäure und Äther aufgenommen. Der Äther wird mit Soda von etwa gebildeten Säuren getrennt und eingedunstet.

Der ölige Rückstand wird aus Äther-Petroläther krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt die erste Fraktion bei 108—112°. Es hinterbleibt eine größere Menge Öl (8). Die erste Krystallisation wird nochmals umgefällt. Es werden wieder Krystalle (1) und wieder ein nicht erstarrendes Öl (2) erhalten.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 241.

Alle drei Fraktionen werden einzeln in der Hitze kurze Zeit mit alkoholischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

Die Ätherlösungen (1) und (3) enthalten etwas unverseiften Isopropylester der Oxysäure IVa.

Aus der Alkalilösung (1) wird die Oxysäure IVa gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wird sie in verfilzten Nadeln vom Schmp. 152—153° gewonnen. Gesättigt gegen Permanganat in Sodalösung.

Aus der Alkalilösung (3) wird die Oxysäure IVb gewonnen. Aus Äther-Petroläther glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152°. Gesättigt gegen Permanganat.

Die Alkalilösung (2) enthält gleichfalls hauptsächlich Oxysäure IVb. Durch wiederholtes Lösen in wenig Äther und Fällen mit dem gleichen Volumen Petroläther gelingt die Reinigung.

Der Mischschmelzpunkt der Oxysäuren IVa und b liegt bei 125°.

Mittels Diazomethan werden die Methylester gewonnen.

Oxysäure-IVa-methylester. Schmp. 125—126°. Mischschmelzpunkt mit dem Isopropylester IVa bei 105°.

8,858, 5,923 mg Subst.: 28,824, 16,725 mg CO₂, 4,954, 3,482 mg H₂O.

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₁₂ H ₁₆ O ₃ (282,28) | Ber. C 76,56 | H 6,48 |
| Gef. „ | 76,18, 77,08 | „ 6,63, 6,50 |

Oxysäure-IVb-methylester. Schmelzpunkt der aus Äther-Petroläther gewonnenen feinen Nadeln 82—83°.

5,717 mg Subst.: 16,064 mg CO₂, 3,417 mg H₂O.

| | | |
|---|--------------|--------|
| C ₁₂ H ₁₆ O ₃ (282,28) | Ber. C 76,56 | H 6,48 |
| Gef. „ | 76,66 | „ 6,69 |

Oxysäure-IVa-isopropylester. Bei der Reduktion des Ketonsäure-IV-methylesters wegen seiner relativ großen Beständigkeit gegen alkoholisches Kali gewonnen. Aus Äther-Petroläther krystallisiert liegt der Schmelzpunkt bei 125 bis 126°. Identisch mit dem bei der Reduktion des Ketonsäure-I-methylesters gewonnenen, ziemlich schwer verseifbaren Körper. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird die Oxysäure IVa gewonnen, was auch durch die Überführung in den Methylester besonders sichergestellt wurde.

8,488, 7,414 mg Subst.: 24,047, 20,956 mg CO₂, 5,866, 4,790 mg H₂O.

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₂₀ H ₁₂ O ₂ (310,28) | Ber. C 77,88 | H 7,15 |
| Gef. „ | 77,29, 77,11 | „ 7,07, 7,23 |

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden die Oxysäuren IVa und IVb wieder in die Ketonsäure IV zurückverwandelt. Schmp. 136—137°. Mischschmelzpunkt. Eine Umlagerung hat also bei der Reduktion nicht stattgefunden.

**Aufspaltung des Cyclopropanringes
der Oxysäuren Ib, IIIb, IVa und IVb mittels
Eisessig-Schwefelsäure**

LÄßt man nach dem schon früher beschriebenen Verfahren¹⁾ auf die Methylester der Oxysäuren Ib, IVa und IVb bei Zimmertemperatur Eisessig, der pro Kubikzentimeter einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, einwirken, so gewinnt man den Methylester des Acetats der isomeren α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure vom Schmp. 92°. Durch Mischschmelzpunkt erweist er sich mit dem aus Oxysäure-Ia-methylester gewonnenen Ester identisch.

Unterwirft man dagegen die Oxysäure IIIb derselben Reaktion, so gewinnt man das Acetat der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure vom Schmp. 151,5—152,5°. Es ist identisch mit dem aus den Oxysäuren IIa, IIb und IIIa gewonnenen Acetat, was durch Mischschmelzpunkt erwiesen wurde.

Nimmt man aber Oxysäure-IIIb-isopropylester, so wird der entsprechende Isopropylester des Acetats der α -Benzoxyl- β -benzal-propionsäure gewonnen. Aus Äther-Petroläther derbe Krystalle vom Schmp. 109—110°. Unbeständig gegen Permanganat in Alkohol, besonders bei Gegenwart von Soda.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wird Dibenzalpropionsäure gewonnen.

Durch katalytische Hydrierung geht der Ester in einen öligen gesättigten Ester über, der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die α -Benzoxyl- β -phenyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 112—113° liefert. Wegen der geringen Menge der angewandten Substanz gelang es nicht, die Säure völlig zu reinigen.

¹⁾ Vgl. Aum. 2, S. 234.

Die noch unreine Säure vom Schmelzp. 107—112° schmolz, mit der früher gewonnenen gemischt, erst gegen 111° und gab wie diese ein schwer lösliches Kalisalz. Die Identität dürfte also feststehen.

Analyse des Isopropylesters:

18,919, 12,737 mg Subst.: 88,275, 84,898 mg CO₂, 8,851, 7,608 mg H₂O.

| | | |
|--|---------------------|--------------|
| C ₇ H ₁₄ O ₂ (152,80) | Ber. C 74,97 | H 6,87 |
| | Gef. „ 75,02, 74,95 | „ 6,71, 6,88 |

Herrn Prof. Dr. Stoermer spreche ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für sein Interesse am Fortgange der Arbeit den herzlichsten Dank aus.

Mittteilung aus dem Laboratorium Gebr. Hepner, Warschau

**Untersuchungen über N,N'-substituierte
Pyrimidin- und Purin-Derivate**(IV. Mitteilung¹⁾)**5-Substitutionsprodukte
der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure**

Von B. Hepner und S. Frenkenberg

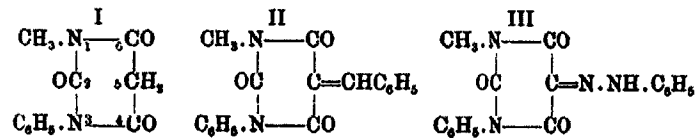
(Eingegangen am 23. Juni 1932)

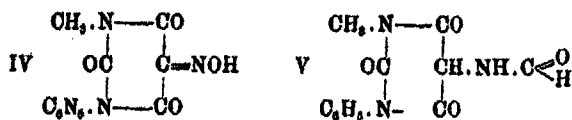
In der ersten Mitteilung²⁾ haben wir gezeigt, daß die Einführung von hypnotisch wirkenden Gruppen in die 5-Stellung der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure (I), der ausgeprägte anti-pyretische Eigenschaften zukommen, zu analgetisch wirkenden Produkten führt.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen haben wir auch die anderen 5-Substitutionsprodukte der neuen Barbitursäure einem Studium unterworfen.

So wurde auf dem üblichen Wege der Kondensation mit Benzaldehyd die 1,3-Methyl-phenyl-5-benzal-barbitursäure (II), mit Diazoniumchlorid das Phenylhydrazon des 1,3-Methyl-phenyl-alloxans (III), durch Nitrosierung die 1,3-Methyl-phenyl-violursäure (IV) gebildet.

Die letzte Verbindung läßt sich nach der vor kurzem von uns beschriebenen Methode³⁾ durch gleichzeitige Reduktion und Formylierung in die entsprechende 5-Formylaminoverbindung (V) überführen.

¹⁾ B. Hepner u. S. Frenkenberg, *Helv. chim. Acta* 15, 533 (1932).²⁾ B. Hepner u. S. Frenkenberg, *Ber.* 65, 123 (1932).³⁾ B. Hepner u. S. Frenkenberg, *Helv. chim. Acta* 15, 354 (1932).

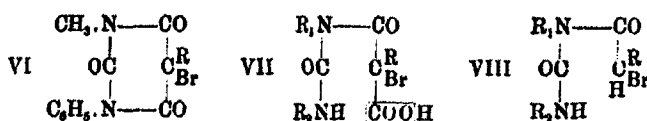


Besonders interessant war jedoch das Verhalten der bromierten Produkte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure, von denen zwei Reihen — die eine durch Substitution des Wasserstoffes in der 5-Stellung der Methyl-phenyl-barbitursäuren (VI), die andere durch die Addition von Halogen an die 5-Allyl-barbitursäuren (XI) — erhalten wurden.

Die Bromsubstitutionsprodukte der monoalkylierten Barbitursäuren erleiden unter dem Einfluß von wäßrigen Lösungen der Alkalien, des Ammoniak- und organischer Amine beim längeren Stehen schon in der Kälte entsprechend schneller in der Wärme unter Bromwasserstoff- und Kohlensäureabspaltung, eine Ringverengung, die zur Bildung des Hydantoinringes führt.

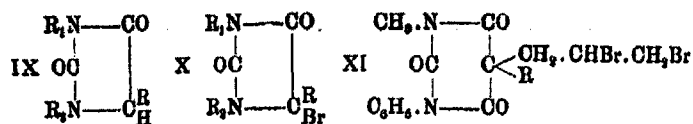
Wir erklären uns diese Reaktion so, daß zunächst der Barbiturring sich öffnet (VII), und hierauf Kohlensäure abgespalten wird unter Bildung des nichtisolierten Brom-alkyl-acetylharnstoffes (VIII), der dann unter dem Einfluß von Alkalien in das ringgeschlossene Hydantoin (IX) übergeht.

Die einzelnen Zwischenstufen (VII und VIII) des Reaktionsvorganges wurden zwar nicht isoliert, er wird jedoch gestützt durch die Erfahrungen von A. v. Baeyer¹⁾ und neuerdings von W. Bock²⁾. Diese Autoren haben gefunden, daß die Einwirkung von Barytwasser auf 5,5'-Dibrom-barbitursäure oder die Behandlung von Barbitursäure mit Brom-Alkalilauge zur Bildung von Tribromacetyl-Harnstoff unter Kohlensäureabspaltung führt; A. v. Baeyer hat anderseits gezeigt, daß man bei der Behandlung des Bromacetylharnstoffes mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff das Hydantoin erhält.



¹⁾ A. v. Baeyer, Ann. Chem. 130, 158 (1864); Ber. 8, 612 (1875).

²⁾ E. Bock, Ber. 56, 1225 (1923).



Die auf beschriebene Weise hergestellten Hydantoine (IX) können durch Einwirkung von Halogen weitere Monobromsubstitutionsprodukte (X) liefern.

Von der zweiten Reihe der Halogenderivate konnten die Bromadditionsprodukte der 5,5-n-Propylallyl-, Isopropyl-allyl- und Diallylderivate der N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäure hergestellt werden.

In vorliegender, sowie in den vorausgegangenen Arbeiten über die N,N'-substituierten Barbitursäuren¹⁾, wie auch über die N,N'-substituierten Purine²⁾ bedienten wir uns des Phenylmethyl-harnstoffs als Ausgangsmaterial. Für die Herstellung desselben wurde eine geeignete Methode in der Entschwefung des Phenylmethyl-thioharnstoffs mittels Wasserstoffsperoxyds in Gegenwart einer gerade für die Neutralisation der bei der Oxydation entstehenden Schwefelsäure ausreichenden Menge Alkali gefunden. — Die Bildung des substituierten Thioharnstoffs verläuft glatt auf dem Wege der Kondensation des leicht zugänglichen Phenylsenföls mit Methylamin.

Beschreibung der Versuche

1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (II)

10 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in heißem Alkohol gelöst, mit 5 g Benzaldehyd versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde unter dem Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden durch Dekantieren von Alkohol befreit und aus einem Gemisch von Weingeist mit etwas Wasser umkrystallisiert. — Blaßgelbe Krystalle. Schmp. 102—104°. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

4,566 mg Subst.: 11,115 mg CO₂, 1,96 mg H₂O.

| | | |
|---|--------------|--------|
| C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂ | Ber. C 66,67 | H 4,90 |
| | Gef. „ 66,37 | „ 4,77 |

¹⁾ Ber. 65, 124 (1932).

²⁾ Helv. chim. Acta 15, 350, 533 (1932).

1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (III)

2,4 g Anilin werden mit überschüssiger Salzsäure gelöst, worauf die Lösung mit Eiswasser auf 5° C abgekühlt und dann langsam mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Natriumnitrit versetzt wird. Der noch kalten Diazoniumchloridlösung setzt man dann unter lebhaftem Rühren eine wäßrige Lösung von 5 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure zu. Nach 24 stündigem Stehen fällt das Phenylhydrazon des Alloxans in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags fast theoretischer Ausbeute aus. Das Phenylhydrazon ist in warmem Wasser, in Alkohol und Äther schwer, in Eisessig und Aceton leicht löslich. Man krystallisiert aus Eisessig um und wäscht die Krystalle mit Wasser. Schmp. 210—214°.

2,512 mg Subst.: 0,872 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_4$ Ber. N 17,88 Gef. N 17,06

1-Methyl-3-phenyl-violursäure (IV)

21,8 g 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in Chloroform gelöst und mit 15 g Amylnitrit in 20 g 40 Prozent Alkohol versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert; sie stellen eine weiße krystallinische Substanz vor, die in Alkohol farblos löslich ist. Schmp. 91° unter Zersetzung. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

2,534 mg Subst.: 0,857 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{11}H_9O_4N_3 + H_2O$ Ber. N 15,85 Gef. N 16,05

1-Methyl-3-phenyl-5-formylamino-barbitursäure (V)

30 g 1-Methyl-3-phenyl-violursäure werden in einem 3-Liter-Kolben mit 300 g Ameisensäure ($d = 1,22$) versetzt und durch allmählichen Zusatz von 25 g Zinkstaub reduziert. Man erwärmt dann gelinde unter einem geräumigen Rückflußkühler und stellt, sowie die Flüssigkeit zu sieden beginnt, die Flamme ab. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und ist mit der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zu Ende. Man saugt die Lösung auf der Nutsche schnell ab und wäscht den Rückstand dreimal mit Ameisensäure durch. Aus den gesammelten Filtraten wird die Ameisensäure unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom — um Oxydation auszuschließen —

abdestilliert. Aus dem sirupartigen Rückstand kristallisiert nach dem Versetzen mit wenig Wasser die Formylverbindung aus. Diese wird abfiltriert, mit Aceton ausgekocht und dann mit 70prozent. Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen kanariengelben Krystalle sind in heißem Wasser und in wäßrigem Alkohol leicht, dagegen in absolutem Alkohol und Äther schwer löslich. Sie schmelzen bei 248° unter Zersetzung, die schon bei 228° beginnt.

3,103 mg Subst.: 0,441 ccm N (19,5°, 757 mm).
 $C_{11}H_{11}O_4N_2$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,58

5-Monobrom-substituierte N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäuren (VI)

N,N'-Phenyl-methyl-5-brom-barbitursäure (R = H)

21,8 g (0,1 Mol.) N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäure werden in Chloroform gelöst und mit 16 g Brom (0,1 Mol.) tropfenweise versetzt. Das Chloroform wird zuerst auf dem Wasserbad und dann durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Der entstandene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Die Substanz bildet farblose Krystalle, die bei 161° schmelzen; sie ist in Wasser ziemlich schwer, in Chloroform, heißem Alkohol, heißem Tetrachlorkohlenstoff, sowie in Alkalien leicht löslich.

3,453 mg Subst.: 2,186 mg AgBr.
 $C_{11}H_9O_4N_2Br$ Ber. Br 26,93 Gef. Br 26,93

Analog wurden erhalten: 5-Brom-5-n-propyl-N,N'-methyl-phenyl-barbitursäure (R = C_3H_7). Aus heißem Alkohol umkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei 89°; sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, in Wasser dagegen ist sie fast unlöslich. Von Alkalien wird die Verbindung angegriffen.

3,621 mg Subst.: 2,015 mg AgBr.
 $C_{14}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. Br 23,46 Gef. Br 23,64

5-Brom-5-isopropyl-N,N'-methyl-phenyl-barbitursäure [R = $CH(CH_3)_2$]

Löslichkeit und Verhalten wie bei dem n-Propyl-derivat. Schmp. 95°.

3,480 mg Subst.: 1,925 mg AgBr.
 $C_{14}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. Br 23,60 Gef. Br 23,54

Verengerung des Barbitursäureringes
zum Hydantoin (VI → IX)

N,N'-Methyl-phenyl-C-isopropyl-hydantoin

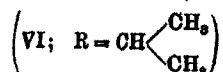


Die relative Stellung des Methyls und Phenyls zur Gruppe CO des Hydantoinringes wurde nicht ermittelt. 89,9 g (0,1 Mol.) 5-Brom-5-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure werden in heißem Alkohol gelöst, mit 10 cem konz. Ammoniak versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50% der Theorie. Schmp. 170°. Das neue Hydantoin löst sich in viel heißem Wasser, leicht in Chloroform und heißem Alkohol, in kalten Alkalien und Alkalicarbonaten ist es unlöslich, es entfärbt Brom unter Bildung von HBr.

4,972 mg Subst.: 12,285 mg CO₂, 3,01 mg H₂O. — 2,578 mg Subst.: 0,272 cem N (22°, 759 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₁₃ H ₁₆ O ₂ N ₂ | Ber. C 67,20 | H 6,85 | N 12,08 |
| | Gef. „ 67,17 | „ 6,74 | „ 12,20 |

C-Brom-C-isopropyl-N-N'-phenyl-methyl-hydantoin



23,2 g (0,1 Mol.) C-isopropyl-N-N'-methyl-phenyl-hydantoin werden in Chloroform gelöst und mit 16 g Brom tropfenweise versetzt. Das Chloroform wird zuerst auf dem Wasserbad und dann durch Einleiten von Wasserdampf abdestilliert. Die abgeschiedene Substanz wird abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 90% der Theorie. Schmp. 127°. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol. Gegen Ammoniak und wäßrige Alkalien ist die Bromhydantoinverbindung sehr beständig.

2,228 mg Subst.: 1,928 mg AgBr.

| | | |
|--|---------------|---------------|
| C ₁₃ H ₁₆ O ₂ N ₂ Br | Ber. Br 25,72 | Gef. Br 25,84 |
|--|---------------|---------------|

**Brom-Additionsprodukte der 5-Allylderivate
der N,N'-Methyl-phenyl-barbitursäure (XI)**

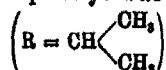
**5-Dibrompropyl-5-n-propyl-1-methyl-3-phenyl-
barbitursäure (R = C₃H₇)**

1 Mol. 5-Allyl-5-propyl-1-phenyl-3-methylbarbitursäure wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und tropfenweise mit 1 Mol. Brom versetzt. Man destilliert den Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad ab und befreit durch Wasserdampfdestillation von den letzten Spuren des Lösungsmittels. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118—120°. Die so erhaltene Substanz ist in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol leicht, in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Triacetin sehr leicht löslich. Ausbeute 90%.

3,004 mg Subst.: 2,400 mg AgBr.

C₁₇H₂₀O₃N₂Br₂ Ber. Br 34,7 Gef. Br 34,0

**5,5-Dibrom-propyl-isopropyl-
1-methyl-3-phenyl-barbitursäure**



Die 5,5-allyl-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure wurde von uns als ölige, im Verlaufe von mehreren Monaten nicht erstarrende Substanz erhalten. Dagegen konnten wir in Tetrachlorkohlenstoff in üblicher Weise eine Brom-Additionsverbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 108° schmilzt, erhalten.

3,216 mg Subst.: 2,625 mg AgBr.

C₁₇H₂₀O₃N₂Br₂ Ber. Br 34,60 Gef. Br 34,71

**5-5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-
barbitursäure (R = CH₂.CHBr.CH₂Br)**

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise aus der 5-5-Di-allyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure erhalten. Schmp. 168°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Triacetin leicht löslich. Ausbeute etwa 90% der Theorie.

3,636 mg Subst.: 4,406 mg AgBr.

C₁₇H₁₈O₃N₂Br₄ Ber. Br 51,7 Gef. Br 51,6

Die Darstellung des Phenyl-methyl-harnstoffes

Phenyl-methyl-thioharnstoff wird in guter Ausbeute durch Kondensation von 1 Mol. käuflichem¹⁾ technischem Phenylsenföl mit salzsaurem Methylamin durch Zusatz von wäßriger Alkalilösung erhalten. Das Rohprodukt wird durch Wasserdampf von Senföl befreit. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 112—113°.

Die Entschwefelung des Phenyl-methyl-thioharnstoffs mit Schwermetallsalzen gibt wenig befriedigende Resultate. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkalien verläuft dagegen glatt.

166 g (1 Mol.) Phenyl-methyl-thio-harnstoff werden in einem geräumigen Gefäß mit 80 g (2 Mol.) Ätznatron in 800 ccm Wasser versetzt und dann mit 420 g (4 Mol.) 80prozent. Wasserstoffsuperoxyd in 8 Liter kaltem Wasser gemischt. Durch Zusatz von eiskaltem Wasser wird dafür gesorgt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches etwa 90° nicht übersteigt. Nachdem die Wärmeentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Durch eine Probe mit Quecksilberoxyd überzeugt man sich davon, daß kein Thioharnstoff mehr vorhanden ist. Andernfalls sorgt man durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd und weiteres etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad für die Vervollständigung der Reaktion. Nach dem Abkühlen werden die abgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 149—150°.

¹⁾ Techn. Phenylsenföl wurde von der Chemischen Fabrik Dr. Theodor Schuehardt, G. m. b. H. Görlitz (Pr. Schlesien) bezogen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn,
Anorgan. Abteilung

Tertiäres Butylmercaptan

Von Heinrich Rheinboldt, Friedrich Mott
und Erwin Motzkus

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 14. Juni 1932)

Tertiäre aliphatische Mercaptane sind so gut wie unbekannt. Durch Erhitzen von tertiärem Butyljodid mit Zinksulfid hat Dobbin¹⁾ tertiäres Butylmercaptan neben anderen undefinierten Reaktionsprodukten erhalten und nach demselben Verfahren haben wir außerdem seinerzeit das tertiäre Amylmercaptan dargestellt.²⁾ Dieses kostspielige und hinsichtlich der Ausbeute an Mercaptan äußerst unvorteilhafte Verfahren veranlaßte uns, tertiäre Mercaptane nach einer anderen Methode herzustellen, die uns diese wohlfeiler und in für unsere Untersuchungen ausreichender Menge zu gewinnen erlaubte. Wir wählten den Weg über die Schwefelung der Grignardverbindungen, indem wir uns hierbei auf die systematischen Untersuchungen von Henry Gilman³⁾ über die Darstellung von tertiär-Alkyl-magnesiumhaliden stützen konnten. So haben wir bisher tertiäres Butyl- und tertiäres Amylmercaptan in größeren Mengen mit befriedigender Ausbeute dargestellt.⁴⁾ In dieser Mitteilung soll die Rede sein vom tertiären Butylmercaptan, seinen Derivaten und Oxydationsprodukten.

¹⁾ L. Dobbin, Journ. Chem. Soc. London 57, 639 (1890); Chem. Zentralbl. 1890, II, 282; Jahrb. 43, 1182 (1890).

²⁾ Ber. 59, 1311 (1926); dies. Journ. 130, 133 (1931).

³⁾ H. Gilman u. E. A. Zoellner, Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 425 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, I, 1846; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 47, 1058 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 869; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 593, Ann. 8 (1929).

⁴⁾ Nach derselben Methode wurde tertiäres Butylselenmercaptan erhalten.

Die Darstellungsmethode tertiärer Mercaptane wurde im Jahre 1929 mit Herrn Dr. phil. E. Motskus ausgearbeitet; die in dieser Abhandlung mitgeteilten präparativen Untersuchungen wurden größtenteils mit Herrn Mott ausgeführt. An der systematischen Überprüfung der Darstellungsmethode des Mercaptans beteiligten sich die Lehramtskandidaten Karl Lindseheid und Werner Kirsch in ihren Staatsexamensarbeiten.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für die Bewilligung einer Liebig-Assistentur an Herrn Dr. Motskus.

Darstellung des Mercaptans

Die Darstellung des Mercaptans zerfällt in drei Arbeitsgänge:

1. Die Darstellung der Grignardverbindung,
2. die Schwefelung der Grignardverbindung,
3. die Zersetzung des Organo-mercapto-magnesium-halids.

Aus der resultierenden ätherischen Lösung läßt sich das Mercaptan infolge seiner großen Flüchtigkeit jedoch nicht durch fraktionierte Destillation gewinnen. Daher schließen sich zwei weitere Arbeitsgänge an: 4. Das Mercaptan wird aus der Lösung als Quecksilbermercaptid ausgefällt. Dieses kann für eine Reihe von Umsetzungen unmittelbar als Ausgangsmaterial verwendet werden. Soll das freie Mercaptan isoliert werden, so geschieht dies: 5. am besten durch Umsatz des Quecksilbermercaptids mit flüssigem Schwefelwasserstoff.

Zu den einzelnen Arbeitsgängen ist folgendes zu bemerken: Um eine möglichst hochprozentige Grignardlösung zu erhalten, ist eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen. Die Ausbeute an tertiär-Butyl-magnesium-halid ist abhängig

1. von der Qualität, dem Dispersitätsgrad und der Quantität des Magnesiums,
2. von der Art und Beschaffenheit des tertiär-Butylhalids,
3. von der Beschaffenheit und der relativen Menge des Äthers im Verhältnis zur eingesetzten Menge des tertiär-Butylhalids,
4. von der Reaktionstemperatur,
5. von der Art der Zugabe des Halogenalkyls zu dem Magnesium und der Reaktionsdauer,
6. von der Art der Durchmischung der Reaktionsteilnehmer,

7. von der Fernhaltung von Feuchtigkeit und Luft (O_2 und CO_2),

8. von der absoluten Menge der Reaktionsteilnehmer (Größe des Ansatzes).

Wir verwenden reines, feinverteiltes Magnesiumpulver (F. F. 21 der I. G. Farbenindustrie A. G.), etwa $1\frac{1}{3}$ Gramm- atome auf 1 Mol. tertiär-Butylhalid.

Die besten Ausbeuten liefert tertiär-Butyl-chlorid. Dieses wird aus dem Handelsprodukt reindestilliert (Sdp. 51° bei 780 mm Hg) und über wasserfreiem Kaliumcarbonat aufbewahrt.

Die Reinheit des Äthers spielt eine große Rolle. Am besten bewährte sich aether pro narcosi, der mit Natrium behandelt und über Natriumdraht aufbewahrt wird.

Nach den Untersuchungen von Gilman ist die günstigste Äthermenge für die Darstellung von tertiär-Alkyl-magnesiumhaliden 7—8 Mol. pro Mol. Halogenalkyl bei Ansätzen von 0,1 Mol. tertiär-Alkylhalid; bei größeren Ansätzen (1—2 Mol.) kann die Äthermenge auf 6 Mol. herabgesetzt werden. Wir richteten uns nach diesen Angaben und verwenden auf 150 g tertiär-Butylchlorid 1000 ccm Äther.

Im Gegensatz zu Bouveault¹⁾, der eine Reaktionstemperatur von $5-15^\circ$ vorschreibt, ist es nach Gilman günstiger, das Reaktionsgemisch im schwachen Sieden zu halten.

Sehr ausschlaggebend für die Ausbeute an Grignard- verbindung ist die Geschwindigkeit der Zugabe der ätherischen Butylchloridlösung zu dem Magnesium. Gilman erzielte die höchste Ausbeute bei einer Zugabe von 0,7 ccm pro Minute; bei schnellerer oder langsamerer Zugabe nahm die Ausbeute ab. Wir bedecken das Magnesiumpulver gerade mit Äther und lassen pro Minute durchschnittlich 55—60 Tropfen der Butylchloridlösung zufließen.

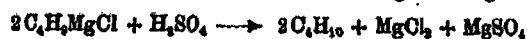
Es wurde für möglichst intensive Durchmischung des Magnesiums mit der ätherischen Butylchloridlösung gesorgt. Feuchtigkeit in der Apparatur sowie Feuchtigkeitszutritt bei

¹⁾ L. Bouveault, Compt. rend. 133, 1108 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, I, 1644; vgl. auch W. Madelung u. Friedr. Vötker, dies. Journ. [2] 115, 40 (1927).

der Zugabe der Materialien wurde peinlichst ausgeschlossen und die Grignardierung in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Kleine Ansätze liefern eine geringere Ausbeute als größere. Wir arbeiten daher nur noch mit Einsätzen von 150 g Butylchlorid und erzielen hierbei stets eine Ausbeute an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid von 90% d. Th. und darüber.

Für die Schwefelung der Grignardverbindung ist zu beachten, daß nach den Untersuchungen von H. Wuyts¹⁾ zwecks Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten (Disulfid u. a.) nur 0,8 g-Atom Schwefel auf 1 Mol. Organo-magnesium-halid angewendet werden dürfen und die Operation in Wasserstoffatmosphäre durchzuführen ist. Daher muß das Volumen der Grignardlösung und in einem aliquoten Teil ihr Gehalt an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid ermittelt werden. Hierfür verwenden wir die von Gilman²⁾ ausgearbeitete „Säuretitrationmethode“, die entsprechend der Reaktionsgleichung



die gebildete Menge Butyl-magnesium-chlorid zu berechnen gestattet. Der Schwefel wurde durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, möglichst feingepulvert und über Phosphorpenoxyd und A-Kohle getrocknet und aufbewahrt.

Die Zersetzung der Grignardverbindung durch Wasser und Schwefelsäure hat in der Kälte und langsam zu erfolgen.

Zur praktischen Durchführung der geschilderten Operationen verwenden wir eine zusammenhängende Apparatur, die es gestattet, die erforderlichen Manipulationen unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in trockener Wasserstoffatmosphäre auszuführen.

Apparatur. Die Apparatur (Fig. 1) besteht aus zwei weithalsigen Rundkolben A_1 und A_{II} von 2 Liter Fassungs-

¹⁾ H. Wuyts, Bull. Soc. Chim. France [4] 5, 405 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 198.

²⁾ H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel u. C. H. Meyers, Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 150 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 735. — H. Gilman, E. A. Zoellner u. J. B. Dickey, Journ. Americ. Chem. Soc. 51, 1576 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, II, 293. — Gilman u. Ch. H. Meyers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 45, 314 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 801.

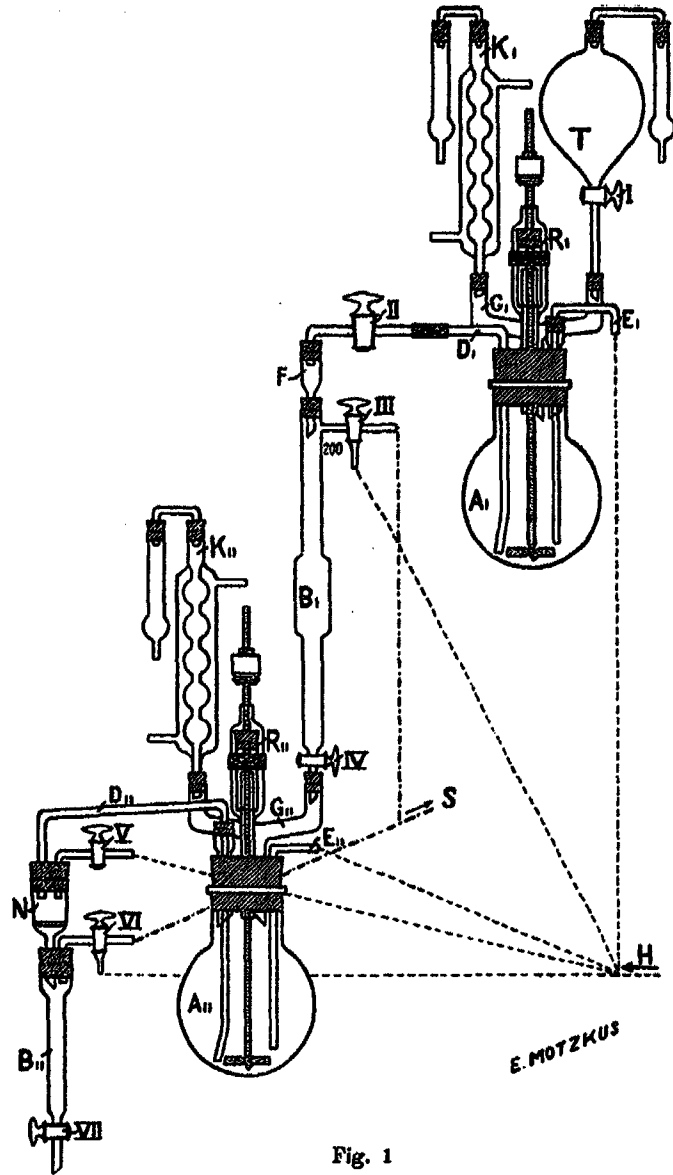


Fig. 1

vermögen, die über eine kalibrierte Meßburette B_1 (Fassungsvermögen 200 ccm) mit vorgeschaltetem Filtrierrohr F (Glaswolle) durch das bis zum Boden des Kolbens A_1 reichende weite Rohr D_1 miteinander in Verbindung stehen. In beide Kolben ist ein schnell laufendes Rührwerk R_1 und R_2 mit Quecksilberabschluß eingeführt. Der Kolben A_1 trägt auf einem weiten Gabelrohr G_1 einerseits einen Rückflußkühler K_1 , andererseits einen geräumigen Tropftrichter T (Fassungsvermögen 1 Liter). Ferner ist ein kleiner Vorstoß eingeführt, durch den ein Zuleitungsrohr für Wasserstoff E_1 bis nahe zum Boden des Kolbens reicht. Durch den Verschlussstopfen des Kolbens A_2 geht ebenfalls ein Gabelrohr G_2 , dessen einer Schenkel den Rückflußkühler K_2 trägt, während der andere Schenkel mit der Meßburette B_2 verbunden ist. E_2 ist ein Einleitungsrohr für Wasserstoff. Durch einen kleinen Vorstoß ist bis zum Boden des Kolbens das Rohr D_2 eingeführt, das ihn über eine Glassinternutsche N mit der Burette B_2 (Fassungsvermögen 80 ccm) verbindet.

Für beide Kolben ist eine Erhitzung durch ein elektrisch heizbares Luftbad vorgesehen. Die Trockenrohre werden mit Natronkalk beschickt und können durch Verschlusskappen verschlossen werden.

Die Rohrenden von E_1 , E_2 und F sowie die Dreiweghähne III und VI sind durch Gummischläuche mit einem Gasverteiler H verbunden, durch den wahlweise Wasserstoff zugeleitet werden kann. Die Rohrenden von III und VI sind über einen ausreichenden Feuchtigkeitsschutz und eine Druckregulierflasche an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der einer Bombe entnommene Wasserstoffstrom geht über ein T-Stück einerseits zu einem Überdruckventil, andererseits durch eine Reinigungsapparatur, die mit Silbernitratlösung, alkalischer Pyrogallollösung, konz. Kalilauge, festem Ätzkali und Phosphor-pentoxyd beschickt ist, zu dem Gasverteiler.

Der Arbeitsgang. Die aus den gut vorgetrockneten Einzelteilen zusammengesetzte und sorgfältig abgedichtete Apparatur wird im Wasserstoffstrom scharf getrocknet.

Hierzu wird zunächst Hahn II geschlossen, Hahn I geöffnet, das Trockenrohr des Kühlers K_1 verschlossen und durch E_1 Wasserstoff eingeleitet; dann wird das Trockenrohr des Trichters T verschlossen und

das des Kühlers K_1 geöffnet. Später werden die Hähne II und IV geöffnet, das Trockenrohr bei K_1 verschlossen, so daß der Wasserstoff bei K_{11} entweicht; zugleich wird auch Hahn III für den Wasserstoff freigegeben. Darauf werden die Hähne III und IV sowie das Trockenrohr bei K_{11} geschlossen und nach Öffnen von Hahn VII durch E_{11} Wasserstoff zugeleitet. Dann wird die Wasserstoffzufuhr bei E_{11} abgestellt und nacheinander durch V und Hahn VI Wasserstoff eingeleitet. Schließlich werden alle Hähne geschlossen und die Wasserstoffzufuhr nach E_1 und E_{11} geöffnet, so daß die Apparatur unter Wasserstoffdruck steht.

Darstellung der Grignardverbindung. Wenn die Apparatur in allen Teilen vollkommen getrocknet ist, wird das Rohr E_1 herausgenommen und durch den zugehörigen Vorstoß das Magnesiumpulver (60 g) in den Kolben A_1 eingefüllt; es werden einige Körnchen Jod und so viel Äther zugegeben, daß das Magnesium gerade davon bedeckt ist. Dann wird das Wasserstoffeinleitungsrohr E_1 wieder eingesetzt. Die Hauptmenge des Äthers (insgesamt 1000 ccm) füllt man mit dem tertiär-Butylchlorid (150 g) in den Tropftrichter T und läßt zunächst etwa 5 ccm zufließen. Sobald die Reaktion eingesetzt hat, setzt man das Rührwerk in Gang und schaltet Kühler und Heizung ein; letztere wird so reguliert, daß sich der Äther dauernd in schwachem Sieden befindet. Die weitere Zugabe der ätherischen Butylchloridlösung wird so eingestellt, daß pro Minute 55—60 Tropfen zulaufen. Der gesamte Umsatz erfordert etwa 9 Stunden. In Zwischenräumen von ungefähr je 1 Stunde kontrolliert man den Verlauf der Reaktion, indem man 1—2 ccm der Butylchloridlösung auf einmal zugibt; dann muß, wenn die Reaktion noch normal in Gang ist, die Anzahl der pro Zeiteinheit aus dem Kühler zurückfallenden Tropfen erheblich zunehmen. Wenn die gesamte Butylchloridlösung zugegeben ist, hält man Rührung und Heizung noch $\frac{1}{4}$ Stunde in Gang, dann stellt man beide ab und läßt erkalten. Während der gesamten Dauer der Grignardierung wird durch den Kolben Wasserstoff geleitet.

