

JOURNAL  
FÜR  
PRAKTISCHE  
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON



OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 2 4 6



1 9 3 3

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL  
FÜR  
PRAKTISCHE  
C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW  
LEIPZIG



B A N D 138

MIT 4 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 3

---

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 138

(Neue Folge)

Heft 1—3

(28. Juli 1933)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
R. Stollé: Über Abkömmlinge von Amino-1-tetrazolen. (Nach Versuchen von A. Netz, O. Kramer, S. Rothschild, H. Erbe, O. Schick) . . . . .	1
Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie in Leningrad.	
J. Ssuknewitsch und S. Budnitzky: Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen . . . . .	18
Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der früheren Technischen Hochschule in Moskau.	
S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch: Über Arsen-derivate organischer Sulfide. I. Mitteilung: Sekundäre Phenyl-( $\beta$ -alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus $\text{RAs} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S} \cdot \text{R}'$ und deren Derivate . . . . .	23
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und W. Höschen: Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen. (Über Pyreniumsalze, XX)	42
Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.	
Gunther Lock: Über Azobenzoessäure-diäthylester . . . . .	51
Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Moskau.	
O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras: Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen: I. Mitteilung: Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen . . . . .	55
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
P. Pfeiffer und H. Hoyer: Phenoxycitramalsäuren. (13. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage)	69

## Heft 4—5

(19. August 1933)

	Seite
Mitteilung aus dem Institut für Organisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass).	
Karl Lauer: Das Quecksilber als Sulfurierungskatalysator . . . . .	81
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Cluj (Klausenburg).	
Eugen Macovski und Eugen Ramonteanu: Heterocyclische Acetylcholine . . . . .	92
Adolf Marzin: Über Acridol . . . . .	99
Adolf Marzin: Zur Kenntnis der 2,5-Dibromtoluylsäure . . . . .	108
Adolf Marzin: Notiz über 2,4-Dioxy-iso-phthalsäure . . . . .	107
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Finnlands.	
Gust. Komppa und Stig Weckman: Untersuchungen in der Thionaphthengruppe, III . . . . .	109
R. Ahlberg: Beiträge zu der Stereochemie des Schwefels. I. Mitteilung: Stereoisomere Dipropyldisulfid- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäuren . . . . .	128

## Heft 6—8

(25. September 1933)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey und W. Höschen: Diflavylenoxyde. (Über Pyreniumsalze, XXI) . . . . .	145
Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau.	
A. J. Jakubowitsch: Über negative Gruppen enthaltende Alkylarsonsäuren. I. Mitteilung: Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methylarsonsäuren . . . . .	159
Mitteilung aus dem Indian Institute of Science, Chemische Abteilung Bangalore.	
V. Anna Rao und P. C. Guha: Studien über die Waldensche Umkehrung. I. Teil: Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen . . . . .	167
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.	
Hans Kleinfeller und Walter Frercks: Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe . . . . .	184
O. Hinsberg: Über $\gamma$ -Trimethyltrisulfid-Perchlorat . . . . .	207

	Seite
O. Hinsberg: Über das Trimethyltrisulfid vom Schmelzpunkt 247° . . . . .	214
Mitteilung aus dem Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft, Wuppertal-Barmen.	
W. Kesting: Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten . . . . .	215
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.	
R. Stollé und M. Merkle: Über „Bis-3,3'-benz(i)thiazolyl-1,2-dihydrid“ . . . . .	221

### Heft 9—10

(24. Oktober 1933)

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau.	
O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras: Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen. II. Mitteilung: Über die Einwirkung oxydierend wirkender Säuren auf primäre aromatische Hydrazine . . . . .	225
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Roderich Graf: Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe, II . . . . .	231
Roderich Graf: Über das 4-(N-Piperidyl)-pyridin . . . . .	239
Roderich Graf: Über die 5-Chlor- und die 5,6-Dichlor-nicotinsäure . . . . .	244
Roderich Graf: Über einige kernsubstituierte Pyridin- $\beta$ -carbonsäure-diäthylamide . . . . .	259
Mitteilung aus dem Laboratorium für Lichtbiologie und Lichtpathologie am Physiologischen Institut der Universität Wien.	
Hans Freytag: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. IV. Mitteilung: Über die Bildung der Photo-produkte von Pyridinabkömmlingen im spektral zerlegten UV-Licht. Mit einer Figur . . . . .	264
Mitteilung aus dem 1. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn).	
Viktor Bruckner: Über das Pseudonitrosit des Asarons . . . . .	268
Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.	
Burckhardt Helferich, Otto Lang und Ernst Schmitz-Hillebrecht: Glucosidische Azofarbstoffe . . . . .	275

	Seite
Burckhardt Helferich und Otto Peters: Die Glucoside von p-Nitrophenol und p-Aminophenol und ihre fermentative Spaltung . . . . .	281
W. Treibs, Freiburg i. Br.: Über das Cymorein . . . . .	284

### Heft 11—12

(5. Dezember 1933)

Mittellungen aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Roderich Graf: Über die symmetrischen sekundären Hydrazide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren . . . . .	289
Roderich Graf: Über die N-Methylamide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren . . . . .	292
W. Treibs: Über die Polymerisation einiger $\alpha, \beta$ -ungesättigter cyclischer Ketone durch Alkali und durch Licht . . . . .	299
Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts.	
T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte bei Aufbewahren im Licht. Mit 3 Figuren . . . . .	306
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landw. Fachabteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.	
Josef Ganzmüller: Über halogenierte Benzophenone . . . . .	311
Autorenregister . . . . .	313
Sachregister . . . . .	316
Formelregister . . . . .	338





Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

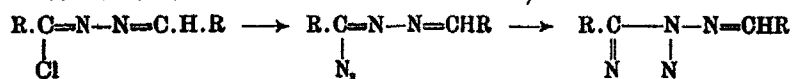
## Über Abkömmlinge von Amino-1-tetrazolen

Von R. Stollé

[Nach Versuchen von A. Netz<sup>1)</sup>, O. Kramer<sup>2)</sup>, S. Rothschild<sup>3)</sup>,  
H. Erbe<sup>4)</sup>, O. Schick<sup>5)</sup>]

(Eingegangen am 12. Mai 1938)

Die Umsetzung von Benzalbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid führte zu (Benzylidenamino)-1-phenyl-5-tetrazol<sup>6)</sup>, offenbar unter Zwischenbildung der Azidoverbindung.<sup>7)</sup> Die Untersuchung wurde auf die Aldehydkondensationsprodukte weiterer Säurehydrazidchloride ausgedehnt, die leicht durch Einwirkung von Chlor auf Aldazine zu erhalten sind.<sup>7)</sup>



I	R = p. CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	VI	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	X	R = p. CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
II	R = o. ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	VII	R = p. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	XI	R = o. ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
III	R = p. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	VIII	R = m. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	XII	R = p. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
IV	R = m. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	IX	R = p. CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	XIII	R = m. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
V	R = p. CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			XIV	R = p. CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

<sup>1)</sup> A. Netz, Über die Umsetzung von Anisal-anis-hydrazidchlorid mit Hydrazinhydrat und Natriumazid und von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1921.

<sup>2)</sup> O. Kramer, Über die Umsetzung von p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid und Di-p-tolylhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1928.

<sup>3)</sup> S. Rothschild, Über die Umsetzung von Hydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

<sup>4)</sup> H. Erbe, Über die Umsetzung von Nitrobenzhydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1924.

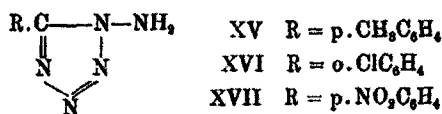
<sup>5)</sup> E. Schick, Über die Umsetzung von o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss., Heidelberg 1925.

<sup>6)</sup> Ber. 55, 1297 (1922).

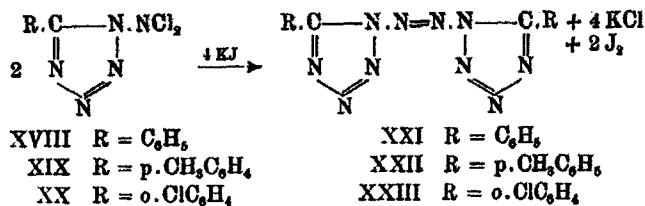
<sup>7)</sup> Ber. 47, 1189 (1914); 55, 1300 (1922).

Zum Teil wurden die Azidoverbindungen gefaßt und durch Erhitzen im unempfindlichen Lösungsmittel in die Tetrazole umgelagert.

Durch Abspaltung der Aldehydreste lassen sich dann die entsprechenden Amino-1-tetrazole

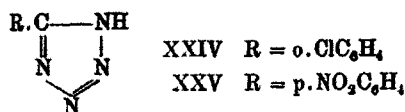


gewinnen, die mit unterchloriger Säure außerordentlich explosive Dichlorderivate bilden; diese gehen bei Umsetzung mit Jodkalium, schon bei der Darstellung zum Teil, in Azoverbindungen über, die beim Erhitzen verpuffen.



Letztere enthalten zehn miteinander verknüpfte Stickstoffatome, von denen allerdings zweimal je 4 in einem Ring stehen; die längste offene Stickstoffkette stellt wohl immer noch das Tetraphenyloctazotrien von Wohl und Schiff<sup>1)</sup> dar.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XVI) bzw. Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XVII) führte zu o-Chlorphenyl-5-tetrazol bzw. p-Nitrophenyl-5-tetrazol.



Anisal-anishydrazidazid<sup>2)</sup> (IX) wurde auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anisal-anishydrazonhydrazid



<sup>1)</sup> Ber. 33, 2749 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. 55, 1900 (1922).

gewonnen und ließ sich in den entsprechenden Tetrazol-abkömmling umlagern (XIV).

Aus dem durch Umsetzung von wasserfreiem Hydrazin mit Benzanilidimidchlorid gewonnenen Benzanilidimidhydrazid



wurde mit salpetriger Säure das bekannte Diphenyltetrazol erhalten.

#### Benzalbenzhydrazid-azid (VI)

R. Stollé und A. Netz<sup>1)</sup> haben bei längerem Erhitzen von Benzalbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid Benzyliden-amino-1-phenyl-5-tetrazol-1,2,3,4 erhalten. Benzalbenzhydrazid-azid entsteht bei kürzerer Dauer des Erhitzens. Wurde die alkoholische Lösung von 18 g (75 MM) Benzalbenzhydrazidchlorid mit 5 g (75 MM) Natriumazid unter Rühren etwa 1 Stunde am Rückfluß gekocht, so schieden sich beim Erkalten des Filtrats in guter Ausbeute gelbe Nadeln ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 72° schmelzen und auch in den Eigenschaften mit dem von R. Stollé und F. Helwerth<sup>2)</sup> aus Benzalbenzenyl-hydrazon-hydrazid und salpetriger Säure erhaltenen Präparat übereinstimmen.

0,1094 g Subst.: 27,0 ccm N (18°, 751 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5$  Ber. N 28,11 Gef. N 28,02

#### Diacetylamino-1-phenyl-5-tetrazol

Amino-1-phenyl-5-tetrazol<sup>3)</sup> wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die eingeengte Lösung schied nach einiger Zeit bräunliche Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Große, farblose Blättchen vom Schmp. 90°.

<sup>1)</sup> Ber. 55, 1297 (1922).

<sup>2)</sup> Ber. 47, 1132 (1914).

<sup>3)</sup> Durch Spaltung der Benzylidenverbindung mit Salzsäure gewonnen, vgl. Ber. 47, 1140 (1914); 55, 1297 (1922).

0,2204 g Subst.: 0,4288 g CO<sub>2</sub>, 0,0880 g H<sub>2</sub>O. — 0,2749 g Subst.:  
88,5 ccm N (18°, 754 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 58,87	H 4,48	N 28,60
	Gef. „ 58,07	„ 4,21	„ 28,22

Wenig in Äther, sehr leicht in Benzol löslich.

Amino-1-phenyl-5-tetrazol liefert in alkoholischer Lösung, mit alkoholischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischem NH<sub>3</sub> einen flockigen Niederschlag der im Überschuß des letzteren und in HNO<sub>3</sub> löslich ist.

#### Isopropylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol

Eine Lösung von Amino-1-phenyl-5-tetrazol in Aceton hinterließ, nach mehrtägigem Stehen eingedunstet, einen öligen bald zu einer krystallinischen Masse erstarrenden Rückstand. Aus Petroläther große, farblose Nadeln vom Schmp. 66°.

0,0918 g Subst.: 0,1996 g CO<sub>2</sub>, 0,049 g H<sub>2</sub>O. — 0,1150 g Subst.:  
85,8 ccm N (24°, 754 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 59,70	H 5,40	N 34,82
	Gef. „ 59,60	„ 5,20	„ 35,07

Wenig in heißem Wasser, leicht, schon in der Kälte, in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, mäßig in heißem, kaum in kaltem Petroläther löslich.

#### Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol (XVIII)

Etwa 5 g feingepulvertes Amino-1-phenyl-5-tetrazol, in 800 ccm einer nach A. Wohl und H. Schweitzer<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlorgas in Bicarbonatlösung hergestellten Lösung von unterchloriger Säure aufgeschlämmt, färbten sich während mehrtägigen Stehens im Eisschrank nach und nach gelb. Eine Probe der vorübergehend klebrigen, zuletzt jedoch körnigen Masse explodierte beim Streichen auf einen Tonscherben mit solcher Gewalt, daß die Unterlage zertrümmert und der Spatel verbogen wurde. Eine andere Probe des Reaktionsproduktes zerknisterte, unter Wasser zerrieben, in kleinen Explosionen. Auch schon beim Pressen auf dem Filter mit den Fingern trat gewöhnlich Explosion ein.

<sup>1)</sup> Ber. 40, 92 (1904).



Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol entsteht auch bei der Einwirkung von frischem Chlorwasser auf Amino-1-phenyl-5-tetrazol. Die Chlorverbindung geht schon beim Aufbewahren selbst in wäßriger unterchloriger Säure nach und nach unter Abspaltung von Chlor in Azo-1,1'-diphenyl-5,5'-tetrazol über. Sofort und vollständig verläuft diese Reaktion, wenn man vorsichtig die möglichst von anhaftender unterchloriger Säure befreite Substanz in wäßrige Jodkalilösung einträgt. Die Menge der so gewonnenen, vielleicht auch nicht ganz reinen Azoverbindung war stets größer als die Titration des abgeschiedenen Jods mit Thiosulfat erwarten ließ, so daß schon vorher ein Teil des Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazols in die Azoverbindung übergegangen sein konnte.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Benzylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol in feuchtem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Eindunsten desselben ein gelblicher zäher Rückstand erhalten, der auf dem Nickelspatel erhitzt, lebhaft verpuffte und vielleicht Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol enthält.

#### Azo-1,1'-diphenyl-5,5'-tetrazol (XXI)

Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol wurde zur Entfernung noch anhaftender unterchloriger Säure mit Eiswasser nachgewaschen und in 10 Prozent Lösung von Kaliumjodid eingetragen. Der ungelöste Anteil wurde nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Thiosulfat behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig aus Aceton zur Trennung von beigemengtem Amino-1-phenyl-5-tetrazol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadelchen, die bei 141° verpuffen, bei schnellem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen unter Zertrümmerung desselben mit scharfem Knall explodieren. Aus den acetonischen Mutterlaugen konnte beim Einengen Amino-1-phenyl-5-tetrazol in Form seiner Isopropylidenverbindung<sup>1)</sup> herausgearbeitet werden. Azo-1,1'-diphenyl-5,5'-tetrazol läßt sich auf Ton zerdrücken, wird aber durch Schlag zur Explosion gebracht. Es zerfällt beim Erhitzen in Eisessig, Benzol und Xylol unter Stickstoffentwicklung!

<sup>1)</sup> Vgl. S. 4.

## p-Tolylal-p-tolyhydrazidchlorid (I)

Eine Lösung von 46 g (200 MM) p-Tolylaldazin in 900 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 35° im Verlauf von 48 Stunden mit überschüssigem Chlor (aus 32 g Kaliumpermanganat und 186 ccm konz. Salzsäure, D 1,188) behandelt. Die Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum einen gelben Rückstand, der aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Gelbe Blättchen vom Schmp. 96°. Ausbeute fast quantitativ.

0,2031 g Subst.: 18,9 ccm N (22°, 736 mm). — 0,1473 g Subst.: 0,0773 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_3Cl$	Ber. N 10,86	Cl 13,11
	Gef. „ 10,48	„ 12,98

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol und Petroläther löslich.

Bei dem Versuch im p-Tolylal-p-toluyhydrazid den Wasserstoff des Aldehydrestes mittels Chlor zu ersetzen, wurde das in feinen Nadelchen vom Schmp. 172° krystallisierende Di-p-tolyl-furodiazol<sup>1)</sup> erhalten.

## p-Tolylalamino-1-p-tolyl-5-tetrazol (X)

Die Aufschlammung von 43 g (160 MM) p-Tolylal-p-tolyhydrazidchlorid in 200 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 12 g (180 MM) Natriumazid bei Siedehitze etwa 10 Stunden verrührt. Das beim Erkalten ausfallende Umsetzungsprodukt — weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlauge gewonnen — wurde mit warmem Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Nadelchen, die bei 176° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

0,0901 g Subst.: 21,0 ccm N (26°, 772 mm).

$C_{16}H_{15}N_5$	Ber. N 25,27	Gef. N 26,18
-------------------	--------------	--------------

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und Alkohol löslich.

## Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (XV)

p-Tolylalamino-1-p-tolyl-5-tetrazol wurde durch Erhitzen mit etwa 30 prozent. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom oder durch 30 stündiges Kochen mit Salzsäure im offenen Kolben

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 69, 377 (1904).

gespalten. Das Filtrat schied beim Erkalten lange Nadeln ab, die bei 141° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

2,018 mg Subst.: 0,689 ccm N (13°, 846 mm).

$C_8H_8N_6$  Ber. N 99,99 Gef. N 40,00

Löst sich schwer in der Kälte, mäßig in der Hitze in Wasser und verdünnten Säuren, mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Aceton.

Die alkoholische Lösung liefert, mit alkoholischer  $AgNO_3$ -Lösung und wenig alkoholischem Ammoniak versetzt, einen im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat tritt Geruch nach Tolunitril auf.

Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol liefert, in wäßriger Lösung mit Natriumnitrit und etwas Eisessig einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, beim Erkalten und Einengen des Filtrats p-Tolyl-5-tetrazol. Feine Nadelchen, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, die im Schrifttum<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften und den Schmp. 248° zeigten.

Eine geschmolzene Probe verpuffte bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung.<sup>2)</sup>

Dichloramino-1-p-tolyl-5-tetrazol (XIX)

und Azo-1,1'-di-(p-tolyl-5-tetrazol (XXII)

Etwa 5 g Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol in feiner Verteilung wurde mit 600 ccm einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure bei Zimmertemperatur behandelt. Das zunächst klebrige Einwirkungsprodukt wurde im Verlauf von 2 Tagen fest und stellte, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, eine körnige, gelbgefärbte Masse dar. Beim Abstreichen einer Probe auf Ton trat heftige Detonation unter Zerschmetterung des Tonscherbens ein. Der Rest des noch feuchten Dichlorderivates wurde in kleineren Mengen in Jodkaliumlösung eingetragen. Die von dem ausgeschiedenen Jod durch Zersetzung mit Thio-sulfatlösung befreite Azoverbindung krystallisiert aus Aceton

<sup>1)</sup> Ber. 27, 3278 (1894); Ann. Chem. 298, 8, 105 (1897).

<sup>2)</sup> Vgl. dazu das Verhalten des Phenyl-5-tetrazols, Ann. Chem. 263, 103 (1891).

in feinen, blaßgelben Nadelchen, die sich zwar auf Ton verreiben lassen, aber beim Erhitzen im Schmelzpunktröhren dieses unter scharfem Knall zerschmettern. Auch durch Schlag tritt heftige Detonation ein.

0,0792 g Subst.: 23,55 ccm N (22°, 794 mm).

$C_{10}H_{14}N_{10}$  Ber. N 40,46 Gef. N 40,01

Nicht in Wasser, kaum in Methanol und Aceton, nur unter Zersetzung in Benzol löslich. Beim Verkochen in Eisessig konnte aus dem Rückstande p-Tolyltetrazol herausgearbeitet werden.

Verschiedene Proben von Dichloramino-1-p-tolyl-5-tetrazol erwiesen sich als ziemlich rein, indem die jeweils gefundene Menge der Azoverbindung mit der aus der abgeschiedenen Menge Jod berechneten fast übereinstimmten.

#### o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid (II)

Die Lösung von 30 g (110 MM) o-Chlorbenzalazin<sup>1)</sup> in 750 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einem langsamen Strom überschüssigen Chlors (aus 38 g Kaliumpermanganat und 165 ccm konz. Salzsäure bereitet) bei 50° behandelt. Der beim Eindunsten der Lösung verbleibende Rückstand stellte, aus Aceton umkrystallisiert, gelbstichige Täfelchen vom Schmp. 77° dar.

0,2059 g Subst.: 0,2819 g AgCl. — 0,2957 g Subst.: 23,9 ccm N (27°, 751 mm).

$C_{14}H_9N_2Cl_2$  Ber. Cl 34,19 N 8,99  
Gef. „ 33,87 „ 8,79

Sehr leicht in der Hitze in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

#### o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XI)

Die Lösung von 30 g (100 MM) o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid in 500 ccm absolutem Alkohol wurde 5 Stunden mit etwa 10 g Natriumazid bei Siedehitze verrührt. Die sich beim Abkühlen des Filtrats abscheidende filzige Masse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine

<sup>1</sup> Ber. 34, 849 (1901).

fadenförmige Kryställchen, die bei 140° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Ausbeute quantitativ.

0,1318 g Subst.: 26,0 ccm N (20°, 7,45 mm).

$C_{11}H_9N_5Cl_2$  Ber. N 22,01 Gef. N 22,00

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Aceton und heißem Alkohol löslich. o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid setzt sich in acetonischer Lösung auch bei 10 stündigem Rühren mit Natriumazid nicht um, so daß es nicht gelang, das als Zwischenprodukt anzunehmende o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidazid zu fassen.

Chlor wirkt, auch in Gegenwart von Jod, auf eine Lösung von o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol in Tetra-chlorkohlenstofflösung bei 50° nicht ein. Ebensowenig gelang es unter Anwendung wäßriger unterchloriger Säure das Wasserstoffatom des Aldehydrestes durch Chlor zu ersetzen.

#### Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XVI)

10 g o-Chlorbenzalamino-1-phenyl-5-tetrazol, mit etwas Alkohol angefeuchtet, wurde mit konz. Salzsäure etwa 10 Stunden im offenen Kolben erhitzt. Die sich beim Erkalten abscheidenden großblättrigen Krystalle — weitere Mengen wurden beim Einengen der Mutterlauge erhalten — wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 173°, bei höherem Erhitzen tritt nach und nach lebhafter werdende Gasentwicklung ein.

0,0710 g Subst.: 21,7 ccm N (17°, 759 mm).

$C_7H_6N_5Cl$  Ber. N 35,80 Gef. N 35,44

Kaum in kaltem, schwer in heißem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, mäßig in der Hitze in Alkohol und Toluol, leicht in heißem Aceton löslich.

Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ist auch in der Hitze gegen 2n-Natronlauge beständig. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung tritt Nitrilgeruch auf. Die Lösung in warmer Salzsäure liefert beim Schütteln mit o-Chlorbenzaldehyd o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol. Amino-1-chlorphenyl-5-tetrazol liefert in alkoholischer Lösung mit alkoholischem  $AgNO_3$  und vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak

versetzt, einen flockigen, im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

#### Diacetylamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol

wurde bei mehrstündigem Erwärmen von Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gewonnen. Der beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuum verbleibende zähflüssige Rückstand erstarrte beim Reiben zu einer festen, weißen Masse, die aus Alkohol in Säulchen krystallisierte. Diese schmelzen bei 106°; bei weiterem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein.

0,1136 g Subst.: 23,9 ccm N (11°, 754 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_4Cl$  Ber. N 25,04 Gef. N 24,76

Leicht in Äther und heißem Alkohol löslich. Eine Probe der Diacetylverbindung, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht auf Zusatz von etwas Natronlauge, wohl unter Bildung einer Monoacetylverbindung, in Lösung und scheidet nach mehrtägigem Stehen Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ab.

#### Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (XX)

5 g Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol, mit wenig Alkohol befeuchtet, wurden mit 600 ccm einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure übergossen, wobei zunächst Verflüssigung eintrat. Das im Verlauf von einigen Stunden körnig erstarrte Produkt wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol ist sehr explosiv und zerfällt schon beim Abstreichen auf Ton mit scharfem Knall unter Zertrümmerung des Tonscherbens und Verbiegen des Nickelspatels. Ebenso tritt beim Zusammendrücken zwischen Filtrierpapier mit der Hand lebhafter Zerfall ein. Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol liefert auch in Gegenwart von unterchloriger Säure schon Azo-1,1'-o-chlorphenyl-5,5'-tetrazol.

#### Azo-1,1'-o-chlorphenyl-5,5'-tetrazol (XXIII)

wurde durch Eintragen von Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol in eine Jodkaliumlösung gewonnen. Die Azoverbindung wurde nach Zusatz von Thiosulfatlösung abgesaugt, mit

Wasser und heißem Aceton (zur Entfernung von etwa beigemengtem Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol) gewaschen und getrocknet. Weißes Krystallpulver, das bei 122° explodiert. Auch durch Schlag tritt Detonation ein. Kaum löslich in den gebräuchlichen Mitteln; aus der Lösung in kalter Schwefelsäure wird die Azoverbindung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Eine Probe, in trockenem Xylol verköcht, schied nach Abspaltung von nicht ganz  $\frac{3}{6}$  der Gesamtstickstoffmenge einen noch stickstoffhaltigen Körper ab, der bei 112° u. Zers. und Braunfärbung schmilzt. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

#### o-Chlorphenyl-5-tetrazol (XXIV)

5 g Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, wurde mit einer wäßrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit und nach und nach mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt, dann mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; weitere Mengen wurden durch Ausziehen des zur Trockne gedampften Filtrats mit Alkohol gewonnen. Feine Nadelchen, die bei 177° u. Zers. schmelzen. Eine Probe, geschmolzen und dann rasch weiter erhitzt, verpuffte unter Feuererscheinung.

0,0904 g Subst.: 24,9 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Cl Ber. N 31,05 Gef. N 31,05

Spurenweise in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Löst sich in Soda und Alkalien, nicht in Säuren. Die Lösung in wäßrigem Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen, in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag.

#### p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid (III)

Eine Aufschlammung von 20 g (70 MM) gut getrocknetem und fein zerriebenem Di-p-nitrobenzalazins<sup>1)</sup> in 300 ccm Pentachloräthan wurde nach Zusatz von etwas Jod mit einem lebhaften Strom trocknen Chlorgases behandelt bis alles Azin in Lösung gegangen war. Der beim Eindampfen der gelben Lö-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2465 (1900).

sung im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther behandelt und aus Essigester umkrystallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 164°.

0,1572 g Subst.: 22,4 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{14}H_9O_4N_4Cl$  Ber. N 16,84 Gef. N 16,56

Nicht in Wasser, schwer in Äther und auch heißem Alkohol, gut in der Hitze in Aceton und Essigester löslich.

#### p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid (VII)

Eine Aufschlammung von 15 g (50 MM) p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid in 400 ccm Alkohol wurde mit 5 g (75 MM) Natriumazid einige Zeit bei 80° verrührt, wobei der Kolbeninhalt bald zu einer dicken breiigen Masse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, mit wenig heißem Alkohol gewaschen und mit heißem Wasser von Chlornatrium und überschüssigem Natriumazid befreit, dann aus Aceton umkrystallisiert. Es wurde so ein Gemisch von feinen gelben Nadelchen des Azids und farblosen größeren Prismen des Tetrazols erhalten. Die Mengen wechseln je nach der Lebhaftigkeit und der Dauer des Erhitzens. Reines Azid wurde dann durch vorsichtiges Umkrystallisieren kleinerer Mengen aus Aceton unter Vermeidung längeren Erhitzens gewonnen. Feine Nadelchen, die auf dem Filter verfilzen. Sie schmelzen bei 244° unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung.

0,0888 g Subst.: 23,0 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$  Ber. N 28,92 Gef. N 29,15

Nicht in Wasser und Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton und Essigester löslich.

p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid verwandelt sich beim Kochen mit Aceton und Alkohol langsam, schnell bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Eisessig, Amylalkohol und Xylol in p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol.

#### p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XII)

wurde durch Erhitzen von p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid in Eisessig am Rückflußkühler oder durch Verrühren von



p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid mit Natriumazid in siedendem Amylalkohol gewonnen. Schwach gelbliches Kristallpulver, das bei 261° unter lebhafter Zersetzung und Braunfärbung schmilzt.

0,0827 g Subst.: 20,8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{14}H_8O_4N_4$  Ber. 28,92 Gef. N 28,67

Nicht in Äther, kaum in heißem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in der Hitze in Eisessig löslich.

#### Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (XVII)

Die Lösung von 6 g p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol in 100 ccm konz. Schwefelsäure wurde zur Erzielung feinsten Verteilung in Wasser gegossen. Durch diese Aufschlammung wurde unter Erwärmen Wasserdampf geleitet, so daß die Schwefelsäure auf einer Stärke von 30–40% gehalten wurde. Nach 50stündiger Versuchsdauer war nur etwa ein Drittel des Kondensationsproduktes gespalten. Der mit warmem Wasser versetzte und filtrierte Kolbeninhalt hinterließ 4 g ungelöstes p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol. Das Filtrat wurde eingedampft. Der abgeschiedene Kristallbrei durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammonsulfat befreit und der ungelöst bleibende, graubraune Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 154°.

1,978 mg Subst.: 0,678 ccm N (18°, 761 mm).

$C_7H_6O_4N_6$  Ber. N 40,77 Gef. N 40,26

Mäßig in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol löslich. Liefert, in alkoholischer Lösung mit alkoholischem  $AgNO_3$  und wenig alkoholischem Ammoniak versetzt, einen im Überschuß des letzteren und in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Die Spaltung des p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazols durch Kochen mit Salzsäure im offenen Kolben verlief so langsam, daß nach 60stündigem Erhitzen bei Anwendung einer größeren Menge nur etwa 1 g zersetzt war.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wäßrige Lösung vom Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol wurden lange,

feine Nadelchen vom Schmp. 222° gewonnen, die in Soda löslich sind und wohl p-Nitrophenyl-5-tetrazol darstellen. Schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Das gleiche Produkt wurde bei mehrstündigem Kochen von p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol mit einer Calciumhypochloritlösung am Rückflußkühler erhalten, wobei nach und nach Lösung eintrat. Das von den Verunreinigungen getrennte Filtrat wurde angesäuert, die Ausscheidung wurde durch Waschen mit Äther von p-Nitrobenzoesäure befreit und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

#### Benzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol

wurde durch Schütteln der bei der Spaltung von p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol gewonnenen schwefelsauren Mutterlaugen mit Benzaldehyd gewonnen. Das weiße Kondensationsprodukt schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 240°.

0,1024 g Subst.: 26,3 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_6$  Ber. 23,57 Gef. 23,42

Nicht in Wasser, schwer in Äther und heißem Alkohol, mäßig in Eisessig löslich.

#### m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidchlorid (IV)

Die Aufschlammung von 10 g (34 MM) m-Nitrobenzalazin<sup>1)</sup> in 200 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Zusatz von etwas Jod bei 60—70° 1 Stunde lang mit Chlor in lebhaftem Strom behandelt. Der nach Eindunsten des Filtrats unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wurde mit Äther gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Etwas gelbstichige Nadelchen vom Schmp. 144°.

0,1856 g Subst.: 28,2 ccm N (20°, 748 mm). — 0,2289 g Subst.: 0,0989 g AgCl.

$C_{14}H_8O_4N_4Cl$  Ber. N 16,85 Cl 10,69  
Gef. „ 17,01 „ 10,74

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, besser in heißem Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze in Essigester und Aceton löslich.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2462 (1900).

**m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid (VIII)**

Die Lösung von 10 g m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidchlorid in Aceton wurde mit der 3fachen Menge Alkohol versetzt, wobei die Lösung klar blieb, und mit 2,5 g Natriumazid bei 80° verrührt. Der im Verlauf von etwa einer halben Stunde ausgefallene Niederschlag stellte, aus Essigester umkrystallisiert, gelbe Nadelchen dar, die bei 134° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,0912 g Subst.: 23,5 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$  Ber. N 28,92 Gef. N 29,10

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, ziemlich in heißem Aceton und Essigester löslich.

m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid lagert sich beim Kochen mit Alkohol und Essigester langsam, schneller beim Kochen mit Eisessig in m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol um, so daß dieses sowohl aus den alkoholischen wie aus den acetonischen Mutterlaugen nach dem Eindunsten erhalten wurde.

**m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol (XIII)**

wurde durch Kochen von m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidazid in Eisessig, wobei Entfärbung eintrat, gewonnen. Aus Essigester weißes Krystallpulver, das bei 185° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1820 g Subst.: 47,4 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{14}H_9O_4N_7$  Ber. N 28,92 Gef. N 28,55

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in Alkohol, leicht in der Hitze in Aceton, Essigester und Eisessig löslich.

**Anisal-anishydrazidchlorid (V)**

wurde durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf eine Aufschlammung von Anisaldazin in Tetrachlorkohlenstoff bei 40° gewonnen. Aus Benzol gelbstichiges Pulver, das nicht ganz scharf bei 150° schmilzt.

0,1464 g Subst.: 11,8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$  Ber. N 9,26 Gef. N 9,17

Nicht in Wasser, ziemlich in der Hitze in Äther und Benzol, schwer in Alkohol löslich. Chlor wirkt auf Anisaldazin im Tetrachlorkohlenstoff bei Siedehitze unter Bildung von Anissäurenitril ein.

#### Anisal-anishydrazonhydrazid (XXVI)

Eine Lösung von Anisalanishydrazidchlorid in Benzol wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat etwa 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Flache Nadelchen und Blättchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei etwa 190—200° u. Zers. schmelzen.

0,2510 g Subst.: 43,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_4$  Ber. N 18,78 Gef. N 18,98

Nicht in Äther, schwer in Alkohol, Methanol und Essigester löslich, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung sofort in der Kälte. Die Lösung in Salzsäure scheidet nach und nach Dianisalanishydrazonhydrazid ab, während Anishydrazonhydrazid in Lösung bleibt.

Anisalanishydrazonhydrazid liefert bei vorsichtiger Einwirkung von salpetriger Säure das auch durch Umsetzung von Anisalanishydrazidchlorid mit Natriumazid entstehende Anisal-anishydrazidazid (IX).<sup>1)</sup> Dieses läßt sich durch mehrstündiges Erwärmen in Äthylalkohol in Anisalamino-1-anisyl-5-tetrazol (XIV) umlagern.

#### Dianisal-anishydrazonhydrazid

Aquimolekulare Mengen Anisal-anishydrazonhydrazid und Anisaldehyd wurden in alkoholischer Aufschlämmung bis zur Lösung erhitzt. Das eingeeengte Filtrat schied beim Erkalten spitze Nadelchen ab, die bei 149° schmelzen.

0,1298 g Subst.: 14,9 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_4$  Ber. N 13,46 Gef. N 13,38

Gut in Äther und heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

<sup>1)</sup> Ber. 55, 1300 (1922).

Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen gelben, flockigen Niederschlag, der bei 145° schmilzt.

#### Benzanilidimidhydrazid (XXVII)

Eine Lösung von 4,3 g (20 MM) Benzanilidimidchlorid in 75 ccm trockenem Petroläther wurde unter Kühlung mit Kältemischung und starkem Rühren tropfenweise mit 3,8 g (120 MM) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Die schwach gelb gefärbte Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit trockenem Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Exsiccator große schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 90°. Die Ausbeute war sehr schlecht.

2,590 mg Subst.: 0,444 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{15}H_{13}N_5$  Ber. N 19,90 Gef. N 19,62

Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen.

Der in Äther unlösliche Anteil des Reduktionsproduktes zeigte Schmelzpunkt und Eigenschaften des Triphenyltriazols.<sup>1)</sup>

Das durch Kondensation mit Benzaldehyd erhaltene Benzalbenzyliden-hydrazon-anilid stimmte in Schmp. (126°) und Eigenschaften mit dem von R. Stollé und Fr. Helwerth aus Benzaldehydhydrazidchlorid mit überschüssigem Anilin gewonnenen Präparaten überein.

Die Lösung von Benzanilidimidhydrazid in eiskalter verdünnter Salzsäure liefert, tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, einen Niederschlag von Diphenyltetrazol vom Schmp. 145°.<sup>2)</sup>

Bei dem Versuch in Benzoyl-phenylhydrazidchlorid das Halogen bei Einwirkung von Hydrazinhydrat durch Hydrazin zu ersetzen, konnte nur Anilidodiphenylpyrroldiazol vom Schmelzpunkt 263° herausgearbeitet werden.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 310 (1914).

<sup>2)</sup> Ber. 42, 2342, 3359 (1909); 43, 2913 (1910); 47, 1134 (1914); 64, 1155 (1931); C. 1929, I, 2587.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 75, 427 (1906).