Nach dem Erkalten der Lösung und dem Absetzen des überschüssigen Magnesiums wird Hahn IV geschlossen, Hahn II geöffnet und durch Ansaugen bei III ein Teil der Grignardlösung durch das Filter F in die Bürette B_1 gebracht. Nach Schließen von Hahn II und Aufhebung des Unterdrucks durch Freigabe von Hahn III für Wasserstoff wird das Volumen der

filtrierten Lösung bestimmt und diese nach Öffnen von Hahn *IV* und des Verschlusstückes an K_{II} durch den Wasserstoff in den Kolben A_{II} gedrückt. Auf diese Weise wird die gesamte Grignardlösung nach Filtration und Bestimmung ihres Volumens in den Kolben A_{II} übergeführt. Darauf wäscht man den Rückstand im Kolben A_I unter kräftigem Rühren zweimal mit absolutem Äther aus, den man auf dieselbe Art unter Bestimmung des Volumens in den Kolben A_{II} bringt.

Ist die gesamte Grignardlösung mit dem Waschäther in den Kolben A_{II} übergeführt, dann wird Hahn *IV* geschlossen, durch E_{II} Wasserstoff zugeleitet und die Grignardlösung zur Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden kräftig durchgerührt. Dann hebert man durch Ansaugen bei *VI* etwa 15—20 cm der Grignardlösung durch das Filter *N* in die Bürette B_{II} . Nach Aufhebung des Unterdrucks durch Zuleiten von Wasserstoff bei *V* wird die Bürette mit Filter und dem Rohr D_{II} aus dem Vorstoß entfernt und dieser durch einen Stopfen verschlossen.

Der Inhalt der Bürette dient zur Bestimmung der Konzentration der Grignardlösung. Man läßt das abgelesene Volumen der Lösung in einen Erlenmeyerkolben in etwa 50 cm Wasser ausfließen, spült die Bürette mit einer bestimmten Menge von etwa 0,5 n-Schwefelsäure und destilliertem Wasser gut aus, erhitzt unter Zugabe eines abgemessenen Volumens von etwa 0,5 n-Schwefelsäure, bis eine vollkommen klare Lösung vorliegt, und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein die überschüssige Schwefelsäure mit etwa 0,5 n-Natronlauge in der Hitze zurück. Aus der verbrauchten Menge Schwefelsäure errechnet sich unter Berücksichtigung des Gesamtvolumens der Grignardlösung deren Gehalt an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid.

Schwefelung der Grignardverbindung. Unter kräftigem Rühren und ununterbrochenem Zuleiten von Wasserstoff trägt man den Schwefel (80% der theoretisch erforderlichen Menge) in kleinen Anteilen langsam in die Grignardlösung ein. Hierzu wird auf den kleinen Vorstoß des Kolbens A_{II} ein Stopfen aufgesetzt, durch den ein kurzes weites Glasrohr hindurchgeht. Dieses ist durch ein kurzes Schlauchstück mit dem Schwefelbehälter so verbunden, daß es möglich ist, ihn nach

Bedarf zum Eintragen des Schwefels in Verlängerung des Glasrohres hochzuheben oder an der Kolbenwand herunterhängen zu lassen. Als Behälter für den Schwefel erwies sich ein größerer Vorstoß sehr brauchbar, der an seinem Ende durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein langer Eisendraht hindurchgeführt wird, mit dem man dem Durchfallen des Schwefels in den Kolben gegebenenfalls nachhelfen kann. Die Lösung darf sich nicht bis zum Sieden erhitzen. Die Schwefelung erfordert $5\frac{1}{2}$ —6 Stunden. Nach beendetem Eintragen des Schwefels läßt man über Nacht unter Wasserstoffdruck (K_{II} verschlossen) stehen und erhitzt am nächsten Morgen unter Rühren etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden.

Zersetzung des Butyl-mercapto-magnesium-chlorids. Der Kolben wird vollkommen in Eis eingebettet, die Bürette B_1 wird entfernt und an ihrer Stelle ein geräumiger Tropftrichter mit Eiswasser auf das Gabelrohr G_{II} aufgesetzt. Unter flottem Rühren läßt man das Eiswasser so langsam zutropfen, daß aus dem Kühler kein kondensierter Äther zurücktropft. Ist die Zersetzung beendet, dann läßt man durch den Trichter eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure zulaufen, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die ätherische Schicht wird von der wäßrigen Lösung getrennt und im gut verschlossenen Kolben über Natriumsulfat getrocknet.

Fällung des Butyl-quecksilber-mercaptids. Aus der ätherischen Lösung läßt sich das Mercaptan durch fraktionierte Destillation nicht abtrennen. Die Lösung wird aber trotzdem einer Destillation unterworfen, da die Nebenprodukte der Reaktion im Vorlauf und Rückstand verbleiben und man als mittlere Fraktion eine reine Mercaptanlösung erhält. Die Destillation wird im Wasserbad vorgenommen mit gut wirkendem Kühler und fest angeschlossener Vorlage. Zu Beginn wechselt man die Vorlage nach je 5 ccm übergegangenem Destillat, das man durch Zugabe einer methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung prüft. Aus den ersten Anteilen erhält man eine schwarze Fällung, die größtenteils aus Quecksilbersulfid besteht, dann braun, orange und gelb gefärbte Niederschläge unbekannter Zusammensetzung. Erst wenn die Fällung mit Quecksilbercyanid rein weiß ausfällt, fängt man das Destillat in einer großen an den Kühler an-

geschlossenen, mit Eiswasser gekühlten Vorlage auf, an die ein Intensivverdichtungsgefäß angeschlossen ist, das sich in einem Eis-Kochsalzgemisch befindet. Zum Schluß wird das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Es hinterbleibt ein geringer öliges Rückstand, der neben anderen Stoffen unbekannter Natur das Disulfid enthält. Aus der ätherischen Mercaptanlösung fällt man das Mercaptid durch Zugabe einer konz. methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung aus, wäscht es nach dem Abfiltrieren zunächst gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum. Das Quecksilbermercaptid fällt unmittelbar rein an; Schmp. 159—160°.

Man muß eine Ausbeute an Mercaptid erhalten, deren Gewicht mindestens dem Gewicht des eingesetzten Butylchlorids gleich ist; entsprechend 61% der Theorie. Bei gut geleiteter Operation erhält man etwas mehr, etwa 67—68% der Theorie. Das in den Vorläufen und dem Rückstand noch enthaltene Mercaptan ist in diesen Ausbeuten nicht inbegriffen. Aus den vereinigten Fällungen der Vorläufe erhält man das darin enthaltene Quecksilbermercaptid durch Extraktion mit siedendem Benzol unmittelbar in reinem Zustand.

Isolierung des freien Mercaptans. Zur Umsetzung des Quecksilbermercaptids mit flüssigem Schwefelwasserstoff bedient man sich der in Fig. 2 dargestellten Apparatur. Der einem Kippschen Apparat entnommene Schwefelwasserstoff passiert eine Waschflasche mit Wasser und zwei Trockentürme, von denen der erste Calciumchlorid, der zweite Phosphorpenoxyd enthält, und gelangt dann in das Reaktionsgefäß *R*, das sich in einem Weinholdschen Gefäß befindet. An das Reaktionsgefäß schließt sich ein absteigender Spiralkühler an. Das untere, verjüngte Ende der Kühlspirale ist über ein T-stück einerseits mit einer Auffangampulle, andererseits mit einem Intensivverdichtungsgefäß verbunden, an das sich ein Chlorcalciumrohr und ein kleiner Blasenähler (Glycerin) anschließen.

Man füllt das Mercaptid in das Reaktionsgefäß ein, kühlt dieses mit einer Kältemischung aus Kohlendioxidschnee und Aceton und kondensiert darin den Schwefelwasserstoff. Der Verlauf der Kondensation wird an dem Blasenähler verfolgt.

Man verdichtet soviel Schwefelwasserstoff, bis sich in dem Reaktionsgefäß ein dickflüssiger schwarzer Brei gebildet hat. Dann läßt man einige Zeit in der Kälte stehen. Nach Kühlung des Spiralkühlers, der Auffangampulle und des Intensivverdichtungsgefäßes mit einem Eis-Kochsalzgemisch entfernt man das Weinhold'sche Gefäß so weit von dem Reaktionsgefäß, daß

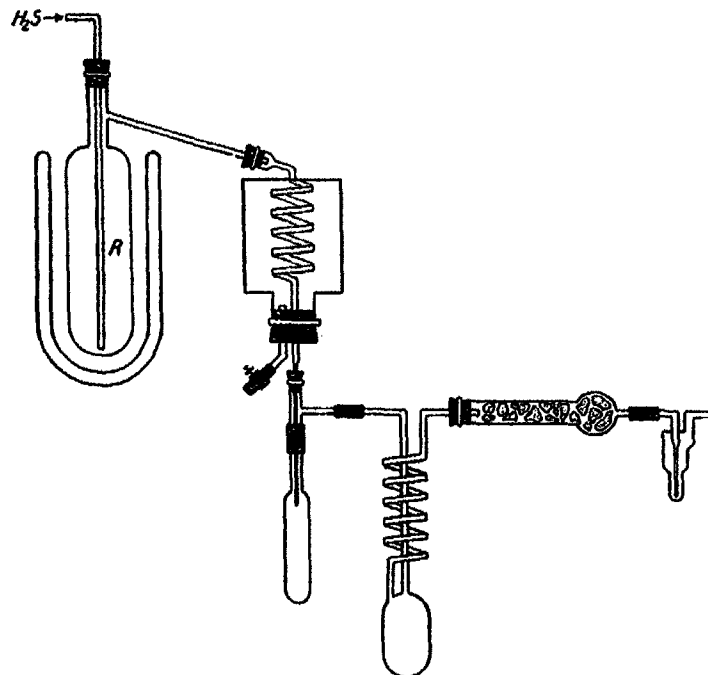


Fig. 2

der Schwefelwasserstoff ganz langsam absiedet. Hat der Durchgang von Schwefelwasserstoff durch den Blazenähler nach völliger Entfernung des Weinhold-Gefäßes aufgehört, so leitet man zur Vertreibung der letzten Schwefelwasserstoffreste etwa 10 Minuten lang einen mäßigen Wasserstoffstrom durch die Apparatur. Darauf entfernt man das Gaseinleitungsrohr aus dem Reaktionsgefäß und setzt an dessen Stelle ein Thermometer ein. Die Kühlspirale wird nun mit Eiswasser gekühlt.

Durch Erhitzen des Gefäßes *R* in einem Wasserbad auf etwa 80° destilliert man das reine Mercaptan in eine vorgelegte frische Ampulle über. Ist diese gefüllt, so wird sie rasch gegen eine andere ausgetauscht und zugeschmolzen. Gegen Ende der Destillation steigert man die Temperatur des Wasserbades bis gegen 100°. Das gesamte Mercaptan geht konstant bei 64° über. Eine geringe Menge findet sich in dem Intensivverdichtungsgefäß. Auf diese Weise gewinnt man 70—75% des Mercaptans.

Eigenschaften des Mercaptans

Das reine Mercaptan ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von erheblichem Dampfdruck und widerlichstem Geruch, der sich selbst in stärkster Verdünnung, fernab der Arbeitsstätte, unangenehm bemerkbar macht. Das Mercaptan siedet bei 760 mm Hg zwischen 63,7 und 64,2°. Das von Dobbin angegebene Siedeintervall (65—67°) liegt zu hoch. Das Mercaptan erstarrt bei -0,5° zu einer eisartigen Masse, die bei derselben Temperatur scharf schmilzt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

0,2481 g Subst.: 0,6281 g BaSO₄. — 0,8099 g Subst. in 17,748 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,950°.

| | | |
|--|--------------|----------------|
| C ₄ H ₁₀ S (90,14) | Ber. S 35,57 | Mol.-Gew. 90,2 |
| | Gef. „ 35,49 | „ 94,5 |

Das Mercaptan ist auffallend oxydationsbeständig. Von Luft-sauerstoff wird es nicht verändert und auch von Oxydationsmitteln schwer angegriffen. Mit wäßriger Kupfersulfatlösung, einer 50 prozent. wäßrigen Lösung von Eisen(III)chlorid, einer Lösung von Eisen(III)chlorid in 50 prozent. Essigsäure, durch ein Gemisch von Salpetersäure und Eisessig (1:1), eine verdünnte alkalische Lösung von Ferricyan-kalium sowie eine alkalische Perhydrol-lösung wird das Mercaptan nicht zum Disulfid oxydiert.

Mit Phenylisocyanat tritt das Mercaptan weder in der Kälte, noch bei längerem Erwärmen in Reaktion.

Auch der Versuch einer Kondensation des Mercaptans mit Aceton verlief negativ: In ein Gemisch von 10 g Mercaptan mit 3,5 g Aceton wurde zunächst in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Weder hierbei, noch nach Zugabe von wasserfreiem Zinkchlorid trat eine Reaktion ein; das Mercaptan konnte aus dem Reaktionsgemisch nahezu quantitativ als Quecksilbermercaptid zurückgewonnen werden.

Mercaptide

Quecksilbermercaptid. Aus ätherischer oder alkoholischer Lösung des Mercaptans durch Zusatz einer methylalkoholischen Lösung von Quecksilber(II)cyanid in seidenglänzenden weißen Nadeln. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Chloroform 159—160°. Das Mercaptid des tertiären Butyl-mercaptans besitzt damit den höchsten Schmelzpunkt unter den drei isomeren Butyl-quecksilbermercaptiden:

| n-Butyl- | iso-Butyl- | tert.-Butyl- |
|----------|------------|--------------|
| 85—86° | 94—95° | 159—160° |

0,1059, 0,1924 g Subst.: 0,1808, 0,3855 g BaSO₄, 0,0649 g HgS.

| | | |
|---|---------------------|----------|
| C ₈ H ₁₆ S ₂ Hg (378,87) | Ber. S 16,92 | Hg 52,95 |
| | Gef. „ 16,90, 16,81 | „ 52,84 |

Das Mercaptid ist in der Kälte leicht löslich in Bromoform, in anderen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich; für Benzol beträgt die Löslichkeit z. B. 1 g in etwa 86 g Benzol (15°). In der Hitze ist das Mercaptid leicht löslich in Pyridin, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Benzol, Xylol, Nitrobenzol, Tetralin, schwer löslich in Nitromethan, Isopropylalkohol, sehr schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Aceton.

Beim Einleiten von trockenem Chloreyan in eine Aufschlammung des Mercaptids (15 g) in absolutem Äther (100 ccm) tritt keine Umsetzung ein.

Die thermische Zersetzung des Quecksilbermercaptids liefert nicht Quecksilbersulfid und den Thioäther oder das Disulfid neben Quecksilber¹⁾, sondern Quecksilbersulfid und Mercaptan. 10 g Quecksilbermercaptid wurden in einem Bombenrohr auf 190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein starker Überdruck bemerkbar, die ausblasenden Gase brannten mit großer leuchtender Flamme ab. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgespült: 5,7 g rotes Quecksilbersulfid, berechnet 6,14 g. Aus der ätherischen Lösung, die stark nach Mercaptan roch, wurde mittels einer methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung das Quecksilbermercaptid gefällt, das nach dem Trocknen bei 159—160° schmolz. Die Reaktion nimmt denselben Verlauf, wenn das Mercaptid mit Methylalkohol im verschlossenen Rohr auf etwa 200° erhitzt wird.

¹⁾ R. Otto, Ber. 13, 1239 (1880).

Silbermercaptid. Durch Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung des Mercaptans. Aus Benzol weiße Nadelchen, die bei 268—270° unter Zersetzung (Schwarzfärbung) schmelzen.

0,2570 g Subst.: 0,1866 g AgCl, 0,3081 g BaSO₄.
 C₄H₉SAg (197,01) Ber. Ag 54,76 S 16,27
 Gef. „ 54,71 „ 16,20

Bleimercaptid. Eine Lösung des Mercaptans in 10 Teilen Äthylalkohol wurde zu dem gleichen Volumen einer heißen 0,25-molaren Lösung von Bleiacetat in 50 Prozent Alkohol zugegeben. Das Mercaptid fiel als gelbgrüner Niederschlag aus, der durch wiederholtes Dekantieren mit verdünntem Alkohol gereinigt und nach Auswaschen mit absolutem Äther im Vakuum getrocknet wurde. Gelbgrünes, sehr feinkristallines Pulver, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Das Mercaptid besitzt keinen definierbaren Schmelzpunkt; bei 260° beginnt Zersetzung unter Schwarzfärbung.

0,9974 g Subst.: 0,3144 g PbSO₄.
 C₆H₁₃S₂Pb (885,47) Ber. Pb 53,76 Gef. Pb 54,05

Bei der thermischen Zersetzung des Bleimercaptids (4 g) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° wurden 2,3 g Bleisulfid erhalten anstatt 2,5 g der Theorie. Der Thioäther ließ sich nicht isolieren; vielmehr zeigte sich beim Öffnen des Rohres ein starker Überdruck, die heftig ausblasenden Gase brannten mit leuchtender Flamme ab.

Natriummercaptid. Gibt man in eine Lösung des Mercaptans in absolutem Äther (1:10) blanke Natriumstückchen, so bildet sich in ganz langsam verlaufender Reaktion das feinkristalline Natriummercaptid. Schmelzpunkt bis 350° nicht zu beobachten.

Tertiär-butyl-disulfid, (CH₃)₃C.S.S.C(CH₃)₃

Das Disulfid wurde dargestellt durch Einwirkung von Jod oder von Sulfurylchlorid auf eine alkalische Lösung des Mercaptans. Das Disulfid ist eine farblose Flüssigkeit von typischem, nicht unangenehmem, etwas süßlichem Geruch, die bei 20 mm Hg bei 84—85° siedet. Sdp₁₃ = 78°, Sdp₁₄ = 76,5°, Sdp₁₂ = 74°, Sdp₁₁ = 72°.

Zu einer Lösung von 2 g Mercaptan und 1,2 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser wurde tropfenweise eine Auflösung

von 2,9 g Jod in einer wäßrigen Jodkaliumlösung zugegeben. Das Disulfid wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit einer Natriumthiosulfatlösung und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute 1,7 g.

0,2517 g Subst.: 0,6624 g BaSO₄. — 0,3434 g Subst. in 17,088 g Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0,592°.

| | | |
|--|--------------|-----------------|
| C ₈ H ₁₆ S ₂ (178,26) | Ber. S 35,97 | Mol.-Gew. 178,3 |
| | Gef. „ 36,15 | „ 174,5 |

Zu einer Lösung von 2,3 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) in 35 ccm 96 procent. Alkohol wurden 1,8 g Mercaptan (2 Mol.) und, nach Abkühlen mit Eiswasser, unter Umschütteln tropfenweise 1,4 g Sulfurylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Destillation getrennt.

0,0796 g Subst.: 0,2088 g BaSO₄. — 0,2031 g Subst. in 14,31 g Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0,400°.

| | | |
|--|--------------|-----------------|
| C ₈ H ₁₆ S ₂ (178,26) | Ber. S 35,97 | Mol.-Gew. 178,3 |
| | Gef. „ 36,03 | „ 176,2 |

Reduktion des Disulfids. Das Disulfid setzt der Reduktion erheblichen Widerstand entgegen. Durch Natrium und Alkohol läßt es sich jedoch quantitativ reduzieren.

Zu einer Lösung von 3 g Disulfid in 25 ccm Methylalkohol wurde 1 g Natrium in kleinen Anteilen zugegeben und die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wurde noch soviel Methylalkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde mittels einer konz. methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung das Quecksilbermercaptid ausgefällt, das mit Wasser, Methylalkohol, Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 6 g anstatt 6,4 g, entsprechend 94% der Theorie, Schmp. 159 bis 160°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Chloroform Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 159—160°.

Andere bei der Reduktion von Disulfiden bewährte Reduktionsmittel erwiesen sich als wirkungslos oder bewirkten nur eine geringe

Reduktion: methylalkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, gesättigte alkoholische Natriumsulfidlösung, alkalische Natriumhydrosulfidlösung, alkalische Natriumarsenitlösung, Traubenzucker in natronalkalischer Lösung, Zinkstaub und Schwefelsäure¹⁾, Zinkstaub und methylalkoholische Natriumhydroxydlösung.¹⁾

Thioäther

Tertiär-butyl-methyl-sulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.CH}_3$

4,4 g Mercaptan, gelöst in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge, wurden mit 6 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt, wobei die Methylierung unter Erwärmung erfolgte. Der nach kurzem Stehen als obere Schicht abgeschiedene Thioäther wurde von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute 4,6 g. Siedep. 101—102°. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem, ätherartigem Geruch; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0,1640 g Subst.: 0,8691 g BaSO_4 . — 0,2960 g Subst. in 12,961 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,074°.

| | | |
|--|--------------|-----------------|
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}$ (104,15) | Ber. S 30,78 | Mol.-Gew. 104,2 |
| Gef. „ 30,91 | „ | 109,8 |

Der Thioäther addiert unter den üblichen Arbeitsbedingungen Jodäthyl nicht.

Tertiär-butyl-äthyl-sulfid $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.C}_2\text{H}_5$

Eine Lösung von 4,2 g Mercaptan in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge wurde längere Zeit mit 7,2 g Diäthylsulfat durchgeschüttelt. Nachdem sich der Thioäther abgeschieden hatte, wurde er von der wäßrigen Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 56—57° bei 109 mm Hg.

0,1955 g Subst.: 0,8891 g BaSO_4 . — 0,3030 g Subst. in 14,501 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,870°.

| | | |
|--|--------------|-----------------|
| $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$ (118,17) | Ber. S 27,18 | Mol.-Gew. 118,2 |
| Gef. „ 27,34 | „ | 123,4 |

Leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit von intensivem, ätherartigem Geruch. Leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

¹⁾ Thionitritreaktion auf Mercaptan immerhin schwach positiv; H. Rheinboldt, Ber. 60, 184 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1621.

Tertiär-butyl-benzyl-sulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$

Benzylchlorid setzt sich mit dem Quecksilbermercaptid auch bei mehrestündigem Erhitzen in Äther nicht um; die Ausgangsstoffe lassen sich unverändert zurückgewinnen.

Wird das Quecksilbermercaptid mit Benzylchlorid ohne Verdünnungsmittel auf etwa 160° erhitzt, so entsteht Dibenzylsulfid. 20 g Butyl-quecksilbermercaptid wurden mit 14 g Benzylchlorid in einem mit Luftkühler versehenen Rundkolben in Ölbad allmählich so hoch erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgezogen. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloser, fester Körper, der aus Methylalkohol in großen Blättchen krystallisierte und scharf bei 49° schmolz.

0,1712 g Subst.: 0,1694 g BaSO_4 . — 0,4175 g Subst. in 17,72 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsniedrigung von $0,592^\circ$.

| | | |
|---|--------------|-----------------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$ (214,17) | Ber. S 14,97 | Mol.-Gew. 214,2 |
| | Gef. „ 15,19 | „ 204,6 |

Benzyljodid setzt sich dagegen mit dem Silbersalz des Mercaptans leicht um zu dem Butyl-benzyl-thioäther.

Eine Lösung von 6,2 g Benzyljodid in 40 ccm Äther wurde mit 6,5 g tertiär-Butyl-silbermercaptid 7 Stunden zu kräftigem Sieden erhitzt. Nach Abtrennung von dem entstandenen Silberjodid wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Der Thioäther geht bei 15 mm Hg konstant zwischen 115 — 116° über.

0,2171 g Subst.: 0,2844 g BaSO_4 . — 0,4769 g Subst. in 17,89 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsniedrigung von $0,800^\circ$.

| | | |
|---|--------------|-----------------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{S}$ (180,19) | Ber. S 17,79 | Mol.-Gew. 180,2 |
| | Gef. „ 17,99 | „ 171,9 |

Der Thioäther ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln dagegen löslich.

Di-tertiär-butyl-sulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{C.S.C}(\text{CH}_3)_3$

Tertiäres Butylchlorid setzt sich mit dem Quecksilbermercaptid auch bei mehrestündigem Erhitzen in Äther nicht um. Unschwer erfolgt dagegen die Reaktion des tertiären Butyljodids mit dem Quecksilber- oder Silbermercaptid sowie dem Butyl-mercapto-magnesiumchlorid.

Eine Lösung von 11,5 g tertiärem Butyljodid in 40 ccm Äther wurde mit 12,8 g tertiär-Butyl-silbermercaptid in einer verschlossenen Flasche, aus der die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, $1\frac{1}{2}$ Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Darauf wurde die Lösung von dem Silberjodid getrennt, der Äther unter vermindertem Druck abgedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Alle Operationen wurden in Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen. Siedepunkt des Thioäthers 72° bei 71 mm Hg.

0,1710 g Subst.: 0,2749 g BaSO₄. — 0,1786 g Subst. in 13,19 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsniedrigung von $0,484^\circ$.

| | | |
|---|--------------|-----------------|
| C ₈ H ₁₈ S (146,20) | Ber. S 21,93 | Mol.-Gew. 146,2 |
| | Gef. „ 22,08 | „ 143,8 |

Der Thioäther ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, aber nicht unangenehmem Geruch; unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

Thioester

Tertiär-butyl-thioacetat, (CH₃)₃C.S.CO.CH₃

14,4 g Quecksilbermercaptid wurden mit 7,5 g Acetylchlorid in 75 ccm Äther 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei verschwindet nach und nach das voluminöse Mercaptid, während sich Quecksilberchlorid als feinkörniger Niederschlag absetzt. Die von dem Quecksilberchlorid getrennte Lösung wurde mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Das Thioacetat ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von esterartigem, nicht unangenehmem Geruch. Sdp. $81-82^\circ$ bei 11 mm Hg; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht mischbar mit Wasser.

0,2577 g Subst.: 0,4548 g BaSO₄. — 0,9131 g Subst. in 12,987 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsniedrigung von $0,948^\circ$.

| | | |
|--|--------------|-----------------|
| C ₈ H ₁₈ OS (182,15) | Ber. S 24,28 | Mol.-Gew. 182,2 |
| | Gef. „ 24,24 | „ 180,7 |

Tertiär-butyl-thiobenzoat, (CH₃)₃C.S.CO.C₆H₅

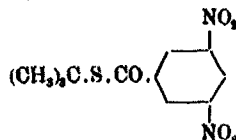
9,8 g Quecksilbermercaptid wurden mit 9 g Benzoylchlorid in 75 ccm Äther 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt; erst nach

dieser Zeit war alles Mercaptid umgesetzt. Nach Abtrennen vom entstandenen Quecksilberchlorid wurde die Lösung mehrmals mit Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das Thiobenzoat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, esterartigem Geruch, die bei 11 mm Hg einen Siedepunkt von 127° besitzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,8892 g Subst.: 0,4729 g BaSO₄. — 0,4236 g Subst. in 15,141 g Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0,751°.

| | | |
|---|--------------|-----------------|
| C ₁₁ H ₁₄ O ₈ (194,17) | Ber. S 16,51 | Mol.-Gew. 194,2 |
| | Gef. „ 16,69 | „ 191,5 |

Tertiär-butyl-3,5-dinitrothiobenzoat,



Da die 3,5-Dinitrothiobenzoate zur Charakterisierung von Mercaptanen vorgeschlagen wurden¹⁾, haben wir das tertiär-Butyl-3,5-dinitrothiobenzoat dargestellt. Dieses besitzt wiederum den höchsten Schmelzpunkt von den drei strukturisomeren Verbindungen:

| | | |
|----------|------------|--------------|
| n-Butyl- | iso-Butyl- | tert.-Butyl- |
| 48—49° | 63—64° | 146—147° |

2 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden mit 1,2 g Mercaptan (1:1,5 Mol.) nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin vorsichtig erwärmt. Aus der zuerst entstandenen klaren Schmelze schied sich bald unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein gelbes Produkt ab. Dann wurde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten etwas Wasser und überschüssiges Pyridin zugegeben. Das verfestigte Reaktionsprodukt wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem

¹⁾ E. Wertheim, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 3662 (1929); Chem. Zentralbl. 1930, I, 812.

Eisessig (3:2 Vol. aq.) zweimal umkrystallisiert. Ganz schwach gelbstichige glänzende Blättchen vom Schmp. 146—147°, Auf-
taup. 145°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus ver-
dünntem Alkohol (17:7 Vol. aq.) verändert sich der Schmelz-
punkt nicht. Aus den Mutterlaugen läßt sich reiner Thioester
gewinnen, indem man diese in der Siedehitze mit so viel
Wasser versetzt, bis gerade eine Trübung auftritt, und dann
langsam erkalten läßt.

0,2334 g Subst.: 20,4 ccm N (22°, 752 mm). — 0,1970 g Subst.:
0,1625 g BaSO₄.

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₂ S (284,17) | Ber. N 9,86 | S 11,28 |
| | Gef. „ 10,01 | „ 11,29 |

Dieselbe Verbindung läßt sich unschwer aus dem Queck-
silbermercaptid erhalten, indem man dieses mit dem Dinitro-
benzoylchlorid unter Zusatz von etwas Pyridin verschmilzt.

Tertiär-butyl-thionitrit, (CH₃)₃C.SNO¹⁾

Das Thionitrit läßt sich in der früher beschriebenen Weise
unschwer darstellen durch Umsetzung von 5 g Quecksilber-
mercaptid in 10 ccm absolutem Äther, gekühlt in einer Eis-
Kochsalz-Mischung, mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von
2 g Nitrosylchlorid in 10 ccm Äther. Es ist wesentlich, daß
der Äther schnell unter vermindertem Druck ohne äußere
Wärmezufuhr (70 mm Hg) entfernt und der Rückstand sofort
und rasch (unter Verwendung eines bereits vorerhitzten Heiz-
bades) im Vakuum destilliert wird. Die Ausbeute an reinem
Thionitrit beträgt 1,5—1,7 g. Größere Ansätze zu verarbeiten
ist nicht ratsam; wohl kann man größere Mengen der äthe-
rischen Lösung bereiten, jedoch ist es nicht empfehlenswert,
mehr als 20 ccm der Lösung der Destillation zu unterwerfen.

Der Siedepunkt beträgt bei 55 mm 38—39°, bei 60 mm
40—41°, bei 72 mm 46—47°.

Bei etwa —55° erstarrt das Thionitrit zu einer in dicken
Schichten tiefroten, in dünneren Schichten grünen Krystall-
masse, die bei —54° schmilzt. Im krystallisierten Zustand
lassen sich Präparate bequem unverändert aufbewahren.

¹⁾ Vgl. Rheinholdt u. Mitarbeiter, Ber. 59, 1311 (1926); dies.
Journ. [2] 130, 138 (1931); 133, 328 (1932).

In zugeschmolzenen Ampullen scheint das Thionitrit beliebige Zeit unzersetzt haltbar zu sein.

Tertiär-butyl-sulfonsäure $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$

Die Sulfonsäure wurde erhalten durch Oxydation des Mercaptans mit Kaliumpermanganat.

Tertiär-butyl-sulfonsaures Kalium. Die Oxydation des Mercaptans wird am bequemsten ausgeführt in einem Wittschen Dreihalskolben, durch dessen mittleren Hals ein mit Quecksilberdichtung versehener Rührer in den Kolben eingeführt wird, während von den beiden seitlichen Hälsen der eine einen gut wirkenden Rückflußkühler trägt und der andere über ein Gabelstück zwei Tropftrichter, einen großen und einen kleinen. Der größere Tropftrichter dient zur Aufnahme der wäßrigen Permanganatlösung, in den kleinen wird das Mercaptan eingefüllt. Die Permanganatmenge ist so zu bemessen, daß auf 1 Mol. Mercaptan 2 Formelgewichte Kaliumpermanganat entfallen.

Zunächst gibt man die Hälfte der Permanganatlösung in den gut mit Eiswasser gekühlten Kolben und läßt unter kräftigem Rühren das Mercaptan langsam zutropfen. Ist die Hälfte des Mercaptans verbraucht, dann läßt man abwechselnd Mercaptan und Permanganatlösung in kleinen Portionen zufließen. Hierbei ist auf gute Kühlung des Kolbens zu achten, da sich sonst trotz des Rückflußkühlers die größte Menge des Mercaptans verflüchtigt. Mit dem Permanganatzusatz fährt man solange fort, bis dessen Farbe erhalten bleibt; dann gibt man noch einen geringen Überschuß hinzu und rührt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Das überschüssige Permanganat wird durch Zugabe von 30 Prozent Wasserstoffperoxyd zerstört, die Lösung von dem Mangandioxyd abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand wird das Kaliumsalz der Sulfonsäure durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol herausgelöst; beim Erkalten der alkoholischen Lösung kristallisiert es in farblosen Krystallen aus. Diese sind leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol. Ein Schmelzpunkt war beim Erhitzen im Aluminiumblock bis auf 350° nicht festzustellen.

0,2219 g Subst.: 0,2923 g BaSO₄. — 0,5029 g Subst.: 0,3472 g K₂SO₄.
 C₄H₉O₂SK (176,28) Ber. S 18,19 K 22,19
 Gef. „ 18,09 „ 22,06

Tertiär-butyl-sulfonsäure. Da sich die Sulfonsäure aus wäßriger Lösung nicht mit Äther ausschütteln läßt, wurde das Kaliumsalz mit überschüssiger konz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zur Trockne eingedampft. Aus dem Abdampfrückstand wurde die Sulfonsäure durch mehrmaliges Auskochen mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden soweit eingeeengt, bis die Sulfonsäure in schönen kleinen Blättchen auskrystallisierte. Diese wurden zunächst im Vakuum bei Raumtemperatur, darauf kurze Zeit in einer evakuierten Trockenpistole bei der Temperatur des siedenden Methylalkohols, jeweils neben Phosphorpentoxyd, entwässert. Die Sulfonsäure krystallisiert in kleinen farblosen Blättchen. Einen definierten Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, sie beginnt bei 95° zu erweichen und ist bei 115—116° durchgeschmolzen, jedoch unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0,1682 g Subst.: 0,2744 g BaSO₄.
 C₄H₉O₂S (138,14) Ber. S 23,21 Gef. S 23,09

Tertiär-butyl-sulfonsaures Silber. Zu einer wäßrigen Lösung der Sulfonsäure wurde unter Erwärmen etwas mehr als die berechnete Menge Silberoxyd zugegeben. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, bis das Silbersalz auskrystallisierte. Die Lösung ist sorgfältig vor Licht zu schützen, da das Silbersalz außerordentlich lichtempfindlich ist.

Weißer Blättchen, die zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt höher als 300°.

0,1826 g Subst.: 0,1070 g AgCl und 0,1738 g BaSO₄.
 C₄H₉O₂SAg (245,01) Ber. Ag 44,03 S 13,08
 Gef. „ 44,10 „ 13,07

Tertiär-butylsulfonsäure-methylester. Zu 3 g sulfonsaurem Silber wurden 20 g Jodmethyl zugegeben, wobei augenblicklich unter Erwärmung die Reaktion einsetzte. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß (15 Min.) wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Methyl-

ester wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Kleine farblose Krystallblättchen, die bei 116° ohne jede Zersetzung schmelzen; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0,1931 g Subst.: 0,2995 g BaSO₄.

C₈H₁₇O₂S (152,16) Ber. S 21,07 Gef. S 21,30

Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester. Dargestellt wie der Methylester aus 3 g sulfonsaurem Silber und 16 g Jodäthyl. Aus Chloroform farblose Blättchen vom Schmp. 114,5°.

0,1670 g Subst.: 0,2378 g BaSO₄.

C₈H₁₇O₂S (166,17) Ber. S 19,29 Gef. S 19,49

Tertiär-butyl-sulfinsäure

Magnesium-salz, [(CH₃)₃C.SO₂]₂Mg. Dieses wurde erhalten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf tertiär-Butylmagnesiumchlorid. Als Apparatur dienten zwei mit Rührwerk und Rückflußkühlern versehene dreihalsige Wittsche Rundkolben, die miteinander durch ein weites Rohr über ein zwischengeschaltetes Glaswollefilter so verbunden waren, daß die Grignardlösung aus dem einen in den anderen Kolben hinübergedrückt werden konnte. Die Grignardierung wurde unter Beobachtung der beschriebenen Maßnahmen durchgeführt. Als Ausgangsstoffe dienten: 50 g tertiäres Butylchlorid, 20 g Magnesium, 390 ccm Äther und 0,2 g Jod zum Aktivieren des Magnesiumpulvers. Die Grignardierung erforderte fast genau 3 Stunden. Danach drückt man die erkaltete Grignardlösung mittels Wasserstoffs durch das Filter in den zweiten Kolben. Diesen bettet man vollkommen in eine Kältemischung ein und leitet dann scharf getrocknetes Schwefeldioxyd in die Lösung ein. Hierbei erwärmt sich diese so stark, daß der Äther ins Sieden gerät. Der Kolbeninhalt färbt sich allmählich gelb; nach 20—25 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Magnesiumsalz der Sulfinsäure scheidet sich jedoch nicht ab, sondern bleibt als Ätherat in Lösung. Nun versetzt man unter Außenkühlung mit gerade soviel Eiswasser wie zur Abscheidung des Magnesiumsalzes der Sulfinsäure erforderlich ist. Das ausgefallene Salz wird von der Lösung getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt, kurz im

Exsiccator getrocknet und aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert, aus dem man es in farblosen Schuppen erhält.