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie in Leningrad

## Über die Konstitution des Tribromphenolbroms und analoger Verbindungen

Von J. Ssuknewitsch und S. Budwitzky

(Eingegangen am 6. Juni 1933)

Bei Einwirkung von Bromwasser auf Tribromphenol erhält man, wie bekannt, ein verhältnismäßig wenig stabiles Tribromphenolbrom<sup>1)</sup>, das bei Einwirkung solcher Reduktionsmittel wie schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit Brom abspaltet und mit Anilin Tribromphenol und Tribromanilin liefert.<sup>2)</sup>

Gegenwärtig wird nach Thiele<sup>3)</sup> dem Tribromphenolbrom allgemein die Struktur I des 2,4,6-Tribromcyclohexadien-(1,4)-ons-(3) zugeschrieben, ebenso wie dem Trichlorphenolchlor<sup>4)</sup>, Tetra- und Pentachlorphenolchlor<sup>5)</sup>, den Produkten der Bromwassereinwirkung auf Kresole<sup>6)</sup>, Naphthole<sup>7)</sup> usw.

Andererseits liegt die Vorstellung nahe, daß z. B. Tribromphenolbrom ein Phenoläther der unterbromigen Säure ist (II), um so mehr, als ähnliche Alkylhypobromite und Hypochlorite wohl bekannt sind und bei der Chlorierung des Alkohols<sup>8)</sup> oder der Darstellung von Chloroform, durch Einwirkung von Calciumhypochlorit auf verschiedene Alkohole<sup>9)</sup> zweifellos eine

<sup>1)</sup> Benedikt, Ann. Chem. 190, 129 (1879).

<sup>2)</sup> Benedikt, Ber. 12, 1006 (1879).

<sup>3)</sup> Ber. 33, 673 (1900).

<sup>4)</sup> Benedikt, Monatsb. Chem. 4, 233 (1883).

<sup>5)</sup> Benedikt, Monatsb. Chem. 1, 361 (1880).

<sup>6)</sup> Autenrieth, Beuttel, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 248, 116, 124 (1910).

<sup>7)</sup> Zincke, Ber. 21, 3384, 3540 (1888).

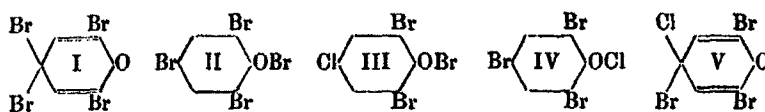
<sup>8)</sup> Chattaway, Journ. chem. Soc., London 126, 1097 (1924).

<sup>9)</sup> Ssuknewitsch, Tschilingarjan, J. Obstchej Chimiji (russ.) 2, 783 (1932).

große Rolle spielen. Die Reaktionen der Alkylhypochlorite sind denen des Tribromphenolbroms vollkommen ähnlich. So ergibt z. B. die Einwirkung von Äthylalkohol auf letzteres neben Tribromphenol auch Paraldehyd; ebenso liefert das Hypochlorit des Trimethylcarbinols mit Äthylalkohol Trimethylcarbinol und Paraldehyd. Hierbei erfolgt vermutlich teilweise Bildung des Äthylhypochlorits, das weiter der Zerlegung in Chlorwasserstoff und Acetaldehyd unterliegt. Tatsächlich kann man beim Destillieren des Alkohols, z. B. mit Trichlorphenolchlor, im Destillat Äthylhypochlorit nachweisen. Tribromphenolbrom, ebenso wie die Alkylhypobromite liefern mit Anilin Tribromanilin.

Diese Anschauungen hatten uns dazu bewogen, die Frage der Struktur des Tribromphenolbroms und der analogen Bromide und Chloride der Trihaloidphenole näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck stellten wir das noch nicht beschriebene 2,6-Dibrom-4-chlor-phenolbromid (III) sowie das 2,4,6-Tribromphenolchlorid (IV) her, die nach Thiele vollkommen identisch und die Struktur (V) besitzend, sein sollten.



Dabei erwies sich aber, daß zwei Substanzen erhalten wurden, die verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besaßen.

Das Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols stellten wir durch Einwirkung von Bromwasser auf fein verteiltes 2,6-Dibrom-4-chlorphenol in Wasser dar. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt man gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 94° schmolzen.

Die Einwirkung von Anilin auf eine Chloroformlösung dieser Substanz lieferte 2,6-Dibrom-4-chlorphenol und Tribromanilin; beim Kochen der Substanz mit Äthylalkohol erhielt man dementsprechend 2,6-Dibrom-4-chlorphenol, Paraldehyd und Bromwasserstoff.

Vollkommen analog verlief die Darstellung des Hypochlorits des Tribromphenols durch Einwirkung von Chlorwasser auf Tribromphenol. Aus Chloroform krystallisiert die Substanz in

gelben Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 115—116°. Bei Einwirkung von Anilin auf eine Chloroformlösung dieser Substanz erhielt man Tribromphenol und Trichloranilin. Mit Äthylalkohol bildeten sich entsprechend Tribromphenol und Chlorwasserstoff.

Folglich ist die erste Substanz das Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols, das Brom abspaltet und die zweite das chlorabspaltende Hypochlorit des Tribromphenols, während wir nach Thiele eine Substanz des 2,4,6-Tribrom-4-chlorhexadienon erwarten müßten, die in beiden Fällen irgend ein Haloid abspalten müßte.

Die Struktur analoger Naphthalinderivate haben wir nicht studiert, da sich das nächste Ziel dieser Arbeit zur weiteren Aufklärung der Rolle der Arylhypochloriten und -hypobromiten im Mechanismus der Phenolenhaloidierung gestaltete.

### Beschreibung der Versuche

#### Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenol

15 g 2,6-Dibrom-4-chlorphenol wurden in fein verteiltem Zustande (durch Ausfällen entsprechender Kaliumphenolaten mittels Salzsäure gewonnen) mit 500 ccm Bromwasser, das 8 g Brom enthielt, versetzt. Nach 3 stündigem Stehen, unter öfterem Rühren, wurde der Niederschlag auf einem Schottischen Trichter abgesaugt, in Chloroform aufgelöst, dann in einem Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mittels Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum in einem Kolben eingedampft.

Zur Steigerung der Ausbeute empfiehlt es sich, die Operation möglichst schnell und bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die eingedampfte Lösung wurde mit Eis abgekühlt, die ausgefallenen Krystalle auf dem Schottischen Trichter abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisiert. Das gereinigte Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenol war ziemlich stabil; seine gelben Nadeln schmolzen unter Zersetzung bei 94°.

Bestimmung von aktivem Brom mittels Hyposulfit oder arseniger Säure

0,1504 g Subst.: Gef. Br 0,0818.

(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>ClOBr)

Ber. Br 0,0829



**Abspaltung von aktivem Brom mittels Anilin**

4 g frisch umkrystallisiertes Hypobromit des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols wurden in Chloroform aufgelöst, mit einer Chloroformlösung von etwa 0,5 g Anilin versetzt und die Lösung nach einer Stunde erhitzt. Nach dem Verschwinden der Reaktion auf aktives Brom mit Kaliumjodid wurde die Chloroformlösung mit verdünnter Salzlösung versetzt und geschüttelt. Der salzsaure Extrakt wurde mit frischem Chloroform extrahiert, dann bis zur Entfernung des Chloroforms gekocht und schließlich mit Kalilauge allmählich versetzt. Der weiße Niederschlag ergab nach Umkrystallisierung aus Ligroin lange Nadeln von 2,4,6-Tribromanilin, Schmp. 119°.

Die Chloroformlösung wurde mit Kalilauge gewaschen. Aus der Lauge fällt Säure einen weißen Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 88—89° schmilzt: 2,6-Dibrom-4-chlorphenol.

Die Reaktion mit Anilin kann auch in alkoholischer Lösung verlaufen.

**Abspaltung vom aktiven Brom mittels Äthylalkohol**

In einem kleinen Würzchen Kolben wurden 3 g des Hypobromits mit 5 g Äthylalkohol versetzt und aus der Mischung  $\frac{2}{3}$  der ursprünglichen Alkoholmenge auf einem Sandbade abdestilliert. Das Destillat wurde in einem Probierring, das mit einer wäßrigen Lösung von halogenfreiem Natriumcarbonat beschickt war, aufgefangen, sodann zur Trockne verdampft und vorsichtig erhitzt. Im trocknen Rückstand wurde das Halogen qualitativ bestimmt; es war Brom.

Aus dem alkoholischen Rückstand im Kolben wurde nach Umkrystallisieren aus Alkohol eine Substanz vom Schmelzpunkt des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols erhalten.

**Hypochlorit des 2,4,6-Tribromphenol  
und Abspaltung von aktivem Chlor daraus**

40 g fein verteiltes Tribromphenol wurden mit von 5 Liter gesättigten Chlorwassers behandelt. Nach 4 Stunden wurde der Rückstand abgesaugt und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Das Hypochlorit des 2,4,6-Tribromphenols bildet nadel-  
förmige Krystalle (Schmp. 115—116°). Die Substanz war be-  
deutend stabiler als das Hypobromit des Tribromphenols  
oder das des von uns beschriebenen 2,6-Dibrom-4-chlor-  
phenols.

0,4200 g Subst.: Gef. Cl 0,0402.

(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>OCl) Ber. Cl 0,0408

Die Umsetzung mit Anilin lieferte 2,4,6-Tribromphenol  
(Schmp. 94°) und 2,4,6-Trichloranilin (Schmp. 78°).

Erwärmen mit Alkohol gab 2,4,6-Tribromphenol, wobei  
Chlor und auch Spuren von Brom qualitativ bestimmt wurden.

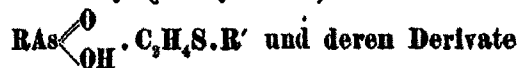
Es ist darauf hinzuweisen, daß die Schmelzpunkte des  
Hypochlorits des 2,4,6-Tribromphenols und dessen Isomeren,  
des Hypobromits des 2,6-Dibrom-4-chlorphenols, besonders des  
letzteren, nicht mit allzu großer Genauigkeit bestimmt werden  
können, da vermöge der Dauer der Operationen eine mehr  
oder minder starke Zersetzung jener Substanzen eintritt.

Mitteilung aus dem 2. Chemischen Institut der früheren Technischen  
Hochschule in Moskau

## Über Arsenderivate organischer Sulfide

I. Mitteilung:

Sekundäre Phenyl-( $\beta$ -alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus



Von S. M. Scherlin und A. I. Jakubowitsch

(Eingegangen am 2. Mai 1933)

In den bisher durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Arsenverbindungen fehlt das Studium arsenhaltiger Dialkyl- und Arylalkylsulfide; als das einzige bisher beschriebene fettaromatische Sulfonderivat dieses Typus ist zu nennen die von Barber<sup>1)</sup> kurz beschriebene Methylphenyl-sulfon-p-arsonsäure. Außerdem ist hier die zu den aromatischen Arsen-Sulfidderivaten gehörige Diphenyl-sulfido-arsonsäure anzuführen, die von Roberts und Turner<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Damit ist aber auch die Zahl der bekannten Arsenderivate organischer Sulfide erschöpft. Uns erschien es nun nicht uninteressant, Verbindungen dieser Art herzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren.

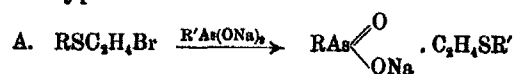
Die von uns benutzte Darstellungsweise besteht darin, daß Monobromderivate der Sulfide mit alkoholisch-wäßrigen Lösungen von Natriumsalzen der Arsinsäuren umgesetzt wurden. Die als Ausgangsmaterial notwendigen Hydroxylderivate wurden aus den Kaliumverbindungen der Mercaptide durch Umsetzung mit Äthylenchlorhydrin erhalten. Unter ihnen verdient das bisher noch unbekannte Isoamyl- $\beta$ -oxyäthyl-sulfid erwähnt zu

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc., London 133, 2047 (1930).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc., London 120, 1207 (1926).

werden, das eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit darstellt, ferner das von Kirner und Richter<sup>1)</sup> als Flüssigkeit beschriebene Phenyl- $\beta$ -oxyäthyl-sulfid, welches aber in reinem Zustand in Form von farblosen, bei 11,5° schmelzenden Kristallen erhalten wird. Durch Behandlung der Hydroxylverbindungen mit Phosphortribromid wurden die bisher noch nicht beschriebenen bromierten Sulfide gewonnen, nämlich das Isoamyl-, das Phenyl- und das Äthyl- $\beta$ -bromäthyl-sulfid. Diese Verbindungen sind ölige, wenig stabile Flüssigkeiten, die bei der Destillation eine geringe Zersetzung erleiden und sich beim Aufbewahren unter Trübung zersetzen. Im besonderen kommt es beim Stehenlassen von Äthyl- $\beta$ -bromäthyl-sulfid zur Ausscheidung einer farblosen, kristallinen Substanz, die wir aber nicht näher untersucht haben.

Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Sulfide, die in  $\beta$ -Stellung Brom enthalten, konnte die Bildung der erwarteten Säuren nicht festgestellt werden, dagegen führten die Salze der Aryl- und Alkylarsinsäuren zur Bildung von Arsonsäuren des Typus A.



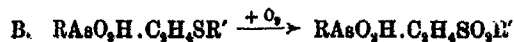
Wenn diese Substanzen auch nur geringe Mengen von Halogenwasserstoffsäure enthalten, so stellen sie dicke Öle dar; in dieser Form erhielten wir sie gewöhnlich aus dem Reaktionsgemisch. Um die so erhaltene Phenyl- $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid-arsonsäure in kristallinischer Form zu erhalten, wurde sie in alkoholischer Lösung mit Kaliumcarbonat in der Kälte behandelt. Dabei wird ein großer Teil der vorhandenen Halogenwasserstoffsäure neutralisiert und der Alkohol getrocknet, wodurch die Säure (I) kristallisiert erhalten werden kann. Natürlich ist eine derartige Aufarbeitung mit einigem Materialverlust verbunden.



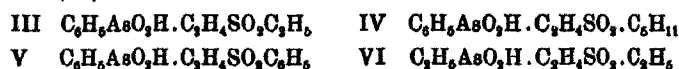
Die zweite von uns erhaltene Säure, die Phenyl- $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid-arsonsäure (II), ließ sich dagegen nur über das Calciumsalz in reinem Zustand gewinnen. Die angeführten

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3413 (1929).

Verbindungen stellen in reinem Zustand stabile, farblose, ziemlich tief schmelzende, krystalline Substanzen dar, die unter der Einwirkung von Salzsäure in nicht krystallisierende Öle übergeführt werden. Diese Eigenschaft der Sulfide der Arsonsäuren hängt augenscheinlich damit zusammen, daß es zur Bildung unlöslicher salzartiger Verbindungen mit der Salzsäure kommt. Die Schwierigkeiten in der Reindarstellung der beschriebenen Verbindungen führten uns dazu, die Herstellung von Derivaten zu versuchen. Wurde das nach Ablauf der Reaktion erhaltene Öl mit einem Überschuß von Perhydrol behandelt, so gelingt es, die Sulfone vom Typus B zu erhalten, die leicht in krystallinem Zustand zu gewinnen sind.



Auf diese Art wurden folgende Sulfon-Arsonsäuren erhalten: Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (III), Phenyl-( $\beta$ -äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure (IV), Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure (V) und Äthyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (VI).

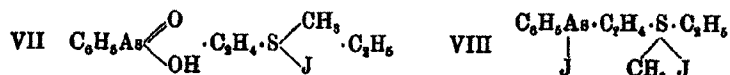


Diese Verbindungen sind farblose, sehr gut krystallisierende Substanzen, die in Wasser, Alkohol und Salzsäure löslich sind. Bemerkenswert ist die große Widerstandsfähigkeit der Sulfon-arsonsäuren gegen Oxydationsmittel; so bleibt die Säure (III) unverändert, wenn man sie mit siedender Salpetersäure ( $d = 1,42$ ) behandelt und die Salpetersäure dann auf dem Wasserbad abdampft. Die Einwirkung von Permanganat auf die essigsaure Lösung der Säure (III) führt nur zu einer teilweisen Zerstörung der Substanz, denn ein Teil läßt sich in unveränderter Form wiedergewinnen.

Zu unterstreichen ist die außerordentliche Leichtigkeit, mit der der Sulfid Schwefel zum Sulfon zu oxydieren ist, ein Vorgang, der schon bei der Behandlung der Sulfidverbindungen mit verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösungen zu beobachten ist. Um z. B. die Säure (I) zum Sulfoxyderivat zu oxydieren, wurde sie in der Kälte mit einem Überschuß von 1,5 oder 3% Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt. Man erhält dabei ein gut krystallisierendes Produkt, das aber nicht das erwartete Sulfoxyd,

$C_6H_5AsO_2HC_2H_4SOC_2H_5$ , darstellt, sondern die Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (III). Eine ähnliche Oxydierung der Säure (II) mit 10% Wasserstoffsuperoxydlösung führt zur entsprechenden Sulfonarsonsäure (V).

Berücksichtigt man diese Feststellungen, so erschiene es interessant, den von S. Krischna und R. Krischna<sup>1)</sup> beschriebenen Fall näher zu untersuchen, in dem die Oxydation des p,p'-Dimercapto-arsenobenzols ( $HSC_6H_4As-$ )<sub>2</sub> mittels Wasserstoffsuperoxydlösung zur Bildung von p-Mercapto-phenyl-arsonsäure führt, was auf eine auffallende Unempfindlichkeit der Mercapto-Gruppe gegen Oxydationsmittel hinweist. Versuche, die Sulfoxydderivate durch Einwirkung von Brom auf die Sulfidverbindungen nach der Methode von Zinke und Trohneberg<sup>2)</sup> zu gewinnen, schlugen gleichfalls fehl. Die Sulfide addieren wohl Brom, aber es kommt zu einer völligen Zerstörung des Moleküls, wir konnten beim Versuch mit der Säure (I) eine geringe Menge von Phenylarsonsäure isolieren. Versuche, aus der ungereinigten Säure (I) die Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-arsonsäure (VII) herzustellen, führten zu einem unerwarteten Ergebnis. Beim Auflösen der öligen Säure (I) in überschüssigem Methyljodid kommt es wohl, wie wir feststellten, zur Anlagerung von Jodmethyl an den Sulfidschwefel, aber das erhaltene Reaktionsprodukt ist nicht das erwartete Sulfoniumjodid der Arsonsäure (VII), sondern das Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin (VIII).

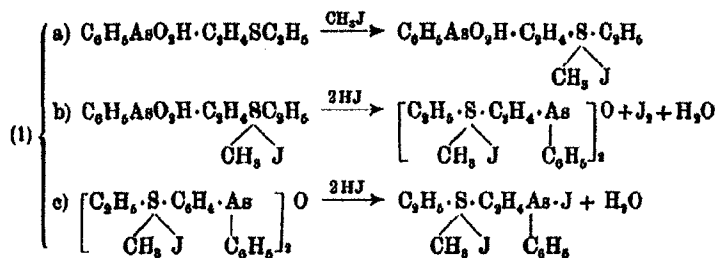


Den Bildungsmechanismus der Verbindung (VIII) kann man sich folgendermaßen vorstellen: Die Sulfoniumjodide der Sulfide, die das Ausgangsprodukt verunreinigen, und ebenso ein Teil des intermediär gebildeten Sulfoniumjodids der Arsonsäure bilden unter der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, die vom Ausgangsmaterial herrühren, freie Jodwasserstoffsäure. Diese reduziert das Sulfoniumjodid der Arsonsäure zum Arsin-oxyd, das dann mit dem Jodwasserstoff reagiert und zur Bildung

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1930, I, 202.

<sup>2)</sup> Ber. 43, 873 (1910).

des entsprechenden Jodarsins (VIII) führt. Wir nehmen somit an, daß die Bildung des Sulfoniumjodids des Jodarsins nach dem Schema (1) in 3 Phasen verläuft:



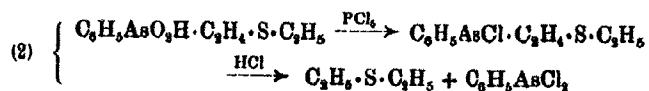
Daß dieses Schema viel Wahrscheinlichkeit an sich hat, wird in erheblichem Maße durch folgende Versuche unterstrichen: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die chemisch reine Säure (I) konnten wir ein zersetzliches, farbloses, krystallines Sulfoniumjodid der Arsonsäure (VII) gewinnen, was mit dem 1. Teil (a) unseres Schemas in Übereinstimmung steht. Säuert man die farblose alkoholische Lösung des Sulfoniumjodids der Säure (VII) mit Salzsäure an, so färbt sich die Lösung intensiv infolge einer Ausscheidung von Jod. Dieses Reaktionsstadium entspricht der 2. Gleichung (b) des Schemas (1). Allerdings ist unter diesen Bedingungen die Menge entstandener Jodwasserstoffsäure ungenügend, um das gebildete Oxyd in das Jodarsin überzuführen, und nur der Zusatz einer alkoholischen Kaliumjodidlösung führt zur Ausscheidung des Sulfoniumjodids des Jodarsins (VIII). Die Sulfoniumjodid-arsonsäure (VII) stellt ein zersetzliches, farbloses und schwer krystallisierendes Produkt dar, das sich beim Aufbewahren unter Jodabscheidung zersetzt. Das dieser Säure entsprechende Jodarsin (VIII) ist dagegen ein stabiles, intensiv gefärbtes und gut krystallisierendes Produkt.

Durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Arsonsäuren ließen sich die entsprechenden Chlorarsine gewinnen; so entstanden aus den Sulfonsäuren die Chloride vom Typus C.



Die Chloride vom Typus D konnten aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustand isoliert werden. Als wir z. B. die Phenyl-(β-äthyl-äthyl-sulfid)-arson-

säure (I) mit Phosphortrichlorid umsetzten, so erhielten wir nach der Zersetzung des Überschusses an letzterem an Stelle des erwarteten Chlorids  $C_6H_5AsCl \cdot C_6H_5SC_2H_5$  Phenyl-dichlorarsin. Dasselbe Ergebnis hatte die Reduktion mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung. Die Bildung des Phenyl-dichlorarsins könnte wohl nach Schema (2) vor sich gehen:



Wird Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure(II) in gleicher Weise aufgearbeitet, so erhält man nach der Zerstörung des überschüssigen Phosphortrichlorids ein öliges Produkt, das anscheinend Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid)-arsinchlorid  $C_6H_5AsCl \cdot C_6H_5SC_2H_5$  darstellt. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Oxydation dieses Produktes mit Wasserstoffsuperoxyd die Sulfonarsonsäure (V) ergibt. Versucht man das Chlorid im Vakuum zu destillieren, so verwandelt es sich in eine gelartige Masse, aus der lediglich Phenyl-dichlorarsin übergeht. Im Gegensatz dazu sind die von uns isolierten Sulfonarsinchloride, nämlich das Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid (X) und das Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid (XI)

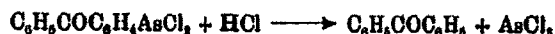


farblose, krystallisierbare und beständige Körper, die durch ein Erhitzen mit Salzsäure keine Veränderungen erleiden. Dieses eigentümliche Verhalten der von uns beschriebenen Halogenarsine kann als interessantes Beispiel dafür dienen, wie sich die Festigkeit der Bindung des Arsens mit verschiedenen Radikalen ändert in Abhängigkeit von deren Struktur. Eine zu diesen Befunden analoge Aufspaltung ist bekannt<sup>1)</sup>, es ist die, welche in allgemeiner Weise heterocyclische Derivate des dreiwertigen Arsens unter dem Einfluß von Chlorwasserstoffsäure erleiden. Dagegen ist das Verhalten von tertiären, ebenso aber auch von primären und sekundären Halogenarsinen gegenüber Chlorwasserstoffsäure noch nicht untersucht. Lediglich ein einziger Fall einer Aufspaltung eines primären Halogenarsins mittels Salzsäure ist bekannt, nämlich der des Benzophenon-

<sup>1)</sup> Seide u. Gorski, Ber. 62, 2186 (1929); Gibson u. Johnson, Journ. chem. Soc., London 1931, 2618.



p-dichlorarsins<sup>1)</sup>; diese zerfällt nach folgender Gleichung in Benzophenon und Arsenrichlorid:



Im Gebiet der sekundären Derivate wurde nur der Zerfall des Diphenylchlorarsins untersucht<sup>2)</sup>, der sich bei 250° nach folgender Gleichung vollzieht:



Die Lösung der Bindung zwischen dem Arsen und dem Kohlenstoffatom ist somit bei den verschiedenen untersuchten Fällen an ganz verschiedene Temperaturbedingungen gebunden, angefangen von verhältnismäßig hohen Temperaturen (250°) bis zum Zerfall der von uns beschriebenen Chloride, der in der Kälte im Augenblick der Entstehung stattfindet. Dieses Verhalten zeigt deutlich die verschiedene Festigkeit der Bindung des Arsens an den Kohlenstoff auf. Zur Lösung der Frage, wie die Struktur der Radikale, die mit einem dreiwertigen Arsenatom verbunden sind, auf die Festigkeit dieser Bindung einwirkt, liegt noch kein hinreichendes Versuchsmaterial vor, doch sei auf den Zusammenhang zwischen Festigkeit der Bindung und Sättigungsgrad des gebundenen Radikals hingewiesen. So zerfallen von allen untersuchten Verbindungen am leichtesten die von uns beschriebenen sekundären Chlorarsine, die das ungesättigte zweiwertige Schwefelatom enthalten. Mit dem Übergang zu den Halogenarsinen, die den Schwefel in seiner vier- oder sechswertigen Form enthalten, wächst die Beständigkeit des Moleküls gegenüber Salzsäure ganz erheblich, wie die Eigenschaften des beschriebenen Sulfonium-jodid-jodarsins (VIII) und der Sulfonarsinchloride (X, XI) beweisen.

Zusammenfassend kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn im Molekül von sekundären Arsenderivaten sich ein zweiwertiges Sulfid-Schwefelatom vorfindet, so wird die Bindung zwischen dem schwefelhaltigen Radikal und dem Arsenatom geschwächt, vorausgesetzt, daß das Arsenatom in der dreiwertigen Form vorliegt und mit einem Halogenatom verbunden ist.

<sup>1)</sup> Lewis u. Cheetham, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2117 (1921).

<sup>2)</sup> Razuwajew u. Koton, Chem. Journ. Ser. A. Journ. Allg. chem. 2, [64], 529 (1932) (russisch).

2. In arsenhaltigen Derivaten von Sulfiden führt das Vorhandensein der Arsengruppe zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Schwefels, was in der außerordentlich leichten Oxydierbarkeit des Sulfidschwefels und in der leichten Bildungsmöglichkeit der Sulfoniumjodide zum Ausdruck kommt.

Die weitere Untersuchung von Verbindungen dieses Typus wird fortgesetzt.

### Versuchstoff

#### 1. Äthyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid

Unter Kühlen und Umrühren versetzt man 70 g  $\beta$ -Oxy-äthyl-sulfid tropfenweise mit 80 g Phosphortribromid, worauf man dann  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und das abgeschiedene farblose Öl von der wäßrigen Schicht getrennt, dann wird es mit 1 Prozent Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen und hierauf in benzolischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 70 g. Das Sulfid stellt ein farbloses, dickes, unangenehm riechendes Öl dar, das bei 12 mm Druck bei 60° siedet.

$$D_{20} = 1,417; n_D = 1,5242.$$

Ber. Mol.-Ref. 36,227 Gef. Mol.-Ref. 36,500

Brombestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,2471 g. Verbrauch an  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>: 14,45 ccm.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>BrS Ber. 47,51 Gef. 46,73

#### 2. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As·O<sub>2</sub>H·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Eine Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 325 ccm Wasser wird mit 52 g Phenyldichlorarsin, gelöst in 75 ccm Alkohol, versetzt; in diese Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure werden nun unter lebhaftem Rühren 80 g Äthyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid eingetragen. Die Umsetzung, die ohne merkliche Wärmeentwicklung vor sich geht, wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das Bromid wurde tropfenweise im Verlaufe von 2,5—3 Stunden zugefügt, worauf das Gemisch noch 3—4 Stunden lang gerührt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Reaktions-

gemisch besitzt einen spezifischen Geruch und stellt eine klare Flüssigkeit dar, auf deren Oberfläche lediglich eine geringe Ölschicht schwimmt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird das Öl abgetrennt und die Lösung mit Salzsäure kongsauer gemacht. Das abgeschiedene hellgelbe Öl wird von der wäßrigen Lösung getrennt, die darauf auf dem Wasserbad teilweise eingedampft wird, wobei sich noch etwas Öl abscheidet. Das so erhaltene Öl wird in alkoholischer Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet, worauf der Alkohol im Vakuum abdestilliert und das zurückgebliebene unreine Öl in dünner Schicht auf eine flache Glasplatte aufgetragen wird. Beim Abkühlen geht das Öl in eine sirupartige, zähe Masse über, deren größerer Teil nach 3—5 Tagen krystallinisch geworden ist; manchmal erhält man auch eine vollständig krystallisierte, harte Masse. Das Gemisch von Öl und Krystallen wird auf Tontellern abgepreßt und das erhaltene glänzende Produkt aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält so kurze, farblose Nadeln oder sechseckige Prismen (Schmp. 90—91°). Ausbeute 11,5 g. Das Produkt ist in Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff löslich, ebenso in heißem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisiert. Es löst sich nicht in Salzsäure ( $d = 1,19$ ), sondern verwandelt sich dabei in ein Öl.

Bestimmung des Arsen- und des Schwefelgehaltes nach Carius:

Einwaage: 0,3259 g.  $Mg_3As_2O_7$ : 0,1739 g.  $BaSO_4$ : 0,2885 g.

$C_{10}H_{15}O_2SAs$	Ber. As 27,77	Gef. As 27,37
	Ber. S 11,68	Gef. S 11,65

### 3. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure

3 g Säure (Schmp. 90—91°) werden portionsweise in 15 ccm Phosphortrichlorid eingetragen, wobei wegen der starken Wärmeentwicklung mit Eis gekühlt werden muß. Um den Überschuß an Phosphortrichlorid zu zerstören, wird das Reaktionsgemisch auf mit salzsaurem Wasser versetztes Eis gegossen. Das sich am Boden des Gefäßes absetzende dünnflüssige Öl wird abgetrennt, zum größeren Teil in Benzol gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet. Der übriggebliebene Teil des rohen Öles wird mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, wobei farblose Nadeln von Phenylarsonsäure (Schmp. 158—160°) erhalten werden.

Das im Benzol gelöste Öl wurde nach dem Abdestillieren des Benzols der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 10 bis 11 mm Druck zwischen 127—130° eine farblose Flüssigkeit überging, die sich als Phenyldichlorarsin erwies.

#### 4. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid).



30 g ungereinigte Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure in öligem Zustand, nach der im Versuch 2 geschilderten Methode gewonnen und in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, werden zu 15 ccm Alkohol + 20 g Jodmethyl zugesetzt. Die Lösung bildet beim Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur eine dicke, breiartige Masse von kanariengelber Färbung. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol wird die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Orangegelbe Nadeln, die unter Aufschäumen bei 105—106° schmelzen und dabei in eine dunkelbraune Flüssigkeit übergehen. Ausbeute an reinem Sulfoniumjodid 2,5 g. Die Verbindung ist in Alkohol löslich und zerfällt in Wasser. Ihre Bildung kann durch einstündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler erheblich beschleunigt werden.

Bestimmung des Jodgehaltes nach Stepanow:

Einwaage: 0,1421 g. Verbrauch an n/10-AgNO<sub>3</sub>: 5,58 ccm.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>SJ<sub>2</sub>As Ber. J 49,80 Gef. J 49,88

Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Asboth:

Einwaage: 0,2431 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1094 g.

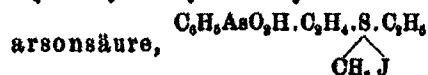
C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>SJ<sub>2</sub>As Ber. 6,27 Gef. 6,18

Bestimmung des Arsengehaltes nach Carius:

Einwaage: 0,4782. Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 0,1840 g.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>SJ<sub>2</sub>As Ber. 14,04 Gef. 13,53

Die Zerstörung der Substanz wurde in 2 Rohren durchgeführt mit der Einwaage 0,2542 g bzw. 0,2240 g. Die Inhalte beider Rohre wurden gemeinsam aufgearbeitet.

5. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-

2 g Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure (Schmp. 90—91°) werden in 5 ccm Methyljodid aufgelöst. Beim Stehen über Nacht hat sich das Reaktionsgemisch in eine farblose Krystallmasse verwandelt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen in einer Kältemischung fallen farblose kleine Nadeln aus (Schmp. 97—100°). Ausbeute 2,4 g.

Bestimmung des Jodgehaltes nach Stepanow:

Einwaage: 0,2408 g. Verbrauch an n/10-AgNO<sub>3</sub>-Lösung: 5,75 ccm.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>SA<sub>2</sub>J Ber. 30,54 Gef. 30,29

6. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jodarsin aus dem Sulfonium-jodid der Arsonsäure

Die farblose Lösung von 0,3 g Sulfoniumjodid in 1,5 ccm Alkohol wird mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, wodurch die Lösung sofort eine starke Jodfärbung annimmt. Man versetzt nun mit einigen Tropfen einer alkoholischen Jodkalilösung und erhitzt zum Sieden. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich das Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jodarsin in orangegelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden (Schmp. 105—106°). Eine Mischprobe mit dem im 4. Versuch erhaltenen Produkt zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

7. Einwirkung von Brom auf Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure

2,76 g der Säure (Schmp. 90—91°) werden in 3 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1,6 g Brom in 3 ccm Eisessig versetzt. Das Brom wird augenblicklich entfärbt, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildet, der aber rasch wieder verschwindet. Das Reaktionsgemisch besitzt einen Geruch, der an Äthyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid erinnert. Nach dem Ausgießen in eine Lösung von 6 g Ätznatron in 25 ccm Wasser versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo, dampft die Lösung dann auf dem Wasserbad ein

und zieht den Rückstand mit heißem Alkohol aus. Der Alkohol wird abdestilliert und der geringe Rückstand aus Wasser umkrystallisiert, wobei Nadeln erhalten werden, die alle Eigenschaften der Phenylarsonsäure aufweisen.

### 8. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon-)arsonsäure,



a) Oxydation der Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure mit 3% Wasserstoffsperoxydlösung. 0,3 g Säure (Schmp. 90—91°) werden mit 5 ccm 3% Wasserstoffsperoxydlösung oxydiert. Die bei Zimmertemperatur durchgeführte Reaktion ist von keiner merkbaren Wärmeentwicklung begleitet. Nach 1½—2 Stunden, wobei öfters umgeschüttelt wird, ist die Säure fast vollständig in Lösung gegangen. Beim Stehen über Nacht kommt es zur Ausscheidung des Oxydationsproduktes, der Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon-)arsonsäure in Form von gut ausgebildeten, farblosen Prismen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Säure in Form von glänzenden rhombischen Plättchen, Schmp. 177°. Ausbeute 0,2 g. Das Produkt ist unlöslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, aus dem es beim Erkalten in farblosen Nadeln auskrystallisiert.

#### Arsenbestimmung nach Rupp:

Einwaage: 0,1545 g. Verbrauch an n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10,23 ccm.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 24,51 Gef. 24,74

#### Schwefelbestimmung nach Asboth:

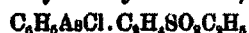
Einwaage: 0,1946. BaSO<sub>4</sub>: 0,1490 g.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 10,45 Gef. 10,26

b) Darstellung der Sulfon-arsonsäure aus roher Sulfid-arsonsäure. Aus 21 g Phenyl-dichlor-arsin und 92 g Äthyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid wird gemäß Versuch 2 die Sulfid-säure in Form eines Öles erhalten; nach dem Waschen mit Wasser wird sie in Wasser emulgiert und dann durch langsamen Zusatz von Wasserstoffsperoxydlösung oxydiert. Dabei kommt es zu einer starken Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose, glänzende, rhombische Plättchen, Schmp. 177°.

Eine Mischprobe mit Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure, die bei Versuch 8a erhalten worden war, ergab keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute 12,7 g.

### 9. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid,



16 g Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure werden in der Kälte in 50 ccm Salzsäure ( $d = 1,19$ ) gelöst; nach Zusatz von etwas Jod wird die Lösung bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff im Verlaufe von 2 Stunden gesättigt. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmeentwicklung. Es kommt am Boden des Gefäßes zur Abscheidung eines Öles, das beim Stehen fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Chlorid in Form von farblosen Plättchen. Schmp.  $66^\circ$ . Ausbeute 15,5 g. Die Substanz ist löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, schwer löslich in Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus Äther erhält man sie in Form von farblosen Nadeln. Sie löst sich in heißem Wasser, aus dem sie zum Teil unverändert in Form von farblosen Nadeln ausfällt. Versetzt man das wäßrige Filtrat mit etwas Salzsäure, so tritt eine Trübung und eine weitere Ausscheidung von Chlorid ein.

#### Arsenbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2803 g.  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ : 0,1402.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClSAs}$  Ber. 24,35 Gef. 24,15

#### Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,3170.  $\text{BaSO}_4$ : 0,2454.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClSAs}$  Ber. 10,37 Gef. 10,77

#### Chlorbestimmung nach Stepauow:

Einwaage: 0,1975 g. Verbrauch an  $n/10\text{-AgNO}_3$ : 6,16 ccm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClSAs}$  Ber. 11,86 Gef. 11,08

### 10. Isoamyl- $\beta$ -oxy-äthyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SC}_2\text{H}_5\text{OH}$

(Experimentell bearbeitet von Stud. Smirnow)

Die konz. wäßrige Lösung des Kaliummercaptids, die aus 130 g Isoamyl-mercaptid und 75 g Ätznatron hergestellt ist, wird mit Eis gekühlt und unter gutem Umrühren mit 125 g Äthylchlorhydrin tropfenweise versetzt. Das Reaktions-

gemisch erwärmt sich dabei ein wenig und scheidet sich zum Schluß in 2 Schichten. Durch Zusatz von Wasser bringt man das Kaliumchlorid zur vollständigen Lösung, entfernt die obere Schicht und zieht die untere mit Äther aus. Die Hauptmasse und der ätherische Extrakt werden mit Kaliumcarbonat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Öl im Vakuum destilliert. Ausbeute 144 g. Das Produkt stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die bei 10 mm Druck bei 110—111° siedet.

$D_{16} = 0,948$ ,  $n_D = 1,475$ . Ber. Mol.-Ref. 48,06 Gef. Mol.-Ref. 48,83

### 11. Isoamyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid, $C_6H_{11}SC_2H_4Br$

(Experimentell bearbeitet von Stud. Smirnow)

70 g Isoamyl- $\beta$ -oxy-äthyl-sulfid werden gemäß Versuch 1 mit 50 g Phosphortribromid behandelt. Nach der Trocknung und der Destillation im Vakuum werden 80 g Brom-sulfid gewonnen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 13 mm Druck bei 102° siedet.  $D_{18,5} = 1,524$ .

Brombestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,2128 g. Verbrauch an  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>: 9,86 ccm.

$C_7H_{13}SBr$  Ber. 87,88 Gef. 87,08

### 12. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure,



In der früheren Versuchen entsprechenden Weise werden 32 g Phenylchlorarsin, 100 ccm Alkohol, 32 g Ätznatron und 400 ccm Wasser gemischt und zur so erhaltenen Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure unter starkem Rühren 30 g Isoamyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid zugesetzt. Nach 2—3 stündigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, filtriert dann durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter und versetzt die homogene Lösung mit Salzsäure, bis die Lösung kongosauer ist. Das abgeschiedene Öl wird nach dem Waschen mit Wasser mit Perhydrol oxydiert, derart, daß das Öl in Wasser emulgiert und dann allmählich mit Perhydrol versetzt und schließlich auf dem Wasserbad erwärmt wird. Das farblose Oxydationsprodukt wird hauptsächlich in Form eines Öles erhalten, das beim Erkalten krystallisiert. Die Säure wird



nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser in Form von farblosen, langen Krystallen erhalten (Schmp. 139,5—140,5°). Ausbeute 21 g. Das Produkt ist in heißem Wasser schwer löslich, löslich in Aceton, aus dem es in Form von kleinen, farblosen Nadeln krystallisiert.

## Arsenbestimmung nach Rupp:

Einwaage: 0,2844 g. Verbrauch an n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 15,91 ccm.

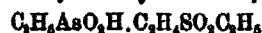
C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 21,55 Gef. 21,01

## Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,2486 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1725 g.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 9,19 Gef. 9,59

## 13. Äthyl-(β-äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure,



Gemäß Versuch 2 wird aus 56 g Äthylchlorarsin, 75 ccm Alkohol, 55 g Ätznatron und 400 ccm Wasser eine Lösung des Natriumsalzes der Äthylarsinsäure hergestellt, in die dann tropfenweise 70 g Äthyl-β-brom-äthyl-sulfid eingetragen werden. Nach 6stündigem Rühren wird die alkalische Lösung, die kein Öl enthält, bis auf ungefähr 200 ccm eingeengt und nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Salze mit Salzsäure kongosauer gemacht. Das dabei ausfallende Öl wird mit überschüssigem Perhydrol oxydiert, worauf man die homogene Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Nachdem so fast das ganze Wasser entfernt worden ist, fallen farblose Krystalle aus, die mit einem Öl verunreinigt sind. Nach dem Absaugen wird mit Aceton gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln (Schmelzpunkt 164—165°). Ausbeute gering. Die Säure ist löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

## Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2016 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1876 g.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 12,40 Gef. 12,75

14. Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br

22 g Phenyl-β-oxy-äthyl-sulfid werden mit 22 g Phosphortribromid behandelt, wie es in Versuch 1 beschrieben ist. Nach

dem Trocknen und der Destillation im Vakuum werden 26 g Phenyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid erhalten in Form eines farblosen, schweren, stark lichtbrechenden Öles von spezifischem Geruch.

Sdp.<sub>10</sub> = 140—141°, Sdp.<sub>3,7</sub> = 110°, Sdp.<sub>2,5</sub> 105—106°.  $D_{15} = 1,4456$ .  $n_D = 1,611$ .

Ber. Mol.-Ref. 51,098 Gef. Mol.-Ref. 52,1

Brombestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,3092 g. Verbrauch an  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>: 14,16 ccm.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>SBr Ber. 36,86 Gef. 36,60

### 15. Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure,



Zur Lösung des Natriumsalzes der Phenylarsinsäure, hergestellt aus 20 g Phenyldichlorarsin, 20 ccm Alkohol, 16 g Ätznatron und 150 ccm Wasser, werden unter starkem Rühren 25 g Phenyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid tropfenweise im Laufe einer Stunde zugesetzt. Danach wird noch 3 Stunden bei gewöhnlicher und eine Stunde bei Wasserbadtemperatur gerührt. Die Mischung stellt zum Schluß eine Flüssigkeit dar, aus der sich ein schweres Öl abgeschieden hat. Durch Zusatz von 60—100 ccm Alkohol erhält man eine homogene, klare Lösung. Diese läßt man über Nacht stehen, worauf durch Zufügen von Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 600—700 ccm die öligen Beimischungen ausgefällt werden, die in der alkalischen wäßrigen Lösung unlöslich sind. Das ausgeschiedene Öl wird mit heißem Wasser ausgezogen und die vereinigten wäßrigen Lösungen mit Salzsäure kongosauer gemacht. Das sich dabei ausscheidende schwere Öl wird mit einem Überschuß an Perhydrol in der früher beschriebenen Weise oxydiert. Beim Abkühlen scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch die fast farblose Säure aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in Form von langen Nadeln. Schmp. 192—193° (unter geringer Zersetzung). Ausbeute 7 g. Die Substanz ist in siedendem Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, aus dem sie in Form farbloser, glänzender Nadeln krystallisiert.

Arsenbestimmung nach Carius:

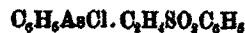
Einwaage: 0,3359 g. Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 0,1435 g.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 21,19 Gef. 20,63

## Schwefelbestimmung nach Asboth:

Einwaage: 0,8007 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1965 g.C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 9,04 Gef. 8,97

## 16. Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid,



20 ccm Phosphortrichlorid werden allmählich mit 8,5 g Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure versetzt. Darauf wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach der üblichen Anarbeitung ausfallende feste Chlorid wird aus 60%, mit ein wenig Salzsäure versetztem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, kurze Nadeln, Schmelzpunkt 90—91°. Ausbeute 1,5 g. Das Chlorid ist in Alkohol und Essigester löslich und zerfließt in Aceton.

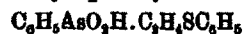
## Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2655 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1800 g.C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>ClSA<sub>3</sub> Ber. 8,97 Gef. 9,29

## Chlorbestimmung nach Stepanow:

Einwaage: 0,1409 g. Verbrauch an n/10-AgNO<sub>3</sub>: 3,8 ccm.C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>SClA<sub>3</sub> Ber. 9,97 Gef. 9,57

## 17. Phenyl-(β-äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure,



Aus 65 g Phenyl-β-brom-äthyl-sulfid werden gemäß Versuch 15 19 g ungereinigter Sulfidsäure in Form eines Öles erhalten, die nun in 70 ccm 25prozent. wässriger Ammoniaklösung aufgelöst werden. Zur siedenden ammoniakalischen Lösung wird allmählich eine Lösung von 6 g Calciumchlorid in 15 ccm Wasser zugefügt und einige Minuten im Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Um beigemengtes Öl zu entfernen, wird das farblose, pulverförmige Produkt, das in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich ist, mit Äthylalkohol ausgekocht, worauf man den Niederschlag absaugt und mit heißem Alkohol auswäscht. Das auf diese Art gereinigte Calciumsalz der Säure wird in 60 ccm Wasser suspendiert und mit 11 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Damit scheidet sich ein unreines

Öl ab, das nach tagelangem Stehen krystallisiert. Das Produkt wird in Aceton gelöst und zur siedenden Lösung tropfenweise Wasser zugesetzt, wodurch die die Säure verunreinigenden öligen Beimengungen ausgefällt werden. Mit dem Zusatz von Wasser fährt man so lange fort, bis die acetonische Lösung farblos geworden ist, worauf man das Öl durch Filtrieren der heißen Lösung durch ein angefeuchtetes Filter entfernt. Aus dem Filtrat krystallisieren kleine, farblose Nadeln aus, die nochmals aus einem Gemisch von Aceton und Wasser umkrystallisiert werden. Schmp. 85—86°. Ausbeute 2 $\frac{1}{2}$  g. Die Säure löst sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Wasser auf. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisiert sie in Form kleiner, farbloser Nadeln. In Salzsäure ( $d = 1,19$ ) löst sie sich nicht auf, sondern geht in ein Öl über.

Schwefelbestimmung nach Carius:

Einwaage: 0,2121 g. BaSO<sub>4</sub>: 0,1582 g.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub> Ber. 9,94 Gef. 9,78

Bei der Oxydation von 0,5 g Säure (Schmp. 85—86°) durch kurzes Kochen mit 10 Prozent oder 30 Prozent Wasserstoff-superoxydlösung bilden sich 0,4 g Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure, die aus Alkohol in Form farbloser Nadeln auskrystallisiert (Schmp. 192—193°). Die Mischprobe mit der im Versuch 15 erhaltenen Säure ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

18. Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure

15 ccm Phosphortrichlorid werden allmählich unter Kühlung mit 3,5 g der Säure (Schmp. 85—86°) versetzt. Nach der vorsichtigen Zersetzung des überschüssigen Phosphortrichlorids wird das Öl in Benzol gelöst, mit Calciumchlorid getrocknet und dann das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wird mit einem Überschuß von Wasserstoff-superoxyd oxydiert; das Oxydationsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 192—193° und ist Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure. Beim Versuch, das erhaltene Chlorid durch Destillation bei 11 mm Druck zu reinigen, be-

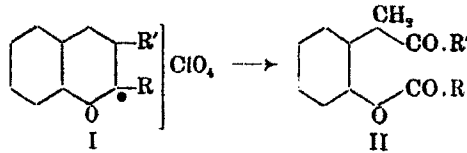
merkt man, daß das Öl in dem Augenblick, in dem es zu sieden beginnt, in ein Öl übergeht, das nicht flüssig wird, aus dem aber ein leichtflüssiges, farbloses Öl abdestilliert (Siedepunkt 130°). Am Ende der Destillation ist nur etwas Harz im Kolben zurückgeblieben. Das übergegangene Öl gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd Phenylarsonsäure, wodurch seine Natur als Phenyldichlorarsin sichergestellt ist. Wird das Benzol, in dem das durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure entstandene Öl getrocknet wurde, nicht genügend vorsichtig abdestilliert, so tritt der Zerfall des Chlorids und die Bildung des Phenyldichlorarsins schon im Verlaufe dieser Operation auf.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen****(Über Pyreniumsalze, XX<sup>1)</sup>)**Von **W. Dilthey** und **W. Höschen**

(Eingegangen am 16. Mai 1933)

W. Dilthey und F. Quint<sup>2)</sup> haben vor etwa 2 Jahren mitgeteilt, daß Benzopyreniumsalze in neutraler oder saurer Lösung sehr leicht durch Wasserstoffsperoxyd autoxydiert werden, wobei eine Aufspaltung des Pyreniumringes in 2,3-Stellung stattfindet unter Bildung eines Säureesters eines o-Phenols, dem Schema der Formeln I und II entsprechend.



Die damals mitgeteilten Versuchsergebnisse betrafen solche Benzo- bzw. Naphthopyreniumsalze, die in 2- und 3-Stellung alkyliert waren (Formel I, R und R' = Alkyle oder Aryle). Im Falle des 2,3-Diphenylbenzopyreniumperchlorates (Formel I, R und R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) entstand der Benzylester des o-Oxy-desoxybenzols (Formel II, R und R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

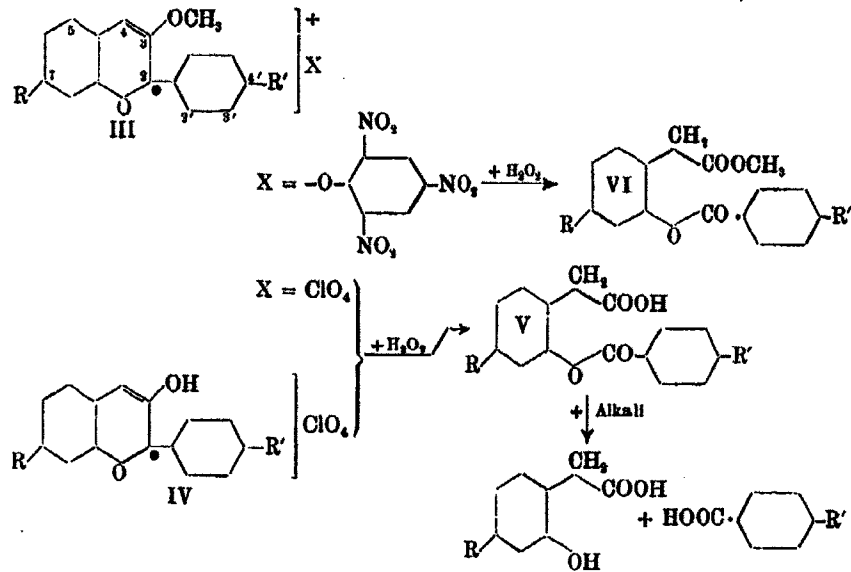
Diese schon von W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken<sup>3)</sup> im Jahre 1926 aufgefundenene Reaktion wurde nun auf die Grundkörper der Anthocyanidine; d. h. auf

<sup>1)</sup> XIX. Mitteilung: F. Quint u. W. Dilthey, Ber. 64, 2082 (1931).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 181, 1 (1931).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 114, 179 (1926).

Flaveniumsalse übertragen, die in 3-Stellung Hydroxyl- oder Methoxygruppen haben (entsprechend Formel III und IV).



Dabei zeigte sich, daß die zur Anwendung gelangenden Perchlorate III und IV (R und R' = H) leicht und glatt in den Benzylester der o-Oxyphenyllessigsäure übergangen, der sich zwar in kaltem Alkali unverändert auflöst, mit der Zeit jedoch und besonders beim Erwärmen zu Benzoesäure und 2-Oxyphenyllessigsäure verseift wird. Hieraus geht hervor, daß die Methoxyverbindung III, die eigentlich den Methylester VI hätte liefern sollen, unter Verseifung zur Säure gespalten worden war.

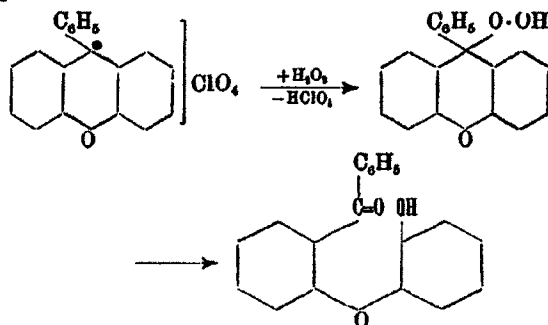
Die Reaktion wurde nun weiter auf solche 3-Methoxyflaveniumsalsen ausgedehnt, die sich vom Resorcyaldehyd ableiten, also in 7-Stellung eine Hydroxylgruppe haben, z. B. 7-Oxy-3-methoxyflaveniumsals (Formel III, R = OH, R' = H) und das Anissäurederivat (Formel III, R = OH, R' = OCH<sub>3</sub>). Hier ergab sich zunächst, daß die freie Hydroxylgruppe in 7-Stellung die Oxydation nicht nachteilig beeinflusst; es wird aus III (R = OH, R' = H) in ziemlich glatter Reaktion 2-Benzoyl-2,4-dioxyphenyllessigsäure (Formel V, R = OH, R' = H) erhalten, wie immer mit Entmethylierung bei Verwendung des

Perchlorats (Anzeichen für beigemengten Ester lagen allerdings vor). Ersetzt man jedoch die Überchlorsäure durch Pikrinsäure, der eine entmethylierende Wirkung fehlt, oxydiert man also das Pikrat, so kann man das Methoxyl der 3-Stellung unversehrt erhalten und als Methylester der Säure fassen.

So wird z. B. aus dem 2-(4-Methoxy-phenyl)-3-methoxy-7-oxy-benzopyreniumpikrat der Methylester der 2-Anisoyl-2,4-dioxyphenyllessigsäure erhalten (Formel VI,  $R=OH$ ,  $R'=OCH_3$ ).

In jeder Hinsicht werden somit die Resultate von W. Dilthey und F. Quint bestätigt. Das Ergebnis der Oxydation ist auch hier beweisend für die Gegenwart eines sauerstoffheterocyclischen Ringes in den Salzen, wie ihn 90 Jahre vorher Alfred Werner<sup>1)</sup> bei Xantheniumsalzen, Decker und v. Fellenberg<sup>2)</sup> bei Benzopyreniumsalzen aus den Resultaten der Analyse gefolgert hatten.

Auch über den Verlauf der Reaktion ließ sich Klarheit gewinnen. F. Quint und W. Dilthey<sup>3)</sup> stellten an Xantheniumsalzen fest, daß der erste Schritt der Oxydation zu einem Peroxyd führt, von dem aus die Umlagerung in das Oxyketon erfolgt.



Das Perhydrod greift also am heteropolaren Meso-C-Atom an, zunächst wohl unter Einlagerung, dann unter Bildung eines Hydroperoxyderivats nach Abspaltung von Überchlorsäure.

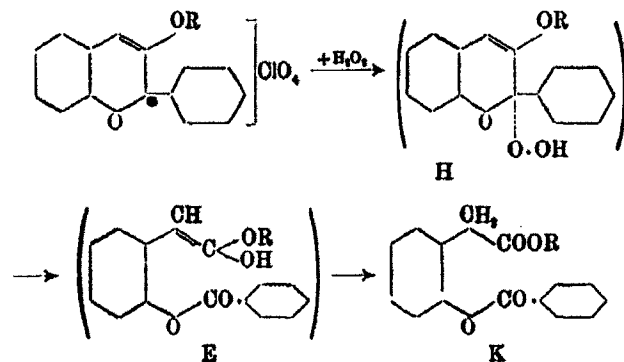
Auf Benzopyreniumsalze, bei denen die Hydroperoxyde zu instabil und nicht faßbar sind, übertragen, ergäbe sich bei Berücksichtigung des 2-C-Atoms folgendes Oxydationsschema:

<sup>1)</sup> A. Werner, Ber. 34, 8300 (1901).

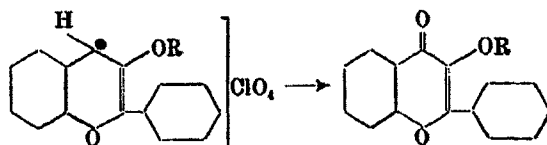
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 356, 281 (1907).

<sup>3)</sup> A. a. O.





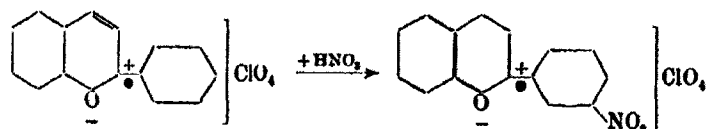
wobei die Aufspaltung des Wasserstoffsuperoxyderivates H zu E als intramolekulare Disproportionierung erscheint. Hierbei gerät die OH-Gruppe an eine Lückenbindung, erzeugt also ein Enol E, das sich dann in die allein faßbare Ketoform K umlagert. Der Reaktionsverlauf beweist somit 1. daß die Lage der Lückenbindung in den Salzen in 8,4-Stellung und 2. daß das heteropolare C<sup>+</sup>-Atom das 2-C-Atom sein muß. Würde das 4-C-Atom heteropolar sein, so würde ein Flavonol bzw. dessen Oxydationsprodukte entstehen müssen, unter denen sich jedoch niemals Derivate der Phenyllessigsäure befinden könnten, z. B.



Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß nicht auch einmal Mandelsäurederivate oder Ketosäuren auftreten könnten. Aber diese wären dann sekundärer Art, da primär das  $\gamma$ -C-Atom nicht oxydiert ist noch wird.

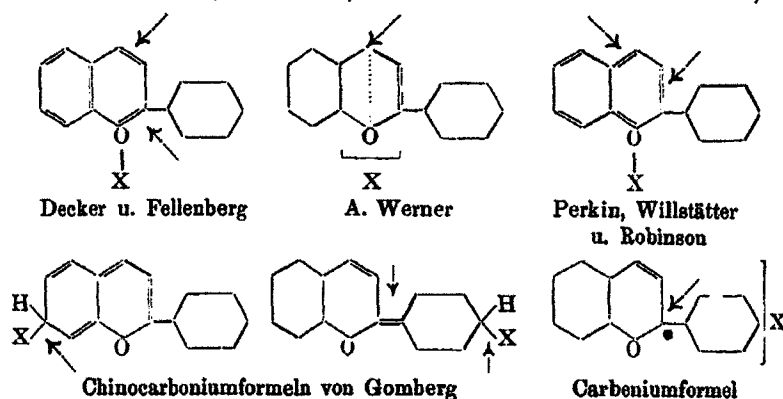
Die Schlußfolgerung, daß, wenn überhaupt der positive Pol des Kations lokalisierbar ist, dieser Pol am  $\alpha$ -C-Atom sich befinden muß, steht in Einklang mit dem Resultat der Nitrierung von Flaveniumperchlorat<sup>1)</sup>, die zur m-Nitroverbindung führt.

<sup>1)</sup> Le Fèvre, Journ. chem. Soc. 1929, S. 2772.



Denn es folgt hieraus, daß das  $\alpha$ -C-Atom sich in einem Zustand befindet, wie im Benzaldehyd, der Benzoesäure, des Acetophenons, d. h. positiviert ist und somit nach *m*-Stellung dirigiert. Würde die Le Fèvresche Annahme eines  $+$ -Pols am Sauerstoff zutreffen, dann müßte wohl das  $\alpha$ -C-Atom elektronenreich sein, und nach *p*- und *o*-Stellung hinlenken. In Flaveniumsalzen ist daher das  $\alpha$ -C-Atom ionoid, in Xantheniumsalzen aber das Meso-C-Atom.

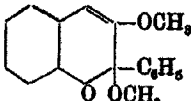
Werfen wir noch einen Blick auf die hauptsächlichsten bisher für Benzopyreniumsalze vorgeschlagenen Formeln und deuten wir durch Pfeile an, an welchen Stellen die Oxydation wohl in erster (und zweiter) Linie einzusetzen haben würde,



so wird man finden, daß aus keiner dieser Formulierungen die Entstehung von *o*-Oxyphenyllessigsäure, also ein Oxydationsprodukt mit vollständig hydriertem 4-C-Atom, zu erwarten ist. Bei der Deckerschen Formel müßte das 4-C-Atom als Carboxyl, bei der Wernerschen mindestens als  $>CHOH$  erscheinen. Nach Perkin wäre *o*-Chinon zu erwarten und die Chinocarboniumformeln Gombergs würden zunächst chinoide Körper geben müssen, was aber nicht einmal der Fall ist, wenn in 7-Stellung OH haftet! Die 2-Carbeniumformel wird allen Anforderungen gerecht.

Oxydation des 3-Methoxy-flavenium-perchlorats  
zur o-Benzoyl-o-oxyphenyllessigsäure  
(Formel V, R und R' = H)

3-Methoxyflaveniumchlorid<sup>1)</sup> wird mit 70 Prozent. Überchlorsäure leicht in das in feinen, gelben Nadeln erhältliche bei 195—196° schmelzende Perchlorat verwandelt. Es ist bemerkenswert, wie leicht und glatt dieses Perchlorat mit Alkoholen in die farblosen, prächtig krystallisierenden Alkyläther des Benzopyranols übergangen.

Der Methyläther  schmilzt bei 117—118°.

0,09173 g Subst.: 0,08889 g CO<sub>2</sub>, 0,0164 g H<sub>2</sub>O.<sup>2)</sup>  

C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 76,1	H 6,0
Gef. „ 76,4	„ 5,8	

Die farblosen Blättchen des Äthyläthers schmelzen bei 126°.

0,1153 g Subst.: 0,3248 g CO<sub>2</sub>, 0,0686 g H<sub>2</sub>O.  

C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 76,6	H 6,4
Gef. „ 76,3	„ 6,6	

Eine eisgekühlte Suspension von 5 g sehr fein verteiltem 3-Methoxyflaveniumperchlorat in 20 ccm Eisessig wurde mit 7 ccm Perhydrol versetzt. Nach einem Tag war alles Salz gelöst und konnte durch Zugabe von 80 ccm Wasser ein gelbliches Öl gefällt werden, welches nach mehrtägigem Stehen teilweise erstarrte. Nach Aufnehmen mit Methanol und Füllen mit Wasser wurde schließlich ein krystallines Produkt erhalten, das von beigemengtem Öl durch Abpressen auf Ton befreit und aus Benzol-Ligroin oder verdünntem Eisessig mit Tierkohle in rein weißen seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 142° erhalten wurde. Ausbeute an ganz reinem Produkt 0,4 g.

4,51 mg Subst.: 11,65 mg CO<sub>2</sub>, 1,990 mg H<sub>2</sub>O.<sup>3)</sup>  

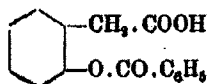
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 70,3	H 4,7
Gef. „ 70,45	„ 4,9	

<sup>1)</sup> Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. 123, 749 (1923). Dieses Salz kann auch durch direkte HCl-Kondensation von Salicylaldehyd und o-Methoxyacetophenon erhalten werden.

<sup>2)</sup> Halbmikroanalyse nach der Methode von H. Berger, Dies. Journ. [2] 133, 1 (1932).

<sup>3)</sup> Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

Hier liegt demnach die Säure der Formel



vor. Ihre wäßrige Lösung färbt blaues Lackmuspapier rot, Eisenchlorid dagegen nicht. In Ammoncarbonat tritt Lösung ein unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Auch in Soda oder kalten, verdünnten Alkalien löst sich die Säure unverändert. Erst beim Kochen tritt nun allerdings sehr rasch Verseifung ein. Hierbei entsteht Benzoesäure, die identifiziert wurde durch Mischprobe und Esterbildung, und o-Oxyphenylelessigsäure, die aus dem Gemisch von Benzoesäure durch kurzes Auskochen mit Leichtbenzin, in dem sie schwer löslich ist, befreit wurde. Die erhaltene Säure schmolz bei  $142\text{--}143^\circ$ , hatte also fast denselben Schmelzpunkt wie ihr Benzoylderivat, gab aber mit diesem eine Schmelzpunktsdepression, die mit reiner o-Oxyphenylelessigsäure ausblieb. Auch war ihre Eisenchloridreaktion positiv. Diese Eisenchloridreaktion wird in kalter, wäßriger Lösung am besten beobachtet. Bemerkenswert ist auch der Unterschied im Geschmack. Während o-Oxyphenylelessigsäure lebhaft sauer schmeckt, ist dies bei ihrem Benzoesäureester nicht der Fall, dessen Geschmack ist wenig sauer.

Somit ist erwiesen, daß die oxydative Aufspaltung des 3-Methoxyflaveniumperchlorats nicht zu dem erwarteten Methyl-ester, der vielleicht in den erwähnten Beimengungen vorhanden war, sondern zur freien Säure geführt hatte. Diese o-Benzoxyphenylelessigsäure wird natürlich auch erhalten, wenn man das

3-Oxyflaveniumperchlorat (Formel IV, R und R' = H) der Oxydation unterwirft.

Dieses Perchlorat erhält man leicht durch HCl-Kondensation von Salicylaldehyd und  $\omega$ -Acetoxyacetophenon<sup>1)</sup> in Eisessig und Fällen mit 70 prozent. Überchlorsäure. Das Salz schmilzt bei  $226\text{--}227^\circ$  u. Zers., es löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb mit schwacher bläulicher Fluorescenz ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}$ : Ber. Cl 11,0, Gef. Cl 11,2%).

Die Oxydation des Perchlorats (3 g) erfolgte in der beschriebenen Weise bei möglichst niedriger Temperatur. Wenn

<sup>1)</sup> A. a. O.

alles Salz verschwunden ist, fällt man die klare Eisessiglösung vorsichtig mit Wasser, filtriert von eventuellen Schmieren ab, und erhält alsbald eine krystallinische Fällung, die durch Ausäthern der Mutterlauge noch vermehrt werden kann und insgesamt 1,65 g Säure ergab, die nach dem Umlösen aus Ligroin den Schmp. 140—141° aufwies und in Mischung mit dem vorstehend beschriebenen Benzylester der o-Oxyphenylessigsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Oxydation von 3-Methoxy-7-oxyflaveniumperchlorat  
(Formel III, R = OH, R' = H)  
zu 2-Benzoyl-2,4-dioxyphenylessigsäure  
(Formel V, R = OH, R' = H)

Das nach Pratt und Robinson<sup>1)</sup> synthetisierte Chlorid wurde mit Überchlorsäure in das Perchlorat (Schmp. 245—246°) verwandelt (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>Cl: Ber. Cl 10,1, Gef. Cl 10,0%).

Die Oxydation dieses Salzes erfolgte in der beschriebenen Weise und dauerte 2 Tage. Es entstanden ziemlich reichlich ölige Produkte, die mit Wasser ausfielen. Die ausgeätherte Mutterlauge hinterließ jedoch beim Abdunsten eine krystalline Masse, die aus Aceton-Ligroin gereinigt und schließlich aus Petroläther umkrystallisiert feine, etwas gelbliche Nadeln vom Schmp. 186—187° ergab.

4,050 mg Subst.: 9,835 mg CO<sub>2</sub>, 1,68 mg H<sub>2</sub>O.<sup>2)</sup>

C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 66,2	H 4,4
	Gef. „ 66,28	„ 4,6

Oxydation von 3,4'-Dimethoxy-7-oxy-flaveniumpikrat  
(Formel III, R = OH, R' = OCH<sub>3</sub>)  
zu 2-Anisoyl-2,4-dioxyphenylessigsäuremethylester  
(Formel VI, R = OH, R' = OCH<sub>3</sub>)

Das Pikrat konnte leicht aus dem entsprechenden Chlorid<sup>3)</sup> mit Pikrinsäure gewonnen werden. Es bildet orangerote Krystalle vom Schmp. 249°.

C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	Ber. N 8,2	Gef. N 8,5 <sup>4)</sup>
--	------------	--------------------------

<sup>1)</sup> Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. 123, 749 (1923).

<sup>2)</sup> Analyse von Dr. Schöller, Berlin.

<sup>3)</sup> Pratt u. Robinson, a. a. O.

<sup>4)</sup> Die Analyse verdanken wir Herrn Dr. P. Schneider, Bonn.

Dieses Pikrat (5 g) wurde in der beschriebenen Weise der Oxydation unterworfen. Nach 2 tägigem Stehen waren nur noch Spuren des Pikrats ungelöst. Von ihnen wurde abfiltriert und mit Wasser gefällt. Es ergab sich eine gelbbraune Krystallmasse (1,9 g), welche aus Toluol-Ligroin in nahezu farblosen Krystallen vom Schmp. 112—113° erhalten wurde, die mit Eisenchlorid keine Enolreaktion gaben.

4,792 mg Subst.: 11,40 mg CO<sub>2</sub>, 2,190 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 64,53	H 5,0
	Gef. „ 64,88	„ 5,11

Durch kurzes Kochen mit 0,5 n-Natronlauge wird die Substanz verseift. Aus der Lösung konnte durch Ansäuern Anissäure gefällt werden, die mit reiner Anissäure durch Mischprobe identifiziert wurde. Auf die Isolierung der Dioxyphenyl-essigsäure wurde verzichtet.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen  
Hochschule in Wien

## Über Azobenzoessäure-diäthylester

Von Gunther Lock

(Eingegangen am 11. Mai 1933)

Über o-Azo-benzoessäure-diäthylester liegen in der Literatur zwei einander sehr widersprechende Angaben vor. Fittica<sup>1)</sup> erhält ihn aus o-Nitro-benzoessäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium-amalgam und beschreibt ihn als eine in heißem Alkohol „ziemlich schwierig“ lösliche Substanz, die in hochroten Nadeln vom Schmp. 138—139° krystallisiert. Meyer und Dahlem<sup>2)</sup> stellen aus o-Nitro-benzoessäure durch Reduktion mit Natrium-amalgam die freie o-Azo-benzoessäure her und führen diese über das Silbersalz mit Jod-äthyl in den Diäthylester über. Diese Autoren beschreiben letzteren als helianthinfarbene, in den „üblichen Lösungsmitteln lösliche“ Blättchen vom Schmp. 85°.

Auf Wunsch der Redaktion des Beilstein-Handbuches wurden die einander, insbesondere bezüglich des Schmelzpunktes so sehr widersprechenden Angaben dieser Autoren untersucht. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von o-Azo-benzoessäure-diäthylester sollte o-Azo-toluol dienen. Dieses nach einer Angabe von Rassow und Becker<sup>3)</sup> durch Reduktion von o-Nitro-toluol mit alkalischer Zinnchlorürlösung leicht zugängliche Produkt wurde mit Kalium-permanganat zur Dicarbonsäure oxydiert<sup>4)</sup>, wobei es sich aber zeigte, daß diese Dicarbonsäure keine Azo-benzoessäure, sondern eine Azoxy-benzoessäure war.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 17, 216 (1878).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 326, 331 (1903).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 334 (1911).

<sup>4)</sup> Lock, Ber. 63, 865 (1930).

Die Ursache dieser unerwarteten Bildung liegt aber nicht in einer Oxydation des Azokörpers zum Azoxykörpers<sup>3)</sup>, sondern am Ausgangsmaterial, welches von Rassow und Becker als o-Azo-toluol angesprochen wurde, sich aber bei näherer Untersuchung als o-Azoxy-toluol erwies.<sup>4)</sup>

Diese o-Azoxy-benzoessäure wurde in den Diäthylester übergeführt und dabei, übereinstimmend mit Meyer und Dahlem der Schm. 77,5° beobachtet (Meyer und Dahlem geben 76 bis 77° an). Weiter konnte durch Reduktion der Azoxybenzoessäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub zur Hydrazostufe und folgender Oxydation mit Silber-nitrat o-Azobenzoessäure erhalten werden.<sup>4)</sup> Leichter zugänglich ist die o-Azo-benzoessäure jedoch aus o-Nitro-benzaldehyd oder o-Nitrobenzylalkohol.<sup>4)</sup> Bei der Überführung in den Diäthylester wurden orangefarbene Blättchen vom Schmp. 85° erhalten, welche in heißem Äthylalkohol sehr leicht löslich waren. Es konnten also die Angaben von Meyer und Dahlem bezüglich des Schmelzpunktes, des Aussehens und der Löslichkeit des o-Azobenzoessäure-diäthylesters vollkommen bestätigt werden.

Die abweichenden Angaben Fitticas über die Eigenschaften dieses Esters haben auch wegen der, bei seiner Darstellungsweise erhaltenen geringen Ausbeute an reinem Ester weniger Beweiskraft (Fittica schreibt: „Aus dem erhaltenen Öle scheiden sich nur wenige Krystalle ab“), während die Ausbeute an Ester bei der Darstellung nach den Angaben von Meyer und Dahlem fast quantitativ ist.

<sup>3)</sup> Methoden zur Oxydation von Azokörpern zu Azoxykörpern mit Permanganaten sind nicht bekannt. Solche Oxydationen wurden bisher mit rauchender Salpetersäure, eventuell bei Gegenwart von Chromsäure [Werner u. Stiasny, Ber. 32, 8256 (1899); Witt u. Kopetschni, Ber. 45, 1186 (1912)], mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessig (Angeli, C. 1914, II, 870; 1916, II, 1144; 1917, II, 222) und mit Peressigsäure [D'Ans u. Kneip, Ber. 48, 1145 (1915)] beobachtet.

<sup>4)</sup> Anm. des Herausgebers. Da wir seinerzeit das Azotoluol nur als Zwischenprodukt für die Darstellung von Hydrazotoluol brauchten, haben wir die bei der üblichen Darstellungsweise für Azobenzole erhaltene Substanz nicht analysiert, sondern nach Schmelzpunkt und Habitus als Azotoluol angesehen. Es ist für unsere Kenntnis des Verhaltens der Ortho-Substitutionsprodukte nicht ohne Interesse, daß jene Arbeitsweise beim o-Nitrotoluol nicht zur Azo- sondern nur zur Azoxystufe führt.