Zur Analyse wurde das Salz in der evakuierten Trockenpistole neben Phosphorpentoxyd bei der Siedetemperatur von Benzol bis zur Gewichtskonstanz entwässert.

0,1144 g Subst.: 0,2006 g BaSO₄ (Carius). — 0,8686 g Subst.):
0,1587 g Mg₂P₂O₇.

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₉ H ₁₅ O ₄ S ₂ Mg (266,58) | Ber. Mg 9,12 | S 24,05 |
| | Gef. „ 9,28 | „ 24,08 |

Das Magnesiumsalz ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, mit Äther bildet es ein Ätherat. Ein Schmelzpunkt war bis 350° nicht zu ermitteln.

Silbersalz, (CH₃)₂C.SO₂Ag. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Magnesiumsalzes die berechnete Menge einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat, so fällt das in Wasser unlösliche Silbersalz der tertiär-Butylsulfinsäure in weißen amorphen Flocken aus. Durch etwa zweitägiges Stehenlassen im Dunkeln erzielt man eine erhebliche Kornvergrößerung. Umkrystallisieren läßt sich die Verbindung nicht, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und von anderen, z. B. Pyridin, unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird. Daher wurde das Silbersalz mehrmals mit Wasser dekantiert, da sich nach längerem Stehen der ausgefällten Lösung eine geringe Menge Silber ausgeschieden hatte. Das Salz wurde mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein Schmelzpunkt ist bis 350° nicht festzustellen.

0,3198 g Subst.): 0,3203 g BaSO₄ und 0,1995 g AgCl.

| | | |
|---|---------------|---------|
| C ₄ H ₉ O ₂ SAg (229,01) | Ber. Ag 47,11 | S 14,00 |
| | Gef. „ 46,95 | „ 13,76 |

Tertiär-butyl-methylsulfon, (CH₃)₂C.SO₂.CH₃

Fein pulverisiertes Silbersalz wurde mit etwa der dreifachen Menge des zum Umsatz erforderlichen Jodmethyls versetzt und das Gemisch am gut wirkenden Rückflußkühler etwa 1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf wurde die

¹⁾ Aufgeschlossen mittels Soda-Salpeterschmelze.

Lösung von dem ausgeschiedenen Silberjodid getrennt und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der feste Abdampfrückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen farblosen Nadelchen erhalten. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 70° zu erweichen und ist bei 78—79° unter Zersetzung durchgeschmolzen; sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über A-Kohle getrocknet.

0,1846 g Subst.: 0,2303 g BaSO₄.

C₆H₁₂O₂S (186,15) Ber. S 23,55 Gef. S 23,52

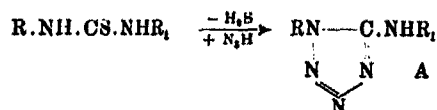
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über TetrazolabkömmlingeVon **R. Stollé**[Nach Versuchen von **K. Ehrmann**¹⁾, **D. Bieder**²⁾, **H. Wille**³⁾,
H. Winter⁴⁾ und **F. Henke-Stark**⁵⁾]

(Eingegangen am 17. Juni 1932)

In Verfolg der Arbeiten „Über die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Carbodiimidabkömmlinge“⁶⁾ wurde die Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid im Kohlensäurestrom auf eine weitere Zahl von Thioharnstoff- bzw. Thiosemicarbazidabkömmlingen untersucht.

Daß Ringschluß jeweils nach Entziehung von Schwefelwasserstoff und Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an die zunächst entstehenden Carbodiimidabkömmlinge im Sinne der Bildung der nachstehend angegebenen Körperreihe A⁷⁾



¹⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1923: „Über Aminoabkömmlinge des Tetrazols“.

²⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1924: „Über N-substituierte Aminotetrazole“.

³⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1923: „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazole“.

⁴⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1926: „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazole“.

⁵⁾ Inaug.-Diss. Heidelberg 1928: „Über Tetrazolabkömmlinge“.

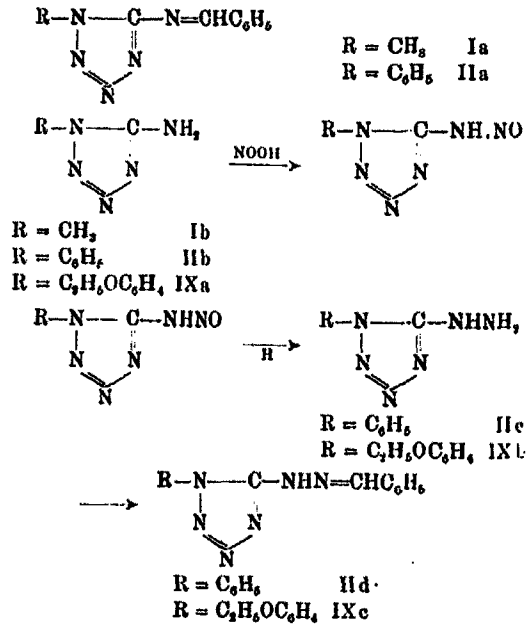
⁶⁾ Ber. 55, 1289 (1922).

⁷⁾ Und nicht B $\text{R.NHC} \text{---} \text{NR}_1$

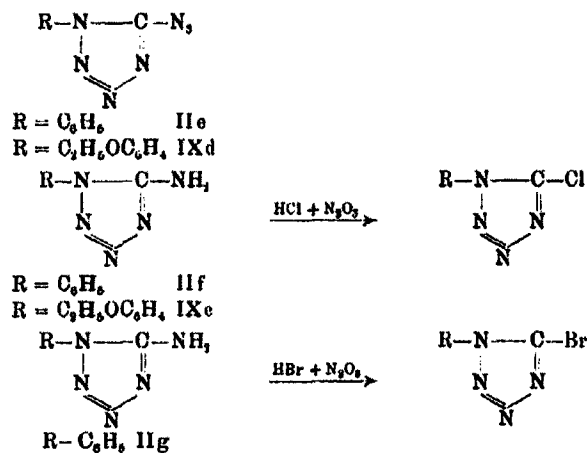


| | | |
|---|---|------|
| R = CH ₃ | R ₁ = H | I |
| R = C ₆ H ₅ | R ₁ = H | II |
| R = C ₆ H ₅ | R ₁ = NHC ₂ H ₅ | III |
| R = C ₆ H ₅ | R ₁ = NHNHC ₂ H ₅ | IV |
| R = p-ClC ₆ H ₄ | R ₁ = H | V |
| R = m-ClC ₆ H ₄ | R ₁ = H | VI |
| R = p-NH ₂ C ₆ H ₄ | R ₁ = H | VII |
| R = o-CH ₃ OC ₆ H ₄ | R ₁ = H | VIII |
| R = p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ | R ₁ = H | IX |
| R = p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ | R ₁ = p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ | X |
| R = m-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ | R ₁ = H | XI |
| R = α-C ₁₀ H ₇ | R ₁ = H | XII |
| R = β-C ₁₀ H ₇ | R ₁ = H | XIII |

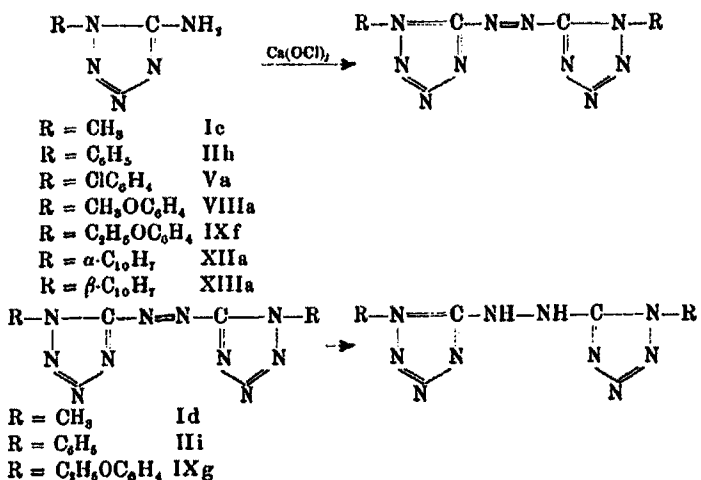
stattgefunden hat, wurde durch Überführung der Aminogruppe in die Benzaldehydkondensationsprodukte, Nitrosaminverbindungen und deren Reduktionsprodukte, sowie Ersatz der Aminogruppe durch Halogen erbracht.



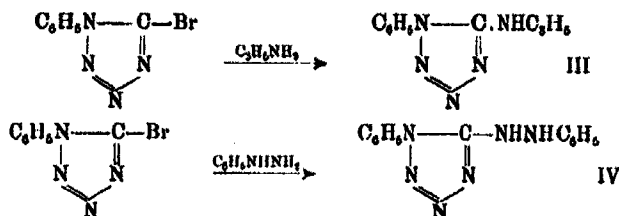
Die Hydrazino-5-tetrazole lassen sich dann in Azido-5-tetrazole mit salpetriger Säure überführen.



Die Amino-5-tetrazole wurden auch durch Oxydation zu Azoverbindungen und Reduktion dieser zu Hydrazoabkömmlingen gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome der letzteren sind durch Säurereste ersetzbar.

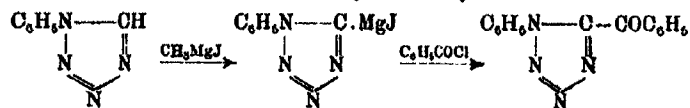


Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (III) bzw. Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (IV) wurden andererseits durch Umsetzung von Phenyl-1-brom-5-tetrazol (IIg) mit Allylamin bzw. Phenylhydrazin gewonnen.

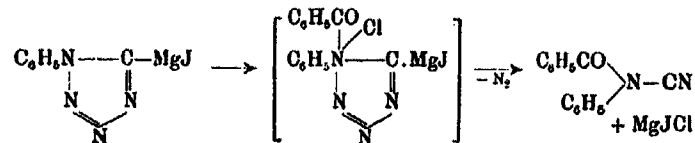


Eine eigenartige Aufspaltung des Tetrazolrings wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Umsetzungsprodukt von Methylmagnesiumjodid mit Phenyltetrazol erhalten.

Statt des erwarteten Phenyl-1-benzoyl-5-tetrazols



wurde unter Abspaltung von Stickstoff Phenyl-benzoylcyanamid¹⁾ gewonnen, wobei zunächst Anlagerung von Benzoylchlorid und dann Abspaltung von N₂ stattgefunden haben dürfte.



Versuchsteil

Methyl-1-amino-5-tetrazol (I)

wurde durch Verrühren von Monomethyl-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Natriumazid im Kohlensäurestrom in Alkohol in der Hitze gewonnen. Aus Alkohol Krystallpulver vom Schmp. 222°²⁾, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0,0792 g Subst.: 49,0 ccm N (16°, 750 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5$ Ber. N 70,68 Gef. N 70,83

¹⁾ Vgl. die Bildung von Phenylcyanamid bei der Einwirkung von Alkali auf Bis[phenyl-1-tetrazolyl-5-]disulfid. Dies. Journ. 124, 265 (1930).

²⁾ Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. Ital. 52, 105 (1922) gibt den Schmelzpunkt zu 218° und Thiele, Ann. Ch. 287, 252 (1895) zu 218 bis 220° an.

Leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen aus heißem Wasser in feinen Nadelchen krystallisierenden Niederschlag. Methyl-1-amino-5-tetrazol färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme grün. Methyl-1-amino-5-tetrazol entsteht andererseits bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Amino-5-tetrazol in starker Kalilauge.

Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol

wurde durch mehrstündiges Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Alkohol haarfeine, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 164°.

0,0792 g Subst.: 34,4 ccm N (18°, 740 mm).

$C_4H_6ON_6$ Ber. N 49,65 Gef. N 49,72

Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol ist leicht mit saurer Reaktion in Wasser, kaum in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in absolutem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit wäßriger Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag, der sich im Überschuß des letzteren löst.

Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol (Ia)

wurde durch längeres Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol mit überschüssigem Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens Piperidin auf dem Wasserbade gewonnen. Der beim Absaugen des beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrten Gemisches gewonnene Rückstand wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 157°.

0,1012 g Subst.: 33,9 ccm N (17°, 738 mm).

$C_9H_{10}N_6$ Ber. N 37,43 Gef. N 37,54

Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich.

Die Substanz reizt heftig zum Niesen.

Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (Ib)

Die Lösung von Methyl-1-amino-5-tetrazol in 2n-Salzsäure wurde unter Kühlung und Rühren mit Natriumnitrit in

geringem Überschuß in wäßriger Lösung versetzt. Die schaumige Masse wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Blättchen, die bei 177° verpuffen.

0,0538 g Subst.: 81,2 ccm N (16°, 744 mm).

$C_3H_4ON_4$ Ber. N 65,68 Gef. N 65,34

Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol ist leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, kaum in Äther, gut in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich; löst sich in Soda und Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen flockigen Niederschlag, der sich in alkoholischem Ammoniak nicht löst.

Thiele und Ingle¹⁾ geben an, daß Monomethyl-1-amino-5-tetrazol sich nicht diazotieren läßt, sondern eine Nitrosamino-Verbindung zu geben scheint, daß das Material zu einer weiteren Untersuchung aber nicht ausreichte.

Dimethyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (Ic)

wurde durch Schütteln, dann Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol auf dem Wasserbade mit einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium gewonnen. Aus Wasser orangefarbene Nadelchen, die bei 182° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmelzen. Verpuffung mit scharfem Knall tritt ein, wenn eine Substanzprobe, auch eine schon geschmolzene, im Schmelzröhrchen rasch in die Flamme gebracht wird.

0,0802 g Subst.: 51,35 ccm N (16°, 748 mm).

$C_4H_6N_{10}$ Ber. N 72,15 Gef. N 72,41

Dimethyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol ist leicht in heißem Wasser, kaum in Äther und mäßig in heißem Alkohol löslich. Die durch Zusatz von etwas Natronlauge zu einer alkoholischen Aufschlammung erhaltene braunrote Lösung entfärbt sich nach mehrtägigem Stehen unter Abscheidung von Methyl-1-amino-5-tetrazol, wobei das Filtrat zunächst nicht weiter untersucht wurde.

Dimethyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (Id)

wurde durch Reduktion der Azoverbindung in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Das durch

¹⁾ Ann. Chem. 287, 252 (1895).

Krystallisation aus Wasser erhaltene Krystallpulver schmilzt unter vorhergehendem Schrumpfen bei etwa 158° unter Gasentwicklung und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,3000 g Subst. verloren beim Trocknen bei 100° 0,0252 g H₂O. —
0,1264 g Subst.: 74,8 ccm N (22°, 746 mm).

| | | |
|--|----------------------------|---------|
| C ₇ H ₈ N ₁₀ · H ₂ O | Ber. H ₂ O 8,41 | N 65,42 |
| | Gef. „ 8,40 | „ 65,45 |

Leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser, kaum in Äther, leicht in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol löslich.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol (II).

Die Angaben zur Darstellung des letzteren aus Monophenylthioharnstoff¹⁾ sind dahin zu ergänzen, daß statt Bleioxyd auch Bleiweiß in Anwendung kommen kann und die Ausbeuten beträchtlich erhöht werden, wenn im Kohlensäurestrom verrührt wird. Der Luftsauerstoff spielt keine Rolle, da auch bei Anwendung eines Wasserstoffstroms schlechtere Ausbeuten erzielt wurden.²⁾

Die Verbindung ist gegen konz. Salzsäure auch bei 110 bis 120°, andererseits auch gegen naszierenden Wasserstoff (aus Natrium und Alkohol) und gegen Wasserstoffperoxyd beständig. Beim Erwärmen mit wäßriger Permanganatlösung tritt deutlich Carbylamingeruch auf.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung nach kurzer Zeit einen Niederschlag von in der Hitze löslichen, feinen Nadelchen.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol-Hydrochlorid

krystallisiert aus einer Lösung von 10 g Phenyl-1-amino-5-tetrazol in 25 ccm heißer 20prozent. Salzsäure beim Abkühlen in langen weißen Prismen, die abfiltriert, mit wenig 20prozent. Salzsäure ausgewaschen und getrocknet wurden.

¹⁾ Ber. 55. 1294 (1922).

²⁾ In einem Falle wurde, wohl infolge zu lebhaften Erhitzens, bei starker Entwicklung von Ammoncarbonatdämpfen aus zunächst gebildetem Diphenylthioharnstoff entstandenes Phenyl-1-anilino-5-tetrazol [Ber. 33, 1069 (1900); 55, 1292 (1922)] herausgearbeitet.

Sie schmelzen, mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, zwischen 155—165° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,2989 g Subst. verbrauchten 11,65 ccm n/10 NaOH.

$C_7H_7N_5 \cdot HCl$ Ber. HCl 18,48 Gef. HCl 18,24

Das Hydrochlorid reagiert deutlich sauer und wird durch Wasser und Alkohol in Amin und Salzsäure gespalten.

Silbernitrat-doppelverbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols

Eine konz. alkoholische Lösung von 1,6 g (10 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurde mit einer Lösung von 1,7 g (10 MM.) Silbernitrat in möglichst wenig Wasser versetzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Flache Nadelchen, die sich bei längerem Stehen am Licht etwas bräunen. Schmp. 183° unter Zersetzung und Braunfärbung.

0,1100 g Subst.: 25,0 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1904 g Subst.: 0,0025 g Ag.

$C_7H_7N_5 \cdot AgNO_3$ Ber. N 25,45 Ag 33,39
Gef. „ 25,45 „ 32,87

Aus der Lösung in heißer, verdünnter Salpetersäure fällt die Doppelverbindung gleichfalls in Nadeln aus.

Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (IIa)

3,2 g (20 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurden mit 6 g (60 MM.) Benzaldehyd auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt, wobei unter Gelbfärbung Lösung eintrat. Beim Kühlen mit Eis fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Weiße Nadelchen vom Schmp. 119°.

0,1981 g Subst.: 34,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{11}H_{11}N_5$ Ber. N 28,11 Gef. N 28,18

Phenyl-1-benzalamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol

4 g (25 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurden mit 13 g (100 MM.) Benzylchlorid, 50 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser unter Zusatz von 7 g gepulvertem Kali 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der oberen der beim Erkalten entstehenden zwei Schichten schieden sich weiße Kristalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Prismen von Schmp. 107°.

0,1427 g Subst.: 26,4 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{21}H_{19}N_5$ Ber. N 20,53 Gef. N 20,63

Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Reduktion der Nitrosoverbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols (II b); Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (II d)

Die Nitrosoverbindung wurde nach den Angaben von R. Stollé¹⁾ dargestellt. In Ergänzung der dort gemachten Angaben sei hier mitgeteilt, daß dieselbe wenig in Äther, mäßig in Alkohol, Aceton, Ligroin und Essigester löslich ist.

Die rötlich-gelb gefärbte Lösung einer Probe der Nitrosoverbindung in wenig Natronlauge liefert nach einstündigem Kochen, wobei andauernd Gasentwicklung festzustellen war, auf Ansäuern einen weißen Niederschlag, der durch den Schmp. 180°, auch den einer Mischprobe, und Eigenschaften als Phenyl-1-oxy-5-tetrazol gekennzeichnet wurde.

5 g Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurden mit 10 g Zinkstaub (etwa 35 Prozent.) in 300 ccm 10 Prozent. Essigsäure 12 Stunden verrührt. Das von der rötlichen schaumigen Abscheidung, die neben Zink aus unverändertem Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol bestand, getrennte Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die Benzylidenverbindung stellte, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 205° dar.

¹⁾ Ber. 55, 1295 (1922). Entsteht andererseits bei langem Stehen von Phenyl-1-amino-5-tetrazol in absolut alkoholischer Lösung mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat.

2,426 mg Subst.: 0,658 ccm N (13°, 748 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$ Ber. N 31,81 Gef. N 31,65

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak gelblich wird und an Stärke zunimmt.

Die Lösung des beim Kochen der Benzylidenverbindung mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd gebildeten Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte.

Ebenso entsteht Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IIc) bei kürzerer Einwirkung von 1 Prozent Natriumamalgam auf eine Lösung von Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol in Soda und wurde wiederum als Benzylidenverbindung herausgearbeitet. Bei mehrwöchiger Einwirkung etwas größerer Mengen 1 Prozent Natriumamalgams gelang es, neben Phenyl-1-amino-5-tetrazol auch geringe Mengen Phenyl-1-tetrazol¹⁾ herauszuarbeiten, die wohl der Reduktion der Hydrazino- oder Aminogruppe ihre Entstehung verdanken.

Silbersalz des Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazols

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, wobei sofort ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Dann wurde noch alkoholisches Ammoniak zugegeben, bis schwacher Geruch nach diesem bemerkbar war.

Das mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Silbersalz zersetzt sich bei etwa 224° unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung. Verpufft andererseits bei schnellem Erhitzen im Schmelzröhrchen in der Flamme schwach.

4,980 mg Subst.: 1,189 ccm N (21°, 765 mm). — 0,2551 g Subst.: 0,0918 g Ag.

$C_7H_5ON_4Ag$ Ber. N 28,30 Ag 36,32
Gef. „ 27,90 „ 35,99

[Phenyl]-[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-triazin

wurde durch tropfenweisen Zusatz einer Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung von Phenyl-1-amino-

¹⁾ Ber. 34, 3114, 3120 (1901); Gazz. chim. ital. 40, II, 444 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 662; Ber. 43, 2907 (1910).

5-tetrazol, wobei die Lösung mit n/10-Natronlauge stets alkalisch gehalten wurde, dargestellt. Aus der mit Wasser versetzten dunkelrot gefärbten Lösung schied sich beim Sättigen mit Kohlensäure ein hellgelber Niederschlag ab, der mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Äther ausgewaschen wurde.

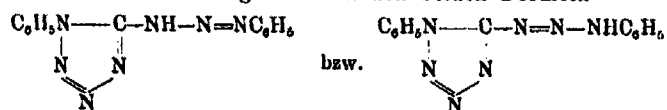
Die Diazoaminoverbindung stellt, aus Aceton umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln dar, die bei 130° verpuffen.

3,850, 3,120 mg Subst.: 8,370, 6,790 mg CO₂, 1,280, 1,180 mg H₂O. —
0,1212 g Subst.: 39,0 ccm N (13°, 740 mm).

| | | | |
|--|--------------|--------------|---------|
| C ₁₃ H ₁₁ N ₇ | Ber. C 58,84 | H 4,18 | N 36,98 |
| Gef. „ | 59,80, 59,35 | „ 3,72, 4,05 | „ 36,84 |

Löslich in Aceton, Benzol und Essigester. Beim Erhitzen in Alkohol tritt lebhaft Gasentwicklung ein und es wurde die für etwa 1 Mol. Stickstoff berechnete Menge Gas festgestellt. Aus dem Rückstand konnte Phenyl-1-amino-5-tetrazol herausgearbeitet werden, wobei deutlich Geruch nach Carbylamin wahrnehmbar war. Ein Versuch, das Triazen, in Alkohol aufgeschlämmt, mit Natrium zu reduzieren, ergab Anilin und eine noch näher zu untersuchende Base.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln



läßt sich zunächst nicht treffen.

Diphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (IIh)

Durch die siedende Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol in Wasser wurde mehrere Stunden Chlorgas geleitet, die Ausscheidung abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Feine gelbe Nadeln, die unter vorherigem Schrumpfen und Dunkelfärbung bei 228° schmelzen.

0,1992 g Subst.: 0,3894 g CO₂, 0,0564 g H₂O. — 0,0978 g Subst.:
38,2 ccm N (19°, 748 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₁₄ H ₁₀ N ₁₀ | Ber. C 52,85 | H 3,16 | N 44,02 |
| Gef. „ | 52,78 | „ 3,17 | „ 43,96 |

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, etwas besser in Eisessig löslich; aus heißem Nitrobenzol gelbe, verfilzte Nadelchen.

Die Azoverbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Da in zwei Fällen bei der Einwirkung von Chlor auf Phenyl-1-amino-5-tetrazol, wohl infolge des Auftretens eines explosiven Dichloraminabkömmlings, so heftige Explosionen eintraten, daß der Chlorierungsapparat in feine Stücke auseinandergetrieben wurde, kamen dann als Oxydationsmittel eine konz. wäßrige Lösung von Calciumhypochlorit bei Wasserbadtemperatur und die Behandlung mit Unterchloriger Säure in Anwendung. Unter diesen Bedingungen wurde die Bildung von explosiven Zwischenprodukten nicht beobachtet.

Diphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf Zusatz von Natronlauge eine braune Lösung, die auch bei wochenlanger Aufbewahrung in verkorkter Flasche keine Veränderung zeigt, beim Ansäuern aber sofort, bei Zusatz von viel Wasser nach und nach unveränderte Azoverbindung zurückliefert. Die gleiche Lösung wird beim Durchleiten von Luft in der Kälte langsam, in der Hitze oder auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd schneller unter Bildung von Phenyl-1-amino-5- u. Phenyl-1-oxy-5-tetrazol entfärbt.

Diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (II)

wurde durch Reduktion einer Aufschlämmung von Diphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol in reichlich Alkohol durch Eintragen von Natrium, bis die anfangs tiefdunkelbraune Lösung eine hellgelbe Masse abgeschieden hatte, gewonnen. Das nach Zusatz von Wasser von nicht reduziertem Azotetrazol abgetrennte Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt; der sich abscheidende Niederschlag — die weitere Verarbeitung geschah, um Oxydation zu vermeiden, in Kohlensäureatmosphäre — wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellte feine Blättchen dar, die unter Zersetzung bei 190° schmelzen. Diese enthalten 2 Mol. Krystallalkohol.

0,5038 g Subst. verloren bei 110° getrocknet 0,1098 g. — 0,1584 g Subst.: 46,0 ccm N (21°, 766 mm).

| | | |
|-----------------------------------|--------------|------------------|
| $C_{14}H_{11}N_5 \cdot 2C_2H_5OH$ | Ber. N 33,48 | C_2H_5OH 22,33 |
| | Gef. „ 34,22 | „ 21,80 |

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester löslich.

Diacetylverbindung
des Diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazols

wurde durch Behandeln des letzteren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Siedehitze erhalten. Der beim Versetzen der Lösung mit Äther sich ausscheidende Niederschlag stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, ein feines Krystallpulver vom Schmp. 195° dar.

0,1362 g Subst.: 40,2 ccm N (11°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 34,65 Gef. N 34,70

Nicht in Wasser, kaum in Äther, gut in der Hitze in Alkohol und Eisessig löslich. Beim Kochen mit Natronlauge tritt Abspaltung der Acetylgruppen unter Rückbildung der Hydrazinverbindung ein, die beim Schütteln an der Luft dann rasch zu der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfallenden Azoverbindung oxydiert wird.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (II f)¹⁾

wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol bei einer Temperatur von 60 bis 70° in Salzsäure vorteilhaft in Gegenwart von etwas Kupferpulver gewonnen. Der aus der gelb gefärbten Lösung sich abscheidende Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 124° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

3,154 mg Subst.: 0,854 ccm N (21°, 752 mm). — 0,500 g Subst.: 0,406 g AgCl.

$C_7H_5N_4Cl$ Ber. N 31,03 Cl 19,65
Gef. „ 31,11 „ 20,11

Das Halogen wurde nach Abspaltung desselben mittels Natrium in alkoholischer Lösung, wobei Zerfall des Tetrazolrings unter Entwicklung von Ammoniak eintrat, bestimmt; bei der Anwendung größerer Mengen trat unter noch näher festzustellenden Bedingungen auch eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierende Base auf.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol ist kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser, schwer in Äther, leicht in der Hitze in Al-

¹⁾ Vgl. auch dies. Journ. [2] 124, 288 (1930).

kohol und Benzol löslich. Die wäßrige Lösung wird beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht verändert, liefert andererseits bei Einwirkung starker Kalilauge Phenyl-1-oxy-5-tetrazol.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol entsteht andererseits beim Kochen von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler. Der nach dem Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde nach Zusatz von Äther mit Eis behandelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen gelblich-weißen Rückstand, der nach der Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ein weißes, in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem vorstehend beschriebenen Phenyl-1-chlor-5-tetrazol übereinstimmendes Krystallpulver lieferte. Dieses wird bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-1-oxy-5-tetrazol in Chloroform nur in ganz geringer Ausbeute erhalten.

Chlor ist ohne Einwirkung, auch in der Siedehitze und in Gegenwart von Jod, auf Phenyltetrazol.

Phenyl-1-brom-5-tetrazol (IIg)

wurde durch längeres Kochen von Phenyl-1-tetrazol¹⁾ mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen. Die beim Erkalten sich abscheidenden derben Krystalle zeigen, aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 151°.

0,1983 g Subst.: 43,2 ccm N (17°, 737 mm). — 0,1618 g Subst.: 0,1327 g AgBr.

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₇ H ₅ N ₄ Br | Ber. N 24,88 | Br 35,5 |
| | Gef. „ 24,87 | „ 34,9 |

Schwer in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

Wurde Eisenfeile als Katalysator bei der Darstellung zugesetzt, so ließ sich neben Phenyl-1-brom-5-tetrazol noch ein bei 205° schmelzender Körper herausarbeiten, dessen Untersuchung noch aussteht.

Phenyl-1-brom-5-tetrazol wurde andererseits durch Behandlung einer Lösung des bequem zugänglichen Phenyl-1-amino-5-tetrazols in etwa 25 prozent. Bromwasserstoffsäure mit sal-

¹⁾ Nach R. Stollé u. F. Henke-Stark, dies. Journ. [2] 124, 286 (1930) dargestellt.

petriger Säure bei 60—70° gewonnen, dann noch neben Phenyl-1-tetrazol beim Schütteln von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol oder Bis-[phenyl-1-tetrazolyl]-disulfid mit Bromwasser.

Wie Phenyl-1-chlor-5-tetrazol liefert auch Phenyl-1-brom-5-tetrazol mit starker Kalilauge Phenyl-1-oxy-5-tetrazol.

Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IIc)

wurde aus Phenyl-1-brom-5-tetrazol durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat gewonnen. Aus Wasser feine weiße Nadelchen, die bei 125° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,0857 g Subst.: 26,2 ccm N (9°, 760 mm).

$C_7H_8N_6$ Ber. N 47,72 Gef. N 47,74

Kaum in Äther¹⁾, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Wasser und Alkohol löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Die durch Schütteln mit Benzaldehyd gewonnene Kondensationsverbindung stimmt in ihren Eigenschaften und dem Schmp. (205°), auch dem einer Mischprobe, mit der aus dem Reduktionsprodukt des Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazols erhaltenen Benzylidenverbindung überein.

Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol

wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol mit Aceton am Rückflußkühler und Einengen der Lösung gewonnen.

Feine Nadeln, die bei 146° unter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen.

3,330 mg Subst.: 1,127 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{10}H_{13}N_6$ Ber. N 38,88 Gef. N 38,95

Mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol und Aceton löslich.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Isopropyliden-amino-1-anilino-5-tetrazol²⁾ sinkt.

¹⁾ Beim Eindunsten einer Probe mit gewöhnlichem (nicht über Natrium getrocknetem) Äther wird diese unter Rotfärbung zum Teil ölig.

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 132, 217 (1932).

Phenyl-1-azido-5-tetrazol (IIe)

wurde durch Zutropfen von Natriumnitritlösung zu einer gut gekühlten Lösung des Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols in Salzsäure gewonnen.

Der Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, Krystallblättchen vom Schmp. 99° dar, die, im Schmelzröhrchen in die Flamme gebracht, unter scharfem Knall verpuffen.

0,0500 g Subst.: 22,7 ccm N (15°, 750 mm).

C₇H₅N₇ Ber. N 52,42 Gef. N 52,21

Nicht in Wasser, wenig in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung wird durch alkoholische Silbernitratlösung nicht verändert, während bei mehrstündigem Erwärmen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 187° statthat. Phenyl-1-azido-5-tetrazol konnte auch unmittelbar aus der bei der Einwirkung von Zinkstaub in Essigsäure auf Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol erhaltenen Lösung des Reduktionsproduktes bei Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit gewonnen werden.

Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (IV)

entsteht aus Phenyl-1-brom-5-tetrazol beim Erwärmen mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur und stimmt mit dem bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid erhaltenen Produkt¹⁾ vom Schmelzpunkt 190° überein. Bezüglich der Darstellung auf letzterem Wege sei noch erwähnt, daß Luftzutritt durch Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff ausgeschlossen werden muß, da sonst Zersetzung eintritt.

Phenyl-1-benzolazo-5-tetrazol

Die Lösung von 10 g Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol in Xylol wurde mit 30 g Quecksilberoxyd etwa 2 Stunden bei Siedehitze verrührt. Aus dem beim Eindunsten des tiefrot gefärbten Filtrates im Vakuum erhaltenen ziemlich schmierigen

¹⁾ Ber. 55, 1294 (1922).

Rückstand konnten durch Behandeln mit Alkohol und Kry-
stallisation rotbraune Nadeln vom Schmp. 168° gewonnen
werden.

0,1004 g Subst.: 30,3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{13}H_{10}N_6$ Ber. N 83,60 Gef. N 83,20

Nicht in Wasser, wenig in Äther, schwer in kaltem, leicht
in heißem Alkohol und Benzol löslich.

Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (III)

wurde durch Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf
eine alkoholische Lösung von Allylphenyl-thio-harnstoff¹⁾ bei
Siedehitze unter Durchleiten von Kohlensäure gewonnen. Die
aus dem eingengteten Filtrat auskristallisierenden seidenglänzen-
den Nadelchen schmelzen, mit Wasser gewaschen und nochmals
aus Alkohol umkristallisiert, bei 108°.

0,1174 g Subst.: 35,1 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}N_6$ Ber. N 94,81 Gef. N 94,98

Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol ist kaum in kaltem Wasser,
mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die alko-
holische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung, auch
nach Zusatz von Ammoniak, keinen Niederschlag. Durch
Kochen mit verdünnten Säuren wird das Tetrazol nicht an-
gegriffen; im Destillat konnte keine Stickstoffwasserstoffsäure
nachgewiesen werden. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat
wird die Löslichkeit in Alkohol nicht erhöht, im Gegensatz
zu Phenyl-1-anilino-5- und p-Tolyl-1-p-toluidino-5-tetrazol.
Durch Erhitzen von Allylamin mit Phenyl-1-brom-5-tetrazol
in der Bombe auf 100° wurde ebenfalls Phenyl-1-allylamino-
5-tetrazol gewonnen, so daß die Konstitution dieses Körpers
sichergestellt ist.

Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Anilin und Rhodan-
ammonium in wäßriger Lösung wurden auf dem Wasserbad
wiederholt zur Trockne gedampft; das so gewonnene rhodan-
wasserstoffsäure p-Chloranilin wurde dann zur Umlagerung in
den Thioharnstoff mehrere Stunden auf 100° erhitzt, mit Wasser

¹⁾ Ber. 8, 1529 (1875).

gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 183°. ¹⁾

0,1356 g Subst.: 0,1022 g AgCl. — 0,1442 g Subst.: 0,1813 g BaSO₄.
 C₇H₅N₅ClS Ber. Cl 19,04 S 17,20
 Gef. „ 18,64 „ 17,37

Kaum in Äther und kaltem, schwer in heißem Wasser, mäßig in der Hitze in Alkohol löslich.

p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (V)

wurde durch Verrühren von Mono-p-chlorphenylthioharnstoff mit Natriumazid und Bleioxyd in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure gewonnen. Weiße Blättchen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

0,1286 g Subst.: 42,4 ccm N (24°, 746 mm).
 C₇H₅N₅Cl Ber. N 35,82 Gef. N 36,09

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, leicht in heißem, weniger in kaltem Eisessig löslich.

Di-p-chlorphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (Va)

wurde durch Oxydation von p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol in Eisessiglösung mit unterchlorigsaurem Calcium in der Hitze dargestellt. Der mit Alkohol gewaschene, orangegelbe Niederschlag stellte, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dottergelbe Nadeln dar, die bei 228° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0,1214 g Subst.: 40,0 ccm N (25°, 744 mm).
 C₁₄H₈N₁₀Cl Ber. N 36,18 Gef. N 35,78

Nicht in Wasser, kaum in Äther und kaltem, wenig in heißem Alkohol, leicht in heißem Nitrobenzol löslich. Die alkoholische Lösung liefert nach Zusatz von Natronlauge eine braune Lösung.

m-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (VI)

wurde entsprechend der Darstellung des p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazols aus m-Chlorphenylthioharnstoff, Natriumazid und

¹⁾ George Malcolm Dyson, Herbert John George u. Robert Fergus Hunter, Chem. Zentralbl. 1927 I, 1000 geben für den auf anderem Wege dargestellten Thioharnstoff den Schmp. 174° an.

Bleioxyd gewonnen. Weiße Blättchen, die bei 173° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,1072 g Subst.: 84,5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_7H_6N_6Cl$ Ber. N 85,82 Gef. N 86,05

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; färbt sich, aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium gelb.

p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (VII)

wurde aus p-Aminophenylthioharnstoff¹⁾, Natriumazid und Bleiweiß in Alkohol im Kohlensäurestrom gewonnen. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, feine Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0,2776 g Subst.: 0,4848 g CO_2 , 0,1135 g H_2O . — 0,1028 g Subst.: 43,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_7H_8N_6$ Ber. C 47,73 H 4,55 N 47,73
Gef. „ 47,65 „ 4,57 „ 47,61

Leicht in heißem Wasser und Säuren, kaum in Äther und Benzol, mäßig in heißem Alkohol und Aceton löslich. Die salzsaure Lösung liefert mit Natriumnitrit eine Diazoniumlösung, die mit alkalischer β -Naphthollösung einen roten, mit alkalischer Phenollösung einen gelben Farbstoff ergibt.

o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (VIII)

wurde durch längeres Erhitzen von o-Methoxyphenyl-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Natriumazid in Alkohol im Kohlensäurestrom gewonnen. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

0,1126 g Subst.: 36,9 ccm N (21°, 750 mm).