B. Rassow.



## Versuchsteil

In der Literatur finden sich auch bezüglich der Eigenschaften des *o*-Azo-toluols und *o*-Azoxy-toluols Unstimmigkeiten. Nach Pospechow<sup>6)</sup> ist *o*-Azo-toluol mit Wasserdampf leicht flüchtig, während nach der Darstellungsweise von Rassow und Becker die Nichtflüchtigkeit des „Azo-toluols“ benützt wird um das flüchtige Ausgangsmaterial (*o*-Nitro-toluol) abzutrennen. Bezüglich der Schmelzpunkte herrscht ziemliche Übereinstimmung unter den Angaben. Mit Ausnahme einer Schmelzpunktsangabe von 137<sup>o</sup>) findet sich allgemein für *o*-Azo-toluol der Schmp. 54–55<sup>o</sup>, für *o*-Azoxy-toluol der Schmp. 59<sup>o</sup>. Auch Rassow und Becker geben für ihr Produkt den Schmp. 55<sup>o</sup> an. Ich beobachtete bei mehreren nach ihren Angaben hergestellten Produkten anfangs ebenfalls den Schmelzpunkt 55–56<sup>o</sup>, doch steigt nach mehrmaliger Krystallisation aus Äthanol der Schmp. auf 59<sup>o</sup>, also den Schmelzpunkt des *o*-Azoxy-toluols. Zum Vergleich wurden *o*-Azoxy-toluol und *o*-Azo-toluol nach anderen Methoden hergestellt und mit dem nach Rassow und Becker erhaltenen Produkt verglichen. *o*-Azo-toluol wurde aus *o*-Nitro-toluol durch Reduktion mit methylalkoholischer Kalilauge<sup>8)</sup> bzw. nach Zechmeister<sup>9)</sup> mit Magnesium und Ammonchlorid hergestellt. Beide Präparate schmolzen bei 59<sup>o</sup> und geben mit gleichen Teilen des Rassowschen Produktes gemischt keine Schmelzpunktsdepression. *o*-Azo-toluol wurde nach Vorländer<sup>10)</sup> aus *o*-Toluidin und ammoniakalischer Kupfer-oxydullösung hergestellt. Es ist übereinstimmend mit Pospechow leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt gemischt mit der gleichen Menge des Rassow-Beckerschen Produktes eine Depression des Schmelzpunktes (Schmp. 50<sup>o</sup>). Schließlich wurden auch bei der Analyse dieses Produktes die für Azoxy-toluol berechneten Werte erhalten.<sup>11)</sup>

<sup>6)</sup> Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl. 4, S. 1376.

<sup>7)</sup> Baryslewski, vgl. Ber. 10, 2097 (1867).

<sup>8)</sup> Klinger u. Pitschke, Ber. 18, 2554 (1885).

<sup>9)</sup> Zechmeister, Ber. 59, 870 (1926).

<sup>10)</sup> Ann. chem. 320, 127 (1902).

<sup>11)</sup> Für Azo-toluol wären erforderlich: 80%, C und 6,7% H.

0,2107 g Subst.: 0,5717 g CO<sub>2</sub>, 0,115 g H<sub>2</sub>O. — 3,803, 3,914 mg  
 Subst.: 9,86, 10,69 mg CO<sub>2</sub>, 2,093, 2,36 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 74,3	H 6,24
	Gef. „ 74,02, 74,66, 74,51	„ 6,11, 6,5, 6,46

Die Ausbeute bei der bereits früher beschriebenen Oxydation des nach Rassow und Becker erhaltenen Produktes konnte durch Eintragen des in geringem Überschuß angewandten Oxydationsmittels in mehreren Teilen erhöht werden. 10 g Substanz wurden mit 500 ccm Wasser zum Sieden am Rückflußkühler erhitzt und in Abständen von je 1½ Stunden je 7 g Kaliumpermanganat zugegeben; insgesamt wurden 35 g Kaliumpermanganat angewandt. Falls nach 8 stündigem Kochen das Oxydationsmittel noch nicht verbraucht war, wurde weiter erhitzt, wegen heftigen Stoßens eventuell auf dem Wasserbade. Nach Filtration in der Kälte und Auswaschen des Braunsteins wurde dieser in einem feinen Siebe mit Wasser geschlämmt, wobei schließlich das unverbrauchte Ausgangsmaterial in Form roter Kügelchen zurtickerhalten wurde (4,5 g). Durch Ansäuern des Filtrats wurden 5,5 g farblose o-Azoxy-benzoesäure erhalten, das sind 79% d. Th. (bezogen auf in Reaktion getretenes Ausgangsprodukt).

Die Überführung der o-Azoxy-benzoesäure in ihr Silbersalz und der Umsatz mit Jodäthyl erfolgte nach den Angaben von Meyer und Dahlem. o-Azoxy-benzoesäure-diäthylester wurde in gelblichen Krystallen vom Schmp. 77,5° (aus Alkohol) erhalten.

Die Überführung von o-Azo-benzoesäure (aus o-Nitrobenzylalkohol)<sup>4)</sup> in ihr Silbersalz und in den Diäthylester erfolgte wie oben und ergab grünlichgelbe Krystalle vom Schmp. 85° (aus Alkohol). Da diese Färbung des Esters durch Krystallisation aus Alkohol nicht entfernbar war, wurde der Ester (1,0 g) im Vakuum destilliert (Badtemp. etwa 250° bei 12 mm), wobei eine rötliche Krystallmasse vom Schmp. 85° überdestillierte (0,9 g). Durch Krystallisation aus Alkohol wurden orangerote Blättchen vom Schmp. 85° erhalten (0,8 g). Die Farbe der Schmelze ist, wie schon Meyer und Dahlem angaben, dunkelrot.

0,1954 g Subst.: 0,4734 g CO<sub>2</sub>, 0,0975 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 66,23	H 5,56
	Gef. „ 66,07	„ 5,58

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen Hochschule  
in Moskau

## Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen

I. Mitteilung:

Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine  
mit Schwermetallsalzen

Von O. A. Selde, S. M. Scherlin und G. J. Bras

(Eingegangen am 12. Mai 1933)

Die äußerst leichte Oxydierbarkeit primärer Hydrazine lenkte schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich und diente als Objekt mehrfacher Untersuchungen. Grundsätzlich war festgestellt worden, daß als Endprodukte der Oxydation primärer Hydrazine mit Hilfe von Kupfersulfat<sup>1)</sup>, Kupferacetat<sup>2)</sup>, rotem Blutlaugensalz<sup>3)</sup>, Quecksilberoxyd<sup>4)</sup>, Nitroverbindungen<sup>5)</sup> und Wasserstoffsperoxyd<sup>6)</sup> sich der entsprechende Kohlenwasserstoff bildet. Oxydiert man jedoch Halogenwasserstoffsalze primärer Hydrazine mit Kupfersulfat<sup>7)</sup>, oder salzsaures Phenylhydrazin mit Ferrichlorid<sup>8)</sup>, so bilden sich die entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffe.

<sup>1)</sup> Bayer, Ber. 18, 3177 (1885); Haller, Ber. 18, 95 (1885); Zinke, Ber. 18, 786, Fußnote (1885).

<sup>2)</sup> Hope u. Robinson, Journ. chem. Soc., London 105, 2085 (1914).

<sup>3)</sup> Kischner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1033 (1899); Chem. Zentralbl. 1900, I, 957.

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. 190, 99 (1877); 199, 332 (1879).

<sup>5)</sup> Walter, dies. Journ. [2] 53, 433 (1896).

<sup>6)</sup> Wurster, Ber. 20, 2633 (1887).

<sup>7)</sup> Gattermann u. Hölzle, Ber. 25, 1074 (1892).

<sup>8)</sup> Walter, dies. Journ. [2] 53, 427 (1896).

Gattermann, der als erster sich mit der Oxydierbarkeit von Halogenwasserstoffsalzen primärer Hydrazine mit Hilfe von Cuprisalzen in saurer Lösung beschäftigte, nahm als wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf die Oxydation des salzsauren Arylhydrazins zum Diazochlorid an. Letztere Verbindung zersetzt sich dann unter der Einwirkung von Cuprosalz gemäß der Sandmeyerschen Reaktion zum Halogenaryl. Im augenfälligen Widerspruch zur Gattermannschen Annahme stehen die Untersuchungsergebnisse von Walter, welcher bei der Oxydation von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Ferrichloridlösung Chlorbenzol in 50% Ausbeute erhielt.

Wie dieser Autor richtig bemerkt, tritt bekanntlich die Substitution der Diazogruppe durch Chlor in Gegenwart von Ferrosalzen nicht ein, wenn die Reaktion in üblicher Weise durchgeführt wird; dieser Tatbestand war übrigens schon von Sandmeyer festgestellt worden.<sup>9)</sup>

Da uns der katalytische Einfluß, den das metallische Kupfer und seine Salze auf den Oxydationsverlauf primärer aromatischer Hydrazine ausüben, interessierte, so begannen wir unsere Untersuchungen damit, daß wir die oben zitierte Arbeit von Walter<sup>9)</sup> einer Überprüfung unterzogen. Obwohl ja Walter die Reaktion ohne Mithilfe von Kupfersalzen durchführte, so glaubten wir doch, an seiner Methode die allgemeinen Reaktionsbedingungen erkennen zu können.

Die Reaktionsbedingungen von Walter wurden nun dahin abgeändert, daß an Stelle des Phenylhydrazinchlorhydrats freies Phenylhydrazin genommen wurde. Beim langsamen Eingießen von Phenylhydrazin in eine konz. Lösung von überschüssigem Ferrichlorid erhielten wir Chlorbenzol in größerer Ausbeute (62%) als Walter. Bekanntlich gelingt es bei der Zerlegung von Diazoniumsalzen nicht, solche Ausbeute in Abwesenheit von Kupfer bzw. Kupfersalzen zu erhalten. Bei der Oxydation von Phenylhydrazin unter ähnlichen Bedingungen mittels wäßriger Ferribromidlösung entsteht das Brombenzol, wie dies von Walter<sup>9)</sup> vorausgesehen worden war.

Wir nehmen an, daß bei der Oxydation von Phenylhydrazin in diesem Falle als Zwischenprodukt das syn-Diazochlorid

<sup>9)</sup> Ber. 17, 1834 (1884).

auftritt, wobei wir uns auf die von Hantzsch<sup>10)</sup> geäußerten allgemeinen Ansichten stützen; uns erscheint es nun wahrscheinlich, daß bei den von uns gewählten Temperaturen (50—70°) es zu keiner Isomerisierung dieser Verbindung, sondern direkt zu einem Zerfall kommt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung Chlorbenzol bildet.

Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung fanden wir in folgendem Befund: wird zu einer wäßrigen Lösung von *m*-Phenylendiaminsulfat und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur eine wäßrige Ferrichloridlösung zugesetzt, so kommt es zu einer Farbstoffbildung; die dabei beobachtete Stickstoffentwicklung zeigt an, daß es daneben zu einer Zersetzung kommt.

Bei 80° tritt die Farbstoffbildung entweder nicht oder in ganz geringem Maße ein.

Auf Grund dieser Versuche erwarteten wir bei der Oxydation von Phenylhydrazin mit rotem Blutlaugensalz in salzsaurer Lösung die Bildung von Benzotrinitril; dabei nahmen wir an, daß die Ferricyanwasserstoffsäure in salzsaurer Lösung teilweise in Blausäure und Ferrisalz zerfällt, wodurch es zur Bildung einer gewissen Menge Phenylhydrazincyanhydrat kommt; unter dem oxydierenden Einfluß des 3wertigen Eisens wird nun diese Verbindung in *syn*-Diazocyanid überführt, aus dem sich endlich bei seinem Zerfall Benzotrinitril bildet.

Die angestellten Versuche bestätigten diese Annahme; es wurde Benzotrinitril mit 10 Prozent Ausbeute erhalten. Bei der Oxydation von Phenylhydrazincyanhydrat mit Kupfersulfat nach Gattermann<sup>7)</sup> beträgt die Ausbeute an Benzotrinitril ebenfalls nicht mehr als 10% d. Th.

In analoger Weise sollte bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrirhodanid die Bildung von Phenylrhodanid zu erwarten sein. Der Reaktionsverlauf ist jedoch in diesem Falle ein komplizierterer, da als Endprodukt nicht Phenylrhodanid, sondern Diphenyldisulfid auftritt. Wahrscheinlich verseift sich das Phenylrhodanid bei den gewählten Versuchsbedingungen zum Phenylmercaptan, das vom überschüssigen Oxydationsmittel ins Diphenyldisulfid übergeführt wird.

<sup>10)</sup> Hantzsch u. Reddellien. Die Diazoverbindungen, Berlin 1921. Vgl. dazu Hantzsch u. Vock, Ber. 36, 2065 (1903).

Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd erhielt bekanntlich E. Fischer<sup>4)</sup> mit geringer Ausbeute Quecksilberdiphenyl. Zwecks Untersuchung des Oxydationsverlaufes primärer Hydrazine unter der Einwirkung von Mercurisalzen wurde Phenylhydrazin zu einer heißen wäßrigen Lösung von überschüssigem Mercuriacetat bei Anwesenheit einer geringen Menge Kupferacetat zugefügt. Jeder Tropfen zugefügten Phenylhydrazins ruft eine starke Stickstoffentwicklung hervor, die anfänglich durch das Kupfersalz grünlich gefärbte Lösung färbt sich während der Reaktion intensiv purpurrot; nachdem der letzte Tropfen des theoretisch notwendigen Phenylhydrazins zugesetzt ist, nimmt jedoch die Lösung wieder ihre ursprüngliche Färbung an.<sup>11)</sup>

Die Reaktion ist von einer Abscheidung einer bedeutenden Menge metallischen Quecksilbers begleitet. Aus dem Reaktionsgemisch gelingt es, Phenylmercuriacetat abzuscheiden, wobei die Ausbeute 70% d. Th. beträgt.

Bei der Oxydation — unter denselben Bedingungen — von p-Bromphenylhydrazin, gelingt es p-Bromphenylmercuriacetat mit einer 87prozent. Ausbeute zu erhalten. p-Nitrophenylhydrazin liefert p-Nitrophenylmercuriacetat, Ausbeute 41% d. Th. Bei Einwirkung von Mercuriacetat auf  $\alpha$ -Chinolylhydrazin bleibt die Reaktion aus.

Der Befund, daß bei Abwesenheit von Kupfersalzen sich aus dem Phenylhydrazin weder Phenylmercuriacetat noch Quecksilberdiphenyl bildet, steht in Übereinstimmung mit Angaben, die einerseits von Vecchiotti und Capodaqua<sup>12)</sup> gemacht wurden, andererseits von Puxeddu.<sup>13)</sup> Vecchiotti und Capodaqua studierten die Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenylhydrazin in wäßriger Lösung und erhielten eine Quecksilberverbindung des Diazoaminobenzols, bei der das Quecksilber aber nicht in organischer Bindung vorhanden ist. Puxeddu gab eine quantitative Quecksilberbestimmung an,

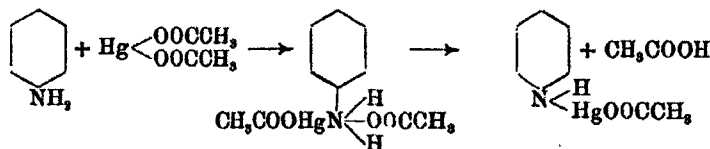
<sup>11)</sup> Eine vorübergehende rotviolette Färbung des Reaktionsgemisches beobachteten ebenfalls Mc Clure u. A. Levy bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Phenyl diazoniumchlorid, vgl. Mc Clure u. A. Levy, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 319 (1931).

<sup>12)</sup> Chem. Zentralbl. 1925, II, 1845.

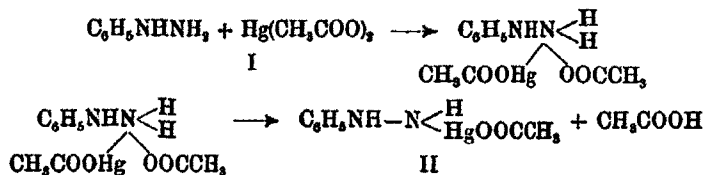
<sup>13)</sup> Chem. Zentralbl. 1928, II, 282.

bei der mit Hilfe des Phenylhydrazins aus Quecksilberverbindungen das Quecksilber in metallischer Form zur Abscheidung gelangt. In Zusammenhang damit ist zu bemerken, daß Mc Clure und A. Levy<sup>11)</sup> bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Diazoniumsalze in Abwesenheit von Kupfersalzen mit guter Ausbeute Phenylmercurichlorid erhalten haben; da aber andererseits die Mercurierung des Benzolkernes bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Quecksilberacetat in Abwesenheit von Kupfersalzen nicht eintritt, so weist das auf den grundsätzlichen Unterschied der von uns und der von Mc Clure und Levy<sup>14)</sup> beschriebenen Reaktion hin.

Wir sind geneigt anzunehmen, daß zwischen der Einwirkung von Mercuriacetat sowohl auf primäres aromatisches Amin als auch auf Hydrazin eine bestimmte Analogie besteht. Dabei ist der Untersuchung von Albert und Schneider<sup>15)</sup> zu gedenken, die feststellten, daß die Reaktion zwischen dem Mercuriacetat und Anilin unter Bildung zweier intermediärer Produkte vor sich geht: zuerst lagert sich 1 Mol. Quecksilberacetat an den Stickstoff an, worauf es zur Abspaltung eines Essigsäuremoleküls kommt nach folgendem Schema:



Ein ähnlicher Reaktionsverlauf könnte bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenylhydrazin angenommen werden.

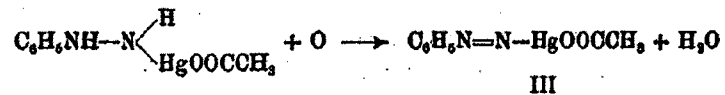


Die Verbindung II müßte sich nach unseren Vorstellungen leicht durch ein zweites Molekül Mercuriacetat oxydieren lassen,

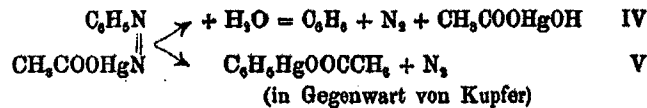
<sup>14)</sup> Vgl. auch die sehr interessante Darstellungsmethode aromatischer Quecksilberverbindungen, vorgeschlagen von Nesmejanow, Ber. 62, 1010 (1929).

<sup>15)</sup> Ann. Chem. 465, 269 (1928).

woraufhin die Verbindung III entstehen müßte, die *syn*-Phenyl-diazo-mercuriacetat genannt werden könnte:



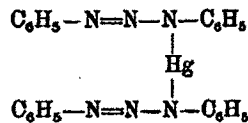
Dieses wahrscheinlich höchst unbeständige Produkt kann je nach den Reaktionsbedingungen mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit nach 2 Richtungen zerfallen:



Bei erhöhter Temperatur, in Abwesenheit von Kupfer, geht die Reaktion hauptsächlich nach Richtung IV, in Gegenwart von Kupfer findet hauptsächlich die Reaktion V statt. Zum Beweis, daß die *syn*-Diazo-Verbindung als Zwischenprodukt bei diesem Prozeß auftritt, kann folgender Versuch dienen:

In zwei gleiche Teile siedender Mercuriacetatlösung wurden in einem Falle bei Anwesenheit, im anderen bei Abwesenheit von Kupfersalz einige Tropfen einer konz. wäßrigen Lösung von Phenylhydrazinacetat und  $\beta$ -Naphthylamin zugefügt.

Bei Abwesenheit von Kupfersalz bildet sich augenblicklich ein Farbstoff; dort wo Kupfer vorhanden ist, bleibt die Farbstoffbildung aus und es entsteht Phenylmercuriacetat. Die Bildung von Diazoabkömmlingen bei der Oxydation von Phenylhydrazin mittels Mercuriacetat kann indirekt bestätigt werden durch die Arbeit von Vecchiotti und Capodaqua<sup>15)</sup>, die die Quecksilberverbindung von Diazoaminobenzol isoliert hatten.



Über den äußerst wichtigen Einfluß, den das Kupfersalz auf den Reaktionsverlauf ausübt, geben die Arbeiten von Hantzsch und Blagden<sup>16)</sup> sowie Lellmann und Remy<sup>17)</sup>

<sup>15)</sup> Ber. 33, 2544 (1900).

<sup>17)</sup> Ber. 19, 810 (1886).



Aufschluß, die das Auftreten von farbigen labilen Komplexverbindungen der Diazohalogenide mit Cuprosalzen feststellten.

Diese Komplexverbindungen wurden von Hantzsch als syn-Diazoverbindungen formuliert. Dieselbe Ansicht äußerten Diels und Koll<sup>19)</sup> bei der Untersuchung von Cupro-Doppelverbindungen von Azokörpern.

Die Neigung von Azokörpern zur Bildung von Doppelverbindungen kommt bei der Oxydation von Di-iso-propylhydrazin mittels  $\text{CuCl}_2$  zum Ausdruck, wobei Diels und Koll die Molekülverbindung des entsprechenden Azokörpers mit Cuprochlorid erhalten haben. Was unseren Fall anbetrifft, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung einer Molekülverbindung zwischen dem Cuproacetat und dem syn-Phenyl-diazo-mercuriacetat (III) angenommen werden, wobei beim Zerfall der Molekülverbindung das Quecksilber in den Benzolkern tritt.

Beim Studium der oben beschriebenen Mercurierungsreaktion beobachteten wir eine sehr interessante Erscheinung: Es war bemerkt worden, daß nach Anwendung eines geringen Überschusses von Phenylhydrazin bei der Ausführung der obigen Reaktion sich in dem Reaktionsgemisch außer Phenylmercuriacetat ebenfalls Quecksilberdiphenyl vorfindet. Daraufhin wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heiße wäßrige Lösung von Phenylmercuriacetat in Gegenwart von Kupfer untersucht. Das Ergebnis war etwas unerwartet: fügt man nämlich Phenylhydrazin zu, so tritt eine stürmische Reaktion unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Quecksilber ein, während aus dem Reaktionsgemisch in beinahe quantitativer Ausbeute Quecksilberdiphenyl erhalten wird.

Es besteht eine große Anzahl von Herstellungsmethoden Organoquecksilberdialkyl- bzw. diarylverbindungen: dazu gehört die Einwirkung von Stannoverbindungen<sup>20)</sup>, Natriumamalgam<sup>20)</sup>, Kaliumsulfid<sup>20)</sup>, Natriumjodid bzw. -rhodanid<sup>21)</sup>, metallischem

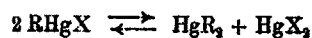
<sup>19)</sup> Ann. Chem. 448, 262 (1925).

<sup>20)</sup> Dimroth, Ber. 35, 2838 (1902).

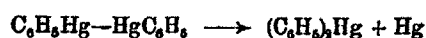
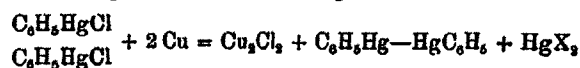
<sup>20)</sup> Dreher, Ber. 2, 542 (1869).

<sup>21)</sup> Steinkopf, Ann. Chem. 418, 310 (1917); Ann. Chem. 424, 28 (1921).

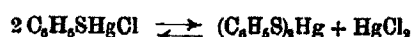
Kupfer, Zink, Eisen, Silber, Messing<sup>22)</sup> usw. Sie alle führen unter gewissen Bedingungen die salzartigen organischen Quecksilberverbindungen in die entsprechenden symmetrischen Körper über. Beim Studium der Bildung symmetrischer Quecksilberverbindungen mit Hilfe von metallischem Kupfer verneinten Hein und Wagler<sup>23)</sup> das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen gemischten und symmetrischen Organoquecksilberverbindungen



Sie gingen dabei von der Tatsache aus, daß der Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Lösung des Phenylmercurichlorids in Pyridin nicht sofort zu einer Abscheidung von Quecksilbersulfid führt. Sie schlossen daraus, daß die Wirkung des Kupfers in der Verdrängung des ArHg-Restes aus seinem Salze besteht, wobei zwei solche Radikale sich zum symmetrischen Körper unter Quecksilberabscheidung vereinigen sollen, was durch folgendes Schema dargestellt werden kann:



Diese Hypothese versagt aber, wenn man mit ihrer Hilfe die Bildung symmetrischer Organoquecksilberverbindungen mittels Natriumjodid oder -rhodanid usw. erhalten will. Die Existenz eines Gleichgewichtszustandes erscheint viel wahrscheinlicher, wie es von Lecher<sup>23)</sup> für Alkyl-Mercapto-Mercurihalogenide bewiesen wurde.



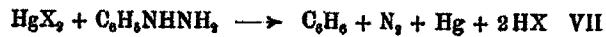
Und nur die letztere Annahme kann in befriedigender Weise die Überführung der Organoquecksilbersalze in die entsprechenden Quecksilberdiaryl- bzw. -dialkylverbindungen unter der Einwirkung von Kupfer, Natriumjodid, Rhodanid usw. erklären. Jeder von diesen Körpern setzt sich mit dem vorhandenen Mercurisalz um, wobei letzteres aus der Reaktion ausscheidet, was eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes

<sup>22)</sup> Hein u. Wagler, Ber. 58, 1503 (1925); Nesmejanow u. Kahn, Ber. 62, 1018 (1929).

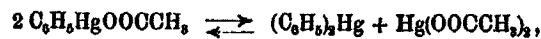
<sup>23)</sup> Ber. 53, 568 (1920).

im Sinne der Bildung von Dyalkyl- bzw. Diarylquecksilberverbindungen zur Folge hat.

Zugunsten obiger Auffassung spricht die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine wäßrige Lösung von Phenylmercuriacetat in Abwesenheit von Kupfer. Bei dieser Reaktion entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und metallischem Quecksilber in fast quantitativer Ausbeute Quecksilberdiphenyl. Es ist klar, daß Phenylhydrazin nicht durch Phenylmercuriacetat oxydiert werden kann; die Bildung von Stickstoff und metallischem Quecksilber spricht für die Oxydation des Phenylhydrazins durch anorganisches Quecksilbersalz, daher verläuft die Oxydation nach folgendem Schema:



Eine endgültige Bestätigung dieser Auffassung wurde durch die Überführung von Phenylmercuriacetat, als es mit Phenylhydrazin in Anwesenheit von Kupfer behandelt wurde, in die entsprechende Quecksilber-diarylverbindung gegeben. Liegt in der wäßrigen Lösung des Phenylmercuriacetats wirklich ein Gleichgewicht vor

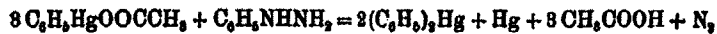


so müßte das vorhandene Mercuriacetat das Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer nach folgender Gleichung mercurieren:

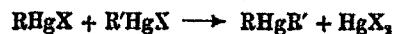


Das neugebildete Phenylmercuriacetat würde seinerseits durch zugefügtes Phenylhydrazin in die entsprechende symmetrische Quecksilber-diarylverbindung übergeführt werden. Die gesamte Menge des bei der Reaktion gebildeten Quecksilberdiphenyls würde nun nicht nur der Menge des angewandten Phenylmercuriacetats entsprechen, sondern es käme noch das bei der Reaktion entstandene Mercuriacetat hinzu. Mit anderen Worten, die Menge des Quecksilberdiphenyls, die bei der Einwirkung des Phenylhydrazins in Gegenwart von Kupfer auf Phenylmercuriacetat entstände, wäre größer, als es dem anfänglich genommenen Phenylmercuriacetat entspreche. Tatsächlich wurde nun eine solche Steigerung der Ausbeute an

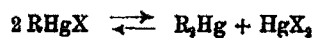
Quecksilberdiphenyl beobachtet: bei der Umsetzung von 34 g Phenylmercuriacetat mit Phenylhydrazin (vgl. Exper. Teil, S. 68) sollten theoretisch nur 17,9 g Quecksilberdiphenyl entstehen; in Wirklichkeit jedoch erhält man — in Gegenwart von Kupfer — Dank der Mercurierung des zugefügten Phenylhydrazins und folgender Umwandlung in die symmetrische Organoquecksilberverbindung 22 g Quecksilberdiphenyl, d. h. 4,1 g mehr als vorausgesehen, oder 95% d. Th. gemäß folgender summarischer Gleichung:



Nach dem Gesagten ist es klar, warum die Versuche fehlgeschlugen, bei welchen die Darstellung von unsymmetrischen Organoquecksilberverbindungen aus zwei verschiedenen Organoquecksilberhalogeniden versucht wurde. Steinkopf<sup>24)</sup> wollte dabei nach folgendem Schema vorgehen:



In Wirklichkeit spielen sich die beiden folgenden selbständigen Reaktionen ab:



Die Ergebnisse der von uns veröffentlichten Mitteilung geben Grund zur Annahme, daß die Erscheinungen, die bei der Oxydation aromatischer Hydrazine durch Metallsalze der Oxydstufe beobachtet werden, von allgemeineren Bedeutung sind. Diese Reaktion könnte mithin zur Einführung verschiedener Substituenten in den aromatischen Kern benutzt werden. Die in dieser Richtung angestellten Untersuchungen werden von uns fortgesetzt.

Gegenwärtig untersuchen wir die intramolekulare Oxydation der Salze, die primäre aromatische Hydrazine mit oxydierend wirkenden Säuren bilden. Es ist dabei festgestellt worden, daß unter gewissen Bedingungen in diesem Falle substituierte Kohlenwasserstoffe erhalten werden. So ergibt sich z. B., daß die Zerlegung des arsensauren Phenylhydrazins durch Kupfer eine Einführung des Arsens in den aromatischen Kern ermöglicht.

<sup>24)</sup> Ann. Chem. 430, 41 (1922).

Die Resultate dieser Arbeit werden in nächster Zeit bekannt gegeben.

### Beschreibung der Versuche

#### I. Die Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrichlorid

Zur Lösung von 350 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 300 ccm Wasser wird allmählich 33 g Phenylhydrazin zugefügt. Dank der Reaktionswärme steigt die Temperatur der Lösung auf etwa  $50^\circ$ , man erhöht auf  $70^\circ$  und unterhält diese Temperatur bis zum völligen Aufhören der Stickstoffentwicklung. Nach der Destillation mit Wasserdampf, Trocknen und Destillieren erhält man 21 g Chlorbenzol vom Sdp.  $130\text{--}133^\circ$ .

In ähnlicher Weise entsteht bei Anwendung von Ferribromidlösung Brombenzol mit einer Ausbeute von 50% d. Th.

#### II. Oxydation von Phenylhydrazin mittels Ferrirhodanid

Zur Lösung von 270 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 360 g KCNS in 1 Liter Wasser wird bei  $50^\circ$  unter gutem Rühren tropfenweise 33 g Phenylhydrazin zugefügt. Die blutrote Farbe der Lösung bleibt bis zum Ende der Reaktion erhalten, welche unter energischer Stickstoffentwicklung verläuft. Sogleich nach dem Ende der Reaktion wird die Reaktionsmasse der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat scheidet sich ein reines gelbes Öl ab. Zum Schluß der Destillation geht eine geringe Menge einer weißen, krystallinischen Substanz über, welche nach der Umkrystallisation aus Alkohol sich als das Diphenyldisulfid vom Schmp.  $59\text{--}60^\circ$  erweist. Das getrocknete Öl wird bei 20 mm fraktioniert. Die bei  $175\text{--}200^\circ$  übergehende Fraktion erstarrt und gibt nach Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp.  $60\text{--}61^\circ$ , die ebenfalls Diphenyldisulfid darstellen.

#### III. Oxydation von Phenylhydrazin mittels rotem Blutlaugensalz in saurer Lösung

Zu 330 g rotem Blutlaugensalz in 600 ccm Wasser fügt man 325 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. In die auf  $40^\circ$  erwärmte Lösung wird unter starkem Rühren allmählich 33 g Phenylhydrazin eingetragen. Die Reaktion tritt momentan

unter Stickstoffentwicklung ein; ist sie beendet, so wird die Lösung mit einer konz. Pottaschelösung alkalisch gemacht.

Man extrahiert viermal mit Äther, trocknet diesen mit Glaubersalz und destilliert, wobei 9 g einer bei 189—193° siedenden Fraktion gesammelt werden; die Eigenschaften dieser Fraktion beweisen, daß hier Benzotrinitril vorliegt. Ausbeute 10% d. Th. Die folgende innerhalb 230—300° übergegangene Fraktion (Hauptmasse bei 250—260°) stellt eine feste, im Empfangsgefäß krystallisierende Masse dar (erhalten 2 g). Nach Umkrystallisation aus Alkohol schmilzt die erhaltene Substanz bei 68—69° und erweist sich als Diphenyl.

#### IV. Einführung von Quecksilber in den Benzolkern durch Oxydation primärer Arylhydrazine mit Mercuriacetat

##### 1. Darstellung von Phenylmercuriacetat

In die mit 3 ccm konz. Essigsäure angesäuerte Lösung von 31,8 g Mercuriacetat in 200 ccm Wasser wird eine konz. wäßrige Lösung von 1 g Cupriacetat eingegossen. Die erhaltene Lösung wird auf 90° erwärmt und dazu unter gutem Rühren portionenweise 5,5 g Phenylhydrazin zugefügt. Die augenblicklich einsetzende Reaktion ist von Stickstoffentwicklung und Quecksilberabscheidung begleitet. Die Lösung nimmt eine lila-rote Färbung an, die erst nach Zugabe des gesamten Phenylhydrazins verschwindet. Zur Beendigung der Reaktion wird die Lösung erwärmt, nach Abkühlen der gebildete Niederschlag abgenutscht und aus 5% Essigsäure in Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert.

Nach einmaligem Krystallisieren schmilzt das erhaltene Phenylmercuriacetat bei 146—147°. Ausbeute 11,8 g oder 70% d. Th.

##### 2. Darstellung von p-Nitro-phenylmercuriacetat

In die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 23 g Quecksilberacetat in 150 ccm Wasser werden bei 80° in Gegenwart von 1 g Kupferacetat unter gutem Rühren 5 g p-Nitro-phenylhydrazin portionenweise eingetragen. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Absaugen mit Alkohol extrahiert. Nach Reinigung mit Tierkohle und zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol erhält man 8 g einer krystallinischen Substanz

vom Schmp. 202—203,5°. Zwecks Identifizierung wird die Substanz nach Bearbeitung mit Natriumchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 264—265° u. Zers., was dem p-Nitro-phenylmercurichlorid<sup>25)</sup> entspricht. Ausbeute 42% d. Th.

### 3. Darstellung von p-Brom-phenylmercuriacetat

25 g p-Brom-phenylhydrazin werden unter denselben Bedingungen wie Phenylhydrazin mit 95 g Mercuriacetat in Gegenwart von 5 g Kupferacetat oxydiert. Nach zweimaliger Umkrystallisation des erhaltenen Niederschlages aus Alkohol werden 46 g Substanz vom Schmp. 194—195° erhalten, die sich mit p-Brom-phenylmercuriacetat<sup>26)</sup> als identisch erweist. Ausbeute 87% d. Th.

### 4. Oxydation von $\alpha$ -Chinolyhydrazin mit Mercuriacetat

Oxydiert man 4 g  $\alpha$ -Chinolyhydrazin in ähnlichen Bedingungen wie es oben beschrieben, mittels 30 g Mercuriacetat in Gegenwart von 0,5 g Kupferacetat, so ist die Reaktion von einer stürmischen Stickstoffentwicklung begleitet. Der so gebildete Niederschlag enthält sowohl metallisches Quecksilber wie Quecksilberacetat. Nach Bearbeitung des angesäuerten Filtrats mit Schwefelwasserstoff zwecks Entfernung der Schwermetalle gelingt es, 2 g einer bei 192° schmelzenden Substanz zu isolieren, die sich als Carbostyryl erweist. Organoquecksilberverbindungen konnten in diesem Falle nicht festgestellt werden.

### 5. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels Phenylhydrazin unter Ausschluß von Kupfer

20 g Phenylmercuriacetat werden unter Erwärmen in 500 ccm Wasser gelöst, mit 17 ccm konz. Essigsäure angesäuert und zu der auf 90—95° erwärmten Lösung unter Rühren allmählich 5 g Phenylhydrazin zugefügt. Im Gegensatz zu der

<sup>25)</sup> Kharasch u. Chalkley jr., Journ. Amer. chem. Soc. 43, 607 (1921).

<sup>26)</sup> Haucke, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1321 (1923).

weiter unten beschriebenen Symmetrierung von Phenylmercuriacetat durch Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer verläuft in diesem Falle die Reaktion sehr ruhig. Zur Beendigung der Reaktion wird die Lösung bis zum Sieden erwärmt.

Das ausgefällte Quecksilberdiphenyl wird abgenutscht und zur Reinigung von metallischem Quecksilber in Chloroform gelöst. Ausbeute des Rohproduktes 9,7 g oder 93% d. Th. Schmp. 115—119°.

#### 6. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels Phenylhydrazin in Gegenwart von Kupfer

34 g Phenylmercuriacetat und 1 g Kupferacetat werden in 400 ccm Wasser eingetragen und das Gemisch auf 90° erwärmt. Die Hauptmenge des Phenylmercuriacetats löst sich dabei auf, worauf in die erhaltene Lösung portionenweise 7,5 g Phenylhydrazin eingetragen wird. Die energisch verlaufende Reaktion ist von Stickstoffentwicklung, Ausfällung von metallischem Quecksilber und Bildung eines unlöslichen Niederschlages begleitet. Durch Kochen der Lösung wird die Reaktion zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse abgesaugt und der erhaltene Niederschlag mehrfach mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen und daraufhin sorgfältig getrocknet. Der trockne Niederschlag wird dreimal mit Chloroform extrahiert, vom Quecksilber abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Erhalten 22 g Quecksilberdiphenyl vom Schmp. 123—125°.

#### 7. Überführung von Phenylmercuriacetat in Quecksilberdiphenyl mittels $\alpha$ -Chinolyldiazin

10 g Phenylmercuriacetat werden in 100 g Wasser suspendiert und 0,5 g Kupferacetat zugefügt. Die Lösung wird auf 95° erwärmt und dazu unter Rühren 2 g  $\alpha$ -Chinolyldiazin zugefügt, woraufhin das Ganze aufgeköcht wird. Der ausgefallene Niederschlag wird von der heißen Lösung getrennt, in Alkohol gelöst und von metallischem Quecksilber abfiltriert. Die aus Alkohol auskristallisierte Substanz stellt Quecksilberdiphenyl vom Schmp. 123—125° dar.

Im Filtrat gelingt es Carbostryl zu isolieren.



Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

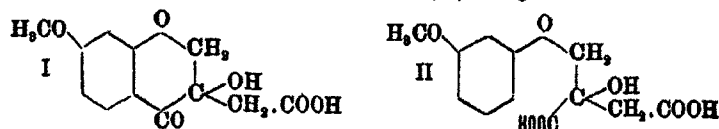
**Phenoxytramalsäuren**

(13. Mittellung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage)

Von P. Pfeiffer und H. Hoyer

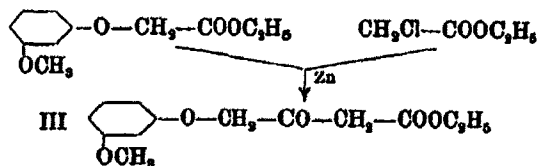
(Eingegangen am 30. Mai 1933)

Um die Brasilinsäure (I), eines der wichtigsten Abbau-  
produkte des Trimethyl-brasilins, synthetisieren zu können,  
mußte zunächst ein bequemes Verfahren zur Darstellung der  
 $\gamma$ -[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (II) ausgearbeitet werden:



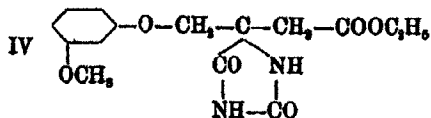
Über diese Säure ist schon kurz von Pfeiffer und Wil-  
lems<sup>1)</sup> berichtet worden. Die von ihnen aufgefunden Dar-  
stellungsweise eignet sich jedoch nicht zur Gewinnung einiger-  
maßen erheblicher Mengen der Verbindung. Das ist aber bei  
folgendem Verfahren der Fall:

Man stellt zunächst, entsprechend dem Vorgehen von  
Pfeiffer und Willems, den  $\gamma$ -[3-Methoxy-phenoxy]-acetessig-  
säureester (III) dar, doch kondensiert man zu seiner Gewinnung  
den [3-Methoxy-phenoxy]-essigsäureäthylester nicht mit Brom-  
essigester und amalgamiertem Zink, sondern weit bequemer mit  
Chloressigester und Zinkfittern:

<sup>1)</sup> Ber. 62, 1242 (1929).

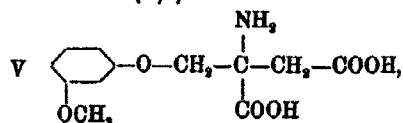
Durch Kondensation von Methoxy-phenoxyessigester mit gewöhnlichem chlorfreiem Essigester und metallischem Natrium kommt man ebenfalls zum gesuchten Ketoester, doch sind die Ausbeuten nach diesem Verfahren relativ gering.

Den Ketoester führt man mit Cyankalium und Ammoniumcarbonat unter Kohlendioxiddruck in das Hydantoinderivat (IV)

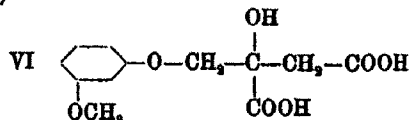


über<sup>1)</sup>, das farblose Krystalle vom Schmp. 133—134° bildet; sein Amid krystallisiert in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 203—204°.

Kocht man nun den Hydantoinester mehrere Stunden lang mit 25prozent. Kalilauge, so wird der Ring gesprengt und es entsteht die Aminosäure (V)<sup>2)</sup>:



die ein gut krystallisiertes Bariumsalz gibt. Diese Aminosäure geht mit salpetriger Säure in guter Ausbeute in die gesuchte Oxysäure (VI)

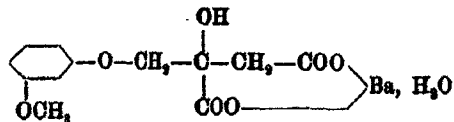


über. Die Oxysäure selbst bildet einen dicken farblosen Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aber

<sup>1)</sup> Die Einschaltung eines Hydantoinderivats in den synthetischen Arbeitsgang erfolgte auf Vorschlag von H. Bergs; über Hydantoin-synthesen aus Ketonen mit Cyankalium und Ammonsulfat vgl. die unter Leitung von H. Bucherer ausgeführte Untersuchung von V. Lieb (Diss., München 1933).

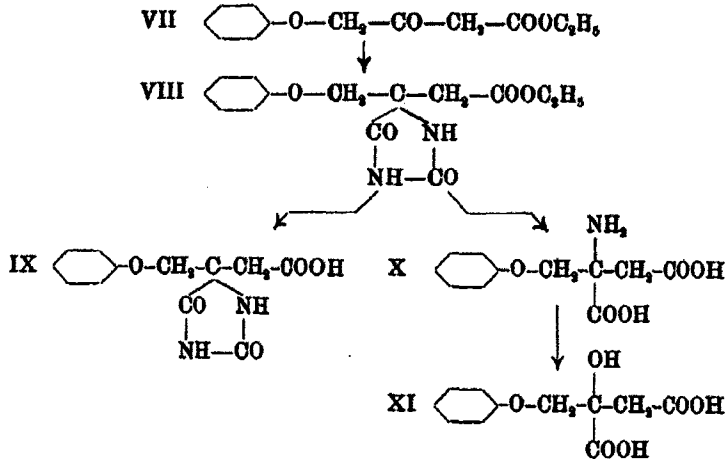
<sup>2)</sup> Neuerdings hat M. Vada [Biochem. Ztschr. 260, 47 (1933)] gezeigt, daß gewisse Hydantoin- (seine Verbindungen enthalten am C-Atom 5 des Rings nur einen einzigen Substituenten) bei der Spaltung mit konz. Alkalien oder Säuren Amino-amine geben, indem 2 Moleküle Kohlendioxid abgespalten werden.

gut stimmende Analysenresultate gab; ihr Bariumsalz schied sich aus wäßriger Lösung in einheitlichen, sternförmig gruppierten Krystallen aus, denen die Formel



zukommt.

Auf dem folgenden Wege stellten wir dann noch den Grundkörper der Reihe, die Phenoxycitramalsäure (XI) dar:



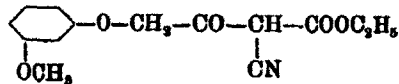
Die freie Phenoxycitramalsäure ist farblos, krystallinisch und schmilzt bei 173—174°; ihr Bariumsalz bildet farblose, flache Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, ihr Methylester wasserklare Prismen vom Schmp. 67—68°.

### Versuchsstoff

#### A. γ-[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure

##### 1. 3-Methoxy-phenoxy-acetamid

Diese Verbindung entstand, als das Nitril (6g)



in 50prozent. Alkohol (30 cem) mit Cyankalium (1,5g) und Ammoncarbonat (2,5g) 5 Stunden lang unter CO<sub>2</sub>-Druck bei

80—90° behandelt wurde. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure schieden sich nach einigem Stehen farblose, gut ausgebildete Krystalle ab (3 g), die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurden. — Schmelzpunkt der reinen Verbindung 110°; gut löslich in Wasser, Alkohol, Benzol usw. Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht die freie 3-Methoxyphenoxy-essigsäure.

4,857 mg Subst.: 10,585 mg CO<sub>2</sub>, 2,600 mg H<sub>2</sub>O. — 2,880 mg Subst.: 0,186 ccm N (21°, 774 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 59,67	H 6,12	N 7,74
	Gef. „ 59,44	„ 5,99	„ 7,64

## 2. $\gamma$ -[3-Methoxy-phenoxy]-acetessigester (III)

Diese Verbindung stellten wir zunächst nach der Vorschrift von Pfeiffer und Willems<sup>1)</sup> durch Kondensation von 3-Methoxyphenoxy-essigester mit Bromessigester und amalgamiertem Zink dar. Weit angenehmer gestaltet sich das Arbeiten, wenn man statt Bromessigester Chloressigester verwendet und das amalgamierte Zink durch Zinkfitter ersetzt.

Man erhitzt ein Gemisch von 70 g 3-Methoxyphenoxy-essigester, 20,8 g Chloressigester und 22 g Zinkfitter, welches sich in einem mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehenen Rundkolben befindet, auf freier Flamme, bis die Reaktion stürmisch einsetzt, und läßt dann weitere 20,5 g Chloressigester in einem solchen Tempo zufließen, daß die Reaktion flott im Gang bleibt. Es bildet sich ein braunes, viscoses Öl, welches man mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dann äthert man aus und holt das gebildete Acetessigesterderivat aus der ätherischen Lösung mit eiskalter, 10prozent. wäßriger Kalilauge heraus (in dem Äther bleiben etwa 45 g unangegriffener Methoxyphenoxy-essigester zurück). Säuert man nun die alkalischen Auszüge an, so fällt der gesuchte Ketoester als ölige Substanz aus. Sie wird mit Äther aufgenommen; dann wird die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben 20 g

<sup>1)</sup> A. a. O.

roher Ketoester, der ohne weitere Reinigung auf „Hydantoin“ verarbeitet werden kann.

Ein weiteres, aber nicht so ergiebiges Verfahren zur Darstellung des Ketoesters besteht in der Kondensation von 8-Methoxy-phenoxy-essigester mit Essigester durch metallisches Natrium.

Man gibt zu einem Gemisch von 10 g 8-Methoxy-phenoxy-essigester und 5,7 g Essigester 1 g Natrium, erwärmt so lange auf dem Wasserbad, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist, fügt noch zweimal weitere 5,7 g Essigester und 1 g Natrium hinzu und erwärmt wiederum bis zur Beendigung der Reaktion. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, dampft ab und unterwirft den Ätherrückstand der Vakuumdestillation. Beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert der gebildete Acetessigester über; erhöht man dann das Vakuum auf 0,5 mm, so erhält man zwischen 170—180° in einer Ausbeute von 8 g den rohen Methoxy-phenoxy-acetessigester. Aus diesem lassen sich mit Kupferacetat 0,6 g des grünen Kupfersalzes des Ketoesters vom Schmp. 121° isolieren.

### 3. 5-[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-hydantoin-5-essigsäureäthylester (IV)

Man gibt in einen Autoklaven 87 g rohen 3-Methoxy-phenoxy-acetessigester, 11 g Cyankalium, 25 g Ammoncarbonat und 200 ccm 50prozent. Alkohol, füllt mit Kohlendioxyd von 10 Atm. Druck und erwärmt das Ganze 5 Stunden lang auf 80—90°. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an, nimmt das gebildete Öl mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung, verdünnter Schwefelsäure und Wasser, und dunstet langsam auf etwa 200 ccm ein. Es scheidet sich dann das Hydantoin in fast reinem Zustand in farblosen Krystallen aus, die abgesaugt, mit etwas eiskaltem Äther gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute etwa 10 g. Nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 133—134°. Gut löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin und Natronlauge.

4,817 mg Subst.: 9,940 mg CO<sub>2</sub>, 2,450 mg H<sub>2</sub>O. — 2,616, 4,402 mg Subst.: 0,301, 0,329 ccm N (21, 22°, 755, 746 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 55,90	H 5,62	N 8,89
	Gef. „ 56,28	„ 5,69	„ 8,86, 8,49

## 4. 5-[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-hydantoin-5-acetamid

Man trägt 0,5 g des entsprechenden Esters in 5 ccm eiskühletes, konz. wäßriges Ammoniak ein, läßt 12 Stunden lang stehen und säuert an. Das Amid fällt so in nahezu quantitativer Ausbeute in farblosen Krystallen aus. In schön krystallisierter Form erhält man das Amid, wenn man seine Lösung in Dioxan mit Äther versetzt. Gut ausgebildete, farblose Tafelchen vom Schmp. 203—204°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Dioxan, fast unlöslich in Benzol und Äther.

4,618 mg Subst.: 9,000 mg CO<sub>2</sub>, 2,160 mg H<sub>2</sub>O. — 1,956, 2,300 mg Subst.: 0,244, 0,385 ccm N (21, 20°, 760, 759 mm).

C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 53,24	H 5,15	N 14,84
	Gef. „ 53,15	„ 5,23	„ 14,48, 14,42

5.  $\alpha$ -[3-Methoxy-phenoxy-methyl]-asparaginsäure (V)

Man hält eine Lösung von 1 g der Hydantoinverbindung IV in 15 ccm 25prozent. Kalilauge so lange im Sieden, bis die entwickelte NH<sub>3</sub>-Menge annähernd dem theoretischen Wert entspricht (Auffangen in titrierter Salzsäure). Die Versuchsdauer beträgt etwa 18 Stunden. Dann säuert man mit Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und zieht den Rückstand erschöpfend mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdampfen des Alkohols ein bei längerem Stehen erstarrendes Öl, welches im wesentlichen ein Gemisch des salzsauren Salzes der Aminosäure und ihres Äthylesters ist. Ausbeute etwa 1 g.

Die Isolierung der freien Aminosäure geschieht über das Bariumsalz. Man kocht den Abdampfrückstand einige Zeit mit Barytlauge; es scheidet sich dann das Bariumsalz der Aminosäure als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser wird das Salz in drusig vereinigten, farblosen Kryställchen erhalten.

## Bariumsalz.

4,409 mg lufttr. Subst.: 2,413 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3,210 mg lufttr. Subst.: 0,093 ccm N (17°, 764 mm). — 0,3093 g lufttr. Subst. gaben über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 107° 0,0186 g H<sub>2</sub>O ab.

$C_{13}H_{15}O_6NBa, H_2O$	Ber. Ba 32,58	$H_2O$ 4,26	N 8,32
	Gef. „ 32,31	„ 4,40	„ 8,44

0,0487 g wasserfreie Subst.: 0,0252 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{15}O_6NBa$	Ber. Ba 33,98	Gef. Ba 33,98
----------------------	---------------	---------------

Zur Darstellung der freien Aminosäure wird das Bariumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch einige Zeit zum Sieden erhitzt. Dann wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die freie Aminosäure hinterbleibt so als ein glasartig erstarrendes Öl, welches beim Verreiben ein weißes Pulver gibt. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf; die Substanz beginnt bei  $153^\circ$  zu sintern und schmilzt bei etwa  $170^\circ$  unter Zersetzung und Gasentwicklung durch. In konz. Schwefelsäure löst sich die Aminosäure zunächst farblos auf; bei längerem Stehen färbt sich die  $H_2SO_4$ -Lösung kirschrot. — Trocknen zur Analyse über  $P_2O_5$ .

4,311 mg Subst.: 0,830 mg  $CO_2$ , 2,200 mg  $H_2O$ . — 4,046 mg Subst.: 0,177 ccm N ( $21^\circ$ , 760 mm).

$C_{13}H_{15}O_6N$	Ber. C 53,53	H 5,61	N 5,21
	Gef. „ 52,51	„ 5,71	„ 5,08

Der etwas zu tiefe C-Gehalt der Substanz wird durch einen ganz geringen  $H_2SO_4$ -Gehalt bewirkt.

#### 6. $\gamma$ -[3-Methoxy-phenoxy]-citramalsäure (VI)

Man löst 2 g 3-Methoxy-phenoxy-methylasparaginsäure in 20 ccm n/1-HCl, kühlt mit Eis und versetzt allmählich unter häufigem Umschütteln mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung und äthert nach dem Erkalten erschöpfend aus. Die ätherischen Auszüge hinterlassen die Oxyssäure als braunes Öl. Die Reinigung geschieht über das Bariumsalz.

Zur Darstellung des Bariumsalzes gibt man zu der siedenden, wäßrigen Lösung der Rohsäure die berechnete Menge Barytlauge. Nach längerem Stehen scheidet sich das Salz in farblosen, flachen, sternförmig gruppierten Krystallen aus. Man krystallisiert dann zweimal aus heißem Wasser um.

Hierbei braucht man zum Auflösen für 1 g Bariumsalz etwa 1,3 Liter Wasser; doch scheidet sich das Bariumsalz erst bei weitgehendem Eindampfen der Lösung wieder in krystallisierter Form aus. Konz. Schwefelsäure löst das Salz beim Erwärmen zunächst tief blau-rot, dann tritt fast augenblicklich ein Farbumschlag nach blau-grün ein.

Das Bariumsalz enthält 1 Mol. Wasser, welches bei mehrstündigem Erwärmen der Substanz auf 135° im Vakuum nicht abgegeben wird. Die Substanz ist stickstofffrei.

#### Bariumsalz.

5,024 mg Subst.: 6,295 mg CO<sub>2</sub>, 1,580 mg H<sub>2</sub>O. — 4,174 mg Subst.: 2,286 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> Ba, H <sub>2</sub> O	Ber. C 34,01	H 3,93	Ba 32,45
	Gef. „ 34,10	„ 3,52	„ 32,23

Zur Überführung des Bariumsalzes in die reine Säure versetzt man das Salz mit überschüssiger Schwefelsäure und äthert aus. Dann wäscht man die ätherische Lösung mit viel Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft sie ein. Die Säure hinterbleibt als dicker, farbloser Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war, aber gute Analysenresultate gab. — Zur Analyse wurde die Säure im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd bei 90—100° getrocknet.

4,620 mg Subst.: 9,090 mg CO<sub>2</sub>, 2,230 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 53,33	H 5,23
	Gef. „ 53,86	„ 5,40

### B. $\gamma$ -Phenoxy-citramalsäure

#### 1. $\gamma$ -Phenoxy-acetessigester (VII)

Darstellung nach der Vorschrift von Pfeiffer und Willem<sup>1)</sup> durch Kondensation von Phenoxyessigester und Bromessigester mit Hilfe von Zink. Bei einem Ansatz von 90 g Phenoxyessigester, 83,5 g Bromessigester und 32,7 g Zink wurden etwa 25 g Rohprodukt erhalten, aus dem sich durch Destillation im Hochvakuum der reine Ketoester herausfraktionieren

<sup>1)</sup> Ber. 63, 1242 (1920); vgl. vor allem auch Sommelet, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 365 (1921).



ließ. Hiermit waren aber erhebliche Verluste verbunden, so daß die Weiterverarbeitung zum Hydantoin mit dem rohen Ester durchgeführt wurde.

### 2. 5-Phenoxy-methyl-hydantoin-5-essigsäure-äthylester (VIII)

Man fügt zu einer Lösung von 6 g Cyankalium und 35 g Ammoncarbonat in 100 ccm Wasser eine Lösung von 20 g rohem  $\gamma$ -Phenoxy-acetessigester in 100 g Alkohol und erwärmt 4 Stunden lang auf 60° und zum Schluß noch 1 Stunde auf 80°. Beim Ansäuern des abgekühlten Reaktionsgemisches mit Salzsäure fällt dann ein Öl aus, welches nach einiger Zeit zu einer mit Krystallen durchsetzten, halbfesten Masse erstarrt. Man saugt die Krystalle ab, entfernt die anhaftenden öligen Beimengungen mit etwas Äther und krystallisiert das rohe Hydantoin (10 g) aus 80 prozent. Alkohol um. Farblose, gut ausgebildete Prismen, die 1 Mol. Wasser enthalten, welches beim Erhitzen auf 120° leicht abgegeben wird. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 157—158°. Gut löslich in Alkohol, heißem Chloroform und in Natronlauge, fast unlöslich in Äther, Wasser und wäßriger Soda.

#### Wasserhaltige Substanz.

0,4580, 1,0086 g Subst. verloren bei 120° 0,0282, 0,0597 g H<sub>2</sub>O. —  
3,780 mg Subst.: 0,298 ccm N (19°, 762 mm).

C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 5,81	N 9,04
	Gef. „ 6,16, 5,92	„ 9,22

#### Wasserfreie Substanz.

4,919, 4,948 mg Subst.: 10,360, 10,440 mg CO<sub>2</sub>, 2,420, 2,440 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 57,53	H 5,52
	Gef. „ 57,44, 57,54	„ 5,51, 5,53

### 3. 5-Phenoxy-methyl-hydantoin-5-essigsäure (IX)

Man löst 1 g des Esters VIII in 50 ccm n/10-Kalilauge und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad. Säuert man dann mit Salzsäure an, so krystallisiert die freie Säure in farblosen, zu Rosetten vereinigten Krystallen aus. Zur Analyse umkrystallisieren aus heißem Wasser. Schmp. 238—239°. Gut löslich in Natronlauge, wäßriger Soda und Alkohol.

4,705 mg Subst.: 9,405 mg CO<sub>2</sub>, 1,940 mg H<sub>2</sub>O. — 3,569 mg Subst.:  
0,333 ccm N (21°, 755 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 54,55	H 4,58	N 10,61
	Gef. „ 54,52	„ 4,61	„ 10,76

#### 4. $\alpha$ -Phenoxymethyl-asparaginsäure (X)

Man hält eine Lösung von 4 g des Esters VIII in 50 ccm 25prozent. Kalilauge 12 Stunden lang im Sieden, säuert mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Dann kocht man den Rückstand, ein Gemenge von Chlorkalium, freier Aminosäure und ihrem salzsauren Salz, mehrfach mit absolutem Alkohol aus (zur Spaltung des salzsauren Salzes) und versetzt mit Wasser, wobei die freie Aminosäure ungelöst zurückbleibt. Sie wird mit den Abdampfrückständen der alkoholischen Auszüge vereinigt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung krystallisiert die Aminosäure in farblosen, gut ausgebildeten Prismen aus. Ausbeute 2,2 g. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Art des Erhitzens bei 230—240° (Zersetzung unter Gasentwicklung). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, gut löslich in wäßriger Salzsäure und in Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen kirschrot.

4,680, 4,752 mg Subst.: 9,370, 9,530 mg CO<sub>2</sub>, 2,370, 2,330 mg H<sub>2</sub>O.  
— 5,572 mg Subst.: 0,294 ccm N (19°, 753 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> N	Ber. C 55,23	H 5,48	N 5,86
	Gef. „ 54,60, 54,69	„ 5,67, 5,49	„ 6,11

Gibt man zu der siedend heißen, wäßrigen Lösung der Aminosäure die berechnete Menge Barytlauge, so fällt das Bariumsalz der Reihe als krystallinischer, farbloser Niederschlag aus. Umkrystallisieren zur Analyse aus heißem Wasser. Farblose Blättchen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Ziemlich gut löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol.

4,020 mg Subst. gaben neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 107° (15 mm) 0,1935 mg H<sub>2</sub>O ab. — 2,680 mg Subst.: 1,603 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> NBa, H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 4,58	Ba 35,02
	Gef. „ 4,81	„ 35,20

5.  $\gamma$ -Phenoxy-citramalsäure (XI)

Man gibt zu einer eisgekühlten Lösung von 2,2 g Phenoxy-methyl-asparaginsäure in 15 ccm 2/n-Salzsäure allmählich unter häufigem Umschütteln eine konz. wäßrige Lösung von 0,65 g Natriumnitrit. Dann läßt man 1 Stunde lang im Eis stehen und erwärmt zunächst auf Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nach dem Erkalten äthert man erschöpfend aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Die Oxysäure hinterbleibt als Öl, welches nach mehreren Tagen erstarrt. Um die Säure analysenrein zu erhalten, führt man die Rohsäure in das Bariumsalz über (vgl. weiter unten), zersetzt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure als farblose, krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 173 bis 174° liegt. Gut löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen kirschrot.

4,729 mg Subst.: 9,505 mg CO<sub>2</sub>, 2,120 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 55,00	H 5,04
Gef. „	54,82	„ 5,02

Zur Darstellung des Bariumsalzes der Oxysäure gibt man zur siedend heißen, wäßrigen Lösung der Rohsäure die berechnete Menge Barytlauge. Es fällt dann das Salz als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Farblose, flache Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, welches selbst bei 140° nicht abgegeben wird.

4,713, 3,970 mg Subst.: 5,825, 4,870 mg CO<sub>2</sub>, 1,280, 1,100 mg H<sub>2</sub>O.  
— 3,754 mg Subst.: 2,227 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Ba, H <sub>2</sub> O	Ber. C 33,55	H 3,03	Ba 34,93
Gef. „	33,71, 33,45	„ 3,04, 3,10	„ 34,90

6.  $\gamma$ -Phenoxy-citramalsäure-dimethylester

Man sättigt eine Lösung von 0,2 g der Phenoxy-citramalsäure in 10 ccm Methylalkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Dann

gießt man in Wasser, nimmt den ausgeschiedenen Ester mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als Öl, welches nach mehrtägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: wasserklare Prismen vom Schmp. 67—68°. Ausbeute 0,18 g. Gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

4,807 mg Subst.: 10,305 mg CO<sub>2</sub>, 2,600 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 58,21	H 6,01
	Gef. „ 58,47	„ 6,05

Bonn, Chemisches Institut, im Mai 1933.

Mitteilung aus dem Institut für Organisch-chemische Technologie  
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag  
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

## Das Quecksilber als Sulfurierungskatalysator

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 4. Mai 1933)

Das Quecksilber ist in mehrfacher Hinsicht für den Organiker von großem Interesse. Es vermag in Form seiner Salze sehr leicht organisch-gebundenen Wasserstoff zu ersetzen unter Bildung von Organo-Quecksilberverbindungen, die besonders von O. Dimroth eingehend studiert wurden.<sup>1)</sup> Weiter ist das Quecksilber als Oxydationskatalysator bekannt, als der es für die Herstellung der Phthalsäure aus Naphthalin größte technische Bedeutung erlangt hat.<sup>2)</sup>

Für die vorliegende Arbeit aber wurde die dritte besondere Eigenschaft des Quecksilbers zum Ausgangspunkte genommen. Diese ist die Fähigkeit, bei der Sulfurierung aromatischer Stoffe als dirigierender Katalysator wirksam zu sein. Die erste diesbezügliche Beobachtung ist etwa gleichzeitig von R. E. Schmidt<sup>3)</sup>, M. Iljinski<sup>4)</sup> und E. Dünachmann<sup>5)</sup> bei der Sulfurierung des Anthrachinons gemacht worden, wo das Quecksilber die sonst nach  $\beta$ -Stellungen tretende Sulfogruppe nach  $\alpha$ -Stellungen dirigiert. In einer eingehenden Studie konnte diese Wirkung weitgehend aufgeklärt werden.<sup>6)</sup>

K. Holdermann hat diese Eigenschaft des Quecksilbers auch bei anderen Sulfurierungen festzustellen versucht, jedoch

<sup>1)</sup> Ber. 35, 2032 (1902).

<sup>2)</sup> E. Brunck, Ber. 33, Sonderheft S. LXXX (1900).

<sup>3)</sup> Ber. 30, 4194 (1903).

<sup>4)</sup> Ber. 37, 66 (1904).

<sup>5)</sup> Ber. 37, 331 (1904).

<sup>6)</sup> Dies. Journ. 135, 173 (1932).

ohne Erfolg.<sup>1)</sup> A. F. Holleman hat einen Teil dieser Versuche wiederholt und bestätigt.<sup>2)</sup>

O. Dimroth hat ebenfalls einige Versuche Holdermanns zur Sulfurierung der Benzoesäure in Gegenwart von Quecksilber nachgearbeitet und im Gegensatz zu diesem eine wenn auch kleine, so doch deutliche Direktionswirkung festgestellt.<sup>3)</sup>

R. Behrend und M. Mertelsmann haben schließlich durch Verwendung von Quecksilber als Katalysator bei der Sulfurierung der Benzolsulfosäure das Verhältnis der beiden entstehenden isomeren Disulfosäuren m:p=99:1 bis auf 2:1 verschieben können.<sup>4)</sup>

Diese einander widersprechenden Angaben des Schrifttums finden sich auch noch bei der Sulfurierung des Phthalsäureanhydrids, das ohne Katalysator ausschließlich die 4-Sulfophthalsäure gibt<sup>5)</sup>, nach dem D.R.P. 500914 der I.G. Farbenindustrie A.-G.<sup>6)</sup> in Gegenwart von Quecksilber ebenfalls die 4-Sulfophthalsäure und endlich in Gegenwart von Quecksilber bei der Behandlung mit gasförmigem Schwefeltrioxyd ausschließlich die 3,5-Disulfo-phthalsäure.<sup>7)</sup> Stehen schon diese Angaben in einem Widerspruch zueinander, so wird dieser noch augenfälliger beim Vergleich mit der Sulfurierung des Anthrachinons, das sonst mit dem Phthalsäureanhydrid große Ähnlichkeit in Bau und Eigenschaften zeigt.

Das Problem der Wirkung des Quecksilbers bei der Sulfurierung aromatischer Stoffe schien also noch ungelöst und einer neuerlichen Bearbeitung bedürftig. Gelegentlich der eigenen Arbeiten auf dem Gebiete der Anthrachinonsulfurierung wurden Beobachtungen gemacht, die eine erfolgversprechende Bearbeitung ermöglichten. Diese Beobachtungen seien kurz zusammengefaßt:

#### 1. Das Quecksilber und seine Salze, vor allem das als

<sup>1)</sup> Ber. 39, 1252 (1906).

<sup>2)</sup> Ber. 44, 2504 (1911).

<sup>3)</sup> Ber. 40, 2411 (1907).

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 378, 351 (1911).

<sup>5)</sup> A. Rée, Ber. 18, 1629 (1885); Ann. Chem. 233, 216 (1886).

<sup>6)</sup> Chem. Zentralbl. 1930, II, 1614.

<sup>7)</sup> H. Waldmann u. E. Schwenk, Ann. Chem. 487, 287 (1931).

wirksam erkannte Mercurisulfat lösen sich nur langsam und in beschränktem Maße in Schwefelsäure und Oleum.<sup>1)</sup>

2. Das Quecksilbersulfat setzt sich verhältnismäßig langsam mit der organischen Komponente zur Zwischenstufe der Sulfurierung um.<sup>1)</sup>

3. In Gegenwart wasserhaltiger Schwefelsäure scheint die quecksilber-organische Zwischenverbindung sich nicht zu bilden bzw. nicht beständig zu sein.<sup>2)</sup>

4. Die unter dem Einfluß des Quecksilbers erfolgende abnormale Sulfurierung steht immer in Konkurrenz mit der normalen Sulfurierung.

Auf Grund dieser Erkenntnisse muß beim experimentellen Arbeiten das Quecksilber zuerst in der Schwefelsäure gelöst werden und dann genügend lange mit der organischen Komponente unter Bedingungen, bei denen normale Sulfurierung nicht erfolgt, behandelt werden. Die Schwefelsäure muß wasserfrei, also wenigstens Monohydrat sein.

Betrachtet man die bisherigen Versuche zur Sulfurierung aromatischer Verbindungen unter diesen Gesichtspunkten, dann versteht man ohne weiteres die negativen bzw. einander widersprechenden Ergebnisse. Bei richtiger Versuchsanordnung ist in allen untersuchten Fällen eine deutliche Wirkung des Quecksilbers festzustellen gewesen, vorausgesetzt, daß diese Wirkung überhaupt möglich ist. Berücksichtigt man nämlich, daß in den quecksilber-organischen Verbindungen das Quecksilber stets in o,p-Stellung zu bereits vorhandenen Substituenten tritt, ohne Rücksicht auf den eventuell bei anderen Substitutionsreaktionen m-dirigierenden Einfluß des Substituenten, so erkennt man, daß bei den einfach substituierten Benzolen mit o,p-dirigierenden Substituenten eine Wirkung des Quecksilbers gar nicht zu beobachten sein kann, höchstens im günstigsten Falle eine Verschiebung des Verhältnisses der beiden normalen Reaktionsprodukte.

Bei den negativ substituierten Benzolen hingegen steht die dirigierende Wirkung des Quecksilbers nach o,p-Stellungen in Gegensatz zur normal m-dirigierenden Wirkung des nega-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 125, 173 (1932).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 130, 195 (1931).

tiven Substituenten, und eine eventuelle Wirkung des Quecksilbers muß sichtbar werden.

Die Sulfurierung des Nitrobenzols und der Benzoesäure in Gegenwart von Quecksilber bestätigte denn auch vollauf diese Überlegungen. In Tab. 1 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefaßt, und man sieht deutlich die hauptsächlich nach p-dirigierende Wirkung des Quecksilbers.

Tabelle 1

Sulfuriert:	Oleum % ig	Temp. ° C	% Hg	Ausbeute %		
				o-	p-	m-
Nitrobenzol	20	90	0	—	8	97
„	20	90	5	—	25	75
Benzoesäure	10	150	0	—	14	86
„	10	150	5	5	26	69
Benzolsulfosäure	20	200	0	—	5	95
„	20	200	5	—	31	69

Alle Versuche wurden so ausgeführt, daß der zu sulfurierende Körper in Monohydrat mit 5% seines Gewichtes an Quecksilber in der Kälte 2 Stunden unter Umschütteln stehen gelassen wurde. Dann wurde die nötige Menge Schwefeltrioxyd zugesetzt und auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Aufarbeitung, Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach den Angaben des Schrifttums.

Hiermit war auch die schon lange behauptete<sup>1)</sup>, jedoch noch nicht einwandfrei bewiesene Bildung einer quecksilberorganischen Zwischenstufe<sup>2)</sup> neuerlich wahrscheinlich gemacht. Es gelang aber weiterhin direkt zu beweisen, daß die dirigierende Wirkung des Quecksilbers tatsächlich auf der Bildung dieser Zwischenstufe beruht, die in Gegenwart wasserfreier Schwefelsäure sogleich unter Bildung der entsprechenden Sulfosäure zerfällt. Trägt man nämlich die Quecksilberchloride des Toluols oder Phenols in Monohydrat ein, so erhält man in praktisch quantitativer Ausbeute die entsprechenden Sulfosäuren. Dies beweist allein noch nicht die aufgestellte Behauptung. Trägt man jedoch dieselben Organo-Quecksilberverbindungen in wasserhaltige Schwefelsäure ein, dann er-

<sup>1)</sup> A. Coppens, Rec. 44, 907 (1925); dies. Journ. [2] 130, 225 (1931).

<sup>2)</sup> W. Anderau, Diss. E. T. H. Zürich 1925; E. Fierz-David, dies. Journ. [2] 131, 378 (1931).



hält man als Sulfurierungsprodukte die bei normaler Sulfurierung entstehenden isomeren Sulfo Säuren im gleichen Verhältnis. Dies ist aber nur möglich, wenn sich die quecksilberorganische Zwischenverbindung ohne gleichzeitige Umwandlung in die Sulfo Säure zersetzt hat und hierauf das substituierte Benzol normal sulfuriert wird.

Obzwar es nicht gelang, eine quecksilber-organische Zwischenstufe bei der Sulfurierung des Anthrachinons festzustellen, ist mit diesen Versuchen wohl endgültig bewiesen, daß die  $\alpha$ -Sulfurierung über diese Zwischenstufe führt, da sich kein Grund dafür angeben läßt, weshalb sich das Anthrachinon anders verhalten sollte, als andere aromatische Verbindungen.

Auch die Quecksilberchloride des Nitrobenzols und der Benzoesäure zeigten diese Unterschiede im Verhalten beim Eintragen in Oleum bzw. wasserhaltige Schwefelsäure. Tab. 2 gibt die Ergebnisse aller dieser Versuche wieder.

Tabelle 2

Die Quecksilberchloride der nachstehenden monosubstituierten Benzole wurden feingepulvert in die Schwefelsäure eingetragen und auf die übliche Reaktionstemperatur geheizt. Aufarbeitung und Identifizierung erfolgte nach den Angaben des Schrifttums.