$C_8H_9ON_6$ Ber. N 36,64 Gef. N 36,62

Mäßig in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig alkoholischem Ammoniak einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Ammoniaks löst.

¹⁾ Arch. Pharmac. 241, 164 (1893).

Di-o-methoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (VIIIa)

wurde durch Erwärmen von o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf dem Wasserbade gewonnen, abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1378 g Subst.: 44,86 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_6$ Ber. N 37,03 Gef. N 36,90

Kaum in heißem Wasser und Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich.

p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (IX)

wurde in guter Ausbeute aus p-Äthoxyphenyl-thioharnstoff¹⁾ mit Bleicarbonat und Natriumazid in Alkohol im Kohlensäurestrom durch längeres Verrühren bei Siedehitze gewonnen. Weiße glänzende Nadelchen, die bei 197° unter vorhergehendem Schrumpfen schmelzen.

0,1730 g Subst.: 0,3350 g CO₂, 0,0832 g H₂O. — 0,1477 g Subst.: 42,8 ccm N (14°, 766 mm).

$C_9H_{11}ON_6$ Ber. C 52,65 H 5,40 N 34,14
Gef. „ 52,31 „ 5,38 „ 34,20

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig Ammoniak einen starken, im Überschuß des letzteren löslichen Niederschlag, anderseits auf Zusatz von alkoholischem Quecksilberchlorid und wenig Natronlauge eine weiße Fällung.

Das Hydrochlorid krystallisierte aus heißer 20 prozent. Salzsäure in feinen weißen Nadeln, die nach vorhergehendem Schrumpfen bei 190° sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzen.

0,1498 g Subst. verbrauchten in alkoholischer Lösung 6,3 ccm n/10-NaOH (Phenolphthalein als Indicator).

$C_9H_{11}ON_6Cl$ Ber. HCl 15,09 Gef. HCl 15,33

p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol

wurde durch längeres Erwärmen von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnen. Krystallinische weiße Masse vom Schmp. 145°.

¹⁾ Dics. Journ. [2] 30, 108 (1884).

0,1958 g Subst.: 41,6 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_6$ Ber. N 24,21 Gef. N 24,18

Die Diacetylverbindung ist wenig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich, wobei aber letzterer bei längerem Erwärmen schnell saure Reaktion zeigt. Ebenso wird auch beim Kochen mit Wasser Essigsäure abgespalten.

p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (IXa)

Eine Aufschlammung von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in verdünnter Salzsäure wurde unter Kühlung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit tropfenweise versetzt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Zur Trennung von unverändertem p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol wurde dieser mit verdünnter Sodalösung behandelt. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und unter Vermeidung längeren Erwärmens aus Aceton umkrystallisiert wurde. Weiße Nadelchen, die bei etwa 117° unter Braunfärbung verpuffen.

0,1126 g Subst.: 35,7 ccm N (21°, 750 mm).

$C_9H_{10}O_2N_6$ Ber. N 35,89 Gef. N 35,43

Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol und Aceton, wenig in heißem Benzol löslich. Verdünnte Säuren spalten in der Hitze salpetrige Säure ab.

p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol (IXc)

p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurde mit etwa der gleichen Menge Zinkstaub in 30prozent. Essigsäure mehrere Stunden verrührt. Das Filtrat lieferte, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein in gelben Flocken ausfallendes Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 171° darstellt.

0,2044 g Subst.: 50,0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{16}H_{18}N_6O$ Ber. N 27,26 Gef. N 27,49

Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak einen gelblichen Niederschlag, der sich in einem größeren Überschuß des letzteren löst.

Die alkoholische Lösung der Benzalverbindung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge orangegelb.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid

p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol wurde, mit 20 Prozent Salzsäure versetzt, so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Das von einer geringen Menge brauner Flocken getrennte Filtrat schied beim Erkalten gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln und Täfelchen, aus Wasser in flachen, farblosen Nadeln krystallisieren und sich bei etwa 180° unter Gasentwicklung zersetzen.

0,1450 g Subst.: 40,9 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{10}ON_4Cl$ Ber. N 32,76 Gef. N 32,57

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther und mäßig in Alkohol löslich.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-sulfat krystallisiert aus Wasser in schönen Nadeln.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IX b)

wurde durch Behandeln des Hydrochlorids mit konz. Ammoniak gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, prismatische Kryställchen dar, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 158° schmelzen.

0,1222 g Subst.: 40,4 ccm N (16°, 760 mm).

$C_9H_{10}ON_4$ Ber. N 38,17 Gef. N 38,35

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte. Die Lösung von p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol in gewöhnlichem Äther hinterließ beim Eindunsten ein rosarotes Öl; diese Veränderung ist offenbar auf eine Verunreinigung des Äthers zurückzuführen, denn die Lösung einer Probe in über metallischem Natrium aufbewahrtem Äther blieb beim Eindunsten auf dem Wasserbad unverändert.

p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (IX d)

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen und unter Kühlung mit

einer Natriumnitritlösung in geringem Überschuß versetzt. Die ätherische Lösung des so gebildeten Azids wurde mit Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und eingedunstet. Der aus Alkohol in Blättchen, aus heißem Wasser in feinen Nadeln krystallisierende Rückstand schmilzt bei 72° und beginnt bei etwa 140° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen.

0,1000 g Subst.: 87,5 ccm N (18° , 750 mm).

$C_7H_5ON_3$ Ber. N 42,42 Gef. N 42,52

Ziemlich in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Verpufft im Schmelzröhrchen bei schnellem Erhitzen.

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (IXe)

Die warme Lösung von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in 2n-Salzsäure wurde längere Zeit mit gasförmigem Stickstofftrioxyd (N_2O_3) behandelt. Die heiß von einem dunkelbraunen Öl getrennte, weingelbe Flüssigkeit schied beim Erkalten Flocken ab. Diese krystallisieren aus Alkohol in weißen Nadelchen, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 99° schmelzen; eine weitere Menge derselben wurde durch Auskochen des zu einer amorphen Masse erstarrten Öls gewonnen. Die Ausbeuten waren aber nur gering.

0,1208 g Subst.: 26,8 ccm N (22° , 751 mm).

$C_8H_9ON_4Cl$ Ber. N 24,95 Gef. N 24,71

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol ist ziemlich leicht in heißem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung mit Natrium behandelt, erleidet Spaltung. Ein Teil der so gewonnenen Lösung lieferte mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Natriumnitritlösung versetzt, eine Diazoniumlösung, welche mit β -Naphthollösung eine schöne Rotfärbung zeigt. Eine andere Probe schied, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung Chlorsilber ab.

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol wurde mit einer alkoholischen Lösung von Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfußkühler erwärmt. Der nach dem Eindampfen der Lösung verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag ab, der aus Alkohol in feinen Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 168° krystallisiert.

8,560 mg Subst.: 6,890 mg CO₂, 1,560 mg H₂O. — 0,1032 g Subst.:
26,9 ccm N (24°, 750 mm).

| | | | |
|--|--------------|--------|---------|
| C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₄ | Ber. C 52,41 | H 4,89 | N 27,18 |
| | Gef. „ 52,78 | „ 4,90 | „ 27,36 |

p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol ist mäßig in heißem Wasser, gut in Äther und leicht in heißem Alkohol löslich, krystallisiert aus Wasser in feinen Nadelchen. Löst sich, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, in verdünnter Sodalösung.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (IXf)

Fein gepulvertes p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol färbt sich auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium schnell rot. Die Oxydation wurde durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Das Oxydationsprodukt wurde abgesaugt, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Rote Nadelchen, die bei 223° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

0,1924 g Subst.: 55,55 ccm N (20°, 754 mm).

| | | |
|--|--------------|--------------|
| C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N ₁₀ | Ber. N 34,48 | Gef. N 34,38 |
|--|--------------|--------------|

Nicht in Wasser und Äther, wenig in heißem Alkohol, ziemlich in der Hitze in Eisessig, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol löslich; löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Die alkoholische Aufschlammung einer Probe von p-Äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol geht auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge beim Erwärmen mit braunroter Farbe in Lösung (nicht kolloidal, wie die optische Untersuchung zeigt). Beim Verdünnen der braunroten Lösung mit Wasser fällt die Azoverbindung unverändert wieder aus.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol liefert in warmer alkoholisch-wäßriger Natronlauge aufgeschlämmt beim Durchleiten von Luft, besser beim Zutropfen von 30prozent. Wasserstoffperoxyd neben p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in größeren Mengen p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol, das in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit der aus p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol gewonnenen Verbindung übereinstimmt.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (IXg)

wurde durch Reduktion von Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol in Alkohol mit metallischem Natrium gewonnen. Das

durch Zusatz von Wasser erhaltene Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen gelben Niederschlag aus, der aus Alkohol in farblosen Nadelchen krystallisierte, die bei 167° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen und 2 Mol. Krystallalkohol enthalten.

0,1240 g Subst.: 31,3 ccm N (22°, 754 mm). — 0,1192 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 35,9 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{18}H_{10}O_2N_{10} \cdot 2C_2H_5OH$ Ber. N 28,00 Gef. N 28,22
 $C_{18}H_{10}O_2N_{10}$ " " 34,31 " " 34,86

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in Alkohol, in wäßriger Natronlauge mit brauner Farbe löslich. Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte.

p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenylamino-5-tetrazol(X) wurde durch Verrühren einer Lösung von Di-p-äthoxyphenylthioharnstoff in Alkohol mit Bleioxyd und Natriumazid im Kohlensäurestrom bei Siedehitze gewonnen. Die beim Einengen des Filtrats und der alkoholischen Auszüge des Bleisulfidrückstandes gewonnenen Nadelchen wurden durch Waschen mit Wasser von Natriumazid befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Prismatische Kryställchen, die bei 197° schmelzen.

0,1158 g Subst.: 22,1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{17}H_{19}N_5O_2$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,06

Nicht in Wasser, sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol, leichter in Aceton und Eisessig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt auf Zusatz von wenig Ammoniak einen flockigen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Ammoniaks löst.

m-Xylol-1-amino-5-tetrazol (XI)

aus m-Xylolthioharnstoff¹⁾, Natriumazid und Bleiweiß in Alkohol bei Siedehitze. Aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 198°.

0,1088 g Subst.: 34,2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_9H_9N_5$ Ber. N 37,0 Gef. N 36,97

Kaum in Äther, Wasser und Benzol, leicht in heißem Alkohol löslich.

¹⁾ Ber. 23, 366 (1890).

α -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (XII)

wurde aus α -Naphthylthioharnstoff ¹⁾, mit Bleiweiß und Natriumazid erhalten. Weiße Blättchen, die bei 194° schmelzen.

0,1015 g Subst.: 0,3925 g CO₂, 0,0402 g H₂O. – 0,1380 g Subst.: 39,9 ccm N (24°, 755 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₁₁ H ₇ N ₅ | Ber. C 62,65 | H 4,27 | N 33,17 |
| | Gef. „ 62,49 | „ 4,43 | „ 33,37 |

Wenig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene, in Blättchen krystallisierende Acetylverbindung schmilzt bei 214°.

0,1099 g Subst.: 27,0 ccm N (20°, 748 mm).

| | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| C ₁₃ H ₁₁ ON | Ber. N 27,67 | Gef. N 27,52 |
|------------------------------------|--------------|--------------|

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Fällt aus der Lösung in Natronlauge nach längerem Stehen unverändert wieder aus und läßt sich mit n/10-Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator titrieren.

Die Lösung von Acetylamino-5- α -naphthyl-1-tetrazol in Alkohol verbrauchte 2,71 ccm n/10-KOH (ber. 2,59 ccm).

Di- α -naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (XIIa)

wurde durch Erwärmen von α -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol in wäßriger Aufschlämmung mit unterchlorigsaurem Calcium in konz. Lösung auf dem Wasserbade gewonnen. Die sich abscheidenden braunroten Flocken wurden mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine rote Nadelchen, die bei etwa 180° unter Braunfärbung und schwacher Verpuffung schmelzen.

0,1470 g Subst.: 44,1 ccm N (22°, 752 mm).

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₂₀ H ₁₄ N ₁₀ | Ber. N 33,49 | Gef. N 33,43 |
|---|--------------|--------------|

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in Aceton, mäßig in heißem, weniger in kaltem Eisessig löslich. Di- α -Naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol geht, mit Alkohol übergossen, auf Zusatz von Natriumäthylat bei längerem Stehen

¹⁾ Bull. Soc. chim. France 26, 126 (1876).

nach und nach, schneller beim Erhitzen mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Diese bleibt beim Verdünnen mit Wasser zunächst klar und liefert beim Stehen nach und nach, beim Ansäuern sofort, die Azoverbindung zurück. Die Eisessiglösung der Azoverbindung wird beim Erhitzen mit Zinkstaub entfärbt; das Filtrat färbt sich beim Kochen mit Perhydrol rot. Bei der Reduktion entsteht offenbar die Hydrazoverbindung, da α -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol durch Perhydrol in Eisessiglösung nicht oxydiert wird.

β -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (XIII)

stellt, aus β -Naphthylthioharnstoff (Schmp. 186°)¹⁾ mit Bleioxyd und Natriumazid in Alkohol in der bekannten Weise gewonnen, weiße Blättchen vom Schmp. 193° dar.

0,1000 g Subst.: 0,2299 g CO₂, 0,0400 g H₂O. — 0,1900 g Subst.: 97,8 ccm N (17°, 758 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₁₁ H ₉ N ₅ | Ber. C 62,65 | H 4,27 | N 33,17 |
| | Gef. „ 62,72 | „ 4,37 | „ 33,05 |

Wenig in heißem Wasser (aus dem es in feinen Nadelchen krystallisiert), leichter in heißer 20 prozent. Salzsäure, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

Di- β -naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (XIIIa)

wurde durch Oxydation von β -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol mit unterchloriger Säure in der Wärme gewonnen. Die ausfallenden, dann ausgewaschenen roten Flocken stellen, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, sehr feine rote Nadelchen dar, die bei etwa 204° verpuffen.

0,1135 g Subst.: 33,0 ccm N (17°, 760 mm).

| | | |
|---|--------------|--------------|
| C ₂₂ H ₁₄ N ₁₀ | Ber. N 33,49 | Gef. N 33,58 |
|---|--------------|--------------|

Nicht in Wasser und Äther, in Alkohol auch in der Wärme nur spurenweise, schwer in heißem Aceton und Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol löslich. Die Azoverbindung

¹⁾ Ber. 14, 58 (1881); 23, 362 (1890).

geht, in Alkohol aufgeschlämmt, auf Zusatz von Natriumäthylatlösung in der Wärme in Lösung und fällt bei Zugabe von Wasser unverändert wieder aus.

Die Eisessiglösung wird auf Zusatz von Zinkstaub offenbar unter Bildung der Hydrazoverbindung entfärbt.

**Über die Umsetzung von Benzoylchlorid
mit dem Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid
auf Phenyl-1-tetrazol**

Zu einer aus 1 g (40 MM.) Magnesiumspänen und 5,7 g (40 MM.) Jodmethyl in 50 ccm trockenem Äther bereiteten Magnesiummethyljodidlösung wurde eine ätherische Lösung von 5,8 g (40 MM.) Phenyl-1-tetrazol bei Zimmertemperatur langsam getropft, wobei sich unter gelinder Erwärmung ein voluminöser Niederschlag bildete. Nach Zugabe von 6 g (40 MM.) Benzoylchlorid wurde das Gemisch 4 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei lebhaft Gasentwicklung und fast vollständige Lösung eintrat. Das ätherische Filtrat wurde nach dem Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure und Wasser mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Der beim Eindunsten hinterbleibende rötlich gefärbte Rückstand stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, verfilzte weiße Nadelchen dar, die bei 126° schmelzen und durch Eigenschaften¹⁾, Analyse und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylbenzoylcyanamid gekennzeichnet wurden.

0,0989 g Subst.: 0,2751 g CO₂, 0,0381 g H₂O. — 0,0911, 0,1924 g Subst.: 10,25, 21,60 ccm N (20, 20,5°, 747, 754 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|----------------|
| C ₁₄ H ₁₀ ON ₂ | Ber. C 75,64 | H 4,54 | N 12,61 |
| | Gef. „ 75,88 | „ 4,81 | „ 12,58, 12,65 |

Meinen Privatassistenten, den Herren Dr. M. Merkle und Dr. F. Hanusch, sage ich für ihre ausgezeichnete Hilfe bei der Überprüfung und Ergänzung der in den eingangs genannten Dissertationen vorliegenden Untersuchungsergebnisse auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

¹⁾ E. Fromm, Ber. 28, 1806 (1895); N. Rizzo, Gazz. chim. ital. 28, II, 69 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, II, 713.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Über die Acetylierung der HarnsäurenVon **Heinrich Biltz** und **Heinz Pardon**

(Eingegangen am 27. Juni 1932)

Über die Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids auf Harnsäuren weiß man wenig. Von der 7-Methyl-harnsäure ist eine Monoacetylverbindung durch Bülow¹⁾, von der 3,9-Dimethyl-harnsäure eine Monoacetylverbindung durch Krzikalla²⁾ dargestellt worden. Bei der ersteren ist die Stellung des Acetyls unbekannt; bei der 3,9-Dimethyl-harnsäure wurde angenommen, daß sie das Acetyl in Stellung 1 aufnimmt; doch erhoben sich in der Folgezeit Bedenken gegen die Begründung. Von der Harnsäure selbst ist keine Acetylverbindung bekannt, bei vielstündigem Kochen ihrer Mischung mit Essigsäureanhydrid, zumal in Gegenwart von Pyridin, war als Produkt einer weitgehenden Umsetzung über Zwischenprodukte 8-Methyl-xanthin gewonnen worden.³⁾ In gleicher Weise entstanden aus 3-Methyl-harnsäure und aus 1,3-Dimethyl-harnsäure Methylderivate des 8-Methyl-xanthins.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Harnsäure selbst und alle Methylderivate der Harnsäure auf ihre Acetylierbarkeit durch kochendes Essigsäure-anhydrid zu prüfen, und die Stelle des eingetretenen Acetyls festzulegen. Unsere Untersuchung ergab zunächst, daß die Harnsäure selbst und neun Methyl-harnsäuren zur Bildung von Acetylderivaten fähig sind, fünf nicht. Nämlich:

¹⁾ H. Biltz u. Mitarbeiter, Ann. Chem. 423, 192 (1921).

²⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 131 (1927).

³⁾ C. F. Boehringer u. Söhne, D.R.P. 121224; Chem. Zentralbl. 1901, II, 71; H. Biltz u. W. Schmidt, Ann. Chem. 431, 70 (1923).

Acetyl-derivate liefern:

| | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| Harnsäure (Diacetylverbindung) | 1,8-Dimethyl-harnsäure |
| 1-Methyl-harnsäure (Diacetylverbind.) | 1,7- " " |
| 8- " " | 1,9- " " |
| 7- " " | 8,8- " " |
| 9- " " | 1,8,9-Trimethyl-harnsäure |

Acetylierung erfolgte nicht bei:

| | |
|------------------------|---------------------------|
| 8,7-Dimethyl-harnsäure | 1,8,7-Trimethyl-harnsäure |
| 7,9- " " | 1,7,9- " " |
| | 8,7,9- " " |

Von besonderem Interesse ist die Feststellung der Stellung, an die das Acetyl tritt. Von vornherein ist anzunehmen, daß der am wenigsten azide Wasserstoff ersetzt wird; und das ist nach früheren Untersuchungen¹⁾ der in Stellung 7 stehende; nächst ihm wäre der in Stellung 1 in Betracht zu ziehen.

In der Tat spricht verschiedenes für Stelle 7. So die Erfahrung, daß von den 4 Trimethyl-harnsäuren nur die 1,8,9-Trimethyl-harnsäure mit freiem NH in 7 acetylierbar ist. Ferner die Tatsache, daß alle 5 Methyl-harnsäuren, die nicht acetyliert werden konnten, in Stellung 7 alkyliert sind. Für eine Acetylierung in 7 spricht schließlich bei der Harnsäure, bei der 8-Methyl-harnsäure und bei der 1,8-Dimethyl-harnsäure die Boehringersche Feststellung, daß sie bei langdauernder Einwirkung von Essigsäure-anhydrid in Derivate des 8-Methyl-xanthins übergehen, was — wie H. Biltz und W. Schmidt bei der Harnsäure gezeigt haben — durch intermediäre Aufnahme eines Acetyls in 7 verständlich wird. Große Schwierigkeiten bereiteten die 7-Methyl-harnsäure und die 1,7-Dimethyl-harnsäure, da in ihnen die Stelle 7 besetzt ist; zumal die letztere, in der die beiden minder aziden Stellen Methylgruppen tragen. Bei ihnen muß das Acetyl den Wasserstoff von Stellung 8 oder 9 ersetzt haben, so unwahrscheinlich es auch ist, daß ein Acetyl in die stärker aziden Stellen 8 oder 9 tritt. Auch auf die Diacetylverbindung der 1-Methyl-harnsäure ist zu verweisen, bei der das eine Acetyl an 7 stehen kann, das andere aber einen anderen Platz haben muß.

¹⁾ H. Biltz u. Li Hermann-Klemm, Ber. 54, 1688 (1921).

Die vorstehende statistische Überlegung führt somit nicht zu einer Klärung; höchstens zu der Vermutung, daß bei einigen Methyl-harnsäuren die Acetylierung in 7 eingreift. Der beim Studium der Methyl-harnsäuren zum Nachweise der Stellung der Methylgruppen erfolgreiche Weg, die Harnsäure mit Chlor oder mit anderen Stoffen umzusetzen, das Umsetzungsprodukt zu spalten, und aus den Spaltstücken zu ersehen, in welchem, und an welcher Stelle das Acetyl steht, und daraus einen Rückschluß auf die Stelle des Acetyls in der Acetyl-harnsäure zu machen, versagte, weil das Acetyl fast stets bei den Umsetzungen austritt. Nur bei der 1,3,9-Trimethyl-harnsäure ließ sich, wie demnächst beschrieben werden soll, ein Abbau des Acetyl-derivates zu 1-Acetyl-iso-apokaffein¹⁾ ermöglichen, der aber für die Konstitutionsfrage von geringerer Bedeutung ist, da das Acetyl nur den Wasserstoff an 7 ersetzt haben kann. Von Interesse ist dabei der Nachweis, daß das Acetyl am Stickstoff sitzt und nicht etwa als Acetoxy am Kohlenstoffatome 8.

So blieb als mildeste Umsetzung nur die Methylierung mit Diazomethan, bei der das Acetyl erhalten bleiben konnte, während die Wasserstoffatome, die noch am Stickstoff frei stehen, durch Methyl ersetzt werden. Wenn nun aus der entstehenden Alkyl-trimethyl-harnsäure das Acetyl abgespalten wird, mußte ein Studium der erhaltenen Trimethyl-harnsäure die Stelle des Acetyls ergeben.

Auch hiermit hatten wir keinen Erfolg, solange wir ein in der bisher üblichen Weise aus Nitroso-methyl-urethan hergestelltes Diazomethan benutzten. Bei seiner Einwirkung auf acetylierte Methyl-harnsäuren wurde in den von uns geprüften Fällen das Acetyl größtenteils abgespalten, und Tetramethyl-harnsäure erzeugt; in kleiner Menge waren ihr wohl die gesuchten Acetyl-trimethyl-harnsäuren beigemischt; aber eine Klärung gelang so nicht.

Unser Ziel wurde erst erreicht, als wir eine reine ätherische Diazomethanlösung verwandten, wie sie nach einer Vorschrift von Arndt und Amende²⁾ aus Nitroso-methyl-harnstoff und konz. Kalilauge leicht erhalten wird. Wichtig

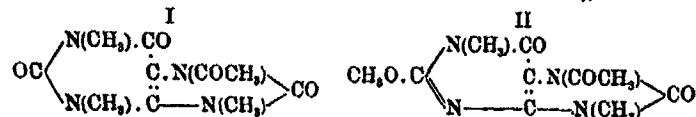
¹⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1018 (1931).

²⁾ Fr. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. 43, 444 (1930).

war, daß sie frei von Methylalkohol ist. Daß solche reine Lösungen von Diazomethan methylierend wirken, aber Acetylgar nicht, oder viel weniger leicht als die Methylalkohol-haltigen Lösungen abspalten, wurde letzthin gezeigt.¹⁾ Mit ihnen gelang die Lösung unseres Problems.

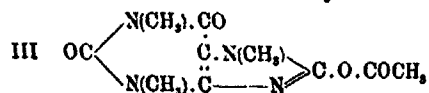
Besonders einfach lag der Fall bei der 3-Methyl-harnsäure und der 1,8-Dimethyl-harnsäure. Beide gehen glatt in 1,8,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I) über, die genau bekannt war und bei Verseifung 1,8,9-Trimethyl-harnsäure lieferte. Beide haben das Acetyl somit in Stellung 7.

Auch die Acetyl-derivate der 9-Methyl-harnsäure und der 1,9-Dimethyl-harnsäure sind in 7 acetyliert. Bei der Methylierung entsteht aber 1,9-Dimethyl-2-methoxy-7-acetyl-6,8-dioxy-purin (Formel II); also ein Isomeres zur 1,8,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I), das sich



in diese durch thermische Umlagerung überführen läßt. Verseifung lieferte das noch nicht bekannte 1,9-Dimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin, das ebenfalls thermisch, wenn auch weniger glatt, zu 1,8,9-Trimethylharnsäure isomerisiert werden konnte.

Von größtem Interesse war nun das Studium der 7-Methyl-acetyl-harnsäure und der 1,7-Dimethyl-acetyl-harnsäure. In lebhafter Umsetzung entstand aus beiden glatt das bisher noch nicht beschriebene 8-Acetoxy-kaffein (Formel III).

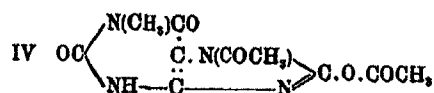


Beim Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure oder auch schon oberhalb seines Schmelzpunktes verlor es das Acetyl und lieferte 1,3,7-Trimethyl-harnsäure, die durch ihre Eigenschaften und durch Umsetzungsprodukte sicher erkannt wurde. Gegen die Möglichkeit, daß das Acetyl am Stickstoff in 9 steht, daß also eine

¹⁾ H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

7-Methyl-9-acetyl-harnsäure bzw. eine 1,7-Dimethyl-9-acetyl-harnsäure vorläge, spricht die Erfahrung, daß keine einzige Harnsäure mit Acetyl in 9 gefunden wurde; vor allem aber die Ergebnisse der Chlorierung, über die in einer folgenden Abhandlung berichtet werden wird: eine Harnsäure mit Methyl in 7 und Acetyl in 9 müßte dabei ein 4,5-Dichlorid oder eine entsprechende Chloracetoxy-Verbindung liefern, was nicht der Fall ist. Von Interesse ist, daß das 8-Acetoxykaffein nicht durch Acetylierung von 1,3,7-Trimethyl-harnsäure zu erhalten war. Evident ist hier das Methyl in 3.

Eine Sonderstellung nimmt die Diacetyl-Verbindung der 1-Methyl-harnsäure ein. Nach den eben mitgeteilten Erfahrungen war anzunehmen, daß das eine Acetyl in Stellung 7 tritt, und das zweite — ebenso wie bei der 1,7-Dimethyl-harnsäure — als Acetoxy nach 8. Die Diacetylverbindung wäre somit als 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxy-xanthin (Formel IV) aufzufassen. Möglich war, daß das Acetoxy auch



an 2 steht. Unsere Untersuchung bestätigte Formel IV. Mit reinem Diazomethan entstand 1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxy-xanthin, das durch Verseifung in 1,3-Dimethyl-harnsäure überführbar war. Somit ist in unserer 1-Methyl-diacetyl-harnsäure der Wasserstoff an 3 noch vorhanden, und Acetoxy muß an 8 stehen. Methylierung mit Methylalkoholhaltigem Diazomethan führte zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure, wodurch das Acetyl in 7 sichergestellt ist. Das andere Acetyl, das wir als am Sauerstoff in 8 gebunden annehmen, tritt viel leichter aus; wie demnächst mitgeteilt werden wird, tritt es auch bei der Chlorierung in Eisessig leicht aus, was für die von uns gewählte Stellung spricht. Schließlich unterstützt das Äußere des Stoffes unsere Auffassung: während die übrigen Acetyl-harnsäuren als derbe Nadeln krystallisieren, bildet unsere Diacetyl-Verbindung lange, feine, wie Kaffein verfilzte, biegsame Krystallfäden.

Die Harnsäure selbst schließt sich bei der Acetylierung — wie auch sonst vielfach — der 1-Methyl-harnsäure an. Auch

sie nimmt zwei Acetyle auf, deren eines sicher an 7 steht; denn bei der Einwirkung von reinem Diazomethan entsteht glatt 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Das zweite Acetyl steht zweifellos als Acetoxyl an Stelle 8; da es nur locker sitzt, konnte kein bindender Beweis dafür gebracht werden. Es läßt sich durch Wasser schon bei Zimmertemperatur abspalten, wobei die 7-Acetyl-harnsäure entstand.

Zuletzt bleibt die Acetylverbindung der 8,9-Dimethyl-harnsäure übrig, deren Konstitutionsaufklärung schon Krzikalla¹⁾ viel Mühe gemacht hatte. Bei ihr versagt unsere Methode mit Diazomethan; denn es wirkt nicht ein. Dies Versagen entspricht vollkommen früheren Erfahrungen²⁾, nach denen Diazomethan die in 8 und 9 methylierten Harnsäuren nicht weiter methyliert. Somit läßt sich die Stellung des Acetyls auf dem bisher bewährten Wege nicht feststellen.

In der Krzikallaschen Arbeit waren zwei Gründe dafür angeführt, daß das Acetyl seinen Platz an 1 hätte. Einmal ließ sich aus 8,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge 3,7,9-Trimethyl-harnsäure erhalten. Es wurde angenommen, daß zunächst Methylierung in 7 erfolgt, und dann erst das Acetyl abgespalten wird; würde andererseits zunächst Verseifung, und dann erst Methylierung eintreten, so war Tetramethyl-harnsäure zu erwarten. Dieser Schluß ist nicht bindend. Eine Nachprüfung lehrte, daß — wie nach unseren jetzigen Erfahrungen über die geringe Festigkeit des Acetyls in Acetyl-harnsäuren auch wahrscheinlich ist — zunächst das Acetyl abgespalten wird, auch wenn bei 0° gearbeitet wird. Alsdann führt Dimethyl-sulfat ein Methyl nach 7 und dann erst nach 1. Je nach der Dauer der Methylierung erhält man demnach Tetramethyl-harnsäure oder Gemische von ihr mit 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und 8,9-Dimethyl-harnsäure. Genau ebenso verhielt sich 8,9-Dimethyl-harnsäure bei gleicher Behandlung. Ein Schluß auf die Stellung des Acetyls ist also nicht möglich.

Der zweite Grund, der in der Krzikallaschen Arbeit für die Stellung des Acetyls in 1 angeführt war, entfällt

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 154 (1927).

²⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2329 (1920).

ebenso; vielmehr steht auch in der 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure das Acetyl an 7. Hierüber ist in der folgenden Abhandlung berichtet.

Zusammenfassung

Die Erfahrungen dieser Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Eine Acetylierung von Harnsäuren durch kochendes Essigsäureanhydrid erfolgt nur im Glyoxalon-ringe. Sie tritt nicht ein, wenn die Stellen 7 und 9 alkyliert sind (7,9-; 1,7,9-; 3,7,9-).

2. Eine Acetylierung von Harnsäuren durch kochendes Essigsäureanhydrid erfolgt in 7, wenn Stellung 7 unbesetzt ist (Harnsäure; 1-; 3-; 9-; 1,3-; 1,9-; 3,9-; 1,3,9-).

3. Bei besetzter Stelle 7 entsteht unter den gleichen Bedingungen ein 8-Acetoxy-l-xanthin, wenn 9 und 3 unbesetzt sind; ersteres ist verständlich, weil das Wasserstoffatom in Stellung 9 unentbehrlich ist; letzteres ist sehr bemerkenswert. Denn es zeigt eine Wirkung des verhältnismäßig fern im Sechsringe stehenden Alkyls an 3 auf den Glyoxalonring (7-; 1,7-, während eine Acetylierung ausbleibt bei 3,7- und 1,3,7-; und keine Acetoxy-Verbindung bei 3-, 1,3- entstand).

4. Im Einklange mit diesen Erfahrungen treten zwei Acetylyle — eines an 7, das andere als Acetoxy-l an 8 — in die Harnsäure ein, wenn außer Stellung 7 und 9 auch die Stellung 3 unbesetzt ist (Harnsäure; 1-).

Der Einfluß der Stelle 3 auf die Reaktionsfähigkeit des Glyoxalonringes ist schwer verständlich. Er zeigt sich aber auch bei anderen Umsetzungen. So darin, daß die Harnsäuren 3,9- und 1,3,9- sich durch Chlorieren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid in 4,5-Chloracetoxy-l-Verbindungen überführen lassen, was sonst nur bei den alkylierten Harnsäuren stattfindet, die in 7 und 9 substituiert sind. Im allgemeinen scheint ein Alkyl an 3 den Glyoxalon-typus zu stabilisieren, während NH in Stellung 3 eine Umlagerung zum Oxyglyoxalin-typus ermöglicht. Ein Erklärungsversuch wird in anderem Zusammenhange gegeben werden.

Methylierungsregeln

Die Methylierung der acetylierten Harnsäuren hat eine Reihe von Erfahrungen geliefert, deren Zusammenfassung und deren Vergleich mit den bei methylierten Harnsäuren gefundenen Regeln sich lohnt.

Bei der Methylierung von Harnsäuren durch Diazomethan hatten sich folgende Regeln ergeben¹⁾:

1. Methylierung unterbleibt, wenn die Stellen 8 und 9 alkyliert sind.

2. Wenn 9 nicht besetzt ist, entsteht stets 8-Methoxykaffein.

3. Wenn 9 besetzt, 8 aber frei ist, entsteht 1,7,9-Trimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin.

Anders verhalten sich die acetylierten Harnsäuren bei der Einwirkung von Diazomethan. Es sei festgestellt:

a) Acetyl an 7 verhindert Methoxybildung an 8. Beispiele: 3-Methyl-7-acetyl-harnsäure und 1,3-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure, die beide 1,8,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure liefern. Der Unterschied gegen die methylierten Harnsäuren 8,7- und 1,3,7-, die Methoxykaffein liefern, ist augenscheinlich.

b) Wenn Methyl an 9 steht, an 3 aber kein Alkyl, ist Methoxybildung an 2 möglich. Das entspricht der obigen Regel 3. Beispiele: 9-Methyl-7-acetyl-harnsäure und 1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure.

c) Wenn Acetoxyl an 8 steht, erfolgt Methylierung nur am Stickstoff. Beispiele: 7-Methyl-8-acetoxyl-harnsäure, 1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-harnsäure, 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-harnsäure. Das entspricht völlig dem Verhalten der methylierten Harnsäuren, die mit Diazomethan nur zu Verbindungen mit einem Methoxyl führen, das in Stellung 2 oder 8 mit Doppelbindung $\Delta 2,3$ oder $\Delta 8,9$ steht. Hier verhindert das Acetoxyl an 8 mit Doppelbindung 8,9 das Entstehen eines Methoxyls an 2.

Hiermit wird das Verhalten der Diacetyl-harnsäure und der 1-Methyl-diacetyl-harnsäure verständlich. Bei

¹⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 53, 2329 (1920).

ersterer werden zunächst zwei Methylgruppen nach 1 und 3, bei letzterer eines nach 9 treten; dann verseift das Acetoxyl in 8 bei der Diacetyl-harnsäure ohne weiteres, bei der 1-Methyl-diacetyl-harnsäure in Gegenwart von Methylalkohol, und ein weiteres Methyl tritt nach der vorstehenden Regel a) an den Stickstoff 9. Es entsteht je 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Wird bei der Methylierung von 1-Methyl-diacetyl-harnsäure aber Piperidin zugesetzt (vgl. Versuchs-*teil*), so spaltet dieses beide Acetylgruppen ab, und nach der vorstehenden Regel 1 bildet sich 8-Methoxyl-kaffein.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung der 1,3,9-Trimethyl-harnsäure

1,3,9-Trimethyl-harnsäure wurde in der vor kurzem beschriebenen Weise¹⁾ aus 1,3-Dimethyl-harnsäure hergestellt.

1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I)

In 50 ccm kochendem Essigsäureanhydrid lösen sich 5 g 1,3,9-Trimethyl-harnsäure bald auf; aber nicht wesentlich mehr. Sobald — höchstens nach 20 Minuten — alles gelöst war, wurde abkühlen gelassen, wobei sich etwa 5 g Krystallnadeln abschieden. Nach schnellem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmp. 235° (k. Th.).

0,1024 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 753 mm, 50prozent. KOH).

$C_{10}H_{13}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,2

Wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; reichlich in Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid. (Löslichkeit etwa 10 beim Sieden). Wasser verseift langsam, Natronlauge schnell.