HgCl-Verbindung des		Schwefel- säure- konzentration	Gefunden: Sulfo Säure in %		
o-	p-		o-	p-	m-
Phenols	—	92	38	62	—
Phenols	—	3% SO <sub>3</sub>	98	7	—
—	Phenols	92	41	59	—
—	Phenols	3% SO <sub>3</sub>	6	94	—
—	Toluols	92	29	71	—
—	Toluols	3% SO <sub>3</sub>	5	95	—
Nitrobenzol	—	92	—	5	95
Nitrobenzol	—	20% SO <sub>3</sub>	94	—	6
Benzoessäure	—	92	—	8	92
Benzoessäure	—	10% SO <sub>3</sub>	97	—	3

Der Umstand, daß es nicht gelungen war, positiv substituierte Benzole in Gegenwart von Quecksilber abnormal zu sulfurieren, ist zwar theoretisch ohne weiteres verständlich, dennoch aber wurde nach einem Wege gesucht, auch bei positiv

substituierten Benzolen eine Direktionswirkung des Quecksilbers sichtbar zu machen. Dies gelang bei der Sulfurierung o-disubstituierter Benzole, die zwei gleiche, o,p-dirigierende Substituenten tragen, also des o-Xylols, des o-Dichlorbenzols und des o-Dibrombenzols. Alle 3 Verbindungen gehen bei der Behandlung mit Oleum in die entsprechenden 4-Sulfosäuren über, die als einzige Reaktionsprodukte entstehen. Sulfuriert man jedoch, wie im Versuchsteil angegeben, in Gegenwart von Quecksilber unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, so erhält man in allen 3 Fällen ein Gemisch von zwei Monosulfosäuren, die als die 4- und 3-Sulfosäure erkannt wurden.

Tabelle 3

Die zu sulfurierenden Verbindungen wurden in der Kälte zugleich mit Quecksilber in Monohydrat gelöst, 2 Stunden stehen gelassen und nach Zusatz von starkem Oleum sulfuriert. Alle Versuche mit dem gleichen Ausgangsmaterial sind unter gleichen Bedingungen ausgeführt.

o-disubst. Benzol:	% Hg	Umsetzung %	Ausbeute %	
			3-	4-
Xylol	0	100	0	100
"	2	59	8	92
"	10	66	22	78
Chlor	0	100	0	100
"	2	73	16	84
"	10	69	26	74
Brom	0	100	0	100
"	10	52	24	76
COOH	0	100	0	100
"	5	100	50	50

Das o-Xylol gibt mit Quecksilber und Oleum behandelt 2 Sulfosäuren, die getrennt werden konnten und durch die Schmelzpunkte ihrer Chloride und Amide als 1,2-Dimethylbenzol-3-sulfosäure und 1,2-Dimethylbenzol-4-sulfosäure identifiziert wurden.

Das o-Dichlorbenzol gibt ebenfalls bei der Sulfurierung in Gegenwart von Quecksilber 2 Monosulfosäuren, die durch fraktionierte Krystallisation ihrer Natriumsalze getrennt wurden. Das schwerer lösliche Salz ist das der bekannten 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure, das leichter lösliche das der 1,2-Dichlorbenzol-3-sulfosäure, die durch Schmelzen mit Alkali in die bekannte Brenzcatechin-3-sulfosäure übergeht.

Das o-Dibrombenzol schließlich gibt die bekannte 1,2-Dibrom-4-sulfosäure und eine zweite Dibrombenzol-monosulfosäure, die nur die 3-Sulfosäure sein kann. Durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf diese erhält man unter Ersatz der Sulfogruppe gegen Chlor das 1,2-Dibrom-3-chlorbenzol.

In diesen 3 Fällen ist also auch bei der Sulfurierung positiv substituierter Benzole einwandfrei eine dirigierende Wirkung des Quecksilbers festgestellt worden. Es darf daher der Schluß gezogen werden, daß die dirigierende Wirkung des Quecksilbers bei der Sulfurierung aromatischer Verbindungen eine allgemeine ist. Diese Wirkung beruht auf der Bildung quecksilber-organischer Zwischenverbindungen, die durch wasserhaltige Schwefelsäure zersetzt werden unter Rückbildung der Ausgangsstoffe, von wasserfreier Schwefelsäure unter Bildung der Sulfosäuren.

Damit findet auch die beobachtete dirigierende Wirkung des Quecksilbers bei der Nitrierung eine einfache Erklärung<sup>1)</sup>, ebenso die katalytische Wirkung des Quecksilbers bei Oxydationen, wobei dann beispielsweise das Schwefeltrioxyd mit einem seiner Sauerstoffe an die Stelle des Quecksilbers tritt.<sup>2)</sup>

#### Zur Kenntnis der Sulfo-phthalsäuren

Im vorhergehenden Teil der Arbeit wurde bereits auf die Widersprüche im Schrifttum über die Sulfurierung des Phthalsäureanhydrids hingewiesen. Deshalb wurde auch diese Frage im Zusammenhange mit der Bearbeitung der Quecksilberwirkung überprüft.

Die Sulfurierung des Phthalsäureanhydrids mit Oleum nach A. Rée führt praktisch ausschließlich zur 4-Sulfophthalsäure. Dieser Verlauf entspricht vollkommen der  $\beta$ -Sulfurierung des Anthrachinons. Bei dieser Arbeitsweise sind keine isomeren Monosulfosäuren oder Disulfosäuren zu fassen.

Im D.R.P. 500914 wird durch den Zusatz von Quecksilber eine bessere Ausbeute an 4-Sulfophthalsäure geschützt.

<sup>1)</sup> Wolfenstein u. Paar, Ber. 46, 586 (1913); T. L. Davis, Am. Pat. 1417368; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 923; J. Scott u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 121, 844 (1922); K. Holdermann, a. a. O.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 361 (1932).

Dies bestätigte sich bei gleichen Arbeitsbedingungen nicht. Es gelang hingegen größere Mengen 3,5-Disulfophthalsäure nachzuweisen, was mit den Angaben von H. Waldmann und E. Schwenk übereinstimmt. Hingegen wird durch den Zusatz von Quecksilber die Reaktionsdauer herabgesetzt.

Zur Klärung der Unstimmigkeiten wurde die Weitersulfurierung der beiden Monosulfophthalsäuren bzw. ihrer Anhydride untersucht und hierbei folgende Feststellungen gemacht, die auch Licht auf die scheinbar abweichenden Ergebnisse der bisherigen Bearbeiter werfen.

1. Die 3-Sulfophthalsäure wird in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber leicht zur 3,5-Disulfophthalsäure weiter sulfuriert. Ein Unterschied besteht nur darin, daß in Gegenwart von Quecksilber die Ausbeute infolge oxydativer Nebenreaktionen niedriger ist.

2. Das 4-Sulfophthalsäureanhydrid läßt sich nicht weiter sulfurieren. Will man durch hohe Oleumkonzentration oder Temperatur die Sulfurierung erzwingen, tritt Oxydation und Zerstörung ein.

Auf Grund dieser Beobachtungen muß angenommen werden, daß in Gegenwart von Quecksilber unter entsprechenden Bedingungen die 3-Sulfophthalsäure entsteht, in der die Stellung 5 durch die beiden m-ständigen, positiven Substituenten so stark aktiviert ist, daß sogleich Weitersulfurierung durch überschüssiges Schwefeltrioxyd erfolgt. Diesen Verlauf bestätigen auch die Versuche von Waldmann und Schwenk.

Daß nach dem D.R.P. 500914 beträchtliche Mengen 4-Sulfophthalsäure entstehen, hat seinen Grund darin, daß bei der dort angegebenen Arbeitsweise nicht genügend Quecksilbersulfat gelöst ist bzw. nicht genügend Zeit zur Umsetzung hat, so daß die normale Sulfurierung überwiegt. Der Teil des Phthalsäureanhydrids, der unter dem Einfluß des Quecksilbers in 3-Sulfophthalsäure übergeführt wurde, wird sofort zur 3,5-Disulfosäure weiter sulfuriert.

Durch entsprechende Anordnung der Versuche konnte bei der Sulfurierung des Phthalsäureanhydrids in Gegenwart von Quecksilber die Menge an entstehender 3,5-Disulfosäure beträchtlich gesteigert werden, immer auf Kosten der 4-Sulfo-

phthalsäure. Auch in diesen Fällen gelang es nicht, die 3-Sulfophthalsäure als Zwischenstufe zu fassen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Wirkung des Quecksilbers auch bei der Sulfurierung des Phthalsäureanhydrids zu beobachten ist.

### Versuchstell

#### o-Xylol-3-sulfosäure

5 g o-Xylol werden bei  $-10^{\circ}$  in 10 g Monohydrat gelöst, 0,5 g Quecksilber zugesetzt und nach 1stündigem Rühren bei höchstens  $10^{\circ}$  unter Zusatz von 25 g Oleum 60prozentig eine Stunde auf dem Wasserbade behandelt. Die in Wasser gegossene Sulfurierungsmasse wird mit Kalk neutralisiert, heiß vom abgeschiedenen Gips abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert, bis alles unangegriffene o-Xylol zurückgewonnen ist (ungefähr 34%). Im Filtrat fällt man die beiden Sulfosäuren mit Chlorbarium und krystallisiert das Gemisch der Bariumsalze mehrmals aus Wasser um.

Das schwerer lösliche Salz ist das der 1,2-Dimethylbenzol-4-sulfosäure. Die Identifizierung erfolgte durch Überführen in das Säurechlorid vom Schmp.  $50-51^{\circ}$  C und das Säureamid vom Schmp.  $144^{\circ}$ . Das leichter lösliche Salz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und durch das Säurechlorid vom Schmp.  $46^{\circ}$  und das Säureamid vom Schmp.  $165^{\circ}$  als das der 1,2-Dimethylbenzol-3-sulfosäure bestimmt.

1,2-Dimethylbenzol-3-sulfosaures Na.

0,2355 g Subst. krystallwasserhaltig: 0,0750 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{SNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$  Ber. Na 10,18 Gef. Na 10,82

#### 1,2-Dichlorbenzol-3-sulfosäure

3 g o-Dichlorbenzol werden unter Eiskühlung in 10 g Monohydrat eingetragen und 0,3 g Quecksilber zugesetzt. Nach einstündigem Rühren bei höchstens  $10^{\circ}$  setzt man 15 g Oleum 60prozentig zu und heizt auf ungefähr  $100^{\circ}$ . Nach 1 Stunde gießt man in Wasser, entfernt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium. Die Bariumsalze der Sulfosäuren sind in heißem Wasser gut löslich. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfat erhält man durch Ansäuern mit Schwefelsäure die freien

Säuren, die nach der Neutralisation mit Soda durch Eindampfen als Natriumsalze gewonnen werden.

Krystallisiert man die Natriumsalze aus Wasser um, so gelingt die Trennung in zwei Fraktionen. Das schwerer lösliche Salz ist das der bekannten 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure. Durch Alkalischemelze nach D.R.P. 137 119 gibt sie die Brenzcatechin-4-sulfosäure.

Das leichter lösliche Natriumsalz kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt werden. Das Natriumsalz krystallisiert mit  $2\text{H}_2\text{O}$  und gab die Analysenwerte für eine Dichlorbenzol-monosulfosäure. Die freie Sulfosäure wird beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in zerfließlichen Krusten erhalten.

0,3466 g krystallwasserhaltiges Salz: 0,0865 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Ber. Na 8,10 Gef. Na 8,08

Schmilzt man das Natriumsalz nach den Angaben des D.R.P. 137 119 mit Ätznatron, so erhält man neben Pyrogallol eine Dioxybenzolsulfosäure vom Schmp.  $43^\circ$ , die sich als identisch mit der durch direkte Sulfurierung von Brenzcatechin erhaltenen Brenzcatechin-3-sulfosäure erwies.

Bei obiger Arbeitsweise werden etwa 70% des o-Dichlorbenzols sulfuriert.

0,2122 g Subst.: 0,2107 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Ber. Cl 24,64 Gef. Cl 24,56

#### 1,2-Dibrombenzol-3-sulfosäure

Die Sulfurierung wird, wie beim o-Dichlorbenzol beschrieben vorgenommen. Im Filtrat vom Bariumsulfat befinden sich die Bariumsalze der beiden Sulfosäuren, die durch Eindampfen gewonnen werden. Beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser kann man zwei Fraktionen erhalten. Die erste besteht aus dem Salz der reinen 1,2-Dibrombenzol-4-sulfosäure, das ein Säurechlorid vom Schmp.  $33-34^\circ$  und ein Säureamid vom Schmp.  $174^\circ$  gibt.

Das leichter lösliche Salz ist das der 1,2-Dibrombenzol-3-sulfosäure, das in ein Chlorid vom Schmp.  $31-32^\circ$  und ein Säureamid vom Schmp.  $165^\circ$  gibt. Durch Alkalischemelze nach D.R.P. 137 119 erhält man die Brenzcatechin-3-sulfosäure.

## Analyse der 3-Sulfosäure.

0,3022 g krystallwasserhaltiges Salz gaben 0,0616 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Ber. Na 6,51 Gef. Na 6,61

## 3,5-Disulfophthalsäure

7,4 g Phthalsäureanhydrid werden mit 2 g getrocknetem und feingepulvertem Quecksilbersulfat gut verrieben und bei  $100^\circ$  in 26 g Monohydrat eingeführt. Nach 2 Stunden werden 15 g Oleum 60prozentig zugegeben, auf  $200^\circ$  geheizt und gerührt, bis kein Schwefeltrioxyd mehr da ist. Das mit Wasser verdünnte Sulfurierungsgemisch wird mit Bariumchlorid im Überschuß versetzt, vom Bariumsulfat kochend filtriert und durch Einengen des Filtrates die Bariumsalze der Sulfophthalsäuren gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Bariumsalze aus Wasser, in dem sich das der 4-Sulfosäure leichter löst, erhält man reine 3,5-Disulfophthalsäure. Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht beobachtet.

Ausbeute: ungefähr 46% 4-Sulfophthalsäure, 50% 3,5-Disulfophthalsäure.

Aus 3-Sulfophthalsäure: Das nach den Angaben von T. Zinke und G. Greune<sup>1)</sup> hergestellte 3-Sulfophthalsäureanhydrid wurde in der 1,5fachen Menge Oleum 30prozentig gelöst und 10 Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Als einziges Reaktionsprodukt erhält man in einer Ausbeute von 85–89% d. Th. die 3,5-Disulfophthalsäure. Setzt man zur Sulfurierung Quecksilber zu, dann sinkt die Ausbeute durch Zerstörung unter 80% d. Th.

## Versuche, die 4-Sulfophthalsäure zu sulfurieren

Versucht man die 4-Sulfophthalsäure bzw. ihr Anhydrid wie vorstehend in Anwesenheit oder Abwesenheit von Quecksilber zu sulfurieren, erhält man in jedem Falle unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ein Teil desselben fehlt, doch konnte in keinem Falle eine Disulfophthalsäure erhalten werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 427, 282 (1922).

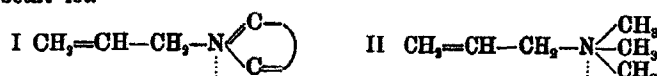
Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität  
Cluj (Klausenburg)

## Heterocyclische Acetylcholine

Von Eugen Macovski und Eugen Ramonteanu

(Eingegangen am 8. Juni 1933)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde eine Reihe von Verbindungen beschrieben, die durch Anlagerung von Allyljodid an Pyridin, Chinolin usw. leicht zu erhalten sind. Man kann diese Verbindungen (der allgemeinen Formel I) als heterocyclische Homoneurine betrachten, also als Homoneurin (II), in welchem die Trimethylamingruppe durch N-Heterocyclen ersetzt ist.



Wie es die physiologischen Experimente zeigten<sup>2)</sup>, verhalten sich die heterocyclischen Homoneurine analog dem Homoneurin und die kleinen Unterschiede in ihrer Wirkung sind vielleicht auch auf die Verschiedenheiten des Valenzfeldbaues der Stickstoffatome zurückzuführen.

Das hat uns zur Vermutung geführt, daß der Austausch der Trimethylamingruppe in den verschiedenen biologisch wichtigen Substanzen durch Pyridin, Chinolin usw. zu heterocyclischen Verbindungen führen wird, welche dasselbe oder jedenfalls wenig veränderte physiologische Verhalten, wie das der entsprechenden Trimethylaminverbindungen besitzen werden.

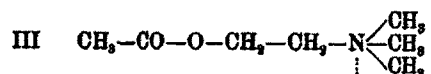
Um diese Frage näher zu prüfen, haben wir als erstes Beispiel das Acetylcholin (III) gewählt. Die wichtigsten, kurz

<sup>1)</sup> E. Macovski u. E. Ramonteanu, dies. Journ. [2] 135, 187 (1932).

<sup>2)</sup> Die Ergebnisse der physiologischen Forschung werden bald von Herrn Prof. I. I. Nitzescu veröffentlicht.

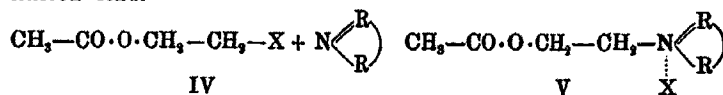


beschriebenen physiologischen Eigenschaften des Acetylcholins, das in zahlreichen Organen verschiedener Tiere und Pflanzen zu finden ist, sind die folgenden: Erregung der parasymphatischen Nerven, wodurch die Erregung der glatten Muskulatur und der Drüsen bewirkt wird, — pharmakologische Identität mit dem Vagushormon, — Einfluß auf die Kontraktion der gestreiften Muskeln, — Erweiterung der peripheren Gefäße und darauffolgende Blutdruckerniedrigung. Besonders wegen seiner gefäßerweiternden Wirkung hat das Acetylcholin in der letzten Zeit auch therapeutische Verwendung gefunden.



Es ist also zu erwarten, daß die entsprechend gebauten Derivate des Pyridins, Chinolins usw. dem Acetylcholin analoge physiologische Eigenschaften besitzen werden.

Aus diesem Grunde haben wir vorläufig einige heterocyclische Acetylcholine der allgemeinen Formel V dargestellt, die durch die Anlagerung von Essigsäureestern der Glykolphalogenhydrine (IV) an Pyridin, Chinolin usw. leicht zu erhalten sind.

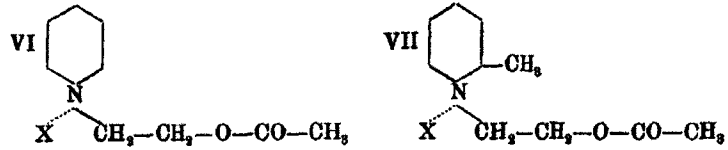


Wie es die physiologischen Vorprüfungen zeigten, besitzen diese Verbindungen eine blutdruckerniedrigende Wirkung, die mit jener des Acetylcholinchlorids vergleichbar ist. Über die Ergebnisse der physiologischen Forschung wird an anderer Stelle berichtet.

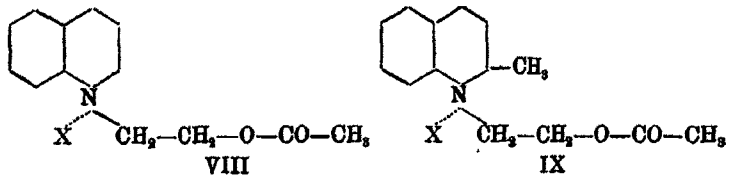
Die Chloride der Pyridin- (VI) und  $\alpha$ -Picolin-acetylcholine (VII) ( $\text{X}=\text{Cl}$ )<sup>1)</sup> sind krystalline, hygroskopische Körper, die sich im Wasser und Alkohol leicht lösen und aus den alkoholischen Lösungen durch Äther oder Essigester ausgefällt

<sup>1)</sup> Nach F. Litterscheid [Arch. d. Pharm. 240, 77 (1901)] „wird das Pyridincholin nach 3stündigem Erhitzen seines Chlorids mit Acetylchlorid unvollständig acetyliert“. F. Litterscheid stellte das Hexachloroplatinat und Tetrachloraurat des Pyridinacetylcholins dar, doch wurde das Pyridinacetylcholin in reinem Zustande nicht isoliert und als chemische Verbindung nicht beschrieben.

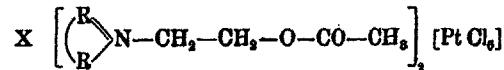
werden können. Man erhält sie gewöhnlich als dicke, hellgelbe Öle, die sich ziemlich schwer in den kristallinen Zustand überführen lassen. Diese Verbindungen scheinen beständiger als Acetylcholinchlorid zu sein, weil sie, ohne sich merklich zu zersetzen, kurze Zeit mit Alkohol gekocht werden können, während das Acetylcholinchlorid unter denselben Bedingungen vollständig hydrolytisch gespalten wird.<sup>1)</sup>



Die Jodide der  $\alpha$ -Picolin- (VII), Chinolin- (VIII) und Chinaldinacetylcholine (IX) (X=J) sind leicht kristallinisch zu erhalten, besonders wenn man ihre konz. methylalkoholischen Lösungen mit viel Essigester versetzt. Nur das Pyridinacetylcholinjodid (VI; X=J) verhält sich seinem Chlorid ähnlich und scheidet sich gewöhnlich ölig aus. Die sämtlichen hier beschriebenen Jodide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.



Die heterocyclischen Acetylcholinchloride geben mit wäßrigem  $H_2PtCl_6$  die entsprechenden, in kaltem Wasser wenig und in Alkohol schwer löslichen Hexachloroplatinkomplexe (der allgemeinen Formel X). Das Hexachloroplatinat des Pyridinacetylcholins stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von F. Litterscheid beschriebenen Komplex<sup>2)</sup> gut überein.



<sup>1)</sup> E. Fourneau u. H. Page, Bull. Soc. chim. France (4) 15, 549, 552 (1914); vgl. auch R. Benschaw u. N. Bacon, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1726 (1926); L. Jones u. R. Major, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 307 (1930); E. Hofmann, Helv. chim. Acta 13, 188 (1930).

<sup>2)</sup> A. a. O. Vgl. Anm. 1, S. 98.

Um die Hexachloroplatinkomplexe der heterocyclischen Acetylcholinjodide darzustellen, muß man zuerst die Jodide durch Schütteln mit Silberchlorid in Chloride verwandeln; als Lösungsmittel empfiehlt sich am besten Methylalkohol.<sup>1)</sup>

Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden mit guten Ausbeuten erhalten.

#### Versuchsteil

##### Glykolchlorhydrinessigsäureester, $C_4H_7O_2Cl$

wurde nach den Angaben von W. Drushel und G. Bancroft<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glykolchlorhydrin dargestellt. Sdp.<sub>738</sub> 140—143°.

##### Glykoljodhydrinessigsäureester, $C_4H_7O_2J$

wurde nach M. Bogert und Ed. Slocum<sup>3)</sup> durch das Kochen von Glykolchlorhydrinessigsäureester mit Kaliumjodid erhalten. Die Reaktion kann auch ohne Methylalkohol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Flüssigkeit, Sdp.<sub>13</sub> 75—77° und Sdp.<sub>60</sub> 108—112°.<sup>4)</sup>

##### Pyridinacetylcholinchlorid, $C_9H_{12}O_2NCl$ (VI; X=Cl)

3 g Pyridin und 4,65 g Glykolchlorhydrinessigsäureester (äquimolekulare Mengen) werden in einem Reagenzrohr eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 130—150° erhitzt.<sup>5)</sup> Die zuerst ziemlich bewegliche Mischung wird zähe. Nach dem Erkalten löst man die dickflüssige Masse in 10 ccm Essigester, dem man einige Tropfen Äthylalkohol zusetzt und kocht einige Zeit mit Tierkohle. Man filtriert sodann diese Mischung von der Tierkohle und wiederholt die Operation, bis die abfiltrierte

<sup>1)</sup> E. Fourneau u. H. Page, Bull. Soc. chim. France (4), 15, 548 (1914).

<sup>2)</sup> Amer. Journ. Science, Silliman, (4) 44, 371 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 916.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 768 (1924).

<sup>4)</sup> Nach L. Henry [Bull. Acad. roy. Belgique 190, 286 (1901); Chem. Zentralbl. 1901, I, 1856]; Sdp.<sub>60</sub> 110°; nach M. Bogert u. Ed. Slocum (a. a. O.): Sdp.<sub>60</sub> 108—112°.

<sup>5)</sup> 4 Stunden langes Erhitzen im Wasserbad gab kein Resultat.

Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt ist. Das Pyridinacetylcholinchlorid wird dann durch Äther- (oder Essigester-)Zusatz ausgefällt und mit Äther (oder Essigester) gründlich gewaschen.<sup>1)</sup>

Die ausgefällte, hellgelbe, ölige Verbindung wird möglichst vollkommen von Solventien befreit und schließlich im Vakuum bei 50° gehalten, bis sie ganz dickflüssig geworden ist.

0,0916 g Subst. verbrauchen 22,23 ccm 0,02 n-AgNO<sub>3</sub>. — 12,65 mg Subst.: 0,785 ccm N (17°, 734 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> NCl	Ber. Cl 17,59	N 6,96
	Gef. „ 17,21	„ 6,91

Nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure im Vakuum bei niedriger Temperatur ist eine Probe krystallinisch erstarrt. Fast farblose, sehr hygroskopische Nadeln.

#### Di-pyridinacetylcholin-hexachloroplatinat,



Das Pyridinacetylcholinchlorid wird in kaltem Wasser gelöst und mit wäßriger H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-Lösung versetzt. Der gelblich-rosafarbige Komplex wird mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Schmp. 185—186° u. Zers.<sup>2)</sup>

59,80 mg Subst.: 15,50 mg Pt.

(C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Ber. Pt 26,33	Gef. Pt 25,92
--	---------------	---------------

#### α-Picolinacetylcholinchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl (VII; X = Cl)

3,3 g α-Picolin und 4,4 g Glykolchlorhydrinessigsäureester. Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Pyridinverbindung. Die Reaktion scheint etwas träger zu sein und benötigt längeres Erhitzen.

Gelbe, dickflüssige Verbindung, die nach längerem Aufbewahren krystallinisch erstarrt.

13,47 mg Subst.: 0,88 ccm N (21°, 732 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> NCl	Ber. N 6,51	Gef. N 7,15
--	-------------	-------------

<sup>1)</sup> NB. Pyridin und Glykolhalogenhydrinessigsäureester sind mit Äther oder Essigester vollkommen mischbar.

<sup>2)</sup> Wir fanden einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt; nach F. Litterscheid (a. a. O.) ist der Schmelzpunkt 193—194°.

Di- $\alpha$ -Picolinacetylcholin-hexachloroplatinat,

Darstellung wie bei der entsprechenden Pyridinverbindung. Hellgelbes Pulver; Schmp. 196—199° u. Zers. (wird gegen 120° dunkel).

49,80 mg Subst.: 12,60 mg Pt.

$[C_{10}H_{14}O_2N]_2PtCl_6$  Ber. Pt 25,26 Gef. Pt 25,56

Pyridinacetylcholinjodid,  $C_9H_{12}O_2NJ$  (VI; X=J)

2,4 g Pyridin und 6,4 g Glykoljodhydrinessigsäureester werden in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Zur Isolierung verfährt man genau wie bei der entsprechenden Chlorverbindung.

Sehr dickflüssige, rötlich gefärbte Verbindung, die vorläufig nicht krystallisierte. Vielleicht enthält sie eine Verunreinigung, welche die Krystallisation verzögert und die niedrigen analytischen Halogenwerte verursacht.

0,1234 g Subst. verbrauchen 20,60 ccm 0,02 n-AgNO<sub>3</sub>. — 28,23 mg Subst.: 1,245 ccm N (20°, 740 mm).

$C_9H_{12}O_2NJ$  Ber. J 43,32 N 4,79  
Gef. „ 42,38 „ 4,90

 $\alpha$ -Picolinacetylcholinjodid,  $C_{10}H_{14}O_2NJ$  (VII; X=J)

1,4 g  $\alpha$ -Picolin und 3,2 g Glykoljodhydrinessigsäureester werden in zugeschmolzenem Reagenzrohr 3 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Die Reaktion kann auch bei 100° durchgeführt werden, erfordert aber längeres Erhitzen. Nach dem Erkalten findet man oft die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird in wenig Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und die abfiltrierte konz. methylalkoholische Lösung mit viel Essigester versetzt; Reiben mit einem Glasstab erleichtert die Ausscheidung des krystallinen  $\alpha$ -Picolinacetylcholinjodids. Die letzte Operation wird noch 1—2mal wiederholt.

Gelbliche, bei 117—118° schmelzende Krystalle.

0,1718 g Subst. verbrauchen 27,81 ccm 0,02 n-AgNO<sub>3</sub>. — 12,85 mg Subst.: 0,57 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{10}H_{14}O_2NJ$  Ber. J 41,35 N 4,57  
Gef. „ 41,21 „ 4,94

Chinolinacetylcholinjodid,  $C_{13}H_{14}O_2NJ$  (VIII; X=J)

1,9 g Chinolin und 3,2 g Glykoljodhydrinessigsäureester. Man verfährt wie bei der Darstellung des entsprechenden  $\alpha$ -Picolinacetylcholinjodids. Das Chinolinacetyljodid besitzt eine große Krystallisationsfähigkeit.

Hellgelbe Krystalle, die sich farblos im Wasser lösen. Schmp. 122—123°.

0,1610 g Subst. verbrauchen 23,46 ccm 0,02 n-AgNO<sub>3</sub>. — 10,82 mg Subst.: 0,39 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{13}H_{14}O_2NJ$	Ber. J 87,00	N 4,09
	Gef. „ 86,99	„ 3,98

## Di-chinolinacetylcholin-hexachloroplatinat,



0,8 g Chinolinacetylcholinjodid werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von frisch gefälltem AgCl einige Zeit (30—45 Minuten) geschüttelt. Die vom Halogensilber abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und mit wäßrigem H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> versetzt. Der ausfallende Komplex wird filtriert, mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschen.

Hellrosa Pulver; Schmp. 202—203° u. Zers.

0,1066 g Subst.: 0,0249 g Pt.

$[C_{13}H_{14}O_2N]_2PtCl_6$	Ber. Pt 23,20	Gef. Pt 23,38
------------------------------	---------------	---------------

Chinaldinacetylcholinjodid,  $C_{14}H_{16}O_2NJ$  (IX; X=J)

0,6 g Chinaldin und 0,8 g Glykoljodhydrinessigsäureester. Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden  $\alpha$ -Picolinverbindung. Die methylalkoholische, mit Essigester versetzte Lösung scheidet zuerst harzige Produkte aus; die abgegossene Lösung wird mit Glasstab gerieben; so erhält man das krystallinische Chinaldinacetylcholinjodid. Wegen Materialmangels konnten wir diese Verbindung nicht ganz rein gewinnen.

Hellgelbe Krystalle, die gegen 137° unscharf schmelzen.

0,1258 g Subst. verbrauchen 18,52 ccm 0,02 n-AgNO<sub>3</sub>. — 6,645 mg Subst.: 0,28 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{14}H_{16}O_2NJ$	Ber. J 85,57	N 3,98
	Gef. „ 87,52	„ 3,76



## Über Acridol

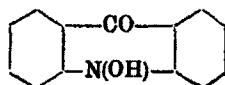
Von Adolf Marzin

(Eingegangen am 17. Juni 1938)

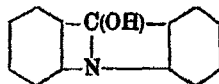
Daß Acridon als solches oder in seinen Verbindungen in Keton- oder Enolform vorhanden ist, wurde schon frühzeitig vermutet und behauptet. Die jeweils angegebenen Formelbilder der Acridonderivate zeigen meist beide Formen der möglichen Reaktionsfähigkeit, ohne daß meist mit Sicherheit entschieden werden kann, welche Form der Bezeichnung die richtige ist.

Ich habe Halogenacridine dargestellt, deren Halogenatom sich in  $\alpha$ -Stellung zur vermeintlichen CO-Gruppe befanden. In Analogie zu entsprechenden Anthrachinon- und Xanthonderivaten glaubte ich auch hier das Halogenatom bei Gegenwart von Kupfer beweglich und für Austauschreaktionen befähigt machen zu können. Meine Erwartungen trafen jedoch nicht zu, unter den üblichen Bedingungen bleibt das Halogenatom unbeweglich. Man muß wohl annehmen, daß in diesen Verbindungen bei den gegebenen Verhältnissen das Halogenacridon in der Acridolform reagiert.

Das freie Acridol glaubten bereits Kliegl und Fehrlé<sup>1)</sup> in den Händen gehabt zu haben. Die beiden Forscher gingen vom N-Oxyacridon

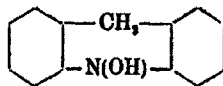


aus, das sie durch Reduktion mit Natriumamalgam in Acridol verwandeln wollten.



<sup>1)</sup> Kliegl u. Fehrlé, Ber. 47, 1629 (1914).

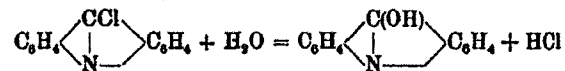
Sie übersahen jedoch vollständig, daß unter diesen Umständen eine Valenzbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff sich kaum vollzieht und daß sie aller Wahrscheinlichkeit nach wohl eine Substanz der Formel



erhalten hatten.

Das freie Acridol, das man bisher für sehr instabil hielt, ist meines Wissens bisher von niemandem in eindeutiger und durchsichtiger Reaktion dargestellt und in krystallisierter Form erhalten worden. Nur spärlich findet man in der in dieser Richtung schwer zu überblickenden Literatur kurze Angaben über einen solchen Körper.

So erwähnen Graebe und Lagodzinski<sup>1)</sup> gelegentlich ihrer Arbeiten über *ms*-Chloracridin: „Kocht man es mit Wasser, so verflüchtigt sich ein Teil mit den Dämpfen, der größere Teil wird aber in Acridon verwandelt. Dieselbe Umwandlung erleiden die wäßrigen Lösungen der Salze. Schon bei längerem Stehen scheidet sich das Acridon in Krystallen aus, die gewöhnlich etwas rötlich gefärbt sind. Rasch erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der Salze mit Wasser, auch die schwer löslichen, wie das Chromat, erleiden diese Veränderung. Man darf wohl annehmen, daß sich zuerst das nicht stabile Acridol



bildet, welches sofort durch Umlagerung in Acridon übergeht.“

Bei meinen Arbeiten mit Chloracridin beobachtete ich, daß bei dessen Kondensation mit anthranilsaurem Kalium in Amylalkohol ein intensiv rotgefärbtes Produkt entstand, über dessen Natur ich mir zunächst im unklaren war. Leicht wurde der rote Stoff durch Erhitzen von *ms*-Chloracridin in Nitrobenzol erhalten. Derselben Substanz begegnete ich, als ich nach der Vorschrift von Lehmstedt und Hundertmark<sup>2)</sup> Diacridyl herstellte. Auch diese Forscher erhielten einen roten Rückstand, den sie nicht weiter beschreiben. Es gelang, diesen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 49 (1896).

<sup>2)</sup> Ber. 62, 1067 (1929).



Stoff, der sich als vollständig halogenfrei erwies, aus Alkohol umzukristallisieren und ihn so in prächtig roten Krystallen, deren Schmelzpunkt bei  $250^{\circ}$  liegt, zu erhalten. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Acridon zeigte keine Depression. Bei der Schmelztemperatur sublimierte die Substanz leicht in gelben Prismen, die sich durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als identisch mit Acridon erwiesen. Die rote Substanz kann also durch Schmelzen oder Sublimieren in gelbes Acridon überführt werden. Beim Erhitzen einer Schmelze der roten Form mit Kaliumhydroxyd wurde ein braungelbes Kalisalz erhalten, das, mit Dimethylsulfat erwärmt, lange gelbe Nadeln liefert, die nach ihrem Schmelzpunkt als Methylacridon identifiziert werden konnten. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Methylacridon, das aus gelbem Acridon hergestellt war, zeigte keine Erniedrigung. Endlich konnte der als Acridol erkannte Stoff mit Phosphorpentachlorid in *ms*-Chloracridin verwandelt werden, das den richtigen Schmp.  $119^{\circ}$  und die unverkennbaren charakteristischen Eigenschaften zeigte.

#### Versuchstell

Zur Darstellung des Acridols verfährt man am besten folgendermaßen: 10 g Chloracridin werden in 20 ccm Nitrobenzol unter Rückfluß bei Luftzutritt 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich tief dunkelrot. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird zur Entfernung des Nitrobenzols gespannter Wasserdampf durch die Flüssigkeit geblasen. Das Acridol bleibt als dunkelroter Körper zurück und wird filtriert. Im Filtrate konnten reichliche Mengen Cl-Ionen nachgewiesen werden. Die Substanz löst sich in der Hitze leicht in Eisessig, Alkohol und alkoholischer Lauge. Die Lösungen zeigen eine tief gelbrote Farbe und blaue Fluorescenz. Aus Alkohol kommen beim Abkühlen schön ausgebildete rote Prismen vom Schmp.  $250^{\circ}$  C. Beim Erhitzen einer kleinen Menge Acridols im Metallbade bis zum Schmelzpunkt konnte gelbes Acridon, das an den Wänden des Glases in Krystallen anschoß, erhalten werden. Die aus Alkohol umgelöste Substanz schmolz bei  $250$ – $253^{\circ}$  C und erfuhr durch Zusatz reinen, aus Phenylanthranilsäure dargestellten Acridons keine Schmelzpunktsdepression.