Charakteristisch ist, daß der Stoff in zweierlei Form krystallisiert, von denen die eine instabil ist. Kühlt man eine starke Lösung in niederen Alkoholen, am besten Methylalkohol, schnell ab, so kommen sehr feine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen. Nach etwa 10 Minuten gehen die Nadelchen wieder in Lösung, und an der Wandung scheiden sich derbe, glänzende, vierseitige Prismen, die in Pyramiden endigen, ab. Beide Krystallarten haben den gleichen Schmelzpunkt. Durch

¹⁾ H. Biltz u. H. Pardon, Ber. 63, 2878 (1930).

stärkeres Kühlen mit einer Kältemischung läßt sich der Übergang in die Prismen verlangsamen, z. B. auf $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Nadeln entstehen wieder, wenn man die Prismen durch Erwärmen löst, und die Lösung erneut abkühlt. Gleiches beobachtet man bei Lösungen in Eisessig und Essigsäureanhydrid; doch erfolgt die Umwandlung schneller. Aus Essigester und Aceton kam, auch bei schneller, starker Kühlung, stets nur die stabile Form; ebenso ersichtlich aus Chloroform.

Acetylierung der 3-Methyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde nach W. Traube bereitet. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Nitrosierung vorsichtig zu arbeiten ist; die Salzsäure darf zu der mit Natriumnitrit versetzten, 60° warmen Lösung nur langsam zugesetzt werden, wie bei der entsprechenden Vorschrift für 3-Äthyl-harnsäure¹⁾ besonders bemerkt wurde. Sonst sinkt die Ausbeute. Im übrigen sind die Ausbeuten an Zwischenprodukten und Endprodukt dieselben, wie früher²⁾ angegeben wurde. Trotz des langen Weges ist das Verfahren vortrefflich.

3-Methyl-7-acetyl-harnsäure

1 g entwässerte 3-Methyl-harnsäure löste sich in 200 ccm kochendem Essigsäure-anhydrid binnen 2 Stunden auf. Aus der bei Unterdruck auf 50 ccm eingeengten Lösung kamen in quantitativer Ausbeute Nadelchen. Schmelzpunkt unscharf gegen 300° (k. Th.) unter starker Zersetzung.

2,731 mg Subst.: 0,589 ccm N (16°, 737 mm).

$C_8H_9O_4N_3$ Ber. N 25,0 Gef. N 24,0

Heißes Wasser spaltet das Acetyl teilweise, Natronlauge völlig ab. Mäßig löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid; sonst wenig löslich, in Äther kaum. Aus Essigsäureanhydrid krystallisieren gut ausgebildete Prismen mit schrägen, parallelen Endflächen.

Methylierung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Methyliert wurde mit reiner ätherischer, von Wasser und Methylalkohol freier Diazomethanlösung (Arndt). Die Gasentwicklung war mäßig stark. Gelegentlich wurde der Bodensatz mit einem Glasstabe zerrieben. Nach 24 Stunden

¹⁾ H. Biltz u. E. Peukert, Ber. 58, 2192 (1925).

²⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 52, 769 (1919).

war die Umsetzung beendet. Der Abdampfungsrückstand war, als Zeichen völliger Substitution der vier Harnsäure-NH, in Chloroform restlos löslich. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol, wobei 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure von den eben beschriebenen Eigenschaften erhalten wurde. Ausbeute 3 g aus 3,5 g.

3,445 mg Subst.: 0,636 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 21,8

Acetylierung der 1,3-Dimethyl-harnsäure

1,3-Dimethyl-harnsäure wurde entweder aus Harnsäure über Pseudo-harnsäure hergestellt¹⁾; Ausbeute etwa 35 g aus 50 g Harnsäure. Oder aus Theophyllin²⁾; es empfahl sich, die Lösung von Theophyllin in Eisessig nur eben bis zur beginnenden Krystallabscheidung abzukühlen, und dann unter Einhaltung von 40° sofort Chlor einzuleiten; reduziert wurde durch Stannochlorwasserstoff. Ausbeute 30–35 g aus je 50 g Theophyllin.

1,3-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

Aus einer durch 2stündiges Kochen bereiteten Lösung von 5 g 1,3-Dimethyl-harnsäure in 500 ccm Essigsäureanhydrid krystallisierten beim Abkühlen 5 g Nadelchen. Schmelzpunkt unscharf bei 304° (k. Th.) unter starker Zersetzung.

0,1123 g Subst.: 23,0 ccm N (18°, 747 mm, 23 prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,2

Verseifung setzte schon beim Umkrystallisieren aus Wasser ein; quantitativ erfolgte sie mit Lauge.

Methylierung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure erfolgte genau wie bei der 9-Methyl-acetyl-harnsäure.

5,974 mg Subst.: 1,175 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,8

Acetylierung der 9-Methyl-harnsäure

Die Bereitung von 9-Methyl-harnsäure konnte etwas vereinfacht werden. Bisher wurde nach einer von Heyn³⁾ ausgearbeiteten Vorschrift Harnsäure in alkalischer Lösung mit Jodmethyl umgesetzt, wobei ein Gemisch vorwiegend von 3- und 9-Methyl-harnsäure ent-

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 423, 185 (1921).

²⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 413, 159, 160 (1916).

³⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 89 (1916).

stand, das dann weiterhin getront wurde. Die Methylierung wurde in einem Kupferkolben unter Druck vorgenommen. Dies ließ sich durch Verwendung von Dimethylsulfat umgehen, wodurch auch der starke Verbrauch an Methyljodid, der für 8 g 9-Methyl-harnsäure 57 g betrug, vermieden wurde. Wir verfahren wie folgt:

80 g rohe Harnsäure werden mit Wasser verrieben, mit Wasser — insgesamt 2 Litern — in einen Kolben gespült und durch Zugabe von 80 g Kallumhydroxyd in Lösung gebracht. 55 g Dimethylsulfat werden hinzugegeben, ein Steigrohr wird aufgesetzt, und der Kolben unter häufigem Umschwenken im Wasserbade unter dem Abzuge erhitzt, bis alles Dimethylsulfat in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden verbraucht ist. Die klare Lösung wird noch heiß angesäuert und in Bechergläsern über Nacht langsam erkalten gelassen. Ausbeute 20—25 g Rohprodukt.

Die Trennung erfolgt nach der zitierten Vorschrift durch Chlorieren in Eisessig, wobei sich 9-Methyl-chlor-pseudo-harnsäure abscheidet. Diese wird mit Stanno-chlorwasserstoff zu 9-Methyl-pseudo-harnsäure reduziert, und diese schließlich durch Verkochen mit viel konz. Salzsäure zu 9-Methyl-harnsäure zusammengeschlossen. Da die 9-Methyl-harnsäure von der Reduktion her recht reichlich Zinn zurückhält, ist es vor weiterer Verarbeitung unbedingt nötig, sie zwei- bis dreimal mit Ammoniak zu lösen und durch Ansäuern mit Salzsäure wieder zu fällen. Eine Unbequemlichkeit dabei ist, daß sich 9-Methyl-harnsäure beim Füllen ihrer Salzlösungen durch Säure gewöhnlich in so feiner Verteilung abscheidet, daß sie dann durchs Filter geht, oder bei Verwendung besonders dichter Filter ihr Abfiltrieren ungewöhnlich lange dauert, oder es entsteht eine Gallerte. Man umgeht das dadurch, daß man aus stark verdünnter Lösung (auf Methylharnsäure höchstens 0,3 Prozent.) bei Siedehitze fällt, den Kolben mit Tuch umwickelt und langsam abkühlen läßt.

Ein anderer Weg der Trennung geht über die Bariumsalze.¹⁾

9-Methyl-7-acetyl-harnsäure

Zur Acetylierung ist reine 9-Methyl-harnsäure und reines, frisch fraktioniertes Essigsäure-anhydrid zu verwenden. 1 g 9-Methyl-harnsäure löst sich bei 5 stündigem Kochen in 500 ccm Essigsäureanhydrid. Die Lösung wird bei Unterdruck aus dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingekocht, und die dabei entstehende Abscheidung durch Zugabe der dreifachen Menge Äther vervollständigt. Ausbeute quantitativ. Das Präparat stellt ein feines Pulver dar und weist unter dem Mikroskope keine Krystallform auf. Auch durch einen Schmelz- oder Zersetzungspunkt ist der Stoff nicht charakterisiert; oberhalb 300° setzt langsam Zersetzung ein.

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 52, 798 (1919).

3,666 mg Subst.: 0,789 ccm N (22°, 756 mm).

$C_9H_8O_4N_4$ Ber. N 25,0 Gef. N 24,8

In den üblichen Lösungsmitteln außerordentlich wenig oder nicht löslich. Laugen nahmen unter Verseifung auf; stärkere Lösungen erstarrten beim Ansäuern in charakteristischer Weise zu Gallerten, die erst langsam ein feines Pulver von 9-Methyl-harnsäure fallen ließen.

Die Methylierung zu 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxypurin (Formel II) erfolgte mit reiner Diazomethanlösung glatt und quantitativ. Der nach Wegdampfen des Äthers bleibende Rückstand löste sich völlig in Chloroform. Er wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ährenartige Nadelbüsche. Schmp. 150° (k. Th.) ohne Zers.; bei weiterem Erhitzen wurde die Probe wieder fest und schmolz nun bei etwa 230°; durch Umlagerung war dabei 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure entstanden.

2,784 mg Subst.: 0,547 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 23,0

Sehr leicht löslich in Chloroform; leicht in Methylalkohol; kaum in Äther.

Umlagerung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. 0,2 g des vorstehenden Stoffes wurde im Paraffinbade 1 Stunde auf 180° erhitzt. Die etwas gedunkelte Masse wurde mit Chloroform ausgezogen, und der Rückstand aus Methylalkohol schnell umkrystallisiert. Ausbeute etwa 0,02 g. Schmp. 235° (k. Th.).

4,177 mg Subst.: 0,791 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,1

Die Eigenschaften des Präparates waren die oben angegebenen. Zweimaliges Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure führte unter Abspaltung des Acetyls in 1,3,9-Trimethyl-harnsäure über.

1,9-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin. 0,2 g 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin wurden zweimal mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand schmolz bei 275° (k. Th.) ohne Zers.; die Schmelze wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest,

und bei etwa 340° wurde erneutes Schmelzen (1,3,9-Trimethyl-harnsäure) beobachtet.

4,598 mg Subst.: 1,08 ccm N (17°, 740 mm). — 2,764 mg Subst.: 0,840 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6H_{10}O_4N_4$ Ber. N 26,7 Gef. N 26,9, 27,0

Der Stoff löste sich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig; aus Wasser kamen sehr kleine Nadelchen.

Die Isomerisierung zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure, die sich bei der Schmelzpunktbestimmung bemerkbar gemacht hatte, ließ sich in etwas größerem Maßstabe nicht ohne weiteres durchführen, weil Nebenreaktionen störten. Ein Kunstgriff half einigermaßen. Die umzulagernde Probe wurde mit etwa dem Doppelten an Tetramethyl-harnsäure gemischt. Da deren Siedepunkt, wie eine Bestimmung nach Siwoloboff zeigte, bei etwa 415° (nicht korr.) lag, und sie sich bei dieser Temperatur nur unwesentlich zersetzte, eignet sie sich als indifferente Beimengung gut. Das Gemisch wurde 1 Stunde auf 280° erhitzt und zur Entfernung von Tetramethyl-harnsäure mit Chloroform ausgezogen. In geringer Ausbeute wurde so eine Trimethyl-harnsäure erhalten, die bei etwa 330° (k. Th.) unter Bräunung schmolz. Da 1,3,7-Trimethyl-harnsäure wegen des Ausgangsmaterials, 3,7,9-Trimethyl-harnsäure wegen ihres viel höheren Zersetzungspunktes (373—375°) ausgeschlossen sind, und auch 1,7,9-Trimethyl-harnsäure nicht vorliegen kann, weil unser Präparat sich mit Diazomethan nicht umsetzte und somit an 3 und 9 methyliert sein muß, liegt 1,3,9-Trimethyl-harnsäure vor.

Acetylierung der 1,9-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde nach einer früher veröffentlichten Vorschrift über 1,9-Dimethyl-isoxanthin hergestellt.¹⁾ Für die Weiterverarbeitung ist die beschriebene Reinigung über das Ammoniumsalz unerlässlich.

1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

0,5 g 1,9-Dimethyl-harnsäure lösten sich in 125 ccm kochendem Essigsäureanhydrid binnen 2 Stunden auf. Beim

¹⁾ H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 423, 229 (1921).

Abkühlen krystallisierte 0,9 g, und aus der eingeeengten Mutterlauge der Rest. Sehr kleine Nadelchen. Schmp. 282° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1025 g Subst.: 21,2 ccm N (17°, 747 mm, 28prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,5

Das Acetyl ließ sich durch kochendes Wasser zum Teile, durch Laugen völlig abspalten.

Die Methylierung zum 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (Formel II) erfolgte genau, wie oben beschrieben wurde.

3,362 mg Subst.: 0,671 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,7

Einige der oben beschriebenen Umsetzungen wurden auch bei diesem Präparate kontrolliert.

Acetylierung der 7-Methyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde aus 7-Methyl-uramil bereitet, das entweder aus Dialursäure, oder aus 5-Oxy-pseudoharnsäure gewonnen war.¹⁾

7-Methyl-7-acetoxyl-xanthin (7-Methyl-acetyl-harnsäure)

Die von H. Bülow²⁾ beschriebene Mono-acetyl-7-methyl-harnsäure hat sich in unserer Untersuchung als eine Acetoxyl-Verbindung herausgestellt; denn sie wurde durch Diazomethan zu 8-Acetoxyl-kaffein methyliert.

8-Acetoxyl-kaffein (Formel III). Die Methylierung vom Acetylierungsprodukte der 7-Methyl-harnsäure durch Diazomethan erfolgte besonders lebhaft. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Methylalkohol feine Nadeln. Schmp. 185° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelze wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmolz dann nach vorher beginnendem Sintern bei etwa 340° (k. Th.) unter schwacher Bräunung.

4,734 mg Subst.: 0,926 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,3

¹⁾ Vgl. H. Biltz, K. Marwitzky u. M. Heyn, Ann. Chem. 423, 127 (1921).

²⁾ H. Biltz u. Mitarbeiter, Ann. Chem. 423, 132 (1921).

Außerordentlich löslich in Chloroform; sehr leicht in Eisessig; gut in Methylalkohol; sehr wenig in Äther.

Die bei der Schmelzpunktbestimmung erfolgte Umsetzung erwies sich als eine Abspaltung von Acetyl unter Bildung von 1,3,7-Trimethyl-harnsäure (Schmp. 345°). Zum Nachweise wurde 0,1 g $\frac{1}{2}$ Stunde auf 160° erhitzt, und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Nadelchen. Schmp. 345° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung.

8,659 mg Subst.: 0,811 ccm N (18°, 767 mm).

$C_8H_{10}O_5N_4$ Ber. N 26,6 Gef. N 26,3

Die gleiche 1,3,7-Trimethyl-harnsäure entstand beim Abrauchen von 8-Acetoxy-kaffein mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Zu ihrer scharfen Charakterisierung wurde sie der Einwirkung von Diazoäthan unterworfen, die lebhaft erfolgte. Aus 0,5 g wurden 0,2 g 1,3,7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure vom Schmp. 203—204° (k. Th.)¹⁾ erhalten. Beim Eindampfen des ätherischen Filtrats hinterblieb 0,3 g 8-Äthoxy-kaffein vom Schmp. 139—140°. Auch hier entsteht ein Gemisch, indem das Äthyl teils an den Stickstoff in 9, teils an den Sauerstoff an 8 tritt; ganz entsprechend, wie es Max²⁾ bei Äthylisierung von 1,7,9-Trimethyl-harnsäure erhalten hatte. Eine Nachprüfung bestätigte seinen Befund.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der von Max gefundenen Gesetzmäßigkeit stellten wir fest, daß die in 8 und 9 methylierten Harnsäuren, nämlich die 1,3,9- und die 8,7,9-Trimethyl-harnsäure durch Diazoäthan nicht verändert werden. Ebensowenig wie durch Diazoäthan, was Max erprobt hatte.

Acetylierung der 1,7-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde aus 1,7-Dimethyl-uramil erhalten.³⁾ Herr Dr. A. Sauer fand einen Kunstgriff, der die Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden 1-Methyl-dialursäure sichert und verbessert. Die nach der Vorschrift von Damm⁴⁾ durch Oxydation von Theobromin erhaltene und dann reduzierte Lösung wird gekühlt. Die zunächst kommende, geringe Abscheidung glänzender Krystalle wird bald abgesogen und verworfen. Erst aus dem Filtrate kommt dann fein-

¹⁾ H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. 414, 60 (1917).

²⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 53, 2937 (1920).

³⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 413, 141 (1916).

⁴⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ber. 46, 3666 (1913).

krystallinisch die Methyl-dialursäure. Unterläßt man die Entfernung der erwähnten zinnhaltigen Verunreinigung und die mit dem Absaugen verbundene Lüftung, so dauert die Krystallisation manchmal sehr lange, und das Präparat ist für weitere Verwendung weniger geeignet.

1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-xanthin (1,7-Dimethyl-acetyl-harnsäure)

0,5 g 1,7-Dimethyl-harnsäure löste sich bei etwa 1 stündigem Kochen in 125 ccm Essigsäureanhydrid. Nach einer weiteren Stunde Kochens wurde erkalten gelassen, wobei innerhalb 24 Stunden etwa 0,4 g Acetylverbindung auskrystallisierten. Durch Eindampfen der Mutterlauge ließ sich noch etwas mehr gewinnen. Sehr kleine Nadelchen. Schmp. 272° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1045 g Subst.: 21,8 ccm N (18°, 747 mm, 23prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,6

Beim Umkrystallisieren aus Wasser fand teilweise Verseifung statt; durch Lauge völlige.

Methylierung zu 8-Acetoxyl-kaffein erfolgte, wie bei 7-Methyl-acetyl-harnsäure beschrieben ist, glatt und lebhaft, wenn reines Diazomethan (Arndt) verwendet wurde. Das erhaltene 8-Acetoxyl-kaffein glich dem beschriebenen völlig.

3,866 mg Subst.: 0,718 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 21,7

Acetylierung von 1-Methyl-harnsäure

1-Methyl-harnsäure wurde in üblicher Weise aus 1-Methyl-uramil bereitet. Die Darstellung von Methyl-uramil aus Methyl-dialursäure gab auch uns wechselnde Ausbeuten; es gelang uns nicht die Vorschrift sicherer zu gestalten. Viel besser bewährte sich der später empfohlene Weg einer Reduktion von 1-Methyl-violursäure mit Stannochlorwasserstoff zu Methyl-uramil.¹⁾

**1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (Formel IV)
(1-Methyl-diacetyl-harnsäure)**

1 g 1-Methyl-harnsäure löste sich in 250 ccm Essigsäureanhydrid bei 3 stündigem Kochen. Da sich — anders

¹⁾ H. Biltz u. Fr. Max, Ber. 54, 2466 (1921); H. Biltz u. H. Klein, Ber. 58, 2741 (1925).

als sonst meist — beim Abkühlen nichts abschied, wurde die Lösung bei Unterdruck auf 50 ccm eingedampft. Erst jetzt kam beim Abkühlen eine flockige Abscheidung, die sich durch Zugabe von Äther vervollständigen ließ. Ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt war nicht zu beobachten; von 280 bis 300° dunkelte der Stoff und erlitt bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung. Er verbrannte bei der Analyse schwer.

0,1190 g Subst.: 0,1940 g CO₂, 0,0378 g H₂O. — 3,467 mg Subst.: 0,685 ccm N (20°, 745 mm).

| | | | |
|---|-------------|-------|--------|
| C ₁₀ H ₁₀ O ₆ N ₄ | Ber. C 45,1 | H 3,8 | N 21,1 |
| | Gef. „ 44,5 | „ 3,6 | „ 21,2 |

Außer in Essigsäureanhydrid und Eisessig löste sich der Stoff wenig. Durch siedendes Wasser wurde er teilweise, durch Natronlauge völlig verseift. Es wurde geprüft, ob sich das Acetoxyl durch längere Einwirkung von Wasser bei Zimmertemperatur völlig verseifen ließ. Das war nicht der Fall. 0,2010 g wurden mit 25 ccm Wasser 15 Stunden geschüttelt; dann wurde filtriert und ausgewaschen. Die Auszüge verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 2,8 ccm n/10-Natronlauge (log. Titer = 0,2947). Abgespalten waren somit 5,95% CH₃CO; ber. für 1 CH₃CO = 16,1%.

1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin

0,5 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin wurde mit reichlicher Menge reiner ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt, wobei lebhaft Stickstoff entwich. Am nächsten Tage wurden über 0,4 g Bodenkörper abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sehr kleine Prismen mit schräger Endigung. Schmp. 125° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1631 g Subst.: 0,2825 g CO₂, 0,0684 g H₂O. — 4,020 mg Subst.: 0,715 ccm N (19°, 760 mm).

| | | | |
|---|-------------|-------|--------|
| C ₁₁ H ₁₃ O ₆ N ₄ | Ber. C 47,1 | H 4,3 | N 20,0 |
| | Gef. „ 47,2 | „ 4,7 | „ 20,7 |

Außerordentlich leicht löslich in Chloroform; reichlich in Methyl- und Äthylalkohol; sehr wenig in Äther.

Verseifung. Die Acetyle ließen sich durch Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure entfernen; oder durch Abrauchen mit alkoholischer Ammoniaklösung und Verreiben des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure. Nach Umkrystallisieren

aus Wasser entstand ein Präparat von der Zusammensetzung eines Dimethyl-harnsäure-monohydrats.

3,476 mg Subst.: 0,791 ccm N (17°, 752 mm). — 4,016 mg Subst.: 0,335 mg H₂O (bei 170°).

| | | |
|--|-------------|----------------------|
| C ₇ H ₈ O ₂ N ₄ , H ₂ O | Ber. N 26,2 | H ₂ O 8,4 |
| | Gef. „ 26,4 | „ 8,8 |

Da von den Dimethyl-harnsäuren nur die mit Methyl in 1,3-, 1,9- und 3,9- mit Krystallwasser auskrystallisieren, die letztere aber ausscheidet, weil sie in 1 nicht methyliert ist, bleibt zu entscheiden, ob 1,3- oder 1,9-Dimethyl-harnsäure vorliegt. Je nach dem konnte das Acetoxy an 8 oder 2 seinen Platz haben.

Der Zersetzungspunkt unseres Präparates lag zunächst bei 365°, entsprach also weder dem der 1,3-Dimethyl-harnsäure (gegen 410°), nach dem der 1,9-Dimethyl-harnsäure (etwa 397°). Da mit einer Verunreinigung von 1,3,9-Trimethyl-harnsäure zu rechnen war, wurde das Präparat mit Ammoniaklösung aufgenommen, und die Lösung verkocht, bis eine geringe Ausscheidung kam. Aus dem Filtrate fiel beim Ansäuern ein Präparat, das sich gegen 380° zersetzte. Eine Wiederholung steigerte den Zersetzungspunkt auf 389°. Bei einer nochmaligen Wiederholung fiel nichts mehr aus. Deshalb wurde eine weitere Reinigung über die Acetylverbindung vorgenommen. Die Probe wurde mit etwa der 500fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht, die Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck völlig eingedampft, und der Rückstand mit der 20fachen Menge Chloroform ausgekocht, wobei Reste tetrasubstituierter Harnsäuren entfernt werden mußten. Der Rückstand wurde zwecks Verseifung mit Ammoniaklösung gekocht, eine geringe Abscheidung abfiltriert, und die Dimethyl-harnsäure durch Ansäuern gefällt. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 405° (nicht korr.) unter Zersetzung. Hierdurch war sehr wahrscheinlich gemacht, daß 1,3-Dimethyl-harnsäure vorlag.

Zu ihrem sicheren Nachweise wurde 0,3 g unter Kühlung mit 2,5 ccm Alkohol und Chlor zu 1,3-Dimethyl-5-äthoxy-pseudo-harnsäure umgesetzt. Die Lösung wurde im Vakuum-exsiccator eingedampft, und der amorphe Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, wobei sich etwa 0,05 g feine, seidige, verfilzte Nadeln abschieden. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren

aus Wasser 196° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen. Genau ebenso verhielten sich Vergleichspräparate, die aus 1,8-Dimethylharnsäure oder aus ihrem Glykoldiäthyläther (Schmp. 163 bis 165°) hergestellt waren. Die frühere Angabe, daß der Zersetzungspunkt um 16° niedriger, nämlich bei 180° läge¹⁾, muß irrtümlich sein.

3,778 mg Subst.: 0,705 ccm N (19°, 750 mm).

$C_8H_{14}O_6N_4$ Ber. N 21,7 Gef. N 21,5

Methylierung mit Diazomethan zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure

0,5 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxy-l-xanthin wurde mit 1 ccm Methylalkohol und dann mit reichlicher Menge reiner Diazomethanlösung übergossen. Die Umsetzung erfolgte stürmisch und war nach 2 Stunden beendet. Am folgenden Tage wurde fast quantitativ 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure abfiltriert, und am Schmp. 235° und der charakteristischen Art zu krystallisieren erkannt.

Interessant ist, daß trotz der Zugabe von Methylalkohol das Acetyl in 7 erhalten blieb.²⁾ Es wird erst unter Zugabe von Piperidin, wie es Nierenstein empfahl, durch Methyl ersetzt; in fast quantitativer Ausbeute entstand so 8-Methoxy-l-caffein, als 0,2 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxy-l-xanthin mit einigen Tropfen Piperidin durchfeuchtet und dann mit Diazomethan umgesetzt wurden; der Abdampfungsrückstand krystallisierte beim Verreiben mit wenig Methylalkohol, Schmelzpunkt 176°.

Acetylierung von Harnsäure

Die Acetylierbarkeit von Harnsäure ist schwer zu erkennen, und wurde deshalb bisher übersehen. Auch wir fanden sie erst, nachdem größere Erfahrungen vorlagen. Harnsäure löst sich nur langsam und in sehr großer Menge Essigsäureanhydrid, und das Produkt ist weder durch Schmelz- noch Zersetzungspunkt charakterisiert.

¹⁾ H. Biltz u. K. Strafe, Ann. Chem. 413, 171 (1916).

²⁾ Vgl. H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

7. Acetyl-8-acetoxy-xanthin (Diacetyl-harnsäure)

Als Ausgangsmaterial wurde reine Harnsäure gewählt, und durch Umfällen möglichst fein verteilt. Zu diesem Zwecke wurde sie durch Verreiben mit angewärmter konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht, und die filtrierte Lösung langsam in Wasser gegossen.¹⁾

Das Essigsäureanhydrid war kurz zuvor sorgfältig fraktioniert, weil Harnsäure sich in essigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid wesentlich langsamer löst.

0,5 g Harnsäure löste sich in 1 Liter kochenden Essigsäureanhydrids binnen 7 Stunden. Die klare Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingekocht. Nach Abkühlen wurde die Acetylverbindung in quantitativer Ausbeute abgesogen. Derbe Kryställchen von Oktaedergestalt. Beim Erhitzen färbte sich der Stoff oberhalb 300° gelb, weiterhin dunkel, und Verkohlungssetze ein. Minimal löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; sehr wenig in Essigsäureanhydrid, Chloroform. Aus ersterem wurde für die Analyse umkrystallisiert.

0,1180 g Subst.: 0,1855 g CO₂, 0,0399 g H₂O. — 3,177 mg Subst.: 0,616 ccm N (19°, 755 mm).

| | | | |
|---|-------------|-------|--------|
| C ₉ H ₆ O ₆ N ₄ | Ber. C 42,8 | H 3,2 | N 22,8 |
| | Gef. „ 42,9 | „ 3,3 | „ 22,5 |

Es sei bemerkt, daß die C, H-Bestimmung Schwierigkeiten bereitete. Analysen nach Dennstedt gaben um mehrere Prozente wechselnde und von dem Sollwerte abweichende Ergebnisse. Zum Ziele führten erst Verbrennungen nach Liebig in stark geheiztem Ofen.

Verseifung. Eine Probe wurde in Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern schied sich Harnsäure ab, die nach Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen in Wasser an der bekannten Briefform erkannt wurde. Ber. N 33,3. Gef. N 33,2.

Eine Verseifung des Acetoxyls gelingt schon bei Zimmertemperatur durch Wasser. Wir schüttelten die Probe 5 Stunden mit etwa 20 ccm Wasser, filtrierten, wuschen aus und titrierten den Auszug gegen Phenolphthalein mit n/10-Natronlauge (log. Titer = 02947).

0,2252, 0,2232 g Subst. verbrauchten 9,7, 10,0 ccm Lauge.

| | | |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|
| C ₉ H ₆ O ₆ N ₄ | Ber. COCH ₃ 17,1 | Gef. COCH ₃ 19,8, 20,6 |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|

¹⁾ H. Biltz u. G. Schiemann, Ber. 59, 722 (1926).

7-Acetyl-harnsäure. Der Filterinhalt von dem vorigen Versuche bestand aus sehr kleinen Nadelchen, die keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufwiesen, und in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich waren.

8,646 mg Subst.: 0,842 ccm N (24°, 746 mm).

$C_7H_6O_4N_4$ Ber. N 26,7 Gef. N 26,1

Eine Probe von 0,2 g löste sich in 20 ccm kochendem Essigsäureanhydrid in etwa 2 Stunden. Beim Eindampfen der Lösung bei Unterdruck schieden sich 0,1g Diacetyl-harnsäure als Oktaederchen ab.

Die Methylierung der Diacetyl-harnsäure mit Diazomethan ergab regelmäßig 1,3-9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure, wodurch die Stellung des einen Acetyls in 7 erwiesen wurde. Die Abspaltung des anderen Acetyls konnte nicht vermieden werden, auch nicht, als Diazomethan unter besonders milden Bedingungen einwirkte. Versuche wurden angestellt bei Zimmertemperatur, bei 0° und mit einem Diazomethan-Präparate, das einige Stunden über Kaliumhydroxyd gestanden hatte; je 15 Stunden Versuchsdauer. Die Einwirkung war bei Zimmertemperatur lebhaft, bei 0° langsamer. Stets entstand Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Eine bei 0° angesetzte Methylierung wurde nach 2 Stunden durch Filtrieren abgebrochen; der Filterinhalt wurde zweimal mit je 15 ccm Chloroform geschüttelt. Der Rückstand bestand aus Diacetyl-harnsäure, die noch nicht in Umsetzung getreten war; aus dem Chloroformauszuge wurde etwas Trimethyl-7-acetyl-harnsäure gewonnen. Eine Dimethyl-diacetyl-harnsäure war nicht zu fassen.

Acetylierung der 3,9-Dimethyl-harnsäure

3,9-Dimethyl-harnsäure und ihr Acetylderivat wurden nach der Vorschrift von Krzikalla¹⁾ hergestellt.

Verseifung der Acetylverbindung. Ein Gemisch von 1g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure und 20 ccm Wasser wurde unter Umschütteln bis zur Lösung mit Natronlauge versetzt. Beim Ansäuern schied sich quantitativ 3,9-Dimethyl-

¹⁾ H. Biltz, H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 263 (1921); 457, 151, Ann. 1 (1927).

harnsäure, Zersetzungspunkt etwa 410° , ab. Somit erfolgt die Verseifung durch Lauge sehr leicht.

Methylierung der Acetyl-Verbindung mit Dimethylsulfat. Wurde eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 2 g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure in 20 ccm Natronlauge mit 2 ccm Dimethylsulfat bis zu dessen völligem Verbrauch geschüttelt, so ließ sich durch mehrfaches Ausziehen der Lösung mit Chloroform 1,8 g Tetramethyl-harnsäure gewinnen. Wurde die Methylierung entsprechend der Arbeitsweise Krzikallas früher abgebrochen, so konnte — je nach dem Fortgange der Methylierung in verschiedenen Mengenverhältnissen — 3,9-Dimethyl-harnsäure, 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und Tetramethyl-harnsäure herausgearbeitet werden. Die erstere fiel nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure; Tetramethyl-harnsäure wurde aus dem Filtrate mit Chloroform ausgezogen; die 3,7,9-Trimethyl-harnsäure krystallisierte nach starkem Einengen als Rohprodukt aus und ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Sie wurde an ihrem hohen Zersetzungspunkt $373\text{--}375^{\circ}$ erkannt.

Unvollständige Methylierung von 3,9-Dimethyl-harnsäure mit Dimethylsulfat. 5 g 3,9-Dimethyl-harnsäure wurden durch Zutropfen von 2 n-Natronlauge in 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung setzte sich beim Umschütteln mit 4 g Dimethylsulfat (1 Mol. = 3,2 g) schnell um. Beim Ansäuern der bis dahin alkalisch gehaltenen Lösung mit Salzsäure kam eine voluminöse Abscheidung (4,6 g) von Harnsäuren, die sich bei 376° , d. h. dem Zersetzungspunkte der 3,7,9-Trimethyl-harnsäure, zersetzte. Beim Ausziehen mit Chloroform stieg der Zersetzungspunkt auf 392° , woraus zu schließen war, daß ein Gemisch von ihr mit 3,9-Dimethyl-harnsäure vorlag. Der Chloroformauszug wurde mit einem Chloroformauszug des Filtrates eingedampft: so wurde 0,05 g Tetramethyl-harnsäure erhalten.

Zum sicheren Nachweise, daß das Harnsäuregemisch vom Zersetzungspunkt 392° vorwiegend aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure besteht, wurde es in 50 ccm Wasser chloriert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und der mit Krystallen durchsetzte Rückstand mit 20 ccm Eisessig 2 Stdn.

gekocht. Beim Abkühlen kamen vorwiegend die typischen Krystallgebilde von Allokaffein, wie sie bei entsprechender Behandlung aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure entstehen.¹⁾ Beigemengt war etwas 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin als Umsetzungsprodukt von 3,9-Dimethyl-harnsäure.²⁾

Diese Versuche belegen, daß sich 3,9-Dimethyl-harnsäure und ihr Acetyl-derivat bei Methylierung mit Dimethylsulfat gleich verhalten. Aus der Bildung von 3,7,9-Trimethyl-harnsäure ist also kein Schluß auf die Stellung des Acetyls möglich.

Nicht acetylierbare Harnsäuren

3,7-Dimethyl-harnsäure. Das Präparat wurde aus Theobromin hergestellt.³⁾ Aus 50 g wurde regelmäßig ebensoviel Chloriso-Verbindung, und aus ihr etwa 32 g Dimethyl-harnsäure erhalten.

0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäure löste sich in 500 ccm Essigsäureanhydrid auch bei 10stündigem Kochen nicht auf. Der Bodenkörper blieb unverändert. Auch Zusatz von Natriumacetat ermöglichte keine Acetylierung.

7,9-Dimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde auf bekannte Weise hergestellt.⁴⁾ Um ein Entglasen des Bombenrohres beim Zerschmelzen zu vermeiden, wurden die Stoffgemische bisher in dünnwandige Rohre eingeschmolzen, und diese nach Zerschmelzen des Bombenrohres zertrümmert. Als bequemer erwies es sich, die Stoffgemische unmittelbar ins Bombenrohr, aber ohne Befeuhten der oberen Wandung, zu bringen, und sie mit etwas Paraffinöl zu bedecken, wobei ein Bäuschchen Glaswolle mitgegeben werden kann. Auch so wird ein Entglasen des Bombenrohres beim Zerschmelzen verhindert.

In 500 ccm siedendem Essigsäureanhydrid löste sich etwa 0,2 g 7,9-Dimethyl-harnsäure. Auch in 10 Stunden löste sich nicht mehr. Nach Einkochen des Filtrates auf etwa 20 ccm schied sich etwa 0,12 g unverändert wieder ab. Auch Natriumacetat-Zugabe veranlaßte keine Acetylierung.

1,3,7-Trimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde aus Kaffein über 1,3,7-Trimethyl-harnsäure-glykol-diäthyläther durch dessen Reduktion hergestellt.⁵⁾

In 500 ccm siedendem Essigsäureanhydrid löste sich etwa 0,5 g 1,3,7-Trimethyl-harnsäure; mehr ging auch bei mehrstündigem

¹⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 413, 191 (1916).

²⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 279 (1921).

³⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 27 ff. (1914).

⁴⁾ E. Fischer u. L. Ach, Ber. 30, 2209 (1897); E. Fischer, Ber. 82, 468 (1899); H. Biltz u. H. Bülow, Ann. Chem. 423, 161 (1926).

⁵⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 180 (1916); H. Biltz u. H. Klein, Ber. 58, 2744 (1925).

Kochen nicht in Lösung. Beim Abkühlen krystallisierte 0,8 g unveränderte 1,9,7-Trimethyl-harnsäure, Zersetzungspunkt 348°; *gsf.* N 26,1, *ber.* N 26,6. Bemerkt sei, daß aus Essigsäureanhydrid mehrere Zentimeter lange biegsame Fäden krystallisieren, die sich watteartig — etwa wie Kaffein — verfilzen. Auch aus der Mutterlauge ließ sich keine Acetylverbindung gewinnen.

1,7,9-Trimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde aus 1,7-Dimethyl-harnsäure durch Methylieren hergestellt.¹⁾

In 150 ccm Essigsäureanhydrid lösten sich 0,5 g 1,7,9-Trimethyl-harnsäure. Nach 5stündigem Kochen wurde filtriert, und das Filtrat stark eingekocht. Es krystallisierte beim Abkühlen 0,4 g Trimethyl-harnsäure unverändert wieder aus.

3,7,9-Trimethyl-harnsäure.²⁾ In 500 ccm kochendem Essigsäureanhydrid lösten sich 0,2 g schnell auf; mehr auch bei tagelangem Kochen nicht. Beim Abkühlen krystallisierte die gelöste Menge unverändert wieder aus.

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, *Anu. Chem.* 423, 177 (1921).

²⁾ H. Biltz u. H. Pardon, *Ber.* 63, 2876 (1931).

Mittteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

Von Heinrich Biltz und Heinz Pardon

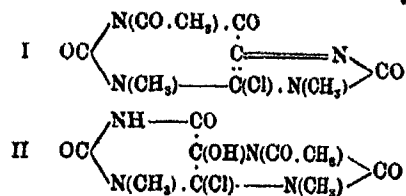
(Eingegangen am 27. Juni 1932)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß die Stellung des Acetyls in der 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure sich durch die bewährte Methode des Methylierens mit Diazomethan nicht nachweisen ließ. Als der Stoff zuerst dargestellt wurde (1927), wußte man noch nichts über den Ort, an dem Acetyl in die Harnsäuren eintritt; und eine Acetylierung in 1 schien durchaus möglich. In der Tat konnten einige Gründe dafür angeführt werden.¹⁾ Durch die vorstehende Untersuchung ist aber festgelegt, daß Acetyl bei anderen Harnsäuren, wenn überhaupt, nur an den in 7 stehenden Stickstoff zu treten vermag; nie tritt es nach 1. Hiernach war es außerordentlich unwahrscheinlich, daß die 3,9-Dimethyl-harnsäure eine Ausnahme bilden sollte. Und das veranlaßte eine Nachprüfung der damals gemachten Beobachtungen. Hierbei konnten einige sonstige Irrtümer, wie sie bei der Eigenartigkeit der Chemie der 3,9-Dimethyl-harnsäure entschuldbar erscheinen, richtig gestellt werden.

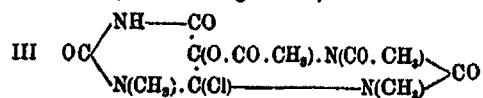
Der eine Grund, der für die Stellung 1 des Acetyls zu sprechen schien, ist bereits durch ein Studium der Methylierung mit Dimethylsulfat in der vorhergehenden Abhandlung richtiggestellt. Im folgenden wird gezeigt, daß auch der zweite hinfällig ist. Krzikalla hatte gefunden, daß 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure bei Gegenwart von Eisessig durch Chlor in einen Stoff übergeführt wird, der sich zunächst bei etwa 170—180° zersetzt, nach Umkrystallisieren aus Essig-

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 154 (1927).

ester aber bei 205°; mit Wasser fiel aus der Mutterlauge der Rest mit dem höheren Zersetzungspunkte. Aus einer Analyse wurde die Formel $C_9H_9O_4N_3Cl$ und die Formel einer 3,9-Dimethyl-1-acetyl-4-chlor- Δ 5,7-isoharnsäure (Formel I) abgeleitet. Eine Nachprüfung durch Herrn Dr. K. Slotta bestätigte die Tatsachen; doch führten mehrere Analysen zu einer um H_2O reicheren Formel, $C_9H_{11}O_5N_3Cl$, die einer 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure¹⁾ (Formel II) entsprechen würde. Hieraus wäre natürlich kein Schluß auf den Ort des Acetyls abzuleiten.



Trotz starker Bedenken wurde die Chlorisofornel bevorzugt, weil der Stoff sich durch Erwärmen mit 30prozent. siedender Essigsäure anscheinend in eine 3,9-Dimethyl-4-oxy-isoharnsäure überführen ließ. Wie im folgenden Versuchsteile beschrieben ist, ist diese Auffassung jedoch unrichtig: es liegt das isomere 1,7-Dimethyl-spiro-dihydantoin vor. Wie ebendort belegt ist, bestätigen sich Slottas Analysen des Chlorisoproduktes. Und es wurde gezeigt, daß der Stoff 205° nur dann glatt entsteht, wenn der Eisessig etwas Wasser enthält, nämlich mindestens 1 Mol. auf 1 Mol. 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure. Wenn weniger Wasser vorhanden ist, entsteht nur ein der vorhandenen Menge Wasser entsprechender Anteil, und zwar auch nicht rein, während der Rest als 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxy-dihydro-harnsäure (Formel III) in Lösung bleibt, und sich erst beim Ver-



mischen mit Wasser ebenfalls zum Stoffe 205° umsetzt, indem

¹⁾ Über den Ort von Acetyl, Hydroxyl und Chlor vgl. die folgenden Ausführungen.

das Acetoxyd in Hydroxyl übergeht. Mit völlig wasserfreiem Eisessig wurde nur die 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxydihydro-harnsäure erhalten. Das ist auffallend, weil es das erste Beispiel dafür ist, daß eine Harnsäure bei der Chlorierung in Eisessig eine Chlor-acetoxy-Verbindung liefert.

Erst die Berücksichtigung der geringen Menge Wasser im „Eisessig“ führte zur Klärung der Sachlage und zur Erkenntnis, daß die Acetyl-chloriso-Verbindung nicht existiert, wodurch ein Grund, das Acetyl in 1 anzunehmen, wegfällt.

Im Gegenteil: die Annahme, das Acetyl stehe an 7, stellt die Chloroxy-Bildung aus 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in Parallele zur Chloroxy-Bildung aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure. Auch sei darauf hingewiesen, daß sämtliche Harnsäuren, von denen Chloroxy-Verbindungen bekannt sind, an Stelle 7 substituiert sind, nämlich die Methyl-harnsäuren 1,7-, 3,7-, 3,7,9-. Diese Analogie und die Erfahrung, daß Harnsäure und ihre sämtlichen Methylderivate, falls sie überhaupt am N Acetyl aufnehmen, dies nur an dem Stickstoff in 7 tun, gibt uns einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dafür, daß unsere Acetyl-Verbindung als 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure aufzufassen ist.

Erst nach Abschluß dieser Versuchsreihe gelang es, einen bündigen Beweis dafür zu finden, daß das Acetyl wirklich an 7 steht. Unsere Chloroxy-Verbindung ließ sich nämlich glatt aus der entsprechenden Chlor-acetoxy-Verbindung durch Verseifung des Acetyls erhalten. Und bei dieser Chlor-acetoxy-Verbindung glückte die Methylierung mit Diazomethan, die 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxydihydro-harnsäure ergab. Diese wurde zuverlässig erkannt, und durch Reduktion zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure sichergestellt. Somit tritt bei der Acetylierung von 3,9-Dimethyl-harnsäure das Acetyl nach 7; genau ebenso wie bei allen übrigen Harnsäuren, soweit sie überhaupt Acetyl an ihren Stickstoff aufnehmen.

Diese Erfahrungen ermöglichten es nunmehr, die Stellungen von Cl und OH an 4.5 festzulegen. Der glatte Übergang der Chlor-acetoxy-Verbindung in die Chlor-oxy-Verbindung beweist, daß in beiden das Chlor einerseits, andererseits Acetoxyd und

Hydroxyl an der gleichen Stelle stehen. Da Krzikalla für Acetoxy die Stellung 5 nachgewiesen hat (Formel III), muß ebendort auch das Hydroxyl stehen. Und das Chlor an 4 (vgl. Formel II). Die Verteilung der Substituenten ist also umgekehrt als in der 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-dihydro-harnsäure [Ann. Chem. 406, 54—59 (1914)].

Noch auf anderem Wege konnte das gleiche bewiesen werden. Unsere 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (Formel II) nahm mit Diazomethan ein Methyl auf; und zwar wurde das Hydroxyl an 5 zu Methoxyl methyliert. Konz. Salzsäure veranlaßte einen Ersatz des an 4 stehenden Chlors durch Hydroxyl, so daß der Glykol-halbäther der Dimethyl-acetyl-harnsäure entstand. Und dieser ließ sich zum bekannten Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols¹⁾ verseifen, für den die Stellung des Methoxyls an 5 sich aus seiner Bildung aus 1,9-Dimethyl-5-methoxyl-pseudo-harnsäure²⁾ ergab.

Interessant ist, daß sich unsere Chlor-oxy-Verbindung Diazomethan gegenüber anders als die Acetoxy-Verbindung verhält. Während letztere am Stickstoff in 1 methyliert wird, nimmt die Chlor-oxy-Verbindung nur ein Methyl am Sauerstoff an 5 auf, nicht aber — auch bei vieltägiger Einwirkung — am Stickstoffatom 1. Hieraus folgt, daß das Acetoxy an die Stellung 1 aktivierend wirkt, was einem Methoxyl abgeht: ein neues Beispiel für Fernwirkungen, von deren Erklärung vorderhand abgesehen sei.

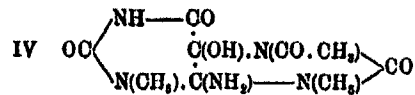
Die Untersuchung der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure förderte in zwei Richtungen bemerkenswerte Ergebnisse. Einmal ist ihre außerordentlich geringe Umsetzungsfähigkeit auffallend. Wasser veränderte sie bei Zimmertemperatur in Wochen nicht; aus Alkoholen ließ sie sich ohne Veränderung umkrystallisieren. Eine unmittelbare Überführung in Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols war nicht möglich.

Des weiteren ist von Interesse, daß sich das Chlor der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harn-

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 270 (1921).

²⁾ H. Biltz u. K. Stufe, Ann. Chem. 423, 296 (1921).

säure mit Aminen umsetzen läßt, wobei die Reste dieser Amine an seine Stelle treten. Das wurde mit Ammoniak, Methylamin, Anilin und Piperidin festgestellt. Dabei entstehen 4-Amino-5-oxy-dihydro-harnsäuren (vgl. Formel IV).



Von Amino-oxy-harnsäuren ist bisher nur ein Vertreter bekannt, nämlich die 4-Oxy-5-amino-dihydro-harnsäure¹⁾ selbst, in der die Substituenten an 4,5 in umgekehrter Anordnung vorhanden sind als im vorliegenden Falle. Wir charakterisierten unsere neuen Stoffe durch Herstellung einiger Salze als schwache Basen.

Beschreibung der Versuche

Chlorierung von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in Chloroform

Eindeutige Ergebnisse wurden erst erhalten, als das Chloroform, durch andauerndes und oft wiederholtes Schütteln auf der Maschine mit Wasser und nachheriges Trocknen oder durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von Alkohol und Wasser befreit wurde. Die Störungen, die ein Alkoholgehalt des käuflichen Chloroforms veranlaßt, wurden bei früheren Arbeiten unterschätzt. Manche der damaligen Umsetzungen werden mit gereinigtem Chloroform glatter verlaufen, und die Produkte werden etwas reiner ausfallen. Das wäre bei Wiederholungen zu beachten.

1 g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure löste sich beim Einleiten von Chlor in 4 ccm reinem Chloroform unter eben merklicher Wärmeabgabe. Trotz des Lösungsvorgangs war die Umsetzung noch nicht beendet: beim Aufarbeiten solcher Lösungen konnte ein Teil 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure unverändert zurückerhalten werden. Blieb die Lösung aber bis zum nächsten Tage verschlossen stehen, so schieden sich einheitliche, aber schlecht ausgebildete Krystalltäfelchen von 3,9-Dimethyl-4-chlor-15,7-isoharnsäure ab. Ausbeute

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 36 (1916).

0,8 g. Schwaches Sintern von 80° ab; Schmelzpunkt bei 175° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1764 g Subst.: 0,0274 g Cl.

C₈H₁₀O₃N₂Cl Ber. Cl 15,4 Gef. Cl 15,5

Der Stoff war bisher in amorpher Form bekannt [Ann. Chem. 457, 148 (1927)], wobei er nur den Sinterpunkt, nicht aber den Zersetzungspunkt aufgewiesen hatte. Seine Bildung erklärt sich vermutlich so, daß zunächst Chlor an die Doppelbindung 4,5 angelagert wird, wobei Lösung erfolgt. Langsam spaltet sich dann das Acetyl von 7 und Chlor von 5 als Acetylchlorid ab, worauf die Chloriso-harnsäure auskristallisiert. Das 7-Acetyl-dichlorid, das uns interessierte, zu fassen, gelang auf diesem Wege nicht

Chlorierung in reinem Eisessig von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure zur Chloracetoxyl-Verbindung
(Formel III)

Käuflicher Eisessig wurde unter Verwendung eines Golodetz-Fraktionieraufsatzes fraktioniert und durch viermaliges, langsames Ausfrierenlassen von Wasser befreit. Schmp. 16,6°.

Beim Einleiten von Chlor unter Fernhalten feuchter Luft löste sich 1,5 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in 3 ccm dieses Eisessigs unter geringer Wärmeabgabe. Beim Kühlen mit Eis und Anreiben erstarrte die Masse. Nach Verdünnen mit etwas Eisessig wurde abgesogen und mit Eisessig, dann mit wasserfreiem Äther sorgfältig gewaschen. Ausbeute 0,4 g. Sehr kleine Prismen mit dachförmigen Enden. Schmp. 168° (k. Th.) unter Aufschäumen ohne Färbung. Der Stoff ließ sich bequem aus Eisessig umkristallisieren: schmale, feine Prismen mit dachförmigen Endigungen. Gleiche Krystalle kamen bei vorsichtigem, schnellem Umkristallisieren aus Essigester in geringer Ausbeute. Schmp. 171° (k. Th.) unter Aufschäumen; wurde die Essigesterlösung etwas länger gekocht, so kristallisierte aus ihr nichts mehr aus.

Das gewonnene Präparat erwies sich als die von Krzikalla¹⁾ beschriebene 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 156 (1927).

acetoxy-4,5-dihydro-harnsäure, in der wir — abweichend von ihm — das Acetyl in Stelle 7 annehmen.

0,1765, 0,1715 g Subst.: 0,2712, 0,2529 g CO₂, 0,0862, 0,0870 g H₂O,
0,0183, 0,0175 g Cl. — 4,296 mg Subst.: 0,820 ccm N (17°, 760 mm).

| | | | | |
|--|-------------------|------------|--------|--------------|
| C ₁₁ H ₁₃ O ₆ N ₂ Cl | Ber. C 39,7 | H 3,9 | N 16,8 | Cl 10,7 |
| | Gef. „ 41,9, 40,2 | „ 4,2, 4,4 | „ 16,8 | „ 10,4, 10,2 |

Das Plus im ersten C-Werte erklärt sich zweifellos durch Festhalten von etwas Essigsäure. Die zweite Analyse war mit einem Präparate ausgeführt worden, das nach dem Auswaschen mit Äther verrieben und erneut abgesogen war.

Die Chloracetoxy-Verbindung ist reaktionsfähiger als die gleich zu beschreibende Chloroxy-Verbindung. Sie zeigt das Verhalten, das nach den Erfahrungen mit sonstigen Chlorharnsäurederivaten zu erwarten ist. Mit Jodwasserstoff- oder Kaliumjodidlösung macht sie sofort reichlich Jod frei, wobei sie in 3,9-Dimethyl-harnsäure übergeht, Zersetzungspunkt 408°. In Alkohol löst sie sich bei gelindem Anwärmen; beim Abkühlen krystallisiert der Äthylhalbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols, Schmp. 174°, aus.

Aus der Mutterlauge, aus der die 0,4 g Chloracetoxy-Verbindung gekommen waren, schied sich nach Verdünnen mit Wasser langsam 0,3 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure ab. Das legte den Gedanken nahe, daß dieser Stoff aus der Chlor-acetoxy-Verbindung durch Verseifen des Acetoxy- entstanden sei. In der Tat gelang die Verseifung mit einem reinen Präparate der Chloracetoxy-Verbindung (0,5 g) durch Lösen in Eisessig (2 ccm) und Verdünnen mit Wasser (4 ccm). Ausbeute 0,25 g. Ber. N 19,3. Gef. N 19,3.

Diese Beobachtung ist wichtig. Denn sie beweist, daß Acetoxy- und Hydroxy- an derselben Stelle stehen. Nun wurde von Krzikalla [Ann. Chem. 457, 173 (1927)] durch Überführung der Chloracetoxy-Verbindung (ohne das Acetyl in 7) in 1-Carbaminyl-3-methyl-5-acetoxy-hydantoin bewiesen, daß das Acetoxy- an 5 steht. Und gleiches gilt nunmehr für das Hydroxy-. Das Chlor steht in beiden Verbindungen an Stelle 4. Der lange, bisher stets vergeblich gesuchte Stellungsnachweis der Substituenten an den C-Atomen 4,5 ist damit gelungen.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-
harnsäure (Formel II)[statt 3,9-Dimethyl-1-acetyl-4-chlor-15,7-isoharnsäure,
Ann. Chem. 457, 151—152 (1927)]

In ein Gemisch von 4,5 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure und 21 ccm „Eisessig“, der etwas über 1,5% Wasser, also etwa 1 Mol. Wasser auf die Dimethyl-acetyl-harnsäure enthielt, wurde Chlor geleitet. Unter sehr geringer Wärmeabgabe trat alsbald Lösung ein. Beim Erstarrenlassen der Lösung in einer Kältemischung, Wiederauftauen und eventueller Wiederholung krystallisierten 2,4 g vom Schmp. 205° (k. Th.) unter Zersetzung und Aufschäumen. Beim Versetzen der Mutterlauge mit der doppelten Menge Wasser kamen noch 0,8 g des gleichen Stoffes. Umkrystallisiert konnte aus Essigester werden. Prismen mit schiefer, seltener dachförmiger Endigung.

0,1780 g Subst.: 0,2422 g CO₂, 0,0603 g H₂O, 0,0217 g Cl. — 3,495 mg Subst.: 0,588 ccm N (16°, 737 mm).

| | | | | |
|---|-------------|-------|--------|----------------------|
| C ₉ H ₁₁ O ₅ N ₂ Cl | Ber. C 37,2 | H 3,8 | N 19,3 | Cl 12,2 |
| | Gef. „ 37,1 | „ 3,8 | „ 19,3 | „ 12,2 ¹⁾ |

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform; mäßig in Aceton, Essigester, Äthylalkohol (Löslichkeit in diesen beiden letzteren etwa 1,25), Methylalkohol; kaum in Wasser und Äther.

Die Bildung des Stoffes erfolgt nur dann glatt, wenn ein wasserhaltiger Eisessig verwandt wird. Mit wasserfreiem Eisessig entsteht die 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyldihydroharnsäure. Bei der Untersuchung Krzikallas war ein Eisessig benutzt worden, der nur wenig Wasser enthielt. Deshalb bekam er Gemische der Chloroxy-Verbindung mit der Chlor-acetoxy-Verbindung, die unscharf bei 170—180° Zersetzung zeigten und erst beim Umkrystallisieren aus Essigester, wobei die beigemengte Chlor-acetoxy-Verbindung zu leicht löslichen Stoffen umgesetzt wird, in die reine Chloroxy-Verbindung vom Zersetzungspunkte 205° übergingen. Analysiert wurde damals wohl das Gemisch, das zufällig Werte ergab, die auf eine um H₂O ärmere Chloriso-harnsäure-Verbindung stimmten, während

¹⁾ Gleiche Werte erhielt K. Slotta, Ann. Chem. 457, 155—156 (1927).

Slotta die reine Chloroxy-harnsäure in Händen hatte und auf sie stimmende Analysenwerte fand.

Die Chloroxy-Verbindung ließ sich nicht zu 3,9-Dimethyl-harnsäure reduzieren; eine Probe wurde mit einer etwa 30prozent. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser, Entfärben mit etwas Phosphoniumjodid, Alkalischemachen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure fiel nichts aus. Beim Einengen und Aufarbeiten wurde einmal ein wenig Ausgangsmaterial zurückerhalten; sonst nur Schmierer. Auch bei Verwendung von konz. wäßriger Jodwasserstoffsäure wurde keine 3,9-Dimethyl-harnsäure erhalten. Ebenso wenig mit Natriumamalgam. Mit Kaliumjodid setzte sich der feste Stoff oder seine Lösungen in Alkohol oder Eisessig zunächst nicht um; erst nach etwa 10 Minuten war eine geringe Gelbfärbung durch abgeschiedenes Jod zu beobachten. Beim Erwärmen erfolgte sofort starke Jodabscheidung.

Sehr bemerkenswert ist die auffallend geringe Umsetzungsfähigkeit unserer Chloroxy-Verbindung mit Wasser und mit Alkoholen, wie sie sich in gleichem Maße bei keinem unserer vielen chlorhaltigen Harnsäure-derivate gezeigt hatte. Dazu ist zu bemerken, daß Chloroxy-harnsäuren regelmäßig nicht hygroskopisch und etwas weniger reaktionsfähig sind als Chloriso-harnsäuren; und daß Acetyls in gleichem Sinne stabilisieren. Damit hängt andererseits die beträchtliche Neigung zur Bildung des Stoffes zusammen.

Einwirkung von Wasser. Eine Probe Chloroxy-Verbindung blieb mit der etwa 10fachen Menge Wasser 4 Wochen in einem Röhrchen eingeschmolzen bei Zimmertemperatur stehen. Prüfung mit Silbernitrat zeigte, daß keine Spur Salzsäure entstanden war. Wurde das Gemisch im Wasserbade erhitzt, so entstand eine Lösung, aus der 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin in seiner charakteristischen Krystallform auskrystallisierte; Schmp. 265° (k. Th.).

Dieselbe Umsetzung erfolgte beim Kochen der Chloroxy-Verbindung mit 30prozent. Essigsäure [Ann. Chem. 457, 152 (1927)]. Irrtümlich war damals aus der Analyse geschlossen worden, daß eine 3,9-Dimethyl-4-oxy- Δ 5,7-isoharnsäure vorläge, was im Einklange mit der Auffassung der Chloroxy-Verbindung als Chloriso-harnsäure stand; es war angenommen worden, daß das Acetyl von Stickstoff abgespalten, und Chlor durch Hydroxyl ersetzt sei. Bald nach Veröffentlichung war der Verdacht aufgestiegen, daß einfach das von Krzikalla in

einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebene, isomere 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin vorläge. Eine Nachprüfung zeigte uns, daß das in der Tat der Fall ist. Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform sind bei beiden Präparaten gleich. Die Bildung des Spirostoffes erfolgt durch Austauschumlagerung, wofür in der Harnsäurechemie viele Beispiele vorliegen; sie erklärt sich leichter, wenn man das Ausgangsmaterial als 4,5-Chloroxy-Verbindung auffaßt denn als Chloriso-Verbindung. Die „3,9-Dimethyl-4-oxy- Δ 5,7-iso-harnsäure“ ist somit zu streichen.

Es wurde versucht, die Austauschumlagerung so zu verwirklichen, daß das Acetyl an 7 bleibt. Dabei hätte ein 1,7-Dimethyl-9-acetyl-*spiro*-dihydantoin, das uns durch eine Untersuchung von Frl. Dr. Loewe bekannt ist, entstehen können; und diese Umsetzung hätte einen hindernden Beweis für die Stellung des Acetyls unserer Stoffe in 7 ergeben. Leider ließ sich diese Austauschumlagerung nicht erreichen. Bei Verwendung von 95 Prozent. Essigsäure entstand bei 20 Minuten oder 4 Stunden währender Kochdauer unter Abspaltung des Acetyls 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin. Bei Verwendung ganz wasserfreien Eisessigs wurde 4 Stunden gekocht. Beim Aufarbeiten wurde ein wenig eines bei 255° schmelzenden Stoffes, aber nicht die gesuchte Acetyl-*spiro*-Verbindung erhalten.

Einwirkung von Alkoholen. Die Chloroxy-Verbindung ließ sich aus Methyl- oder Äthylalkohol ohne Veränderung umkrystallisieren. Auch bei einstündigem Kochen solcher Lösungen blieb die Hauptmenge unverändert. Beim Erwärmen der Chloroxy-Verbindung mit der $1\frac{1}{2}$ fachen molaren Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung schied sich — als Zeichen weitgehenden Abbaues — Natriumcarbonat und anscheinend auch Natriumcyanid ab. Aus dem Filtrate war kein organischer Stoff krystallin zu gewinnen; nach kurzem Stehen zeigte es Geruch nach Methylamin.²⁾

Diese Versuche interessieren, weil sie zeigen, daß unsere Chloroxy-Verbindung mit Alkoholen nicht in die Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols übergeführt werden kann, was bei der Chloroxy-Verbindung der 3,7-Dimethyl-harnsäure leicht gelungen war.³⁾ Das Ausbleiben der Umsetzung

¹⁾ H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 279 (1921).

²⁾ Vgl. H. Biltz u. H. Klein, Ber. 58, 2744 (1925).

³⁾ H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. 406, 55 (1914).

in der 8,9-Reihe erklärt sich dadurch, daß in ihr Chlor an 4, Hydroxyl an 5 steht, so daß ein Ersatz des Chlors durch Alkoxy gar nicht die bekannten 8,9-Dimethyl-harnsäureglykol-halbäther mit Alkoxy an 5 liefern kann.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Reines Essigsäureanhydrid oder seine Gemische mit Eisessig veränderten die Chloroxy-Verbindung bei eintägigem Stehen oder kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad oder kurzem Kochen erfolgte Umsetzung; der Abdampfungsrückstand gab beim Verreiben mit wenig Eisessig halogenfreie Krystalle, die bei etwa 202° ohne Zersetzung schmolzen. Ihre Aufklärung steht noch aus.

Hiernach ist in der Annalenarbeit 457 auf S. 157 der Abschnitt Zeile 13—18 von oben zu streichen. Die Beobachtung wird richtig gewesen sein; aber es wird jedenfalls statt der reinen Chloroxy-Verbindung das Rohprodukt vom Zersetzungspunkte 170—180° verwendet worden sein, das, wie wir jetzt wissen, die Chloracetoxy-Verbindung schon enthält. Für die reine Chloroxy-Verbindung gilt die Angabe nicht.

Beweis der Stellung des Acetyls in 8,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure

2 g 8,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyldihydro-harnsäure setzte sich mit reiner ätherischer Diazomethanlösung lebhaft um. Am nächsten Tage waren 1,5 g abgeschieden; sechsseitige Prismen mit Dach statt der feinen Nadelchen unseres durch schnelle Krystallisation entstandenen Ausgangsmaterials. Schmp. 165° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,518 mg Subst.: 5,307 mg CO₂, 1,449 mg H₂O. — 4,992 mg Subst.: 0,692 ccm N (18°, 754 mm).

| | | | |
|--|-------------|-------|--------|
| C ₁₃ H ₁₆ O ₆ N ₂ Cl | Ber. C 41,5 | H 4,4 | N 16,2 |
| | Gef. „ 41,1 | „ 4,6 | „ 16,1 |

Der Stoff erwies sich als 1,8,9-Trimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyldihydro-harnsäure; die, wie später beschrieben werden soll, aus 1,8,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure durch Chlorieren in Essigsäureanhydrid hergestellt werden kann. Beiderlei Präparate waren gleich. Sie waren in Chloroform außerordentlich leicht löslich, weniger in Eisessig, noch

weniger in Essigsäureanhydrid. Auch warmes Wasser löste, aber unter Umsetzung und Abbau. Das beim Abkühlen sich abscheidende Öl erstarrte; zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol lieferte Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Schmp. 113°.

$C_8H_{10}O_4N_2$ Ber. N 16,5 Gef. N 16,1

Hieraus und aus dem Mischschmelzpunkte ergibt sich, daß 1-Acetyl-iso-apokaffein¹⁾ entstanden war. Aus einer Probe wurde Iso-apokaffein selbst erhalten. Schließlich wurde eine Probe Trimethyl-7-acetyl-chlor-acetoxyldihydro-harnsäure durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen mit gesättigter Jodwasserstoff-Eisessigsäurelösung zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure reduziert. Schmp. 340° (k. Th.). Zersetzung und Bräunung.

Die durch diese Erfahrungen geschlagene Brücke von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure beweist, daß in der ersteren die Stellung 1 frei, und 7 durch Acetyl besetzt ist.

Methylierung von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure entstand bei Einwirkung von Diazomethan in reichlichem Überschuß auf den in der Überschrift genannten Chloroxy-stoff. Nach eintägigem Stehen wurde die ätherische Lösung im Vakuum-Exsiccator eingedunstet, und der Sirup mit Methylalkohol angerieben. Bei Verarbeitung von 3 g schied sich bald 0,8 g, und bei weiterem Eindunsten der Lösung im lose verstopften Kölbchen langsam noch etwa ebensoviel ab. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Große, mäßig ausgebildete Täfelchen, von rhombischem Umriß und lebhaften Interferenzfarben. Der Schmelzpunkt stieg bei weiterem Umkrystallisieren auf 143° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,682 mg Subst.: 5,279 mg CO_2 , 1,408 mg H_2O . — 4,277, 4,061 mg Subst.: 0,684, 0,661 ccm N (17°, 18°, 753, 743 mm). — 0,0430 g Subst.: nach Viehöek: 8,15 ccm n/10-Thio-sulfat (log. Titer 99654).

| | | | | |
|------------------------|-------------|-------|--------------|--------------|
| $C_{11}H_{13}O_5N_2Cl$ | Ber. C 39,4 | H 4,3 | N 18,4 | CH_2O 10,2 |
| | Gef. „ 39,1 | „ 4,3 | „ 18,6, 18,6 | „ 10,8 |

¹⁾ H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1018 (1931).

Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester; wenig in Äther; kaum in Wasser. Gegen kochende Alkohole zeigte der Stoff die gleiche Beständigkeit wie die Chloroxy-Verbindung. Kochender Eisessig oder konz. Salzsäure oder warme Jodwasserstofflösung führte in leicht lösliche Stoffe über.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methylhalbäther entstand, als 0,3 g mit 1 ccm konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur verrieben wurde. Aus der Lösung schied sich der Halbäther in einer Ausbeute von 0,15 g ab; beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser kam noch ein wenig mehr. Aus Methylalkohol sechseckige Täfelchen. Schmp. 205° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,908 mg Subst.: 0,350 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_{11}O_6N_4$ Ber. N 19,6 Gef. N 19,3

Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester; wenig in Chloroform; sehr wenig in Äther, kaum in Wasser.

Die Konstitution der beiden eben beschriebenen Stoffe ergab sich daraus, daß der zweite durch Verseifung in den bekannten 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther überzuführen war: am einfachsten durch Abrauchen mit alkohol. NH_3 -Lösung. Ausbeute 0,15 g aus 0,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Sargdeckelartige, kurze Kristalle. Schmp. 214° (k. Th.), fast ohne Zersetzung. Ebenso der Mischschmelzpunkt. Dazu ist zu bemerken, daß in der Literatur ein um 10° tieferer Schmelzpunkt angegeben ist. In der Tat zeigte sowohl ein altes Präparat von der Krzikallaschen Untersuchung als auch ein neues aus 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther hergestelltes Präparat zunächst diesen tieferen Schmelzpunkt; doch stieg der Schmelzpunkt durch weiteres, eventuell wiederholtes Umkrystallisieren auf 214°. Gemische mit dem Acetylhalbäther schmolzen um etwa 20° niedriger.

Wegen der Ähnlichkeit des Halbäthers und seiner Acetylverbindung baten wir Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg um kristallographisch-optische Durchmusterung und Charakterisierung unserer Präparate. Er berichtete freundlichst:

1. 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methyl-halbäther
aus Methylalkohol

a) Aus Volläther: Kurz prismatische Krystalle mit Domenflächen, wahrscheinlich von rhombischer Symmetrie, weil stets gerade Auslöschung. Optisch zweiachsig, von positivem Charakter der Doppelbrechung.

b) Aus der Acetylverbindung: Ähnliche Tracht der Krystalle wie oben, daneben sehr oft dünne, langgestreckte Prismen und Nadeln.

In jedem Falle liegt bei beiden Präparaten in der Längsrichtung die Schwingungsrichtung γ .

Lichtbrechung: $\gamma = 1,628 \pm 0,002$, $\alpha = 1,503 \pm 0,002$.

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,125$.

2. 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methylhalbäther
aus Methylalkohol

Habitus der Krystalle: Meist längliche Tafeln und Leisten mit unregelmäßig sechseckigem Umriss. Auslöschungsrichtung α' etwa 10 bis 15° schief zur Längsrichtung der Leisten. Optisch zweiachsig von positivem Charakter der Doppelbrechung. Optischer Achsenwinkel $2V$ etwa 40°. Krystallsystem wahrscheinlich monoklin.

Lichtbrechung: $\gamma = 1,626 \pm 0,003$, $\alpha = 1,532 \pm 0,003$.

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0,094$.

Die Substanz ist also schon mit Hilfe der Lage der Auslöschungsrichtungen γ und α , vor allem aber auf Grund der Lichtbrechung α und der Doppelbrechung einwandfrei von der acetylfreien Substanz zu unterscheiden.

Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-
harnsäure mit Aminen

Da unsere Chloroxy-Verbindung gegen Alkohole auffallend beständig ist, wurden in der Absicht, den Ersatz von Chlor durch Alkohol zu erleichtern und dadurch zu Glykol-halbäthern zu gelangen, Amine hinzugesetzt. Dabei entstanden 4-Amino-5-oxy-dihydroharnsäuren.

3,9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4,5-dihydro-
harnsäure

Ein Gemisch von 0,5 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydroharnsäure, 10 ccm Alkohol und etwa 1,5 ccm Piperidin wurde 10—20 Minuten im Kochen erhalten. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand durch Anreiben mit wenig Alkohol kristallisiert. Derbe, vielfächige Kryställchen. Schmp. 208° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,641 mg Subst.: 0,724 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{11}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 28,6 Gef. N 28,1

Leicht löslich in Alkohol, Wasser; wenig in Chloroform; kaum in Äther. Auch Laugen lösten; beim Kochen dieser Lösungen entwich Methylamin.

Salzsaures Salz. Es hinterließ als ein in Wasser außerordentlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslicher Stoff beim Eindampfen einer Lösung in wenig konz. Salzsäure im Vakuum-Exsiccator. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 200° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,994 mg Subst.: 0,714 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{11}H_{19}O_4N_3, HCl$ Ber. N 21,0 Gef. N 21,1

Goldchlorwasserstoffsäures Salz. Fächerförmige, zitronengelbe Nadelbüschel. Schmp. 174° (k. Th.) Zersetzung.

5,259 mg Subst.: 1,629 mg Au.

$C_{11}H_{19}O_4N_3, HAuCl_4$ Ber. Au 81,0 Gef. Au 81,0

Reduktion mit konz. Jodwasserstofflösung gab in schlechter Ausbeute einen Stoff vom Schmp. 202°, der nicht aufgeklärt wurde.

Die 7-Acetyl-Verbindung des Piperidylstoffes entstand, als bei Umsetzung der Chloroxy-Verbindung mit Piperidin nur bis eben zur Lösung vorsichtig erwärmt wurde. Bei gleicher Aufarbeitung wie oben wurde 0,8 g erhalten. Aus Alkohol feine Nadelchen. Schmp. 198° (k. Th.) ohne Zersetzung.

4,431, 4,295 mg Subst.: 0,792, 0,755 ccm N (16, 16°, 748, 760 mm).

$C_{14}H_{21}O_4N_3$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,7, 20,7

Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther; kaum in Wasser.

Verseifung. 0,3 g wurden zweimal mit piperidinhaltigem Alkohol auf kochendem Wasserbade fast zur Trockne abgeraucht. Es blieb etwas über 0,2 g der acetylfreien Verbindung. Schmp. 208° (k. Th.).

4,012 mg Subst.: 0,822 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{11}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 28,6 Gef. N 28,5

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-anilino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure

Ein Gemisch von 1 g unserer Chloroxy-Verbindung und 10 ccm Methylalkohol wurde mit Anilin bis zur Lösung versetzt. Am nächsten Tage wurden 0,4 g feine Nadeln ab-

filtriert. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmp. 182° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,844 mg Subst.: 0,951 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_6$ Ber. N 20,2 Gef. N 19,7

Das Acetyl war bei der milden Umsetzung mit Anilin also erhalten geblieben. Der Stoff löste sich in Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Wasser, kaum in Äther.

3, 9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4, 5-dihydroharnsäure

Die Umsetzung der Chloroxy-Verbindung mit Methylamin verläuft lebhaft, so daß eine Verseifung des Acetyls nicht vermieden wurde.

8 g Chloroxy-Verbindung löste sich in 5 ccm entwässertem Alkohol unter Wasserkühlung beim Eintragen von alkoholischer Methylaminlösung unter Erwärmen bis zum Aufschäumen. Beim Abkühlen des Filtrats kamen 1,5 g derbe, glänzende, flächenreiche Krystalle, anscheinend sechseitige Prismen mit flacher Pyramide. Aus der Mutterlauge ließ sich noch 0,5 g gewinnen. Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol. Schmp. 186° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,2003 g Subst.: 0,2924 g CO_2 , 0,1007 g H_2O . — 3,104 mg Subst.: 0,754 ccm N (18°, 768 mm).

$C_8H_{13}O_4N_4$ Ber. C 39,5 H 5,4 N 28,8
Gef. „ 39,9 „ 5,6 „ 28,5

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; kaum in Äther.

Pikrat. Aus 50 mg und 2 ccm gesättigter alkoholischer Lösung von Pikrinsäure. Intensiv gelbe, fächerartig verwachsene, schräg endigende, sehr schmale Prismen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt 186° (k. Th.) unter sehr lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol; nicht löslich in Äther.

3,314 mg Subst.: 0,676 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}O_{11}N_6$ Ber. N 23,7 Gef. N 23,9

Eine Abspaltung des Acetyls ließ sich auch bei vorsichtiger Leitung der Umsetzung nicht unterdrücken. So nicht, als 0,2 g Chloroxy-Verbindung und 4 ccm Methylalkohol sehr langsam mit konz. alkoholischer Methylaminlösung versetzt

wurde, bis sie eben danach roch. Einengen im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Methylalkohol gab 0,1 g der acetylfreien Verbindung. Die Acetyl-Verbindung wird wohl nach dem nunmehr zu beschreibenden Verfahren zu erhalten sein.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4,5-dihydro-harnsäure (Formel IV)

Bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den Chloroxystoff entstanden Gemische. Wurde in seine siedende, alkoholische Lösung Ammoniak geleitet, so entstand quantitativ 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin; Schmelzpunkt und Krystallform wie beschrieben. Bemerkenswert sei, daß auch die Oxy-amino-dihydro-harnsäure selbst leicht in *spiro*-Dihydantoin übergeht.¹⁾

Der Ersatz von Chlor durch Amino gelang, als in eine zimmerwarme Lösung von 3 g Chloroxy-Verbindung in 15 ccm Chloroform Ammoniak geleitet wurde. Unter schwachem Erwärmen entstand bald eine Trübung; weiterhin schied sich Ammoniumchlorid ab. Der Abdampfungsrückstand wurde zunächst zweimal mit Methylalkohol auf dem Wasserbade abgeraucht und dann mit Essigester verrieben; dabei blieb 1,5 bis 2 g Krystallgemisch zurück. Aus der Mutterlauge ließ sich bei gleicher Behandlung noch etwas mehr gewinnen. Getrennt und gereinigt wurde mit Alkohol; aus dem Filtrate kamen flache, derbe, unregelmäßig ausgebildete Prismen. Schmp. 218° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1585 g Subst.: 0,2331 g CO₂, 0,0754 g H₂O. — 4,405 mg Subst.: 0,973 ccm N (16°, 762 mm).

| | | | |
|--|-------------|-------|--------|
| C ₉ H ₁₃ O ₃ N ₃ | Ber. C 39,9 | H 4,8 | N 25,8 |
| | Gef. „ 40,1 | „ 5,3 | „ 26,1 |

Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform; wenig in Essigester; kaum in Äther.

Das Acetyl durch Verseifung abzuspalten, gelang auffälligerweise nicht. Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure veränderte den Stoff nicht. Mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak entstanden Schmierer, aus denen langsam etwas vom acetylhaltigen Stoffe auskrystallisierte. Das in 5 stehende Amino festigt ersichtlich das Acetyl in 7.

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 37 (1916); 448, 141, 156 (1926).

Pikrat. Aus 50 mg und 2 ccm gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung: Zitronengelbe, derbe, glänzende Prismen mit schräger Endigung. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol Schmp. 298° (k. Th.) unter lebhafter Zersetzung, also auffallend hoch. Vorher schon Bräunung.

5,018 mg Subst.: 0,964 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_{12}N_2$ Ber. N 22,4 Gef. N 22,5

Leicht löslich in Wasser, Alkohol; kaum in Äther.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für Unterstützung dieser und der vorhergehenden Arbeit unser bester Dank gesagt.





Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 133 und 134

Autorenregister

- Adickes, F., W. Brunnert, O. Lücker u. G. Schäfer**, Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholen an Säureester 133, 305.
- Andraschko, Emil s. Hanns John**.
- Anschütz, Ludwig u. Hans Walbrecht**, Über den Mechanismus der Einwirkung von Ar-oxy- und Alkoxy- phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin 133, 66.
- Anschütz, Ludwig**, Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft 133, 81.
- v. Auwers, K. u. H. Brink**, Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerungen (VII): Über ungesättigte Ketoxime (III) 133, 154.
- v. Auwers, K. u. F. Enbergs**, Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphthopyrazols 134, 97.
- v. Auwers, K. u. Chr. Wiegand**, Über Dihydronaphtho-pyrazol 134, 82.
- Beiser, Willy s. Scheibler**, 133, 131.
- Berger, H.**, Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff 133, 1. — Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure 331.
- Biethan, W. s. A. Heiduschka**.
- Biltz, Heinrich u. Heinz Pardon**, Über die Acetylierung der Harnsäuren 134, 810. — Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure 335.
- Bobrański, Boguslaw**, Überden Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge 134, 141. — Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] 153.
- Brand, K. u. F. Strache**, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Polynitroverbindungen 133, 355.
- Brandt, W. s. W. Dilthey**.
- Braun, W. s. W. Dilthey**.
- Bredt, J.**, Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure 133, 87. — Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure u. deren Ester 92.
- Bredt, J. u. M. de Souza**, Über stereoisomere Camphernitrilsäuren, sowie über cis- und cis-trans-Camphersäuredinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphocane 133, 84.
- Brink, H. s. v. Auwers** 133, 154.
- Bruckner, V. u. T. Széki**, Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles 134, 107.
- Brunnert, W. s. F. Adickes**.

- Dilthey, W. u. H. Steinborn**, Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden. (Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome, VII) 133, 219.
- Dilthey, W., W. Brandt, W. Braun u. W. Schommer**, Bl-phenylgrünfarbstoffe 134, 188.
- Eck, R. s. O. Zeitschel.**
- Eckert, Alfred u. Adolf Marzin**, Über Stärke 133, 110.
- Eitel, Max s. Schmidt.**
- Engbergs, F. s. K. v. Auwers.**
- Foerster, F. u. A. Landgraf**, Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile 134, 1.
- Frenkenberg, S. s. B. Hepner.**
- Graf, Roderich**, Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin u. seine Derivate 133, 19. — Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlorpicolinsäure 36. — Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe 134, 177.
- Heiduschka, A. u. W. Biothan**, Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung 133, 273.
- Hepner, B. u. S. Frenkenberg**, Untersuchungen über N,N'-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate. 4. Mitteilung. 5-Substitutionsprodukte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure 134, 249.
- Hönn, Curt s. Ernst Müller.**
- John, Hanns**, Chinolinderivate, XXXIV. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure und 2-Phenyl-4'-amino-chinolin 133, 13.
- John, Hanns u. Emil Andraschko**, Chinolinderivate, XXXV. Synthese 2-phenylierter 2'-i-Propyl-4'-oxy-5'-methyl-4-chinoline 133, 114.
- John, Hanns**, Chinolinderivate, XXXVI. Derivate der 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure - 14 133, 177; XXXVII, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridinamin-14 187; XXXVIII, Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren 259; XXXIX, Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinollins 350.
- Krabbe, Walther s. Scheibler** 133, 131.
- Landgraf, A. s. F. Foerster.**
- Lücker, O. s. F. Adickes.**
- Luyken, Alfred s. H. Rheinboldt.**
- Maier-Hüser, Hanns s. H. Meerwein.**
- Marzin, Adolfs. Alfred Eckert.**
- Mauthner, F.**, Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure 133, 120. — Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol 126.
- Meerwein, Hans und Hans Maier-Hüser**, Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII. Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren 134, 51.
- Möllering, C. H.**, Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose 134, 209.
- Mott, Fr. s. H. Rheinboldt.**
- Motzkus, Erwin s. H. Rheinboldt.**
- Müller, Arno**, Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität). Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe 134, 158.
- Müller, Ernst u. Curt Hönn**, Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen 133, 289.
- Müller, Ernst u. Otto Roser**, Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien 133, 291.

- Neunhoffer, Otto**, Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans 133, 95.
- Pardon, Heinz** s. H. Biltz.
- Rheinboldt, Heinrich** u. Alfred Luyken, Dioxan u. organische Jodide. III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans 133, 284.
- Rheinboldt, H.** und Fr. Mott, Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite 133, 329.
- Rheinboldt, Heinrich**, Friedrich Mott u. Erwin Motzkus, Tertiäres Butylmercaptan 134, 257.
- Roser, Otto** s. Ernst Müller.
- Salkind, J. u. V. Teterin**, Über die Einwirkung von Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe 133, 195.
- Schaaf, O. H.**, Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols 133, 178.
- Schäfer, G. s. F. Adickes.**
- Scheibler, Helmut**, Willy Beiser u. Walter Krabbe, Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals 133, 181.
- Schenck, Friedrich**, Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen 134, 215.
- Schloemer, Alfons**, Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen (Leuchtmassen) 133, 51. — Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II. 133, 257.
- Schmidt, Harry** s. O. Zeitschel.
- Schmidt, Julius** u. Max Eitel, Über das 3-Brom- u. 3,(6?)-Dibromphenanthrenchinon (Studien in d. Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung) 134, 107.
- Schommer, W. s. W. Dilthey.**
- Slotta, K. H.**, Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd 133, 129.
- Steinborn, H. s. Dilthey.**
- Stollé, R.**, Über Mercaptotetrazole 133, 60. — Über Tetrazolabkömmlinge 134, 292.
- Strache, F. s. K. Brand.**
- Széki, T. s. Bruckner.**
- Teterin, V. s. J. Salkind.**
- Todenhöfer, K. s. O. Zeitschel.**
- Walbrecht, Hans** s. Ludwig Anschütz.
- Wiegand, Chr. s. K. v. Auwers.**
- Zeitschel, O. u. R. Eck**, Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl 133, 365.
- Zeitschel, O. u. H. Schmidt**, Über das 4-Dehydro-isopulegol aus Citral 133, 370.
- Zeitschel, O. u. K. Todenhöfer**, Über einen neuen festen d-1-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl 133, 374.





Sachregister

- Abietinsäure** — Beiträge zur Kenntnis (H. Berger) 133, 331.
Acetosyringon (F. Mauthner) 133, 126.
8-Acetoxykaffein (H. Biltz) 134, 324.
o-Acetoxyphenyl-o-phenylphosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 73.
Acetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 230.
7-Acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 330.
Acetyl- β -amino-styrol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159.
Acetylchlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 55.
Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 66.
Acetylchlorid-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
Acetylchlorid-Bortrichlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 68.
1-Acetyl-dihydronaphthopyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 105.
Acetyldimethylpyrogallol (F. Mauthner) 133, 126.
Acetylglykol (J. Salkind u. v. Teterin) 133, 195.
7-Acetylarnsäure (H. Biltz) 134, 331.
Acrolein-acetal (H. Scheibner u. Mitarb.) 133, 137.
Aldehydkollidinu. dessen Oxydation zur 6-Methylnicotinsäure (Roderich Graf) 133, 21.
Alkali-Alkoholate-Anlagerung an Säureester (F. Adickes, W. Brunnert, O. Lückner u. G. Schäfer) 133, 305.
Alkoxy-phosphordichloride. (Einwirkung auf Brenzcatechin (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 60.
Alkyl-o-phenylen-phosphite (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 77.
Alkylthionitrite — thermische Dissoziation (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) 133, 329.
Allyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 60.
o-Allylphenol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 157.
Aluminium-äthylat (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 136.
Aluminiumchlorid — Einwirkung auf Di- und Trichloräthylen (E. Müller u. C. Hönn) 133, 289.
o-(p-)Aminocyclohexylbenzol (Otto Neunhoffer) 133, 97, 104.
2-Aminophenanthren (H. Berger) 133, 337.
p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 300.
Anilinoanisaldehydbenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 222.
Anilinobenzaldehydbenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 221.
Anilinopiperonaldehydbenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 222.
Anisaldehydbenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 225.
Anisol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 66.
Apocampfersäure (J. Bredt) 133, 92.
Aromatische Mono- und Polynitroverbindungen — Beitrag zur Kenntnis der Reduktion — (K. Brand u. F. Strache) 133, 355.
Aroxy-phosphordichloride. (Einwirkung auf Brenzcatechin (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 60.
Aryl-o-phenylen-phosphite (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 74.

- Aryl-o-phenylthiophosphate (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 79.
- Asaron (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 108.
- Asaron-nitrosit (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 108.
- Asarylaldehyd (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 108.
- Äthan-hexa-carbonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- Ätherische Öle u. verwandte Stoffe — neue Methode zur Prüfung der — (A. Müller) 134, 158.
- Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 51.
- Äthoxy-benzylmalonester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 323.
- p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 301.
- 1,1-Äthoxy-phenyläthan-2,2-dicarbon-säure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 323.
- p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 306.
- p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 303.
- p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 302.
- p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 304.
- p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 301.
- p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 303.
- p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 302.
- p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 305.
- Äthoxy-phosphor-dichlorid (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
- Äthylchlorid (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
- Äthyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäureäthyl-ester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 102.
- Äthylen-tetracarbon-säure-ester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 318.
- Äthyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
- Beckmannsche Umlagerung — zur Kenntnis der — (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 154.
- Benzal-aceton-dichlorid (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159.
- Benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 154.
- Benzalbisacetessigester (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 226, 225.
- Benzalbisacetylaceton (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 227.
- Benzalbisbenzoylaceton (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 239.
- Benzalbis-β-naphthol (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 247, 254.
- Benzalispiperidin (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 239.
- Benzal-α-brom-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 160, 170.
- Benzal-α-brom-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 171.
- Benzal-α-chlor-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159, 168.
- Benzaldiacetophenon (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 231.
- Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 41.
- Benzal-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 322.
- Benzal-malonsäure-ester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 238.
- Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
- Benzamaron (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 232.
- Benzoesäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- Benzol-sulfosäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclo-propan-1-carbonsäure (F. Schenck) 134, 229.
- Benzoylaceton (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 230.
- Benzoylchlorid, Einwirkung auf Dimethylpyrogallol (F. Mauthner) 133, 126.
- Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 69.
- Benzoylringon (F. Mauthner) 133, 126.

- 1-Benzyl-dihydronaphthopyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Eubergs) 134, 108.
- Benzyl-diphenyl-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- Benzylidenacetessigester (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 235.
- Benzylidenbisacetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 285.
- Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-hydrazid (Hanns John) 133, 17.
- Bernsteinsäureanhydrid - Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 87.
- 1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) 133, 246, 303.
- Bicyclopropan-dicarbonsäures Natrium (E. Müller u. O. Roser) 133, 303.
- 4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-äthylaminophenyl)-methan (W. Dilthey) 134, 207.
- 4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-methylaminophenyl)-methan (W. Dilthey) 134, 207.
- 4-Biphenyl-di-(4'-diäthylaminophenyl)-carbinol (W. Dilthey) 134, 206.
- 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan (W. Dilthey) 134, 204.
- Biphonylgrünfarbstoffe (W. Dilthey) 134, 188.
- 5,5'-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 299.
- Bipyrazolin-chlorhydrat (E. Müller u. O. Roser) 133, 299.
- Bipyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) 133, 300.
- 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) 133, 295, 302.
- 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-dicarbonsäurehydrazid (E. Müller u. O. Roser) 133, 303.
- Bipyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) 133, 299.
- Bis-amino-methyl-Camphoceane (cis- und cis-trans-) J. Bredt u. M. de Souza) 134, 84.
- Bis-(diäthoxy-acetyl)-azin (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 135.
- N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-äthylendiamin (H. John) 133, 180.
- N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridyl-14)-harnstoff (H. John) 133, 191.
- Bis-diphenyl-bernsteinsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311, 320.
- 2,6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (J. Bredt) 133, 59.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-harnstoff (Hanns John) 133, 16.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoly)-äthylendiamin (H. John) 133, 364.
- 1-Borncol (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) 133, 374. (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 115.
- 1-Bornylacetat (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 115.
- Bronzocatechin-ester der Phenylphosphinsäure (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
- p-Brombenzoesäure (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 197.
- m-Brombenzylalkohol (H. Berger) 133, 337, 345.
- α-Brom-dibenzal-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 163.
- 5-Brom-5-isopropyl-N,N'-methylphenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 253.
- o-Brom-U-isopropyl-N,N'-phenylmethyl-hydantoin (B. Hepner) 134, 254.
- 2-(3-)Bromphenanthren (H. Berger) 133, 336, 337.
- Bromphenanthren-carbonsäure (H. Berger) 133, 338, 347.
- 2-(3-)Bromphenanthrenchinon (H. Berger) 133, 337. — (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 167, 171.
- 3-Brom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 172.
- 3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 172.
- Bromphenanthren-diphenylsäure (H. Berger) 133, 345.
- 3-Brom-phenanthrophenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 172.
- trans-α-m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure (H. Berger) 133, 347.

- m-Bromphenylsigsäure (H. Berger) 133, 337, 338, 345.
- α -m-Bromphenyl-o-nitrozimtsäure (H. Berger) 133, 338, 346.
- 5-Brom-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 33.
- Butyl-äthyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 272.
- Butyl-benzyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 273.
- Butyl-benzyl-thioäther (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 273.
- Butyl-disulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) 133, 329, 134, 270.
- Butylmercaptan, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 257.
- Butylmercapto-magnesium-chlorid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 265.
- Butyl-methyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 272.
- Butylnatriummercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 270.
- n-Butyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 79.
- Butyl-quecksilbermercaptid, tert. (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) 133, 329, 134, 269.
- Butylsilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 270.
- Camphernitrilsäuren (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 84.
- cis-Campher-tert-nitrilsäure-amid (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 87.
- cis-Camphersäure (J. Bredt und M. de Souza) 133, 87, 92.
- Camphersäure-diamid (trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 84.
- Camphersäuredinitrile (cis- u. cis-trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 84.
- Capillaraktivität — neue Methode zur Bestimmung der — (A. Müller) 134, 158.
- 1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Engbergs) 134, 106.
- Carboxylderivate der Camphersäure (Mechanismus der Umlagerung) (J. Bredt) 133, 87.
- Chinolinderivate (H. John) 133, 114, 177, 259, 350.
- Chlorameisensäureester (F. Adickes u. Mitarbeiter) 133, 320.
- o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
- p-Chlorbenzoesäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- Chlorkohlensäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 320.
- Chlormethan-tricarbonsäureäthylester (F. Adickes und Mitarb.) 133, 311.
- 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 45.
- m-(p-)Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 299.
- 3-Chlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 49.
- 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 31.
- 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid (Roderich Graf) 133, 32.
- 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester (Roderich Graf) 133, 32.
- 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester (Roderich Graf) 133, 33.
- Chromanone (K. v. Auwers und H. Brink) 133, 157.
- Citral (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 371.
- Citronellylacetat (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 366.
- Cumarane (K. v. Auwers und H. Brink) 133, 157.
- Cyan-amcisensäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 313.
- Cyan-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) 134, 149.
- Cyclohexan (Otto Neunhoffer) 133, 95.
- 1-Cyclohexyl-2,4-acetylamino-benzol (Otto Neunhoffer) 133, 102.
- o-Cyclohexylanilin (Otto Neunhoffer) 133, 108.
- p-Cyclohexylanilinhydro-chlorid (Otto Neunhoffer) 133, 108.
- p-Cyclohexylbenzoesäure (Otto Neunhoffer) 133, 109.
- p-Cyclohexylbenzonnitril (Otto Neunhoffer) 133, 105, 109.
- Cyclohexylchlorid (Otto Neunhoffer) 133, 95, 105.
- trans-o-Cyclohexyl-cyclohexanol (Otto Neunhoffer) 133, 98.

- Cyclohexylcyclohexen (Otto Neunhoffer) 133, 98.
 Cyclohexylcyclopentylmethan (Otto Neunhoffer) 133, 98.
 p-Cyclohexyljodbenzol (Otto Neunhoffer) 133, 105, 106.
 Cyclohexylmagnesiumbromid, Einwirkung auf Cyclohexenoxyd (Otto Neunhoffer) 133, 98.
 Cyclopentylacetamid (Otto Neunhoffer) 133, 99, 107.
 Cyclopentylacetylchlorid (Otto Neunhoffer) 133, 100.
 Cyclopentyllessigsäure (Otto Neunhoffer) 133, 100, 106.
 Cyclopentylidenmalonester (Otto Neunhoffer) 133, 100, 106.
 Cyclopentylmalonsäure (Otto Neunhoffer) 133, 106.
 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
 Cymol (O. Zeitschel und H. Schmidt) 133, 372.
 4,4-Dehydro-isopulegol (aus Citral) (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 370, 372.
 4,4-Dehydro-pulegol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 370.
 Desoxybenzoin (W. Dilthey und H. Steinborn) 133, 230.
 Diacetyl-diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 294.
 Diasaron (V. Bruckner und T. Széki) 134, 108.
 Diäthoxy-acetamid (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 143.
 Diäthoxyessigester (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 131, 146.
 Diäthoxy-essigester-enolat (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 134.
 Diäthoxy-essigsäure (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 135.
 Diäthoxy-keten-diäthyl-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 133.
 Diäthoxy-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 318.
 Diäthoxy-methylen (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 131.
 Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 136, 143.
 Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 305.
 Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 305.
 Diäthyläther-Antimonpentachlorid (H. Maarwein und H. Maier-Hüser) 134, 87.
 Diazoverbindungen — Einwirkung auf Butadien (E. Müller und O. Roser) 133, 291.
 Dibenzal-aceton-dibromid (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 168.
 Dibenzal-acetonoxim (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 156.
 Dibenzoylmethanol (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 202.
 cis-Dibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 200, 209.
 Dibenzyl-malonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
 Dibromdibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 197, 208.
 Dibrom-diphensäure (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 174.
 Dibromlepiden (J. Salkind und V. Teterin) 133, 196, 208.
 Dibrommalonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 318.
 3, (6?)-Dibrom-9,10-nitroso-phenanthrol (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
 Dibromoxylepiden (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 197.
 3, (6?)-Dibromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 167, 173.
 3, (6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
 3, (6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt und M. Eitel) 134, 175.
 3, (6?)-Dibrom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
 5,5-Dibrompropyl-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 255.
 5-Dibrompropyl-5-n-propyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 255.
 4,5-Dicarbomethoxy-3-methoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 133, 123.
 4,5-Dicarbomethoxy-8-methylgalussäure (F. Mauthner) 133, 121.
 4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgalussäurechlorid (F. Mauthner) 133, 123.

- 4, 6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
- 4, 6-Dichlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
- 4, 6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 42.
- Dichlor-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 319.
- Dichlor-malonsäure-ester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 318.
- 4, 5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 49.
- 4, 6-Dichlor-2-oxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
- Di-p-chlorphenyl-1, 1'-azo-5, 5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 299.
- 4, 6-(4, 5)-Dichlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 36, 49.
- 4, 6-Dichlor-picolinsäure-azid (Roderich Graf) 133, 41.
- 4, 6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 41.
- 2, 8-Dichlor-pyridin (R. Graf) 134, 193.
- 2, 6(5, 6)-(4, 6)-Dichlor-pyridin-4-(2-)aldehyd (R. Graf) 134, 180, 183, 185.
- 5, 6-(2, 6)-(4, 6)-Dichlor-pyridin-3-(2-)aldehyd - phenylhydraxon (R. Graf) 134, 181, 184, 186.
- 5, 6(4, 6)-(2, 6)-Dichlor-pyridyl-3-(2-)carbinol (R. Graf) 134, 182, 184, 186.
- Dicyclohexylbenzol (Otto Neunhoeffer) 133, 106.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-acetylamin-14 (H. John) 133, 193.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridinamin-14 (H. John) 133, 192.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-14 (H. John) 133, 177.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-amid-14 (H. John) 133, 182.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-äthyl-benzyliden-hydrazid (H. John) 133, 189.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-azid-14 (H. John) 133, 190.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-benzylester-14 (H. John) 133, 181.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-benzyliden-hydrazid (H. John) 133, 183.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-i-butylester-14 (H. John) 133, 181.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-β-chloräthylester-14 (H. John) 133, 179.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-chlorid-14 (H. John) 133, 178.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-dimethyl-äthyl-methylester-14 (H. John) 133, 181.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-hydrazid-14 (H. John) 133, 187.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-methylbenzyliden-hydrazid (H. John) 133, 189.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-methylester-14 (H. John) 133, 179.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-n-(t)-propylester-14 (H. John) 133, 180.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-carbonsäure-isopropyliden-hydrazid (H. John) 133, 188.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-diacetylamin-14 (H. John) 133, 194.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-jodäthylamin-14 (H. John) 133, 194.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridin-jodmethylamin-14 (H. John) 133, 194.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-β-amino-äthyl-alkohol-14 (H. John) 133, 188.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-i-amylamin-14 (H. John) 133, 185.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-äthylamin-14 (H. John) 133, 182.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-i-diamylamin-14 (H. John) 133, 185.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-diäthylamid-14 (H. John) 133, 184.
- (3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-14)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) 133, 189.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridoyl-urethan-14 (H. John) 133, 184.
- 3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridyl-14-i-cyansäure-ester (H. John) 133, 190.

- 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-urethau-14 (H. John) 133, 192.
 Dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 82.
 Dihydronaphtho-pyrazol (Struktur v. Derivaten) (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 97.
 Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 100, 106.
 1-Dijodacetylen-1-Dioxan (H. Rheinholdt und A. Luyken) 133, 284.
 Dijod-malonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 318.
 Diketopiperazin (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 106.
 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalin-2-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.
 Di-kohlenoxyd-tetraäthyl-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 133.
 Di-o-methoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 301.
 Dimethyl-acetessigester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 314.
 1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) 134, 326.
 1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) 134, 327.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 351.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-anilino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 349.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 340.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 346.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 342.
 1,3-(1,9)-, (3,9)-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 320, 323, 329.
 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure-glykol-methylhalbäther (H. Biltz) 134, 347.
 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) 134, 322.
 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol (W. Dilthey) 134, 201.
 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylketon (W. Dilthey) 134, 200.
 Dimethyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 287.
 3,3'-Dimethyl-5,5'-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 301.
 Dimethyl-bipyrazolin-chlorhydrat (E. Müller u. O. Roser) 133, 301.
 Dimethyl-bipyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) 133, 302.
 3,9-Dimethyl-4-chlor-4,5,7-isoharnsäure (H. Biltz) 134, 339.
 Dimethyl-diphenyl-butendiol (J. Sal-kind u. V. Teterin) 133, 195.
 3,7-(7,9-)Dimethylharnsäure (H. Biltz) 134, 338.
 Dimethyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 287.
 1,9-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) 134, 322.
 3,9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 350.
 1,6-Dimethylnaphthalin (H. Berger) 133, 336.
 3,9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 348.
 2,6-Dimethylpyron (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 63.
 Dimethylpyron-Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 70.
 Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinn-tetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 71.
 Dimethylpyron-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
 Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 69.
 Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinn-tetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 71.
 α, α -Dimethyl-triacetsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 314.
 Di- α -(β -naphthyl)-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 307, 308.
 Dinitro-3-brom-phenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 173.
 2,4-Dinitrocyclohexyl-benzol (Otto Neunhoeffer) 133, 102.
 Dinitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) 133, 173, 174.

- Dioxan und organische Jodide (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 284.
- Dioxan - Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
- 2, 2'-Dioxydipinsäure (E. Müller u. O. Roser) 133, 202.
- Dioxymalonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 326.
- 4, 5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd (F. Mauthner) 133, 124.
- 3, 4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon (F. Mauthner) 133, 128.
- 3, 4-Dioxy-5-methoxy-benzophenonoxim (F. Mauthner) 133, 128.
- Diphenoxy-essigsäure-äthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 134.
- Diphenoxy-keten-diäthylacetal (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 134.
- Diphenoxy-malonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
- Diphenyl-1, 1'-azo-5, 5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 292.
- Diphenyldibenzoyl-äthylenglykol (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 202, 215.
- Diphenyl-di-p-bromphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 197.
- Diphenylen - benzyl-essigsäureester (F. Adickes und Mitarb.) 133, 316, 320.
- Diphenylen - essigsäure - äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 315.
- Diphenylen - glykolsäure (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 321.
- Diphenylen-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 320.
- Diphenylen - malonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 316.
- Diphenyl-1, 1'-hydrazo-5, 5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 298.
- 2-Diphenyl-3-oxy-6-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 271.
- o, o'-Ditolyl (H. Berger) 133, 338.
- Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 51.**
- Fehlingsche Lösung — Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von — (A. Heiduschka u. W. Biethan) 133, 278.**
- d-l-Fenchol (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) 133, 375.
- d-l-Fenchon (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) 133, 276.
- d-l-Fenchylalkohol (aus amerikanischem Pineöl) (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) 133, 374.
- Fichtelit (H. Berger) 133, 333.
- Fluorencarbonsäure-9-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 315.
- Fluorendicarbonsäure-9, 9-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 320.
- Fluorsulfonsäure, Einwirkung auf Cellulose (C. H. Möllering) 134, 209.
- Fumarsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 233.
- Halbmikrob Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff (H. Berger) 133, 1.**
- Haselwurzelöl (Zusammensetzung) (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 107, 108.
- Hexachlorbenzol (E. Müller u. C. Hönn) 133, 290.
- Hexahydrobenzoesäure (Otto Neunhoeffer) 133, 99.
- Homocampfersäure (J. Bredt) 133, 92.
- p-Isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) 133, 173.
- p-Isobutyl-phenol-äther (O. H. Schaaf) 133, 173.
- Isomenthon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 373.
- l-Isomenthon (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 365.
- Isopropylphenanthren (H. Berger) 133, 332.
- Isopulegol (O. Zeitschel und H. Schmidt) 133, 373.
- 6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
- 4-Jod-5-chlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 48.
- 5-Jod-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 35.
- 1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 89.

- Ketoxime (ungesättigte) (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 154.
- Kohlenoxyd - diäthylacetal (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 131, 134.
- Kohlensäurediäthylester (F. Adikes u. Mitarb.) 133, 322.
- Kohlenstoff — Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen — (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 131.
- Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 219.
- Konstitution der Camphersäure u. deren Ester (Zur Geschichte der —) (J. Bredt) 133, 92.
- Leipiden (J. Salkind u. V. Teterrin) 133, 200.
- Leuchtmassen (Lumineszierende Verbindungen) (Alfons Schloemer) 133, 51.
- Lumineszierende Verbindungen — Beiträge zur Kenntnis — (Alfons Schloemer) 133, 51, 257.
- Magnesium-äthylat (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 136.
- Magnesium-äthylat-chlorid (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 148.
- d-Menthol (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 367.
- Methan-tetracarbonsäureäthylester (F. Adikes u. Mitarb.) 133, 311.
- Mercaptotetrazole (R. Stollé) 133, 60.
- o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 300.
- 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenyl-amino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 250.
- o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 73.
- o-Methoxyphenyl-o-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 80.
- 1-(4-Methoxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 252.
- 7-Methyl-7-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 324.
- 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 326.
- 2-Methyl-5-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 29.
- Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 286.
- 9-Methyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 321.
- 3-Methyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 134, 319.
- 2-Methyl-5-amino-pyridin u. seine Derivate (Roderich Graf) 133, 19.
- 2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat (Roderich Graf) 133, 29.
- Methyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 285.
- Methyl-amylläther-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 66.
- Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 286.
- d-Menthylbenzoat (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 368.
- 2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 30.
- 2-Methyl-5-brom-pyridin (Roderich Graf) 133, 33.
- 2-Methyl-5-carbäthoxy-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 27.
- 2-Methyl-5-chlorpyridin (Roderich Graf) 133, 30.
- o-Methyl-Cyclopentyl-carbonsäureamid (Otto Neunhoffer) 133, 99.
- 2-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 85.
- 1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 102.
- 1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 102.
- 1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 251.
- Methyl-eugenol (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 108.
- 3-Methylgallussäure (Untersuchg. über die —) (F. Mauthner) 133, 120.
- 3-Methylgallussäure-methylester (F. Mauthner) 133, 125.

- Methylheptanon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 371.
 Methyl-iso Eugenol (V. Bruckner u. T. Székli) 134, 108.
 Methylisopropenylcyclohexanol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 370.
 2-Methyl-5-jod-pyridin (Roderich Graf) 133, 34.
 2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat (Roderich Graf) 133, 34.
 Methylketen-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 137.
 Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 60.
 6-Methyl-nicotinsäure-amid (Roderich Graf) 133, 23.
 6-Methyl-nicotinsäure-anilid (Roderich Graf) 133, 26.
 6-Methyl-nicotinsäure-äthylester (Roderich Graf) 133, 23.
 6-Methyl-nicotinsäure-azid (Roderich Graf) 133, 25.
 6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
 6-Methyl-nicotinsäure-methylester (Roderich Graf) 133, 22.
 Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 266.
 Methyl-2-oxy-4-chinolin-aldehyd-3 (B. Bobrański) 134, 141.
 2-Methyl-5-oxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 35.
 1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (B. Hepner u. Mitarb.) 134, 251.
 o-Methyl-phenyl-cyclopentan (Otto Neunhoeffer) 131, 99.
 Methyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
 1-Methyl-3-phenyl-5-formylamino-barbitursäure (B. Hepner) 134, 252.
 N,N'-Methyl-phenyl-C-isopropylhydantoin (B. Hepner) 134, 254.
 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159, 168.
 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (B. Hepner) 134, 252.
 1-Methyl-3-phenyl-violursäure (B. Hepner) 134, 252.
 N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]-6-methyl-3-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 27.
 Methyl-vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 298.
 Methyl-vinyl-pyrazolin-ochlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) 133, 298.
 Methyl-vinyl-pyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) 133, 298.
 Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff (R. Stollé) 134, 298.
 Monomethylgallaceto-phenon (F. Mauthner) 133, 126.
 α - β -Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 307, 308.
 β -Naphthyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 64.
 Natrium-oxy-äthoxy-methylen (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 132, 134.
 l-Neomenthol (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 367.
 l-Neomenthylacetat (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 367.
 Neral (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 371.
 Nitrierung des p-Isobutyl-phenols (O. H. Schaaß) 133, 173.
 o-Nitrobenzoesäureester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 314.
 Nitrocyclohexylbenzol (Otto Neunhoeffer) 133, 97.
 Nitro-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) 134, 152.
 p-Nitrophenylcyclohexan (Otto Neunhoeffer) 133, 95.
 Nitrosyl-äthyl-mercaptid (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) 133, 330.
 Oberflächenspannung, relative — neue Methode zur Bestimmung der — (A. Müller) 134, 158.
 Ortho-Camphersäure-methylester (Umformung in allo-Camphersäure-methylester) (J. Bredt) 133, 89.
 Oxalmethan-tricarbonsäure-tetra-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 322.
 Oxomalonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 326.
 Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-1,2,5,6,7,8-phenanthren (B. Bobrański) 134, 156.
 Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] (B. Bobrański) 134, 153, 155.

- Oxo-2-oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2-Jodomethylat (B. Bobrański) 134, 157.
- Oxy-8-chinolin (B. Bobrański) 134, 141.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 (B. Bobrański) 134, 141, 146.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-aldazin (B. Bobrański) 134, 148.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-anil (B. Bobrański) 134, 148.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-oxim (B. Bobrański) 134, 148.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-phenylhydrazon (B. Bobrański) 134, 147.
- Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-phenylhydrazon-chlorhydrat (B. Bobrański) 134, 147.
- Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5 (B. Bobrański) 134, 151.
- Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid (B. Bobrański) 134, 150.
- Oxydihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 200.
- p-Oxyisopropylbenzoesäure (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 372.
- Oxylepiden (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 200.
- Oxymethylen- α -tetralon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 83, 89.
- Oxymethylentetralonanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 91.
- Oxymethylentetralon-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.
- Oxymethylentetralon-methylanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 91.
- Oxymethylentetralon-o-Nitrobenzoylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.
- Oxymethylentetralon-semicarbazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.
- o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 70.
- Pentachlorbutan (E. Müller u. C. Hönn) 133, 290.
- 1,2,3,4,5-Pentaphenylpentandion (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 232.
- Perhydroreten (H. Berger) 133, 333.
- Phenanthrencarbonsäure (H. Berger) 133, 337.
- Phenetol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
- Phenoxyphosphor-dichlorid und Brenzcatechin (Reaktion zwischen —) (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 75.
- Phenylacetaldehyd (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 162.
- Phenylacetyl-acetylamin (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159, 170.
- Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 298.
- 2-Phenyl-4'(-4)-amino-chinolin (Hans John) 133, 13, 350.
- Phenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 288.
- β -Phenyl- β -äthoxy-propionsäure-ester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 324.
- 2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin (H. John) 133, 350.
- Phenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 297.
- Phenyl-1-benzolazo-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 297.
- Phenylbenzoylcyanamid (R. Stollé) 134, 309.
- Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 289.
- Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
- Phenyl-1-brom-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 295.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure (Hanns John) 133, 13, 177.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäureamid (Hanns John) 133, 15.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthanolamid (Hanns John) 133, 16.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthylester (Hanns John) 133, 14.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure- β -chloräthylester (Hanns John) 133, 14.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-chlorid (Hanns John) 133, 13.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-diäthylamid (Hanns John) 133, 15.
- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-hydrazid (Hanns John) 133, 17.

- 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-n-(i)propylester (Hannus John) 133, 14, 15.
- 4-(2-Phenyl-chinoly)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure (Hannus John) 133, 253.
- Phenyl-1-ohlor-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 294.
- Phenylcyclohexan (Otto Neunhoeffler) 133, 95, 105, 107.
- Phenylcyclopentylmethan (Otto Neunhoeffler) 133, 99.
- Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
- 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 85.
- 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 104.
- 2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylen-diamino-chinolin (H. John) 133, 252.
- o-Phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 75.
- Phenylacessigsäure (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 172.
- Phenylglyoxylsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 324.
- Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 296.
- Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 296.
- Phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 157.
- 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 155, 162.
- Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 61.
- N,N'-Phenyl-methyl-5-brombarbitursäure (B. Hepner) 134, 253.
- Phenyl-methyl-harnstoff, Darstellung (B. Hepner) 134, 256.
- Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
- α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure (H. Berger) 133, 337.
- 2-Phenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 262.
- 2-Phenyl-3-oxy-4'-brom-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 270.
- 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 261.
- 2-Phenyl-3-oxy-8-chlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 262.
- 2-Phenyl-3-oxy-4'-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 269.
- 2-Phenyl-3-oxy-4',6-dibrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 269.
- 2-Phenyl-3-oxy-4',6-dichlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 268.
- 2-Phenyl-3-oxy-4',6-dijod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 269.
- 2-Phenyl-3-oxy-4'-(6,8)-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 264, 270.
- 2-Phenyl-3-oxy-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 263.
- 2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 263.
- 2-Phenyl-3-oxy-2',4',6',8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 272.
- 2-Phenyl-3-oxy-4',6,8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 271.
- Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
- 2-Phenyl-3-oxy-2',4',6'-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 268.
- 2-Phenyl-4-(p)-phenotidino-chinolin (H. John) 133, 251.
- Phenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 74.
- Phenyl-o-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 80.
- Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 297.
- [Phenyl][Phenyl-1-tetrazolyl 5]-triazin (R. Stollé) 134, 291.
- 5-Phenyl-3-(β-phenyl-vinyl)-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 162.
- 1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxo-butan (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 253.
- 1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxo-butan (W. Diltthey u. H. Steinborn) 133, 253.
- Phenylpropionaldehyd (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 157.