Zur Überführung in das Methylacridon verfuhr ich folgendermaßen: 1 g Acridol wurde mit 8 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Alkohol im Schwefelsäurebade langsam bis auf 160° erhitzt und unter Umrühren einige Zeit bei dieser Temperatur belassen. Die rote Farbe verschwindet mit der Bildung des Kaliumacridons und schlägt in gelb und braun um. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten fein gepulvert und mit einigen Tropfen Dimethylsulfat kurze Zeit im Reagenzrohr über freier Flamme erhitzt. Aus Alkohol krystallisiert kommt Methylacridon in langen gelblichen Nadeln, die noch etwas mit rotem Acridol verunreinigt sind. Durch mehrfaches Umkrystallisieren konnte die Substanz völlig rein erhalten werden und schmolz richtig bei 203—204° C. Die alkoholische Lösung zeigte die für das Methylderivat angegebene intensiv blaue Fluorescenz. Durch Mischung mit Methylacridon, das auf dieselbe Weise aus Acridon hergestellt war, wurde der Schmelzpunkt nicht herabgesetzt.

Acridon läßt sich bekanntlich leicht in *ms*-Chloracridin überführen. Dieselbe Methode wurde mit gleichem Erfolge beim Acridol zu seiner Identifizierung angewendet.

Je 1 Mol. Acridol wird mit einem Molekül Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid umgesetzt. Die Temperatur wurde im Schwefelsäurebade langsam bis 130° gesteigert und 2 Stunden erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde oft mit Wasser ausgezogen und das Chloracridin aus den gesammelten Filtraten mit Ammoniak gefällt. Der schleimige Niederschlag wurde filtriert und bei niedriger Temperatur getrocknet. Durch Umkrystallisation aus Alkohol oder vorsichtige Sublimation wurde Chloracridin in farblosen Nadeln erhalten, deren Dämpfe zum Nießen reizen und die Schleimhäute stark angreifen. Das farblose Krystallpulver schmolz gemäß den Literaturangaben bei 119° C.

Tetschen, im Juni 1938.

## Zur Kenntnis der 2,5-Dibromtoluylsäure

Von Adolf Marzin

(Eingegangen am 17. Juni 1938)

Die Beweglichkeit der Halogenatome in der 2,5-Dibromterephthalsäure bei Gegenwart von Kupfer haben bereits Eckert und Seidel<sup>1)</sup> gezeigt. In vorliegender Arbeit wurde 2,5-Dibrom-p-xylyl stufenweise oxydiert und dadurch jeweils das zur Carboxylgruppe orthoständige Bromatom für Austauschreaktionen beweglich gemacht. Auf diese Weise konnten einige neue Benzolderivate dargestellt werden.

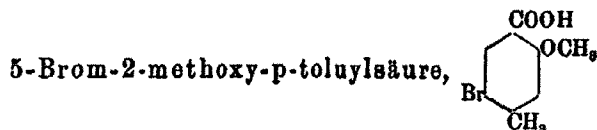
Die zur Ausführung dieser Arbeit benötigten größeren Mengen 2,5-Dibrom-p-xylyl wurden nach folgender Methode gewonnen. Je 50 g Paraxylyl wurden mit einigen Krystallen Jod versetzt und in die Flüssigkeit in der Kälte 150 ccm Brom einfließen gelassen. Das entstandene Dibromxylyl wurde nach einigen Tagen zur Entfernung überschüssigen Broms mit Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte den von Auwers und Baum<sup>2)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 75,5° C. Zur weiteren Verarbeitung gelangte jedoch das schon sehr reine Rohprodukt.

50 g Dibrom-p-xylyl wurden mit 500 ccm Salpetersäure (1:3) 8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man ab, verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, löst die filtrierte Masse in Äther und schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung aus. Nach dem Ansäuern und Filtrieren erhält man 50 g rohe Toluylsäure, die zur Reinigung noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie hat dann den Schmp. 195° C und stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Schultz<sup>3)</sup> hergestellten Säure überein.

<sup>1)</sup> Eckert u. Seidel, dies. Journ. [2] 102, 838 (1921).

<sup>2)</sup> Auwers u. Baum, Ber. 29, 2848 (1896).

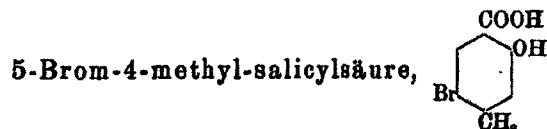
<sup>3)</sup> Schultz, Ber. 18, 1762 (1885).



25 g Toluylsäure wurden in 500 ccm Methanol gelöst, der Lösung einige Kupferdrehspäne und 50 g NaOH zugesetzt und darauf 8 Tage und Nächte unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt färbt sich bald dunkel und an Boden und Wänden scheiden sich Krystalle von NaBr aus. Nach einer Woche werden  $\frac{2}{3}$  des Methylalkohols abdestilliert, der Rest mit Schwefelsäure angesäuert und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich an den Wänden der Krystallisierschalen gelbliche Krystalle der Methoxytoluylsäure aus. Die Ausbeute an diesem Rohprodukte beträgt bei acht-tägiger Dauer des Versuches 45—50%. Das Rohprodukt wurde aus Wasser 2—3 mal umkrystallisiert, wodurch hauptsächlich unverbrauchte Toluylsäure entfernt wird. Blendend weiße sehr schön ausgebildete Kryställchen, die bei 130—133° schmelzen.

0,3125 g Subst.: 0,2579 g AgBr nach Zeisel.

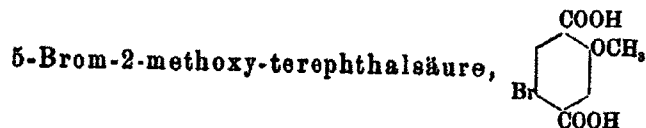
$C_9H_7O_2Br$  (275) Ber.  $OCH_3$  11,2 Gef.  $OCH_3$  10,9



1 g 5-Brom-2-methoxy-p-toluylsäure wurden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure, D. 1,9, 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Versetzen mit 50 ccm Wasser schied sich die Salicylsäure krystallinisch aus. Sie wurde mit Wasser gewaschen und unter Zusatz eines Körnchens Natriumthiosulfat aus Wasser zweimal umkrystallisiert. Rein weiße Nadelchen, die zwischen 205—208° schmelzen. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine intensive Violettfärbung. Die Ausbeute ist theoretisch.

0,2876 g Subst.: 12,4 ccm n/10-KOH.

$C_9H_7O_2Br$  Ber. Mol.-Gew. 281 Gef. durch Titration 280

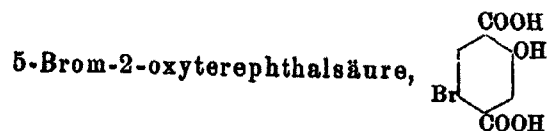


5-Brom-2-methoxy-toluylsäure kann mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in sehr guter Ausbeute leicht zur entsprechenden Terephthalsäure oxydiert werden. 10 g Toluylsäure wurden in 1 Liter Wasser mit 5 g Kaliumcarbonat gelöst und nach Zusatz von 12 g  $\text{KMnO}_4$  unter Rückfluß 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die entfärbte Lösung wird vom Braunstein abfiltriert, dieser dreimal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingeengt. Durch vorsichtigen Säurezusatz fällt zuerst ein Gemenge unveränderter Toluylsäure mit Terephthalsäure. Nach Abtrennung dieser Fällung wird aus dem blanken Filtrate durch weiteren Säurezusatz reine Brommethoxyterephthalsäure gewonnen.

Fein gefiederte Nadelchen, aus verdünntem Alkohol, aus Wasser sehr feine lange Nadeln, die bei  $265 - 268^\circ \text{C}$  schmelzen.

0,8994 g Subst.: 29 ccm n/10-KOH.

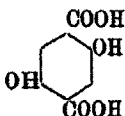
$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{Br}$  Ber. Mol.-Gew. 275 Gef. durch Titration 278



1 g 5-Brom-2-methoxy-terephthalsäure wurde mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1,93 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich die Oxyssäure krystallinisch aus. Sie wurde mit Wasser gewaschen und aus Wasser nach Zusatz von wenig Natriumthiosulfat umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Nadeln, die auf dem Spatel erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen. Mit Eisenchloridlösung gibt die alkoholische Lösung der Säure eine intensiv blutrote Färbung.

0,8694 g Subst.: 14,1 ccm n/10-KOH.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{Br}$  Ber. Mol.-Gew. 261 Gef. durch Titration 260

2,5-Dioxy-terephthalsäure  
oder Hydrochinondicarbonensäure, 

Zur Herstellung dieser Säure wurden größere Mengen 2,5-Dibrom-terephthalsäure benötigt, die wie folgt dargestellt wurden. 20 g 2,5-Dibrom-p-toluylsäure werden in einer Lösung von 5 g Pottasche in Wasser gelöst und einer Lösung von 22 g Permanganat in 2 Liter Wasser zugefügt. Zur Oxydation erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die in bekannter Weise isolierte Säure stimmt in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der zuerst von Claus und Wimmel<sup>1)</sup> dargestellten 2,5-Dibrom-terephthalsäure überein.

Von dieser Säure wurde nun das Natriumsalz durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat dargestellt. 20 g des Natriumsalzes wurden mit 20 g Natriumacetat in 500 ccm Wasser bei Gegenwart von etwas Kupfer unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit reagiert die Lösung stark sauer. Bei Gegenwart einiger Tropfen Phenolphthalein wird mit Sodalösung neutralisiert und weitergekocht, worauf wieder Sauerwerden der Flüssigkeit erfolgt. Die Neutralisation wird nun so oft wie nötig wiederholt. Über 90% Dibromterephthalsäure können auf diese Weise zur Dioxyterephthalsäure umgesetzt werden. Zur Trennung der letzteren vom Ausgangsmaterial wurde folgender Weg eingeschlagen:

Das aus der Reaktionsflüssigkeit durch Säuren ausgeschiedene Gemisch wird mit  $\text{CaCO}_3$  gekocht und abgesaugt. In der Lösung befindet sich das Ca-Salz des Ausgangsmaterials, während das Ca-Salz der Hydrochinondicarbonensäure ungelöst zurückbleibt. Das Auskochen wird noch einige Male wiederholt, bis nichts mehr in Lösung geht. Die Hydrochinoncarbonensäure wird aus dem Rückstande als grünlich gelber Niederschlag ausgefällt, der nach einigem Stehen krystallinisch wird. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol konnte die Säure in krystallwasserfreien gelben Blättchen erhalten werden und zeigte die Eigenschaften, die schon Herrmann<sup>2)</sup> erwähnt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt, der Schmelzpunkt liegt weit über  $300^\circ \text{C}$ .

0,2607 g Subst. verbrauchten 26,3 ccm n/10-KOH.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$  Ber. Mol.-Gew. 174 Gef. Mol.-Gew. 174

<sup>1)</sup> Claus u. Wimmel, Ber. 13, 904 (1880).

<sup>2)</sup> Herrmann, Ber. 10, 111 (1877).

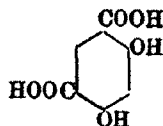
Tetschen, im Juni 1933.

## Notiz über 2,4-Dioxy-iso-phthalsäure

Von Adolf Marzin

(Eingegangen am 17. Juni 1933)

Von den theoretisch möglichen Dioxydicarbonsäuren der Benzolreihe sind alle bis auf die Verbindung nachstehender Formel bekannt:



Die Betrachtung des Formelbildes läßt den berechtigten Schluß zu, die Säure müsse besonders interessante Eigenschaften aufweisen, da sie zweimal als Salicylsäure und gleichzeitig zweimal als p-Oxybenzoesäure wirken kann. Leider steht die pharmakologische Prüfung dieser Substanz noch aus, so daß über diesen Punkt nichts Näheres gesagt werden kann. Aus dem chemischen Verhalten, so z. B. aus der Rotfärbung der Lösung bei Zusatz von Ferrichlorid kann wohl geschlossen werden, daß die Eigenschaften als p-Oxybenzoesäure überwiegen.

Zur Darstellung der 2,4-Dioxyisophthalsäure erwies sich folgende Darstellungsmethode als geeignet:

Nach der Vorschrift von Auwers<sup>1)</sup> wurde das 2,4-Dibrom-m-xylol in größerer Menge dargestellt. Nach Eckert und Seidel<sup>2)</sup> wurde durch Oxydation mit Salpetersäure 2,4-Dibromtoluylsäure und aus dieser schließlich mit Permanganat die 2,4-Dibromisophthalsäure gewonnen.

Während bei der 2,4-Dibromtoluylsäure nur das in ortho-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Bromatom bei Gegenwart von Kupfer beweglich gemacht werden kann, sind in der

<sup>1)</sup> Ber. 32, 3312 (1899).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 102, 333 (1921).

Dibromisophthalsäure beide Bromatome ersetzbar. Ich konnte sie gegen die verschiedensten Gruppen, wie  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{SC}_6\text{H}_5$  und andere austauschen.

5 g Dibromisophthalsäure wurden bei Gegenwart von Phenolphthalein mit Sodalösung neutralisiert und auf ein Flüssigkeitsvolumen von 50 ccm gebracht. Der Lösung wurden eine Spur Kupferacetat und 7 g Natriumacetat zugesetzt. Beim Kochen unter Rückfluß wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit stark sauer. Man neutralisiert darauf mit Sodalösung und wiederholt den Vorgang so oft wie nötig.

Es kann so beinahe die gesamte Menge an Dibromisophthalsäure umgesetzt werden. Verdünnte Mineralsäure fällt die Dioxysäure krystallinisch. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie farblose Nadelchen, die erst bei hoher Temperatur schmelzen. Auffallenderweise scheint diese Säure auch als Chinonderivat zu reagieren. Setzt man nämlich ihre alkoholische Lösung dem Sonnenlichte aus, entwickelt sich nach kurzer Zeit ein starker Geruch nach Acetaldehyd.

0,3212 g Subst. verbrauchen 32,0 ccm n/10-KOH.

Ber. Mol.-Gew. 198      Gef. Mol.-Gew. 190

Tetschen, im Juni 1933.



Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule Finnlands

## Untersuchungen in der Thionaphthengruppe, III<sup>1)</sup>

Von Gust. Komppa und Stig Weckman

(Eingegangen am 18. Juni 1938)

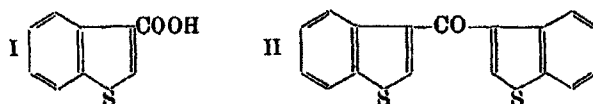
Als Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns (K.) über die einfachsten Derivate des Thionaphthens bringen wir jetzt die Resultate unserer Arbeiten über einige früher noch nicht bekannte Thionaphthen-monosubstitutionsprodukte und ergänzende Angaben über einige bereits bekannte Verbindungen, welche im Verlauf der Arbeit erhalten wurden, sowie das abschließende Ergebnis der seinerzeit (a. a. O.) begonnenen Untersuchung über die Einwirkung methylalkoholischen Kalis auf das Brom-thionaphthen.

Da die Stellung des Bromatoms in dem von Komppa dargestellten Brom-thionaphthen noch nicht experimentell festgelegt war, haben wir durch Überführung der Bromverbindung in ein genau charakterisiertes Derivat mittels einer eindeutigen Reaktion den Beweis für dessen Konstitution geliefert. Da der Thiophenkern wesentlich reaktionsfähiger ist als der Benzolkern, kamen a priori nur die 2- oder 3-Stellung für das Bromatom in Frage. Ferner haben wir in den Oxy-thionaphthenen Verbindungen vorliegen, in denen die Stellung der Substituenten vollkommen sichergestellt ist. Um nun das Brom-thionaphthen in die entsprechende Oxyverbindung überzuführen, bedienten wir uns der in diesem Fall besonders geeigneten Grignardreaktion. Zwecks Nachprüfung der Einheitlichkeit des

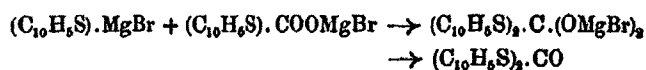
<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: Acta Soc. Scient. Fenn. 23, No. 6 (1897); Chem. Zentralbl. 1897, II, 270; dies. Journ. [2] 122, 819 (1929).

Brom-thionaphthens wurde noch dessen Pikrat hergestellt, das gut krystallisiert und einen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Die Magnesiumverbindung des Brom-thionaphthens konnte ohne Schwierigkeiten erhalten werden und lieferte bei der Behandlung mit Sauerstoff das 3-Oxy-thionaphthen, das durch Mischschmelzpunkt, sowie durch Darstellung des Semicarbazons identifiziert wurde. Somit ist nachgewiesen, daß das Brom bei der Einwirkung auf Thionaphthen die 3-Stellung besetzt.

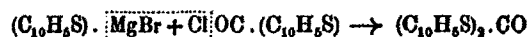
Läßt man auf das Thionaphthyl-3-magnesiumbromid Kohlensäure einwirken, so kommt man zu der bei 174—175° schmelzenden Thionaphthen-3-carbonsäure (I), die sich mit der von Komppa<sup>1)</sup> durch Oxydation des Methyl-thionaphthyl-ketons dargestellten Säure als identisch erwies. Zur näheren Charakterisierung dieser Säure wurde sie in das Chlorid, das Amid, das Anilid sowie den Methyl- und Äthylester übergeführt. Ferner wurden noch einige Metallsalze dargestellt. Aus der Bildung der erwähnten Carbonsäure aus dem 3-Brom-thionaphthen folgt zugleich auch in eindeutiger Weise, daß dem durch Acetylierung des Thionaphthens erhaltenen Keton die Struktur eines Methyl-thionaphthyl-(3)-ketons zukommt.



Bei der Darstellung der Thionaphthen-3-carbonsäure über die Organo-magnesiumverbindung wurde stets, wenn auch in sehr geringer Menge, Di-thionaphthyl-(3,3')-keton (II) erhalten. Diese Nebenreaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das neue Keton kann man bequemer und in besserer Ausbeute erhalten, wenn man Thionaphthyl-(3)-magnesiumbromid auf Thionaphthen-3-carbonsäure-chlorid einwirken läßt.

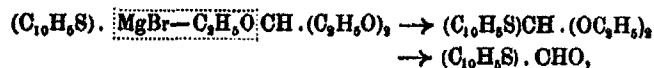


<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 122, 331 (1929).

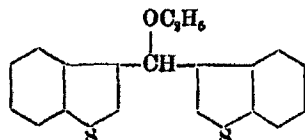
Auch bei dieser Substanz fällt die Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Naphthylderivat auf: die Schmelzpunkte sind fast die gleichen, ebenso die Löslichkeitsverhältnisse.

Die Darstellung eines Semicarbazons und Oxims aus dem Keton gelang nicht. Das negative Ergebnis dürfte wohl auf sterische Hinderung zurückzuführen sein.

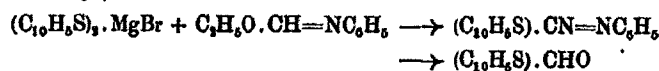
Die Einwirkung von Ortho-ameisensäure-ester auf das Thionaphthyl-magnesiumbromid<sup>1)</sup> und die Verseifung des dabei entstandenen Acetals führte zum Thionaphthen-(3)-aldehyd,



jedoch in sehr schlechter Ausbeute, was wohl so zu erklären ist, daß sich bei der Reaktion in größerer Menge ein Dithionaphthyl-(3,3')-methyl-äthyl-äther gebildet hat.<sup>2)</sup>



Eine bessere Ausbeute an Aldehyd ließ sich durch Einwirkung von Äthoxy-methylen-anilin auf die Organomagnesiumverbindung<sup>3)</sup> erzielen:



Zur Charakterisierung des Aldehyds wurden das Semicarbazon, das Phenylhydrazon und das p-Nitro-phenylhydrazon dargestellt. Bei der Oxydation mit Permanganat ließ er sich glatt in die oben erwähnte Thionaphthyl-3-carbonsäure überführen.

Von dem einen von uns<sup>4)</sup> ist schon früher kurz über das eigentümliche Verhalten des 3-Brom-thionaphthens gegen methylalkoholisches Kali berichtet worden, wobei eine, gegenüber dem

<sup>1)</sup> Tschitschibabin, Ber. 37, 186, 850 (1904); Bodroux, Compt. rend. 133, 92, 700 (1904).

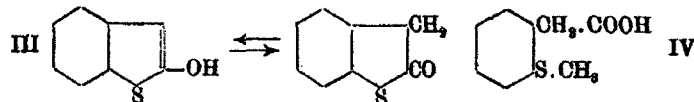
<sup>2)</sup> Vgl. dazu: Tschitschibabin u. Jelgasin, Ber. 47, 48 (1914).

<sup>3)</sup> Monier-Williams, Journ. chem. Soc., London 89, 273 (1906); Gattermann, Ann. Chem. 393, 215 (1912).

<sup>4)</sup> Komppa, dies. Journ. [2] 122, 327 (1920).

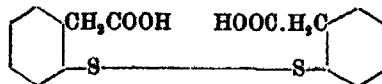
Ausgangsmaterial an Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Säure erhalten werden konnte. Beim Behandeln größerer Mengen der Bromverbindung mit methylalkoholischem Kali im Autoklaven konnte nun außer der erwähnten Säure und unverändertem Brom-thionaphthen noch Thionaphthen, sowie merkwürdigerweise 2-Oxy-thionaphthen(III) isoliert werden, was durch Mischschmelzpunkt, sowie durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid nach Marschalk<sup>1)</sup> und Vergleich der so erhaltenen Reaktionsprodukte bewiesen wurde.

Die erhaltene Säure konnte als S-Methyl-o-mercapto-phenylelessigsäure (IV) erkannt werden.



Da sie bisher unbekannt war, haben wir sie synthetisch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine alkalische Lösung von o-Mercapto-phenylelessigsäure dargestellt. Die beiden Säuren, sowie die aus ihnen gewonnenen Säureamide erwiesen sich als vollkommen identisch.

Um festzustellen, inwieweit irgendeine der bei den Autoklavenversuchen erhaltenen Substanzen durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali bei 200–220° in irgendeine der anderen übergeht, wurden diesbezügliche vergleichende Versuche angestellt. Es erwies sich dabei, daß Thionaphthen und S-Methyl-o-mercapto-phenylelessigsäure überhaupt nicht verändert werden, dagegen konnte beim Behandeln des 2-Oxy-thionaphthens außer dem zum größten Teil unveränderten Ausgangsmaterial in geringerer Menge eine Dicarbonsäure isoliert werden, die auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung als die bisher unbekannte Diphenyldisulfid-2,2'-diessigsäure betrachtet werden muß:



Die Bildung dieser Säure läßt sich dadurch erklären, daß das 2-Oxy-thionaphthen bei hohen Temperaturen und alkali-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 233 ff. (1913).

scher Reaktion unter Ringspaltung in das Alkalisalz der o-Mercapto-phenylessigsäure übergeht<sup>1)</sup>, welche dann entweder im Autoklaven oder bei der späteren Aufarbeitung in einer für die Mercaptane und Thiophenole charakteristischen Weise zu der bimolekularen Säure oxydiert wird. Die Diphenyl-disulfid-2,2'-diessigsäure wird sich natürlich auch aus Bromthionaphthen gebildet haben, jedoch ist sie durch die in wesentlich größerer Menge entstehende S-Methyl-o-mercapto-phenyl-essigsäure der Wahrnehmung entzogen worden.

Bei einem gleichartig ausgeführten Autoklavenversuch mit 3-Brom-thionaphthen, wobei Äthylalkohol statt Methylalkohol verwendet wurde, konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial nur 2-Oxy-thionaphthen, sowie hauptsächlich Thionaphthen, jedoch keine Carbonsäure erhalten werden. Die Bildung der S-Methyl-o-mercapto-phenylessigsäure ist also durch die Anwesenheit des Methylalkohols bedingt und wohl darauf zurückzuführen, daß die primär gebildete o-Mercapto-phenylessigsäure durch den Methylalkohol am Schwefelatom methyliert wird.

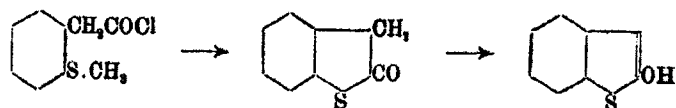
Daß unter den gegebenen Bedingungen stets 2-Oxy-thionaphthen, und nicht, wie zu erwarten, 3-Oxy-thionaphthen gebildet wird, muß wohl dadurch erklärt werden, daß das alkoholische Kali die Bromverbindung in bekannter Weise verseift hat, wobei jedoch das entstandene 3-Oxy-thionaphthen in statu nascendi sich in die 2-Oxy-Verbindung umgelagert hat.

Was ferner die Stabilität der S-Methyl-o-mercapto-phenylessigsäure betrifft, so konnten wir feststellen, daß sie sich gegen methylabspaltende Agenzien sehr resistent zeigt. Durch siedende Jodwasserstoffsäure wird sie z. B. nicht angegriffen. Von Auwers und Arndt<sup>2)</sup> haben nachgewiesen, daß die S-Methylgruppe aus einem Thiophenol leicht abgespalten werden kann, wenn das Molekül außerdem eine halogenhaltige Seitenkette in Orthostellung enthält, wobei sich unter Ringschluß der Seitenkette Methylhalogenid ablöst. Wir haben zu diesem Zweck das S-Methyl-o-mercapto-phenylessigsäure-chlorid in Xylollösung gekocht, jedoch ohne Erfolg. Erst durch Behandeln mit Aluminiumchlorid gelang die Entmethylierung, wobei 2-Oxy-

<sup>1)</sup> Marschalk, dies. Journ. [2] 88, 229 (1913).

<sup>2)</sup> Ber. 42, 537, 2706 (1909).

thionaphthen — allerdings in schlechter Ausbeute — erhalten wurde.



Dadurch, daß sich die aus 2-Oxy-thionaphthen erhaltene *o*-Mercapto-phenyl-essigsäure<sup>1)</sup> mittels Dimethylsulfat in *S*-Methyl-*o*-mercapto-phenyl-essigsäure überführen läßt und letztere sich wiederum auf oben beschriebene Weise in 2-Oxy-thionaphthen verwandeln ließ, ist der genetische Zusammenhang zwischen diesen beiden Substanzen in beiden Richtungen experimentell festgelegt.

Marschalk<sup>2)</sup> hat gefunden, daß das 2-Oxy-thionaphthen in einer zweiten, niedriger schmelzenden Modifikation auftreten kann. Bei einem der Autoklavenversuche haben auch wir diese niedriger schmelzende Form erhalten, jedoch war diese beim Aufbewahren ohne wahrnehmbare äußere Veränderung nach einiger Zeit in die höher schmelzende Form übergegangen. Versuche, die niedriger schmelzende Modifikation durch Destillation unter gewöhnlichem Druck nach Marschalk<sup>2)</sup> darzustellen, führten nicht zum Ziel, auch nicht bei Verwendung von Quarzgeräten.

Marschalk<sup>3)</sup> deutet an, daß das Vorkommen zweier verschiedener 2-Oxy-thionaphthene durch die Annahme einer Keto-Enolisomerie erklärt werden könne. Die Tatsache, daß bei der niedriger schmelzenden Form die Farbreaktion mit Ferrichlorid viel schneller eintritt, als bei der höher schmelzenden, sowie die von uns gemachte Feststellung, daß letztere mit Phenylisocyanat nicht reagiert, berechtigen durchaus zu der Annahme einer Keto-Enolautomerie. Die niedriger (34 bis 34,5°) schmelzende Modifikation müßte demnach als 2-Oxy-thionaphthen, die höher (46,5°) schmelzende als 2-Oxo-thionaphthen-2,3-dihydrid formuliert werden.

Schließlich sei noch ein Druckfehler berichtet, der sich bedauerlicherweise in der vorigen Abhandlung dieser Reihe,

<sup>1)</sup> Marschalk, a. a. O.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 241 (1918).

<sup>3)</sup> A. a. O., S. 281.

dies. Journ. [2] 122 (1929), S. 325, Zeile 22, eingeschlichen hat und auf den wir dankenswerterweise von Herrn Kollegen Mc. Clelland, London, aufmerksam gemacht wurden: das Benzoyl-amidothionaphthen schmilzt nicht, wie angegeben, bei 132°, sondern bei 152°. Ein zum Zwecke der Nachprüfung besonders sorgfältig gereinigtes Präparat schmolz sogar bei 154—155°.

### Experimenteller Teil

#### Pikrat des 3-Brom-thionaphthens

Zu einer siedenden Lösung von 8 g Brom-thionaphthen wird eine ebenfalls siedende Lösung von 3,25 g Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol zugegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in langen, gelben Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 114—114,5° schmelzen.

2,968, 3,051 mg Subst.: 0,238, 0,240 ccm N (21,5°, 21°, 759, 759 mm).

$C_{14}H_9O_7N_3BrS$  Ber. N 9,50 Gef. N 9,22, 9,12

Das Pikrat ist schwerlöslich in Benzol und Methanol. In Äthylalkohol löst es sich bei 18° im Verhältnis 1:13. Durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Alkali wird daraus das Brom-thionaphthen regeneriert.

#### 3-Oxy-thionaphthen aus 3-Brom-thionaphthen

In einen mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Rundkolben wurden 6 g Magnesiumspäne, 50 g Brom-thionaphthen und 100 g absoluten Äthers eingeführt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde zum Sieden erhitzt und das Rührwerk in Gang gesetzt. Nach Zugabe eines Jodkrystals setzte die Reaktion ein, wobei sich die Lösung trübte. Nach etwa einer Stunde wurde der Kolben abgekühlt und unter fortgesetztem Rühren 6 Stunden lang trockner Sauerstoff eingeleitet, wobei von Zeit zu Zeit der verdunstete Äther ersetzt wurde. Darauf wurde unter Umrühren Eiswasser und verdünnte Salzsäure zugefügt und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde ausgeäthert, mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und getrocknet.

Der Alkaliextrakt wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein

farbloses Öl über, das zu nadelförmigen Krystallen erstarrte, die sich an der Luft hellrot färbten. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei 69—70° und gaben, mit 3-Oxythionaphthen gemischt, keine Senkung des Schmelzpunktes. Zwecks Verhütung einer Oxydation des Oxythionaphthens wurde es in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert. Ausbeute 2,7 g (7,7%).

0,2115, 0,1763 g Subst.: 0,4981, 0,4147 g CO<sub>2</sub>, 0,0796, 0,0615 g H<sub>2</sub>O. — 0,1471, 0,1620 g Subst.: 0,3259, 0,2495 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> OS	Ber. C 63,95	H 4,08	S 21,36
	Gef. „ 64,23, 64,15	„ 4,21, 3,90	„ 21,09, 21,15

Das aus der erhaltenen Oxy-Verbindung in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon schmolz bei 224—225° und gab, mit 3-Oxythionaphthen-semicarbazon gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Die beim Ausschütteln mit Natronlauge hinterbliebene Ätherlösung wurde i. V. destilliert, wobei 2 Fraktionen aufgefangen wurden: Sdp.<sub>10 mm</sub> 90—105° und 105—140°. Die erste Fraktion (6,3 g) erstarrte in der Kälte, schmolz bei 32° und erwies sich als Thionaphthen, dessen Entstehung darauf beruht, daß ein Teil der Grignardlösung nicht mit Sauerstoff, sondern mit Wasser reagiert hatte. Die zweite Fraktion wog 1,6 g und bestand höchstwahrscheinlich aus unveränderter Bromverbindung.

#### Thionaphthen-3-carbonsäure aus 3-Bromthionaphthen

In einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben wurden 50 g frisch destillierten 3-Bromthionaphthens, 100 g absoluten Äthers und 6 g Magnesiumspäne bis zum Sieden des Äthers erwärmt, ein Jodkrystall zugegeben und auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa einer Stunde wurde abgekühlt, 100 ccm Äther zugegeben und unter lebhaftem Schütteln 6 Stunden lang trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei sich eine dunkle, zähflüssige Substanz abschied. Danach wurde Eiswasser und verdünnte Salzsäure zugegeben, mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit Natronlauge ausgeschüttelt.



Die Ätherlösung enthielt wieder Thionaphthen (6,8 g), nicht umgesetztes Brom-thionaphthen (0,5 g) und eine harzähnliche Substanz, die sich im wesentlichen als Dithionaphthyl-(3,3')-keton erwies und weiter unten näher besprochen werden soll.

Der Alkaliauszug wurde angesäuert und die ausgefallene Säure (27,3 g) abfiltriert. Die rohe Säure wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure gefällt. Die mit Wasser gewaschene Carbonsäure wurde aus Alkohol umkrystallisiert; sie schmolz bei 174—175°.

0,1895, 0,1541 g Subst.: 0,4226, 0,3488 g CO<sub>2</sub>, 0,0611, 0,0488 g H<sub>2</sub>O. — 0,1242, 0,1361 g Subst.: 0,1602, 0,1770 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. C 60,64	H 3,40	S 18,00
	Gef. „ 60,82, 60,76	„ 3,61, 3,54	„ 17,72, 17,86

Die Thionaphthen-8-carbonsäure ist in Wasser schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie läßt sich bei Atmosphärendruck fast unzersetzt destillieren — es konnte dabei nur eine minimale Thionaphthenbildung festgestellt werden — und geht bei 760 mm bei 305—309° über. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird sie dagegen vollkommen zu Thionaphthen zersetzt.

Das Silbersalz der Säure wurde durch Lösen derselben in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat als weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Es ist auch in heißem Wasser unlöslich und ziemlich lichtbeständig.

Mit Kupfersulfat wurde ein blaßgrüner, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich weder in kaltem, noch in heißem Wasser löste.

Das durch Fällung mit Bariumchlorid erhaltene Bariumsalz bildet, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Prismen.

Der Methylester der Thionaphthen-3-carbonsäure wurde durch 10 stündiges Kochen von 5 g Säure mit 20 g absolutem Methanol und 2 g konz. Schwefelsäure erhalten. Er bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl, das bei -20° noch nicht erstarrt. Sdp.<sub>17 mm</sub> 165—166°; Sdp.<sub>760 mm</sub> 285—287°.

4,530, 4,921 mg Subst.: 10,350, 11,210 mg CO<sub>2</sub>, 1,720, 1,840 mg H<sub>2</sub>O. — 12,836, 13,001 mg Subst.: 14,910, 15,400 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. C 68,46	H 4,20	S 16,69
	Gef. „ 62,31, 62,18	„ 4,25, 4,18	„ 16,60, 16,27

Der Äthylester wurde wie der Methyl ester hergestellt. Er stellt ein farbloses, dickes Öl dar, das bei  $-20^{\circ}$  noch flüssig ist. Sdp.<sub>17 mm</sub> 172—173°; Sdp.<sub>760 mm</sub> 304—306°.

4,940, 4,571 mg Subst.: 11,590, 10,710 mg CO<sub>2</sub>, 2,180, 2,040 mg H<sub>2</sub>O. — 11,182, 10,850 mg Subst.: 12,660, 12,060 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. C 64,03	H 4,89	S 15,55
Gef. „	63,99, 63,90	„ 4,94, 4,99	„ 15,62, 15,55

Thionaphthyl-3-carbonsäure-chlorid. In einem kurzhalsigen Fraktionierkolben, dessen Seitenrohr mit dem Halse eines zweiten, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen, Fraktionierkolbens verbunden war, wurden 4 g Thionaphthen-3-carbonsäure und 5 g Phosphorpentachlorid vorsichtig erwärmt. Es trat lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung auf. Nach Beendigung der Reaktion wurde zuerst das Phosphoroxychlorid und dann das Säurechlorid, das in der Vorlage erstarrte und an der Luft rauchte, abdestilliert. Sdp.<sub>768 mm</sub> 296—298°. Schmelzpunkt etwa 50°.

Das Thionaphthen-3-carbonsäureamid wurde durch Eintragen des Säurechlorids in kaltes, konz. Ammoniak erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3,225 mg Subst.: 0,211 mg N (19°, 755 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NS	Ber. N 7,91	Gef. N 7,60
----------------------------------	-------------	-------------

Das Thionaphthen-3-carbonsäure-anilid wurde durch Zusammengeben von Säurechlorid und Anilin, beide in absolutem Äther gelöst, erhalten. Aus Benzol krystallisiert es in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 172—173°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol und in kaltem Benzol, leicht löslich in heißem Benzol.

3,403, 3,196 mg Subst.: 0,156, 0,145 ccm N (22, 25°, 771, 768 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ONS	Ber. N 5,53	Gef. N 5,33, 5,40
-------------------------------------	-------------	-------------------

#### Dithionaphthyl-(3,3')-keton

Bei der Darstellung von Thionaphthen-3-carbonsäure nach Grignard wurden aus dem in Alkali unlöslichen Teil des Reaktionsproduktes etwa 0,4 g einer hellroten, harzähnlichen Substanz vom Sdp. 250—270° bei 10 mm erhalten. Sie wurde

in heißem Chloroform gelöst, filtriert und durch Äther wieder gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz sie bei 167—167,5°. Da die Vermutung nahelag, daß es sich um Dithionaphthyl-(3,3')-keton handelt, haben wir diese bisher unbekannt Verbindung auf ähnlichem Wege, wie für das Dithionaphthyl-(2,2')-keton angegeben<sup>1)</sup>, synthetisiert.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g frischdestillierten 3-Bromthionaphthens in 90 ccm absolutem Äther gelöst und mittels 1,6 g Magnesiumspäne in die Grignardverbindung übergeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm absolutem Äther verdünnt, durch Glaswolle filtriert und zu einer, in einem Kolben mit Rückflußkühler befindlichen Lösung von 6,5 g Thionaphthen-3-carbonsäurechlorid in 50 ccm absolutem Äther tropfenweise unter Schütteln und geringer Kühlung zugegeben. Danach wurde unter fortgesetztem Schütteln 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt, wobei sich zwei Schichten ausbildeten. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wurde mit Eis und verdünnter Essigsäure versetzt. Die untere, sirupöse Schicht verschwand und aus der rotgefärbten Ätherlösung begannen sich farblose Kristalle abzuscheiden. Sie wurden abfiltriert und schmolzen nach Waschen mit kaltem Äther bei 165—166°. Ausbeute 4,1 g. Dem Filtrat konnte durch Äther außer etwas unveränderten Brom-thionaphthens noch 1,5 g Thionaphthen (Siedepunkt<sub>10 mm</sub> 90—105°) und 0,7 g des Ketons (Sdp.<sub>10 mm</sub> 250—270°) entzogen werden. Es wurden so insgesamt 4,7 g (48,5%) an Keton erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Ketons 167—167,5°.