- 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5',4-dimethyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 133, 118.
- 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-3-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 133, 117.
- 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 133, 118.
- 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 133, 114.
- 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Andraschko) 133, 116.
- 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 90.
- 3-Phenyl-5-styryl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 156, 163.
- 3-Phenyl-5-styryl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 156.
- Phenyl-1-tetrazol (R. Stollé) 134, 291.
- 3-[β-Phenyl-vinyl]-5-phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 156.
- Phthalonsäure - diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 324.
- 1-Pinen (V. Bruckner u. T. Széki) 134, 112.
- Pinocarveol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 373.
- Piperidinobenzalacetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 226.
- Piperidinobenzalbenzoylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 239.
- Piperidinobenzaldehydesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 225.
- Piperidinochalkon (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 231.
- 1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxopropan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 252.
- Piperidinoformaldehydesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 226.
- Piperidinopiperonaldehydesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 226.
- Piperidinoanisaldehydesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 225.
- 1-(α-1-Piperidyl-(o)-chlorbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 256.
- 1-(α-1-Piperidyl-3,4-dioxy-methylenbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 255.
- 1-(α-1-Piperidyl-(p)-methoxybenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 255.
- Piperitol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 373.
- Piperiton (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 373.
- Piperonaldehydesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 226.
- n-Propyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 79.
- Pulegon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 373.
- Pyrazol-carbonamid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 83.
- Pyroboracetat (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 55.
- Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome (VII). (W. Dilthey und H. Steinborn) 133, 219.
- Reten (H. Berger) 133, 335.
- Retenchinon (H. Berger) 133, 334.
- Retenchinoxalin (H. Berger) 133, 336.
- Retendiphendiol (H. Berger) 133, 334.
- Retendiphensäure (H. Berger) 133, 334.
- Réunion-Geraniumöl (O. Zeitschel u. R. Eck) 133, 365.
- Ringverengerung, Theorie der (F. Schenck) 134, 215.
- Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe (R. Graf) 134, 177.
- Schwefel-Bindung in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile (E. Foerster u. A. Landgraf) 134, 1.

- Sek.-Di-(4, 6-dichlor-picolinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) 133, 40.
- Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) 133, 25.
- Silicatphosphore (Alfons Schloemer) 133, 57.
- Stärke (Alfred Eckert u. Adolf Marzin) 133, 110.
- 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 163.
- Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]-harnstoff (Roderich Graf) 133, 27.
- Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren (Hanns John) 133, 259.
- Synthese u. Nitrierung des Phenyl-cyclohexans. (Otto Neunhofer) 133, 95.
- Terpene (O. Zeitschel und H. Schmidt) 133, 371.
- Terpinen (V. Bruckner und T. Széki) 134, 112.
- Tertiär-butyl-3, 5-dinitro-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 275.
- Tertiär-butyl-methylsulfon (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 280.
- Tertiär-butyl-sulfonsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 279.
- Tertiär-butyl-sulfonsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 277.
- Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 278.
- Tertiär-butyl-sulfonsäure-methylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 278.
- Tertiär-butyl-thioacetat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 274.
- Tertiär-butyl-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 274.
- Tertiär-butyl-thionitrit (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 276.
- Tetraäthoxy-äthylene (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 133, 146.
- 5, 5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 255.
- 1, 1, 1, 2-(1, 1, 2, 2)-Tetrachloräthan (E. Müller u. C. Hönn) 133, 289.
- α -Tetrahydronaphthalin-keton (H. John) 133, 178.
- Tetrahydroreten. (H. Berger) 133, 338.
- 1-Tetrajäthylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt und A. Luyken) 133, 284.
- 1-Tetrajäthylpyrrol-1-Dioxan (H. Rheinboldt und A. Luyken) 133, 288.
- α -Tetralonoxalester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 100.
- α -Tetralon-oxalester-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers und F. Enbergs) 134, 105.
- Tetramethylbutendiol (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 195.
- 2, 2, 5, 5-Tetramethyl-2, 5-dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 195.
- Tetranitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) 133, 174.
- 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2, 5-Dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) 133, 199.
- 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-4-brom-2, 3-dioxy-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 203.
- α -Tetraphenylbuten-diol (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 195, 205.
- 2, 2, 5, 5-Tetraphenyl-dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) 133, 196, 200.
- 2, 2, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 216.
- 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3-dioxy-4-keto-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 201, 203, 214.
- 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 200, 208.
- 1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-hydrizon (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 214.
- 1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-oxim (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 213.
- 1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-semicarbazon (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 213.
- 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2, 5-dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) 133, 212.
- 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2, 5-dihydrofuran-äthyläther (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 210.

- 2, 3, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2, 5-dihydrofuran-methyläther (J. Salkind u. V. Teterin) 134, 210.
 Tetraphenylpentandion (W. Dillthey u. H. Steinborn) 133, 231.
 2, 3, 5, 6-Tetraphenyl-2, 3, 4-tribromtetrahydro-furan (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 203, 207.
 2, 3, 5, 6-Tetraphenyl-2, 3, 4-tribromtetrahydro-furan-dibromid (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 205.
 2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3, 4-trioxytetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 203, 217.
 Tetrazolabkömmlinge (R. Stollé) 134, 232.
 4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 36, 46.
 4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-amid (Roderich Graf) 133, 47.
 4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-methylester (Roderich Graf) 133, 45.
 4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-phenylester (Roderich Graf) 133, 48.
 2, 4, 6-Trichlor-pyridin (Roderich Graf) 133, 44.
 Triäthoxyessigsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 317.
 1-Trijodmethan-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 294.
 Trimesinsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
 3, 4, 5-Trimethoxy-benzaldehyd — zur Gewinnung von — (K. H. Slotta) 133, 129.
 1, 3, 9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 318, 322, 329, 334.
 Trimethyl-bronstraubensäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 327.
 Trimethyl-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
 Trimethyl-gallus-aldehyd (K. H. Slotta) 133, 129.
 Trimethyl-gallussäure-chlorid (K. H. Slotta) 133, 129.
 Trimethyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 323, 334.
 2, 3, 2'-Trimethyl-4'-isopropylidphenyl (H. Berger) 133, 254.
 Trioxyterpan (O. Zeitschel u. H. Schmidt) 133, 372.
 Triphenyl-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 311.
 1, 3, 3-Triphenyl-3-oxy-propandion (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 201, 215.
 1, 2, 3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxypropan (W. Dillthey u. H. Steinborn) 133, 251.
 o-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 63.
 o-(m, p)-Tolyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz und H. Walbrecht) 133, 77.
 o-(p)-Tolyl-o-phenylen-thiosulfat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 80.
 Vanillal-6-methyl-nicotinsäurehydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
 5-Vinyl-pyrazolin (E. Müller und O. Roser) 133, 296.
 Vinylpyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) 133, 297.
 Vinylpyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) 133, 297.
 m-Xylol-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 306.
 m-Xylol-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 63.
 Zimtsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) 133, 323.
 Zimtsäure-methylamid (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 159.





Formelregister

C₂-Gruppe

- C₂H₂Cl₄**, 1,1,1,2-(1,1,2,2-)Tetrachloräthan (E. Müller u. C. Hönn) 133, 289.
C₂H₂N₄, Methyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 285.
 — 2 III —
C₂H₂ON₃, Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 287.
 — 2 IV —
C₂H₂OBCl₂, Acetylchlorid-Bortrichlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 68.
C₂H₂O₃bCl₂, Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 68.
 — 2 V —
C₂H₂OClBF₂, Acetylchlorid-Borfluorid (H. Meerwein und H. Maier-Hüser) 134, 67.

C₄-Gruppe

- C₄H₂Cl₄**, Pentachlorbutan (E. Müller u. C. Hönn) 133, 290.
C₄H₂N₁₀, Dimethyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 287.
C₄H₂N₁₀·H₂O, Dimethyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 288.
C₄H₁₀S, Butylmercaptan (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 268.
C₄H₁₀S, Butyläthylsulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 272.
 — 4 III —
C₄H₂N₂S, Allyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 60.
C₄H₂ON₃, Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 286.
C₄H₂SAg, Butylsilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 270.
C₄H₁₀O₂S, Tertiär-butyl-sulfinsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 279.
C₄H₁₀O₂S, Tertiär-butyl-sulfonsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 277.
 — 4 IV —
C₄H₂O₂BF₂, Bernsteinsäureanhydrid-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
C₄H₂N₂S₂Hg, Quecksilbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols (R. Stollé) 133, 60.
C₄H₂O₂Sb₂Cl₁₀, Dioxan-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
C₄H₂ONS, Tertiär-butyl-thionitrit (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 276.
C₄H₁₀O₂SbCl₁₀, Diäthyläther-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.

C₅-Gruppe

C₅H₅N₂, 5-Vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 296.
C₅H₅S Butyl-methyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 272.

— 5 III —

C₅H₅NCl₂, 2,4,6-Trichlor-pyridin (Roderich Graf) 133, 44.
C₅H₅NCl, 2,6-Dichlor-pyridin (Roderich Graf) 134, 184.
C₅H₅N₂Cl, 4,6-Dichlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 42.
C₅H₅O₂J₂, 1-Trijodmethan-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 284.
C₅H₁₁O₂S Tertiär-butyl-methylsulfon (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 280.
C₅H₁₁O₂S Tertiär-butylsulfonsäure-methylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 278.

— 5 IV —

C₅H₅ONCl₂, 4,6-Dichlor-2-oxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
C₅H₅N₂ClJ 6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.

C₆-Gruppe

C₆H₆N₂, 2-Methyl-5-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 28.
C₆H₁₀N₂, Methyl-vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 298.
C₆H₁₀N₄, 5,5'-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 299.
C₆H₁₀O₂, 2,2'-Dioxyadipinsäure (E. Müller u. O. Roser) 133, 302.

— 6 III —

C₆H₆NCl, 2-Methyl-5-chlor-pyridin (Roderich Graf) 133, 30.
C₆H₆NBr, 2-Methyl-5-brom-pyridin (Roderich Graf) 133, 33.
C₆H₆NJ, 2-Methyl-5-jod-pyridin (Roderich Graf) 133, 34.
C₆H₆ON, 2-Methyl-5-oxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 35.
C₆H₆N₂J, 2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat (Roderich Graf) 133, 34.
C₆H₆O₂J, 1-Dijodacetylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 287.
C₆H₆O₂J, 1-Tetra-jodäthylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 286.
C₆H₁₀N₂Cl₂, 2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat (Roderich Graf) 133, 29.
C₆H₁₁OS Tertiär-butyl-thioacetat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 274.
C₆H₁₄O₂S Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester (H. Rheinboldt u. Mitarbeiter) 134, 279.

— 6 IV —

C₆H₆O₂NCl₂, 4,5,6-Trichlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 46.
C₆H₆ONCl₂, 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid (Roderich Graf) 133, 32.
 5,6-(2,6-), (4,6-)Dichlorpyridin-3-(4-), (2-)aldehyd (Roderich Graf) 134, 181, 183, 186.
C₆H₆ON₂Cl, 4,5,6-Trichlor-picolinsäure-amid (Roderich Graf) 133, 47.
C₆H₆O₂NCl₂, 4,5-Dichlorpicolinsäure (Roderich Graf) 133, 49.
C₆H₆O₂NCl₂, H₂O 4,5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 49.
C₆H₆O₂NCl 3-Chlorpicolinsäure (Roderich Graf) 133, 49.
 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 31.

- $C_5H_4O_2.NBr$ 5-Brom-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 33.
 $C_5H_4O_2.NJ$ 5-Jod-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) 133, 35.
 $C_5H_4O_2.NCl$ 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 45.
 $C_5H_4ONCl_2$ 4,6-(2,6-), (5,6-) Dichlor-pyridyl-2-(4-), (3-)carbinol (Roderich Graf) 134, 182, 185, 186.
 $C_5H_4ON_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 41.
 $C_5H_4ON_2BF_3$ Methyl-ämyl-äther-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 66.

— 6 V —

- $C_5H_4O_2.NClJ$ 4-Jod-5-chlor-picolinsäure (Roderich Graf) 133, 48.

C₇-Gruppe

- C_7H_7N Phenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 297.
 $C_7H_7N_2$ Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 296.
 p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 300.

— 7 III —

- $C_7H_7N_2Cl$ Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 294.
 $C_7H_7N_2Br$ Phenyl-1-brom-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 295.
 $C_7H_7N_2S$ Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 61.
 $C_7H_7O_2N_2$ 7-Acetyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 331.
 $C_7H_7N_2Cl$ m-(p-)Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 299, 300.
 $C_7H_7O_2P$ Methyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
 $C_7H_7ON_2$ 6-Methyl-nicotinsäure-amid (Roderich Graf) 133, 23.
 $C_7H_7ON_2$ 6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
 C_7H_7ON Cyclopentylacetamid (O. Neunhoffer) 133, 107.

— 7 IV —

- C_7H_7OSbCl Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 69.
 $C_7H_7N_2SNa$ Natriumsalz des Phenyl-1-mercapto-tetrazols (R. Stollé) 133, 62.
 $C_7H_7ON_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 43.
 $C_7H_7O_2NCl$ 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester (Roderich Graf) 133, 32.
 $C_7H_7N_2ClS$ Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff (R. Stollé) 134, 299.
 $C_7H_7O_2SbCl_5$ Dimethylpyron-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.
 $C_7H_7OBF_3$ Anisol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 66.

C₈-Gruppe

- C_8H_8O 4,5-Dioxy-3-methoxy-benzaldehyd (F. Mauthner) 133, 124.
 $C_8H_{10}N_2$ 3,3'-Dimethyl-5,5'-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) 133, 301.
 $C_8H_{10}O_2$ Diäthoxyessigester (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 146.
 $C_8H_{10}S$ Tertiär-butyl-sulfid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 274.
 $C_8H_{10}S_2$ tert. Butyl-disulfid (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) 133, 329; 134, 271.

-- 8 III --

- $C_6H_6O_4Na_2$ Natriumsalz der Bicyclopropan-dicarbonsäure (E. Müller u. O. Roser) 133, 303.
 $C_8H_8O_2N_4$ 3-(9-)Methyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 319, 322.
 $C_8H_8ON_5$ o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 300.
 $C_8H_8O_3P$ Äthyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 78.
 $C_8H_8O_2N$ 6-Methyl-nicotinsäure-methylester (Roderich Graf) 133, 22.
 $C_8H_{10}ON_2$ 2-Methyl-5-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 29.
 $C_8H_{10}O_2N_4$ 1,9-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) 134, 323.
 $C_8H_{12}O_2N_5$ 3,9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 350.
 $C_8H_{14}O_2N_2$ 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-Dicarbonsäure-hydrazid (E. Müller u. O. Roser) 133, 303.
 $C_8H_{14}S_4Hg$ Butylquecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 269.

-- 8 IV --

- $C_8H_8O_2N_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin (Roderich Graf) 133, 42.
 $C_8H_8O_2N_2J_4$ 1-Tetrajdopyrrol-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) 133, 268.
 $C_8H_{10}OBF_3$ Phenetol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 67.

 C_9 -Gruppe

- $C_9H_9N_5$ Methyl-1-benzal-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 286.
 $C_9H_{10}O_2$ 3-Methylgallussäuremethylester (F. Mauthner) 133, 125.
 $C_9H_{11}N_5$ m-Xylyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 306.

-- 9 III --

- $C_9H_8O_3N_2$ Nitro-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) 134, 152.
 $C_9H_8O_2N_4$ 7-Acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 330.
 $C_9H_8ON_7$ p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 304.
 $C_9H_{10}O_2N_5$ p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 302.
 $C_9H_{10}O_2N_4$ 1,3-(1,9)-Dimethyl-7-acetylharnsäure (H. Biltz) 134, 320, 324.
 $C_9H_{10}ON_8$ 1,7-Dimethyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 326.
 $C_9H_{10}N_4S$ m-Xylyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) 133, 63.
 $C_9H_{11}ON_5$ p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 301.
 $C_9H_{11}O_2N$ 6-Methyl-nicotinsäure-äthylester (Roderich Graf) 133, 23.
 $C_9H_{11}O_3P$ n-Propyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 79.
 $C_9H_{12}O_2N_2$ 2-Methyl-5-carbäthoxy-aminopyridin (Roderich Graf) 133, 27.
 $C_9H_{12}ON_5$ p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 303.
 $C_9H_{12}O_2N_5$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 351.

-- 9 IV --

- $C_9H_{11}O_3SbCl_5$ Dimethylpyron-Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 76.
 $C_9H_{11}O_2N_4Cl$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 342.
 $C_9H_8ON_4Cl$ p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 304.

C₁₀-Gruppe

- C₁₀H₁₁N₅** Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 298.
C₁₀H₁₁N₆ Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 296.
C₁₀H₁₄N₂ Camphersäure - dinitril (cis-, trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 84.
C₁₀H₁₇N₂ trans-bis-amino-methyl-Camphoesan (J. Bredt u. M. de Souza) 133, 86.

— 10 III —

- C₁₀H₈N₂O** Cyan-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) 134, 149.
C₁₀H₇O₂N Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 (B. Bobrański) 134, 146.
C₁₀H₇O₂N₂ Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-oxim (B. Bobrański) 134, 148.
C₁₀H₇O₃N Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5 (B. Bobrański) 134, 151.
C₁₀H₇O₃N₂ Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid (B. Bobrański) 134, 150.
C₁₀H₉OCl Benzal- α -chlor-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 169.
C₁₀H₉OBr Benzal- α -brom-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 171.
C₁₀H₉ONBr Benzal- α -brom-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 171.
C₁₀H₁₀O₂N₄ 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 327.
C₁₀H₁₀O₂N₄ Tetranitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) 133, 175.
C₁₀H₁₁O₂N Phenyl-acetyl-amin (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 170.
C₁₀H₁₃O₂N₄ 8-Acetoxy-Kaffein (H. Biltz) 134, 324.
C₁₀H₁₃O₂N₄ 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 134, 318.
C₁₀H₁₃O₂N₄ 7-Methyl-7-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 324.
C₁₀H₁₃O₂N₄ 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) 134, 324.
C₁₀H₁₃O₂N₂ Dinitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) 133, 174.
C₁₀H₁₃O₂P n-Butyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 79.
C₁₀H₁₄O₂N₄ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methyl-halbäther (H. Biltz) 134, 347.
C₁₀H₁₆ON₂ Campher-tert.-nitrielsäure-amid (J. Bredt) 133, 88.

— 10 IV —

- C₁₀H₁₀O₂N₄Cl** 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 346.

C₁₁-Gruppe

- C₁₁H₉N₅** α -(β)Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 307, 308.
C₁₁H₁₀O₂ Oxymethylen- α -tetralon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 89.
C₁₁H₁₀O₂ Dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 93.
C₁₁H₁₆S Butyl-benzyl-thioäther (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 273.

— 11 III —

- C₁₁H₉O₂N₅ + H₂O** 1-Methyl-3-phenyl-violursäure (B. Hepner) 134, 252.
C₁₁H₁₁O₂N₄ 1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz) 134, 327.
C₁₁H₁₄O₂S Tertiär-butyl-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 275.

— 11 IV —

- $C_{11}H_9O_3N_3Br$ N,N'-Phenyl-methyl-5-brombarbitursäure (B. Hepner) 134, 253.
 $C_{11}H_{13}O_3N_3S$ Tertiär-butyl-3,5-dinitro-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 275.
 $C_{11}H_{13}O_3N_4Cl$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxy-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz) 134, 341.

 C_{13} -Gruppe

- $C_{13}H_{13}O_6$ 4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäure (F. Mauthner) 133, 121.
 $C_{13}H_{17}N$ o-Cyclohexylanilin (O. Neunhoffer) 133, 108.
 $C_{13}H_{15}O_4$ 1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) 133, 296.
 $C_{13}H_{15}O_5$ Diäthoxy-ortho-essigsäuretriäthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) 133, 144.

— 12 III —

- $C_{13}H_9O_2N$ Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] (B. Bobrański) 134, 155.
 $C_{13}H_9O_4P$ Phenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 74.
 $C_{13}H_9O_5P$ o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 70.
 $C_{13}H_9N_2Cl_2$ 4,6-(5,6-), (2,6-) Dichlor-pyridin-2-(3-), (4-), aldehyd-phenylhydrazon (Roderich Graf) 134, 182, 184, 186.
 $C_{13}H_{11}O_2N$ Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-1,2,5,6,7,8-phenanthren (B. Bobrański) 134, 156.
 $C_{13}H_{11}O_3P$ o-(m-,p-)Tolyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 77.
 $C_{13}H_{11}O_4Cl$ 4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid (F. Mauthner) 133, 123.
 $C_{13}H_{11}O_4N_3$ 1-Methyl-3-phenyl-5-formyl-amino-barbitursäure (B. Hepner) 134, 253.
 $C_{13}H_{13}O_4N_3$ Oxymethylentetralon-semicarbazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 91.
 $C_{13}H_{15}O_3N$ o-(p-)Nitrocyclohexylbenzol (O. Neunhoffer) 133, 107.
 $C_{13}H_{15}O_4N_4$ 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-Dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) 133, 303.
 $C_{13}H_{19}O_4N_5$ 3,9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 349.

— 12 IV —

- $C_{13}H_5O_2NCl_3$ 4,5,6-Trichlor-picolinsäure-phenylester (Roderich Graf) 133, 48.
 $C_{13}H_5O_2N_2Cl_2$ Sek. Di-(4,6-dichlor-picolinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) 133, 40.
 $C_{13}H_5O_2NCl$ 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester (Roderich Graf) 133, 33.
 $C_{13}H_5O_3SP$ Phenyl-o-phenylen-thio-phosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 80.

C₁₃-Gruppe

- C₁₃H₁₀N₃** Phenyl-4-benzolazo-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 298.
C₁₃H₁₁N₇ [Phenyl][Phenyl-1-tetrazolyl-5]-triazol (R. Stollé) 134, 292.
C₁₃H₁₁O₂ 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 80.
C₁₃H₁₁N p-Cyclohexylbenzotrill (O. Neunhoffer) 133, 109.

— 13 III —

- C₁₃H₁₁O₄P** o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) 133, 73.
C₁₃H₁₁ON 6-Methyl-nicotinsäure-anilid (Roderich Graf) 133, 26.
C₁₃H₁₁ON 2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 30.
C₁₃H₁₁ON N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]-6-methyl-3-amino-pyridin (Roderich Graf) 133, 27.
C₁₃H₁₁ON₄ Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]harnstoff (Roderich Graf) 133, 37.
C₁₃H₁₀O₂N₂ p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 302.
C₁₃H₁₃O₂N₂ N-N'-Methyl-phenyl-C-iso-propyl-hydantoin (B. Hepner) 134, 254.

— 13 IV —

- C₁₃H₉ON₂Cl₂** Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 41.
C₁₃H₁₁O₂SP o-(p)-Tolyl-o-phenylen-thiosulfat (L. Anschütz und H. Walbrecht) 133, 80.
C₁₃H₁₁O₂SP o-Methoxyphenyl-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz und H. Walbrecht) 133, 80.
C₁₃H₁₁O₂N₂Br C-Brom-C-isopropyl-N, N'-phenyl-methyl-hydantoin (B. Hepner) 134, 254.

C₁₄-Gruppe

- C₁₄H₁₀N₁₀** Diphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 292.
C₁₄H₁₁N₆ Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 289.
C₁₄H₁₁O₄ 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon (F. Mauthner) 133, 128.
C₁₄H₁₁N₆ Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
C₁₄H₁₁N₁₀·2 C₂H₅OH Diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (+ 2 Mol Krystallalkohol) (R. Stollé) 134, 293.
C₁₄H₁₁S Butyl-benzyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 279.

— 14 III —

- C₁₄H₈O₂Br₂** 3, (6?)-Dibromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 173.
C₁₄H₇O₂N 3, (6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
C₁₄H₇O₂Br 3-Bromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 171.
C₁₄H₈N₁₀Cl Di-p-chlorphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 299.
C₁₄H₁₀ON₂ Phenylbenzoylcyanamid (R. Stollé) 134, 309.
C₁₄H₁₁O₂P o-Acetoxyphenyl-o-phenylenphosphit (L. Anschütz und H. Walbrecht) 133, 73.
C₁₄H₁₁O₂N₂ 1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 105.
C₁₄H₁₁ON₂ Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.

- $C_{11}H_9NO_4$ 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenonoxim (F. Mauthner) 133, 128.
 $C_{11}H_9O_2N_2$ Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 100.
 $C_{11}H_9O_2N_4$ Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) 133, 25.

— 14 IV —

- $C_{11}H_9O_2N_2Br$ Dinitro-3-brom-phenanthrenchinon (J. Schmidt und M. Eitel) 134, 173.
 $C_{11}H_9ONBr$ 3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt und M. Eitel) 134, 172.
 $C_{11}H_{11}ON_2Cl$ o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
 $C_{11}H_{13}O_2SbCl_5$ Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 89.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2Br$ 5-Brom-5-isopropyl-N, N'-methyl-phenyl-barbitursäure (B. Heppner) 134, 253.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_9N_2$ 2-Phenyl-4'-amino-chinolin (Hanns John) 133, 18.

— 15 III —

- $C_{10}H_9O_2Br$ 2-Bromphenanthren-9-carbonsäure (H. Berger) 133, 348.
 $C_{10}H_9O_2N_2$ 1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 106.
 $C_{10}H_{11}O_2N_2$ Vanillal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
 $C_{10}H_{17}O_2N_2$ 8,9-Dimethyl-7-acetyl-4-aminol-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) 134, 350.

— 15 IV —

- $C_{10}H_9O_2N_2Br_2$ 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
 $C_{10}H_{11}O_2NBr$ trans- α -m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure (H. Berger) 133, 347.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2Br$ 5-Brom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 172.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{11}O_2N$ 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 261.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-amid (Hanns John) 133, 15.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-anil (B. Bobrański) 134, 148.
 $C_{10}H_{11}ON_3$ 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-hydrazid (Hanns John) 133, 17.
 $C_{10}H_{11}ON_3$ Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-phenylhydrazon (B. Bobrański) 134, 147.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalin-2-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.
 $C_{10}H_{11}O_2N_{10}$ Di-o-methoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 301.
 $C_{10}H_{10}N_6O$ p-Äthoxyphenyl-1-benzal-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 302.

— 16 IV —

- $C_{16}H_6O_3NBr_3$ 2-Phenyl-3-oxy-4',6,8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 271.
 $C_{16}H_6O_3NCl_2$ 2-Phenyl-3-oxy-4',6-dichlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 268.
 $C_{16}H_6O_3NBr_2$ 2-Phenyl-3-oxy-6,8-(4',6-)dibromchinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 264, 269.
 $C_{16}H_6O_3NJ_2$ 2-Phenyl-3-oxy-4',6-dijod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 269.
 $C_{16}H_{10}ONCl$ 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-chlorid (Hanns John) 133, 13.
 $C_{16}H_{10}O_2NCl$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4'-)chlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 262, 265.
 $C_{16}H_{10}O_2NBr$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4'-)brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 263, 266.
 $C_{16}H_{10}O_2NJ$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4'-)jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 262, 266.

— 16 V —

- $C_{16}H_6O_3NClJ$ 2-Phenyl-3-oxy-4'-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 270.
 $C_{16}H_6O_3NBrJ$ 2-Phenyl-3-oxy-4'-brom-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 270.

 C_{17} -Gruppe

- $C_{17}H_{16}$ Isopropylphenanthren (H. Berger) 133, 335.

— 17 II —

- $C_{17}H_{14}N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14 (H. John) 133, 192.

— 17 III —

- $C_{17}H_{18}ON$ 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers und H. Brink) 133, 163.
 $C_{17}H_{18}O_2N$ 2-Phenyl-3-oxy-4'-methyl-chinolin-carbonsäure (H. John) 133, 267.
 2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 264.
 $C_{17}H_{18}O_2N_2$ 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (B. Hepner) 134, 252.
 $C_{17}H_{18}ON$ Oxymethylentetralonanilid (K. v. Auwers und Chr. Wiegand) 134, 91.
 Dibenzal-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) 133, 162.
 $C_{17}H_{16}N_2$ 2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin (H. John) 133, 350, 351.
 $C_{17}H_{16}N_4O_2$ p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 306.
 $C_{17}H_{22}O_2N$ 1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxo-butan (W. Dilthey und H. Steinborn) 133, 253.

— 17 IV —

- $C_{17}H_{18}O_3N_2Br_4$ 5,5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 255.
 $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ 5,5-Dibrompropyl-n-(iso)-propyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) 134, 255.

C₁₈-Gruppe**C₁₈H₁₈** Reten (H. Berger) 133, 335.

— 18 III —

C₁₈H₁₅O₂N, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-14-i-cyansäure-ester (H. John) 133, 190.**C₁₈H₁₅O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäureamid-14 (H. John) 133, 190.**C₁₈H₁₅O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 (H. John) 133, 178.**C₁₈H₁₅O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-amid-14 (H. John) 133, 182.**C₁₈H₁₅O₂N**, 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthylester (Hanns John) 133, 14.**C₁₈H₁₅O₂N**, 1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (B. Hepner) 134, 251.**C₁₈H₁₅O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-hydrazid-14 (H. John) 133, 187.**C₁₈H₁₅O₂N**, 2-Phenyl-3-oxy-6,8-(4',6')-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 265, 270.**C₁₈H₁₅O₂N**, Oxymethylentetralon-o-Nitrobenzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 92.**C₁₈H₁₅O₂N**, 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-äthanolamid (Hanns John) 133, 16.

Oxymethylentetralon-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers und Chr. Wiegand) 134, 92.

C₁₈H₁₅O₂N₁₀, Diacetyl-diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 294.**C₁₈H₁₇ON**, Oxymethylentetralonmethylanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) 134, 91.**C₁₈H₁₇N₁₀J**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodmethylamin-14 (H. John) 133, 194.**C₁₈H₁₅O₂N₁₀**, Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 305.**C₁₈H₁₇O₂N₁₀**, Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 306.

— 18 IV —

C₁₈H₁₅ONCl, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-chlorid-14 (H. John) 133, 178.**C₁₈H₁₅O₂NCl**, 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-β-chloräthylester (Hanns John) 133, 14.**C₁₈H₁₅O₂SnCl₄**, Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinntetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 71.**C₁₉-Gruppe****C₁₉H₁₅O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methylester-14 (H. John) 133, 179.**C₁₉H₁₇O₂N**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-acetyl-amin-14 (H. John) 133, 193.**C₁₉H₁₅O₂N**, 1-Benzyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enberg) 134, 103.**C₁₉H₁₇O₂N**, 2-Phenyl-chinolin-4'-carbonsäure-n-(i)-propylester (Hanns John) 133, 14, 15.**C₁₉H₁₇O₂N**, 2-Phenyl-3-oxy-2'-4',6'-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 268.

- $C_{19}H_{19}ON$ 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin (H. John und E. Andraschko) 133, 116.
 $C_{19}H_{19}N_2J$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodäthyl-amin-14 (H. John) 133, 194.

C₂₀-Gruppe

- $C_{20}H_{19}N_{10}$ Di- α -naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 307.
 — 20 III —
 $C_{20}H_{19}N_2Br$ 3,6(?)-Dibrom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 175.
 $C_{20}H_{19}N_2Br$ 8-Brom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) 134, 172.
 $C_{20}H_{19}O_2N_4$ Oxy-6-chininaldehyd-5-aldazin (B. Bobrański) 134, 148.
 $C_{20}H_{19}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-äthylamin-14 (H. John) 133, 183.
 $C_{20}H_{19}O_2N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl- β -amino-äthyl-alkohol-14 (H. John) 133, 183.
 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-urethan-14 (H. John) 133, 192.
 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 104.
 $C_{20}H_{19}O_3N$ 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 133, 114.
 $C_{20}H_{19}ON_2$ 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid (Hannus John) 133, 15.
 $C_{20}H_{21}ON$ 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5',4-dimethyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) 133, 118.
 $C_{20}H_{23}ON$ 1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 258.
 — 20 IV —
 $C_{20}H_{19}O_2NCl$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure- β -chloräthylester-14 (H. John) 133, 179.
 $C_{20}H_{19}O_2NBr$ 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-6-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) 133, 117.

C₂₁-Gruppe

- $C_{21}H_{19}O_3$ 1,3,3-Triphenyl-3-oxy-propandion (J. Salkind u. V. Terin) 133, 215.
 $C_{21}H_{19}N_5$ Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol (R. Stollé) 134, 290.
 — 21 III —
 $C_{21}H_{19}O_2N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-diacetyl-amin-14 (H. John) 133, 194.
 $C_{21}H_{19}O_2N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-urethan-14 (H. John) 133, 184.
 $C_{21}H_{19}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-iso-propylidenhydrazid (H. John) 133, 188.
 $C_{21}H_{19}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-n-(i-)propylester-14 (H. John) 133, 180.
 $C_{21}H_{21}O_2N_2$ α -Tetralon-oxalester-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. F. Enbergs) 134, 105.
 $C_{21}H_{21}O_3N$ 2-Phenyl-2'-i-propyl-4'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Andraschko) 133, 116.
 2-Phenyl-3-oxy-2',4',6',6,8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 272.

C₂₃-Gruppe

- C₂₃H₁₄N₁₀** Di-β-naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) 134, 308.
- 22 III —
- C₂₃H₁₆O₃N** 2-Diphenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 267.
- C₂₃H₁₆O₃N₂** 4-(2-Phenyl-chinoly)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure (H. John) 133, 353.
- C₂₃H₁₇O₂N₂** (3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-3-methyl-pyrazolon-5' (H. John) 133, 190.
- C₂₃H₂₁O₂N** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-i-butylester (H. John) 133, 181.
- C₂₃H₂₂ON₂** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-diäthyl-amid-14 (H. John) 133, 184.
- C₂₃H₂₄O₂N** 1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxo-butan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 254.

— 22 IV —

- C₂₃H₁₄O₃NBr** 2-Diphenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 133, 271.
- C₂₃H₂₁ONCl** 1-(α-1-Piperidyl[o]-chlorbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 256.

C₂₃-Gruppe

- C₂₃H₁₇ON₃** Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-hydrazid (Hanns John) 133, 17.
- C₂₃H₂₀ON₂** 2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolin (H. John) 133, 351.
- C₂₃H₂₁N₃** 2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylendiamino-chinolin (H. John) 133, 352.
- C₂₃H₂₃O₂N** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-dimethyläthyl-methylester-14 (H. John) 133, 181.
- C₂₃H₂₃O₂N** 1-(α-1-Piperidyl-3,4-dioxymethylenbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 255.
- C₂₃H₂₄ON₂** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-amylamin-14 (H. John) 133, 185.
- C₂₃H₂₅O₂N** 1-(α-1-Piperidyl-[p]-methoxybenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 255.

C₂₅-Gruppe

- C₂₅H₁₉ON₃** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzyliden-hydrazid (H. John) 133, 189.
- C₂₅H₁₉O₂N** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzylester-14 (H. John) 133, 182.

C₂₆-Gruppe

- C₂₆H₂₁ON₃** 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methyl-benzyliden-hydrazid (H. John) 133, 189.
- C₂₆H₂₇ON** 1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 251.

C₃₁-Gruppe

- C₃₁H₃₀O**, Benzalbis- β -naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 255.
 — 27 III —
- C₃₁H₃₃ON₃**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-äthyl-benzyliden-hydrazid (H. John) 133, 189.
- C₃₁H₃₉O₂N**, 1-(4-Methoxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 33, 252.

C₃₃-Gruppe

- C₃₃H₃₀O**, 2,3,4,5-Tetraphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 209.
- C₃₃H₃₀O₂**, Dibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 210.
- C₃₃H₃₁O₂**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxo-2,5-dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 212.
- C₃₃H₃₁O₄**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-keto-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 215.
- C₃₃H₃₁O**, 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxo-2-buten-4-on-hydrazon (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 214.
- C₃₃H₃₁O₄**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-trioxy-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 218.
 — 28 III —
- C₃₃H₃₀OBr₂**, Dibromlepiden (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 196, 208.
- C₃₃H₃₀O₂Br₂**, Dibromdibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 208.
- C₃₃H₃₁OBr₃**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydro-furan (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 207.
- C₃₃H₃₁OBr₄**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydro-furan-dibromid (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 205.
- C₃₃H₃₃O₂N**, 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxo-2-buten-4-on-oxim (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 218.
- C₃₃H₃₃O₂N**, 1-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 251.
- C₃₃H₃₃O₂Br**, 2,2,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 217.
- C₃₃H₃₃O₂N**, 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) 133, 251.
- C₃₃H₃₄ON₂**, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-diamylamin-14 (H. John) 133, 185.
 — 28 IV —

- C₃₃H₃₀O₂SnCl₆**, Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinntetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) 134, 71.

C₃₅-Gruppe

- C₃₅H₃₁O₂**, 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxo-2,5-dihydrofuran-methyläther (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 210.

— 29 III —

- C₃₅H₃₃O₂N₃**, 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxo-2-buten-4-on-semicarbazon (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 213.

C₃₀-Gruppe

C₃₀H₂₀O₂ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2,5-Dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 199.
2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran-äthyläther (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 210.

C₃₃-Gruppe

C₃₃H₂₆N₂ N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinoly)-äthylamin (H. John) 133, 854.

C₃₃-Gruppe

C₃₃H₂₆O₂N₂ N,N'-Bis-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-harnstoff (Hanns John) 133, 16.

C₃₆-Gruppe

C₃₆H₂₆ON₂ N,N'-Bis-(3,4-Dihydro-1,2-naphthaeridyl-14)-harnstoff (H. John) 133, 191.

C₃₈-Gruppe

C₃₈H₃₀O₂N₂ N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthaeridoyl-14)-äthylendiamin (H. John) 133, 186.