4,759, 5,008 mg Subst.: 12,055, 12,680 mg CO<sub>2</sub>, 1,500, 1,570 mg H<sub>2</sub>O.  
— 12,953, 11,888 mg Subst.: 20,695, 18,805 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0,278, 0,322 mg Subst. in 3,430, 3,470 mg Campher,  $\Delta = 10,4^\circ, 11,8^\circ$ .



Ber. C	69,34	H	3,43	S	21,79	Mg	294,2
Gef. „	69,08, 69,12	„	3,53, 3,51	„	21,94, 21,73	„	312, 314

Das auf diesem Wege dargestellte Dithionaphthyl-(3,3')-keton gab mit dem als Nebenprodukt bei der Darstellung der Thionaphthyl-3-carbonsäure erhaltenem keine Schmelzpunktsdepression, wodurch ihre Identität erwiesen ist. Aus dem Keton konnte weder ein Semicarbazon noch ein Oxim erhalten werden.

<sup>1)</sup> Tschitschibabin u. Korjagin, dies. Journ. [2] 86, 509 (1913).

## Thionaphthen-3-aldehyd

## a) Aus Thionaphthyl-3-magnesiumbromid und Orthoameisensäure-ester

In einem mit Rückflußkühler und Natronkalkrohr versehenen Rundkolben wurden zu einer aus 26 g 3-Brom-thionaphthen und 3 g Magnesium in absolutem Äther dargestellten Grignardverbindung 16 g frisch destillierten und in absolutem Äther gelösten Orthoameisensäure-äthylesters zugefügt. Dabei wurde zum Sieden erwärmt und geschüttelt. Nach 10 Stunden wurde das Schütteln unterbrochen, der Kolben abgekühlt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salmiaklösung zersetzt. Darauf wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde i. V. fraktioniert. Bis etwa 140° (10 mm) ging ein Vorlauf über, bestehend aus unverändertem Orthoameisensäure-ester, Thionaphthen und Brom-thionaphthen. Die Hauptmenge destillierte als grünliches, dickes Öl bei 140—175° (10 mm). Sie wurde rektifiziert, und die zwischen 156 und 165° (10 mm) übergehende Fraktion, die wohl aus dem Acetal bestand, 4 Stunden unter Rückfluß mit Salzsäure gekocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei eine farblose, in der Vorlage erstarrende Substanz überging. Da sie unscharf schmolz, wurde sie durch Digerieren mit warmer Bisulfitlauge in die Bisulfitverbindung übergeführt und aus dieser der Aldehyd durch Versetzen mit Soda und Wasserdampfdestillation in Freiheit gesetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Aldehyd in Form glänzender Nadeln vom Schmp. 58° erhalten. Die Ausbeute betrug rund 10 %.

## b) Aus Thionaphthyl-3-magnesiumbromid und Äthoxy-methylen-anilin

Auf einen Rundkolben, in dem sich eine aus 50 g frisch destilliertem 3-Brom-thionaphthen und 6 g Magnesium in absolutem Äther bereitete Grignardlösung befand, war ein Rückflußkühler und darauf ein mit einem Natronkalkrohr verschlossener Tropftrichter aufgesetzt. Letzterer enthielt eine Lösung von 32 g Äthoxy-methylen-anilin, bereitet nach Monier-Williams<sup>1)</sup>, in 20 ccm absolutem Äther. Das mit 250 ccm

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc., London 89, 278 (1906).

absoluten Äthers verdünnte Grignardprodukt wurde zum lebhaften Sieden erhitzt und die Äthoxy-methylen-anilinlösung aus dem Tropftrichter unter Schütteln in kleinen Portionen zugegeben. Nach 6stündigem Erwärmen und Schütteln wurde abgekühlt und mit Eisstücken versetzte Salzsäure zugesetzt. Nach Entfernen des Äthers wurde der wäßrige Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei erst ein farbloses Öl, dann eine in der Vorlage erstarrende Substanz überging. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach Entfernen des Äthers wurde der hinterbliebene ölige Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 58°. Ausbeute 25%.

4,622, 4,859 mg Subst.: 11,320, 11,890 mg CO<sub>2</sub>, 1,580, 1,690 mg H<sub>2</sub>O.  
— 9,765, 12,491 mg Subst.: 14,075, 18,070 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0,291, 0,417 mg  
Subst.: 3,370, 4,660 mg Campher,  $\Delta = 20,5, 21,7^\circ$ .

C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> OS	Ber. C 66,62	H 3,78	S 19,78	Mg 162,1
Gef. „	66,80, 66,74	„ 3,83, 3,89	„ 19,80, 19,87	„ 168, 165

Der Thionaphthen-3-aldehyd besitzt einen schwachen an Benzaldehyd erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Er ist ein wenig löslich in heißem Wasser, leicht dagegen in heißem Alkohol. Er siedet bei 741 mm bei 288—289° unter geringer Zersetzung, bei 10 mm dagegen unzersetzt bei 149—150°.

Durch eine 0,1—0,2prozent. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton wird er zur oben beschriebenen bei 173—174° schmelzenden Thionaphthen-3-carbonsäure oxydiert.

Das Semicarbazon wurde durch Zusammengeben der berechneten Mengen von Aldehyd, Semicarbazid-chlorhydrat und wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung gewonnen. Aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 235—235,5°.

2,483, 2,011 mg Subst.: 0,890, 0,821 ccm N (22°, 760 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>2</sub> S	Ber. N 19,18	Gef. N 18,55, 18,56 <sup>1)</sup>
--	--------------	-----------------------------------

Beim Zusammengeben des Aldehyds mit Phenylhydrazin in 50 prozent. Essiglösung fiel das Phenylhydrazon sofort ölig aus und erstarrte beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

<sup>1)</sup> Die Substanz war sehr schwer verbrennbar.

Aus Alkohol umkrystallisiert, wurden fast farblose Nadeln vom Schmp. 115° erhalten, die sich beim Aufbewahren zersetzten. Das Thionaphthen-3-aldehyd-phenylhydrazon ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

2,879, 3,010 mg Subst.: 0,274, 0,285 ccm N (24, 25°, 755, 755 mm).

$C_{16}H_{12}N_2S$  Ber. N 11,11 Gef. N 10,87, 10,78

Das auf analoge Weise gewonnene p-Nitro-phenylhydrazon wurde durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Wasser gereinigt. Feine, rote, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 232—233°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

2,860, 2,792 mg Subst.: 0,333, 0,323 ccm N (24, 25°, 755, 755 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N_2S$  Ber. N 14,14 Gef. N 13,29, 13,25<sup>1)</sup>

#### Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 3-Bromthionaphthen

Zu diesen und den weiter unten beschriebenen Versuchen wurde ein Schüttelautoklav mit direkter Gasheizung verwendet.

Der Autoklav wurde mit 147 g 3-Bromthionaphthen und einer Lösung von 120 g Ätzkali in 400 ccm techn. Methanol beschickt und 24 Stunden auf 200—220° erhitzt, wobei der Druck auf etwa 50 Atm. stieg. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser, Methanol und Äther herausgespült und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Vertreiben des Äthers i. V. fraktioniert. Die bei 90—105° (10 mm) übergehenden Anteile erwiesen sich als Thionaphthen (14 g); zwischen 105 und 135° (10 mm) ging unverändertes Bromthionaphthen (10,2 g) über, wie durch Darstellung des bei 114,5° schmelzenden Pikrats erwiesen wurde.

Der alkalische Rückstand der ersten Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei ein farbloses Öl von süßlichem, an Phenol erinnerndem Geruch überging, das beim Stehen allmählich erstarrte. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 121.

und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther vertrieben und i. V. destilliert, wobei fast alles bei 132—134° (14 mm) überging. Das erstarrte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 46,5° erhalten.

5,205, 4,677 mg Subst.: 12,260, 10,965 mg CO<sub>2</sub>, 1,890, 1,680 mg H<sub>2</sub>O.  
— 12,330, 11,347 mg Subst.: 13,780, 17,330 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> OS	Ber. C 63,95	H 4,03	S 21,36
	Gef. „ 64,24, 63,94	„ 4,06, 4,02	„ 20,92, 20,97

Das Ergebnis der Analyse, sowie der Umstand, daß sich die Substanz nicht in Soda, wohl aber in Natronlauge löste, deutet auf das Vorliegen einer Oxyverbindung hin. Der Schmelzpunkt ließ das Vorliegen von 2-Oxy-thionaphthen vermuten, was auch durch Mischprobe bewiesen wurde. Um die Identität noch weiter zu erhärten, wurde die erhaltene Oxyverbindung sowie ein Vergleichspräparat von 2-Oxy-thionaphthen mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die dabei erhaltenen Produkte schmolzen beide bei 162—163° und gaben miteinander gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

Der nach der Entfernung des Oxy-thionaphthens hinterbliebene saure Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde heiß von harzigen Produkten filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung Krystalle aus und wurden abfiltriert. Der harzige Rückstand wurde dann noch so oft mit der filtrierten Lösung ausgekocht, bis beim Erkalten keine Krystalle mehr erhalten wurden. Die gesammelten Krystalle wurden aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert und mit Tierkohle zwecks Entfärbung behandelt und schmolzen dann bei 128°. Diese Verbindung ist schon von Komppa<sup>1)</sup> als Säure erkannt und kurz beschrieben worden. Da wir vermuteten, daß sie S-Methyl-o-mercapto-phenylelessigsäure vorstellt, haben wir diese synthetisch dargestellt und dadurch die Identität beider Säuren bewiesen.

#### S-Methyl-o-mercapto-phenylelessigsäure

1 g roher o-Mercapto-phenylelessigsäure<sup>2)</sup> (Schmp. 95—96°) wurde in 5 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ige Natronlauge gelöst, mit 0,6 ccm Di-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 122, 328 (1929).

<sup>2)</sup> Marschalk, dies. Journ. [2] 88, 237 (1913).

methylsulfat versetzt und geschüttelt. Dann wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Kleine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 128°.

4,579, 4,842 mg Subst.: 9,965, 10,585 mg CO<sub>2</sub>, 2,220, 2,440 mg H<sub>2</sub>O. — 13,109, 10,861 mg Subst.: 16,625, 13,210 mg BaS<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> S	Ber. C 59,30	H 5,54	S 17,60
	Gef. „ 59,35, 59,34	„ 5,43, 5,64	„ 17,42, 17,48

0,1304 g Subst. verbrauchten 7,15 ccm n/10-KOH; ber. 7,16 ccm.

Beim langsamen Krystallisieren aus Wasser erhält man die Säure in langen Nadeln, beim schnellen Abkühlen dagegen in schuppenförmigen Krystallen. Sie ist ferner leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, woraus sie in Nadeln krystallisiert. Mit der im oben beschriebenen Autoklavenversuch erhaltenen Säure gab sie keine Schmelzpunktsdepression.

Zur Darstellung des S-Methyl-o-mercapto-phenyl-essigsäure-amids wurde die Säure durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses dann unter Kühlung in konz. Ammoniak getropft. Das ausgeschiedene Amid wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, woraus es in Form kleiner glänzender Schuppen vom Schmp. 164—165° erhalten wurde. Aus Alkohol dagegen krystallisierte es in glänzenden Nadeln. In Alkohol, Äther und Chloroform ist es ziemlich schwer löslich.

#### Einwirkung von methylalkoholischem Kali

a) Auf Thionaphthen. Ein 400 ccm fassender Eisenautoklav wurde mit 4 g Thionaphthen und 6 g Ätzkali, gelöst in 20 ccm Methanol, beschickt und 24 Stunden auf 200—220° erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in beschriebener Weise wurde nur Thionaphthen zurückgewonnen.

b) Auf S-Methyl-o-mercapto-phenyl-essigsäure. 6 g Säure, 6 g Ätzkali und 20 ccm Methanol wurden 24 Stunden auf 200—220° erhitzt. Es wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen.



c) Auf 2-Oxy-thionaphthen. 4 g 2-Oxy-thionaphthen wurden mit 6 g Ätzkali und 20 ccm Methanol 24 Stunden auf 200—220° erhitzt. Aus dem angesäuerten Reaktionsprodukt konnten durch Wasserdampf 2,9 g unveränderten Oxy-thionaphthens abgeblasen werden. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle ab, die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 147—148° schmolzen.

4,801, 4,806 mg Subst.: 10,105, 10,165 mg CO<sub>2</sub>, 1,880, 1,800 mg H<sub>2</sub>O. — 9,652, 11,247 mg Subst.: 13,425, 15,535 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0,025 g Subst.: 0,2127 g Campher,  $\Delta = 13,5^\circ$ .

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S,	Ber. C 57,45	H 4,22	S 19,18	Mg 884,2
Gef. „	57,40, 57,68	„ 4,38, 4,19	„ 19,10, 18,97	„ 848

0,051 g Subst. verbrauchten 8,12 ccm n/10-KOH; ber. 8,06 ccm.

Aus der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem Titrationsergebnis geht hervor, daß Diphenyl-disulfid-2,2'-diessigsäure vorliegt.

#### Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf 3-Brom-thionaphthen

10 g 3-Brom-thionaphthen, 8 g Ätzkali und 30 ccm Äthylalkohol wurden 24 Stunden auf 200—220° erhitzt. Mit dem Reaktionsprodukt wurde ebenso verfahren, wie bei der Einwirkung methylalkoholischen Kalis auf Brom-thionaphthen beschrieben. Es wurde erhalten 4,1 g Thionaphthen (65,2%), 1,1 g 2-Oxy-thionaphthen (15,4%), 0,4 g unverändertes Bromthionaphthen (4%).

#### Entmethylierung der S-Methyl-o-mercapto-phenylessigsäure

a) 2 g Säure und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (D = 1,96) wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler und CaCl<sub>2</sub>-Verschluß 2 Stunden gekocht. Die Säure war unverändert geblieben.

b) Aus 2 g Säure wurde das Säurechlorid dargestellt und dieses 1/2 Stunde lang mit Xylol gekocht. Es wurde das Ausgangsprodukt zurückgewonnen.

c) 2 g Säure wurden in das Säurechlorid übergeführt, dieses in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, 2 g Aluminium-

chlorid zugegeben und dann in einem Kolben erst vorsichtig, dann 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Es konnte eine unbedeutende Chloroformentwicklung wahrgenommen werden. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes, salzsäurehaltiges Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers hinterblieb ein mit der Zeit erstarrendes Öl (0,2 g), das durch Mischprobe mit 2-Oxy-thionaphthen identifiziert wurde. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnten 1,2 g S-Methyl-o-mercapto-phenyl-essigsäure zurückgewonnen werden.

### 2-Oxy-thionaphthen

4 g roher o-Mercapto-phenylessigsäure wurden mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das beim Reiben mit dem Glasstab erstarrte. Die prismenförmigen Krystalle schmolzen bei 45—46° und wurden durch Mischprobe mit 2-Oxy-thionaphthen identifiziert; Ausbeute 3,1 g.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation fielen beim Erkalten feine Nadeln aus (0,5 g), die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei 147—148° schmolzen und mit Diphenyl-disulfid-2,2'-diessigsäure identisch waren.

Bei einem der oben beschriebenen Autoklavenversuche, der in gewohnter Weise aufgearbeitet wurde, konnte einmal ein bei 34—34,5° schmelzendes 2-Oxy-thionaphthen isoliert werden.

4,680, 4,882 mg Subst.: 11,000, 11,480 mg CO<sub>2</sub>, 1,700, 1,780 mg H<sub>2</sub>O. — 8,895, 5,928 mg Subst.: 13,660, 9,000 mg BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> OS	Ber. C 63,95	H 4,03	S 21,86
	Gef. „ 64,10, 64,18	„ 4,06, 3,97	„ 21,24, 20,85

Durch einen Zufall wurde jedoch bemerkt, daß die Substanz, welche in einer Glasschale in einem Exsiccator aufbewahrt wurde, nach etwa einer Woche nicht mehr bei 34 bis 34,5° sondern höher, bei etwa 40—42° schmolz.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 46,5° und eine Mischprobe mit gewöhn-

lichem, hochschmelzendem 2-Oxy-thionaphthen zeigte keine Depression. Um die niedriger schmelzende Modifikation in größerer Menge zu erhalten, wurde bei 45—46° schmelzendes 2-Oxy-thionaphthen einer Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen.<sup>1)</sup> Die Substanz blieb jedoch unverändert, dergleichen, als statt Glas- nur Quarzgeräte benutzt wurden.

Es wurde versucht, das Phenylurethan des 2-Oxy-thionaphthens (Schmp. 45—46°) durch mehrstündiges Erwärmen äquivalenter Mengen von Oxy-thionaphthen und Phenylisocyanat zu erhalten. Das Ergebnis war jedoch negativ.

<sup>1)</sup> Marschalk, a. a. O.

## Beiträge zu der Stereochemie des Schwefels

(I. Mitteilung)

### Stereoisomere Dipropyldisulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäuren

Von R. Ahlberg

(Eingegangen am 12. Juni 1933)

Die Säure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{COOH}$ , Dipropyldisulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure, unten kurzweg  $\alpha$ -Sulfid-dibuttersäure genannt, enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte deshalb in vier verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten. Die eine dieser Formen wurde 1885 von Lovén erhalten<sup>1)</sup>; die übrigen erwarteten Stereoisomeren wurden von mir 1918 als meine erste wissenschaftliche Aufgabe dargestellt.<sup>2)</sup> Bei dieser Arbeit wurden aber Erfahrungen gemacht, die mich veranlaßten, später die sterischen Studien wieder aufzunehmen. So wurde vor bald 10 Jahren das Suchen nach „überzähligen“ Formen bei dieser Säure begonnen.<sup>3)</sup> Die experimentellen Befunde haben unzweideutig gezeigt, daß solche wirklich vorhanden sind<sup>4)</sup>, aber in reinem Zustand habe ich bisher keine neue Form isolieren können, auch konnte die wirklich vorhandene Zahl der Isomeren nicht gesichert werden. Da trotzdem  $\alpha$ -Sulfid-dibuttersäure aus verschiedenen Gründen als sehr geeignet angesehen wurde, um die bei Schwefelverbindungen vorkommenden Isomerieerscheinungen näher zu studieren<sup>5)</sup>, wurde der Weg eingeschlagen, optisch aktive und meso-Sulfid-dibuttersäuren je für sich darzustellen, wodurch die

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 32, 102 (1885).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 107, 251 (1924).

<sup>3)</sup> Ber. 58, 1062 (1925).

<sup>4)</sup> Svensk kem. Tidskr. 44, 48 (1932).

<sup>5)</sup> A. a. O. S. 58; Ber. 58, 1062 (1925).

Zahl der stereoisomeren Formen in dem synthetischen Produkt beschränkt wurde. Dafür mußte aber aktives Ausgangsmaterial, aktive  $\alpha$ -Brombuttersäuren (IV) und aktive  $\alpha$ -Mercapto-buttersäuren (III) angewandt werden, aber keine von diesen Säuren war in reinen optisch aktiven Formen bekannt.<sup>9)</sup> Aus den beiden racem-Säuren (III) und (IV) mußten erst wenn möglich ihre reinen Komponenten dargestellt werden.

Über die bisher gewonnenen Resultate bei den Spaltungsversuchen mit der  $\alpha$ -Brom-n-buttersäure ist schon berichtet worden.<sup>7)</sup> Hier sollen die bei der Darstellung der optisch aktiven  $\alpha$ -Mercapto-n-buttersäuren gewonnenen interessanten Ergebnisse beschrieben werden.

Von dem niedrigeren Homologen der  $\alpha$ -Mercapto-buttersäure, der  $\alpha$ -Mercapto-propionsäure, sind schon lange die optisch aktiven Komponenten bekannt gewesen. Diese aktiven Formen können nicht aus der Racemform durch Zerlegung erhalten werden, sie sind auf andere Weise hergestellt worden, nämlich aus der aktiven Disulfid-dipropionsäure (Dithio-dilactylsäure)<sup>8)</sup> <sup>10)</sup>, und aus aktiver  $\alpha$ -Brom-propionsäure über die Äthylxanthogenpropionsäure.<sup>9)</sup> Für synthetische Arbeiten haben die aktiven Mercapto-propionsäuren vielfach Verwendung gefunden und ihre Darstellung ist darum bei verschiedenen Gelegenheiten ausgeführt worden. Man scheint hierbei — mit der angeführten Ausnahme — immer den Weg über die aktiven Disulfid-dipropionsäuren vorgezogen zu haben.<sup>10)</sup>

Da es mir nicht gelang, die Mercapto-buttersäure mit Hilfe der zugänglichen Alkaloide und synthetischen optisch aktiven Basen direkt zu zerlegen, wurde der Weg eingeschlagen, der für die Darstellung der aktiven Mercapto-propionsäuren als der beste angesehen wird.

<sup>9)</sup> Eine unvollständige Zerlegung der  $\alpha$ -Brom-buttersäure wurde freilich 1927 von Levene ausgeführt und mit dem so erhaltenen Ausgangsmaterial eine unreine aktive Mercapto-buttersäure dargestellt. Vgl. Anmerkung 7.

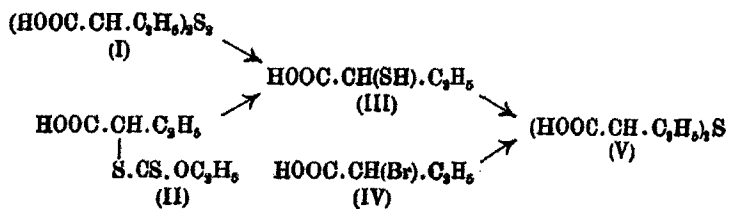
<sup>7)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 385 (1932); Svensk kem. Tidskr. 44, 301 (1932). Vgl. auch Journ. biol. Chem. 75, 387 (1927) und Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1295 (1933).

<sup>8)</sup> Dies. Journ. [2] 78, 66 (1908).

<sup>9)</sup> Journ. biol. Chem. 60, 1 (1924); 63, 85 (1925).

<sup>10)</sup> Vgl. A. Bernton: „Beiträge zur Kenntnis der optisch aktiven Thiomilchsäuren . . .“ Lund (Schweden) 1932.

Die erste Aufgabe war also die Darstellung der noch unbekanntenen nötigen Formen der Dipropyldisulfid- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure (I), unten kurzweg Disulfid-dibuttersäure genannt. — Zu der Zeit, als Versuche in dieser Richtung nur negative Resultate gegeben hatten, wurde auch ein anderer Weg eingeschlagen, nämlich die direkte Zerlegung der racem- $\alpha$ -Äthylxanthogenbuttersäure. Der Gang der ganzen Untersuchung geht aus dem folgenden Schema hervor:



Die Säure (V) muß aus aktiver Säure (IV) oder aus dieser und aktiver Säure (III) hergestellt werden, je nachdem aktive oder meso-Form gewünscht werden. Die aktiven Säuren (III) werden ihrerseits am besten aus den aktiven Säuren (I) oder möglicherweise aus aktiven Säuren (II) dargestellt.

Wenigstens von den Säuren (I) und (V) und wahrscheinlich auch von den Säuren (II) und (IV) kommen überzählige Formen vor, deren Auftreten im Anschluß an einen früheren Aufsatz als eine Folge des Baues des Schwefelatoms (oder Bromatoms) angesehen wird.<sup>4)</sup> Eine nähere Untersuchung der Stereochemie von (I) ist eine notwendige Voraussetzung in dem gedachten Arbeitsschema, und ist darum schon in Angriff genommen.

Die Säure (I) ist schon früher dargestellt worden und zwar sowohl von Biilmann durch Oxydation von  $\alpha$ -Mercaptobuttersäure mit Jod<sup>11)</sup>, wie von Price und Twiss aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Natriumthiosulfat mit nachfolgender elektrolytischer Reduktion des Produktes.<sup>11)</sup> Beide Male wurde die Säure nur als dickflüssiges Öl erhalten, daß nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In der Tat muß auch bei dieser Säure nach der van't Hoff-le Belschen Theorie, außer den aktiven

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 1052 (1909).

Formen, eine meso- und eine racem-Form vorkommen, die also wahrscheinlich beide in dem erhaltenen Öl anwesend waren.

Die Versuche haben auch gezeigt, daß zwei inaktive Formen isoliert werden können, von denen die eine in aktive Komponenten zerlegt worden ist. Wenn die inaktive Komponenten nicht zerlegte Form als meso-Form bezeichnet wird, würde damit in üblicher Weise noch ein Beweis für die Gültigkeit der van't Hoff- und Le Bel'schen Theorie geschaffen sein, und eine weitere Untersuchung der Säure sollte kein größeres Interesse haben. Die racem-Säure ist durch ihr Natriumsalz mit charakteristischer Löslichkeit gekennzeichnet, und die beiden aktiven Komponenten besitzen, in drei verschiedenen Weisen hergestellt, dieselbe optische Aktivität. Die meso-Säure ist durch ihr gut krystallisierendes Cinchoninsalz gekennzeichnet. Die Disulfid-dibuttersäure ist somit vollständig untersucht worden als ihr Homologes, die Disulfid-dipropionsäure, von der die meso-Form nicht bekannt ist, und die beiden aktiven Formen mit den aktiven  $\alpha$ -Phenäthylaminen hergestellt worden sind, und die demnach freilich denselben, aber vielleicht nicht den maximalen Drehungsbetrag aufweisen müssen. Die angewandten Salze, das (+)- $\alpha$ -Phenäthylaminsalz der (+)-Disulfid-dipropionsäure und das (-)- $\alpha$ -Phenäthylaminsalz der (-)-Disulfid-dipropionsäure müssen nämlich in allen den Eigenschaften einander gleich sein, die für die Reinheit des krystallisierenden Salzes bestimmend sind.<sup>13)</sup>

Wie schon oben erwähnt, liegt die Sache aber nicht so einfach. Noch andere inaktive Formen kommen wenigstens bei der Disulfid-dibuttersäure vor.

In dem synthetisch erhaltenen Produkt von Disulfid-dibuttersäuren kommt die racem-Form nur zu etwa 40—45% vor. Nachdem diese Menge in Form ihres Natriumsalzes abgeschieden worden ist, können in alkalischer Lösung noch etwa 35% des nun vorhandenen Säuregemischs durch Umlagerung in dieselbe racem-Säure übergeführt und abgeschieden werden.

<sup>13)</sup> Durch Umkrystallisieren reiner aktiver Säure konnte Bernton die Aktivität nicht erhöhen, was für eine vollständige Zerlegung spricht. Vgl. Anmerkung 10.

Nachdem diese Umlagerung zu Ende geführt worden ist, enthält die Mutterlauge die „meso-Form“, die also unter den vorhandenen Bedingungen nicht in die racem-Säure übergegangen ist.

Die racem-Säure läßt sich, in geeigneter Weise behandelt, in andere racem-Formen überführen und ist sogar das bequemste Ausgangsmaterial bei der Darstellung dieser racem-Formen. Sie wird hier zusammen mit ihren aktiven Komponenten (und einer meso-Form) behandelt, indem ich die folgende Veröffentlichung den anderen racem-Formen widme.

Die freie racem-Säure habe ich nur als eine eingetrocknete zähflüssige Masse erhalten. Folgende anorganischen Salze habe ich hergestellt: saures und neutrales Kaliumsalz, neutrales Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Silber-, Zink- und Bleisalz. Von diesen ist eine träge Krystallbildung von äußerst leichtlöslichen Salzen bei dem Magnesium- und den Kaliumsalzen gefunden. — Da die Säure in wäßriger Lösung als saures Salz sehr unbeständig ist und Krystallisation erst nach Tagen eintrat, handelt es sich aber wahrscheinlich bei dem sauren Salz um das Salz anderer Säuren. — Die Blei-, Silber- und Kupfersalze wurden nur als flockige Fällungen erhalten. Die Barium-, Calcium- und Zinksalze schieden sich nur als Haut auf der Oberfläche der Lösungen ab.

Kennzeichen der Säure mußten somit in ihrem Verhalten gegen organische Basen gesucht werden und wurden auch in der Zerlegung der Säure gefunden. Außerdem sei angeführt, daß das Cinchoninsalz, aus 2 Mol Base auf 1 Mol Säure hergestellt, nicht krystallisierte (vgl. bei der meso-Säure), und daß saure Salze von aktiven  $\alpha$ -Phenäthylaminen mit reinen aktiven Säuren von derselben Drehungsrichtung schön krystallisierten. Mit racem-Säure und aktiver Base wird aber auch bei niedriger Temperatur nur ein Öl erhalten.

Für die Einheitlichkeit und Reinheit des gereinigten Natriumsalzes und seiner Säure gibt es somit keinen sicheren Beweis, sondern nur Indizien, und die Untersuchung soll in dieser Richtung fortgesetzt werden. Es ist aber von weit größerem Interesse zu zeigen, daß nicht nur eine racem-Form, sondern eine Reihe von racem-Formen existiert; diese Aufgabe wird demnächst angegriffen werden.



## Beschreibung der Versuche

### Ausgangsmaterial<sup>13)</sup>

In einem geräumigen Becherglas wurde 1 Mol. (167 g)  $\alpha$ -Brom-buttersäure (aus synthetischer Buttersäure dargestellt)<sup>14)</sup> mit einer lauwarmen Lösung von 145 g kristallisierter Soda in 100 ccm Wasser neutralisiert. Dieser Lösung wurden 175 g kristallisiertes unreines Kaliumxanthogenat zugesetzt. Um die bei der Reaktion bald eintretende Temperaturerhöhung bei etwa 40–50° festzuhalten, wurde der Becher in kaltes Wasser gestellt. Nach einem Tage bei etwa 30° wurde die Reaktion als vollständig betrachtet.

Die Lösung der  $\alpha$ -Äthylxanthogen-buttersäure wurde in einen Scheidetrichter übergeführt, die abgeschiedene Krystallmasse in etwa 150–200 ccm Wasser gelöst und dann der Hauptlösung im Scheidetrichter zugefügt. Mit 18 n-Schwefelsäure (eine abgekühlte Mischung von 50 ccm konz. Säure und 50 ccm Wasser) wurde die Säure freigemacht, die Unterlage möglichst vollständig abgelassen und die ölige Säure zu 300 ccm konz. wässrigem Ammoniak in einen Destillierkolben gegossen. Mit einigen Kubikzentimetern konz. Ammoniak wurde das in dem Trichter rückständige Öl samt eventuell gebildeten Säurekrystallen aufgelöst und zu der Hauptlösung gegeben.

Nach einem Tage bei 30–40° wurde der Kolben mit Siedecapillare versehen, sein Ansatzrohr mit der Saugpumpe verbunden und das überschüssige Ammoniak im Vakuum abgetrieben. Aus der Lösung wurde dann mit Äther das Xanthogenamid ausgezogen und dann mit starker Schwefelsäure die Mercapto-buttersäure gefällt. Diese wurde mit Äther aufgenommen und die erhaltene Säure im Vakuum destilliert. Bei konstantem Drucke und gleichbleibender Destilliergeschwindigkeit ging die Säure innerhalb etwa 4° über. Es wurden 108–110 g, d. h. 90% der aus der angewandten Brombuttersäure berechneten Menge erhalten.

### Oxydation der Mercaptobuttersäure

In eine Schale mit flachem Boden von 3,5 qdm Fläche

<sup>13)</sup> Ann. Chem. 339, 367 (1905). Vgl. auch die Anm. 10.

<sup>14)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 282 (1932).

wurden 30 g  $\alpha$ -Mercapto-buttersäure gegossen und eine Lösung von 0,5 g krystallisiertem Mangansulfat als Sauerstoffüberträger nebst Spuren von  $\text{FeCl}_3$  als Indicator zugefügt. Die Säure wurde dann mit einer Lösung von 40 g krystallisierter Soda in 250 ccm Wasser alkalisch gemacht und unter ein gut ziehendes Abzugsrohr gestellt. Hierdurch wurde einestheils der unangenehme Geruch im Zimmer vermieden, andernteils eine schnelle Sauerstoffaufnahme erreicht. Nach 30 Stunden bei Zimmertemperatur war die Lösung entfärbt und somit die Oxydation der Mercaptosäure zu Disulfid-dibuttersäure vollständig.

Anstatt Mangansulfat ist auch Ferrosulfat (oder Eisenchlorid) als Sauerstoffüberträger angewandt worden. Unter genau denselben Umständen, wie sie oben angegeben worden sind, wurden in zwei gleichen Schalen gleichzeitige Versuche mit je 0,5 g Mangan- und Ferrosulfat als Katalysator ausgeführt. Nach je 6 Stunden wurden die Plätze der Schalen im Abzug gewechselt. — Während das Manganosalz die Oxydation binnen 30 Stunden bewirkte, brauchte das Eisensalz 46 Stunden. Beide Produkte gaben dieselbe Ausbeute an reinem Natriumsalz der racem-Säure (vgl. unten).

Von anderen Oxydationsmitteln, die für die Überführung der Sulfhydrylverbindungen in Disulfidverbindungen angewandt werden können, ist nur mit Wasserstoffperoxyd ein Versuch ausgeführt worden. 12 g Mercapto-buttersäure wurden mit ein Paar Tropfen einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid versetzt und mit Soda in kleinem Überschuß neutralisiert. Die Lösung wurde unter guter Kühlung und tropfenweise mit 18 ccm einer 10 prozent. Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die Entfärbung tritt auf einmal ein, was die große Geschwindigkeit der Reaktion anzeigt. Das Produkt wurde unmittelbar in unten angegebener Weise weiterbehandelt. Es wurden 8,4 g Natriumsalz der racem-Säure erhalten, was eine Ausbeute von nur 53% gegenüber 65% bei der Luftoxydation bedeutet (vgl. unten).

Möglicherweise kann durch kleine Änderungen der Versuchsbedingungen eine bessere Ausbeute erreicht werden. Eine Untersuchung in dieser Richtung hat aber kein größeres Interesse. Die Ausbeute bei der Luftoxydation ist nämlich gut und die Methode bringt weniger Gefahr für eine weitergehende Oxydation der Disulfidverbindung als die Verwendung eines kräftigeren Oxydationsmittels, wie es Wasserstoffperoxyd ist. Dies ist auch von Bedeutung, weil alles, was nicht als aktive Disulfidsäuren isoliert werden kann, im allgemeinen durch Reduktion in Mercaptosäure zurückverwandelt werden soll. Eine genauere Untersuchung über das Wirken des Wasserstoffperoxyds unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist übrigens in den Arbeiten von Schöberl und Wiesner enthalten, die die Reaktion zwischen Wasser-

stoffperoxyd und Mercapto-propionsäure untersuchen.<sup>15)</sup> Interessante Resultate über die Bedeutung von Katalysatoren und  $p_H$ -Werte der Lösung bei der Oxydation von Sulfhydrylgruppen mit Wasserstoffperoxyd sind kürzlich auch von Pirie erhalten worden.<sup>16)</sup>

#### Racem- $\alpha, \alpha'$ -Disulfid-dibuttersäure

Die oben erhaltene Lösung des Natriumsalzes der Disulfid-dibuttersäuren wurde in einem Scheidetrichter mit Schwefelsäure versetzt, wobei die Säuren sich als Öl ausschieden. Dies wurde mit Äther aufgenommen, der Äther auf dem Wasserbade größtenteils abdestilliert und schließlich mit der Saugpumpe noch anwesender Äther und Wasser unter gelindem Erwärmen entfernt. — Eine vollständige Entfernung des Wassers ist nicht erforderlich, eine Verminderung der Wassermenge scheint aber vorteilhaft zu sein.

Durch Auflösen von Natrium in gewöhnlichem Alkohol wurde ein 2n-Alkoholat bereitet, womit nach dem Abkühlen das dickflüssige Säuregemisch neutralisiert wurde. Infolge einer Verunreinigung färbte sich die Lösung vor dem Erreichen des Neutralpunktes immer blau, um beim Übergang zu alkalisch in rot überzugehen. Nach dem Farbwechsel wurden noch 2 ccm Alkoholat, d. h.  $1\frac{1}{3}$ —2% der verbrauchten Menge zugesetzt.

Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung krystallisierte das Natriumsalz einer racem-Säure, die teils schon in dem Oxydationsgemisch vorhanden war, teils auch aus anderen vorhandenen racem-Säuren durch Umlagerung in der alkalischen Lösung gebildet wurde. Mit dem angegebenen Überschuß an Alkoholat genügen 24 Stunden bei Zimmertemperatur, um möglichst vollständige Umlagerung und Auskrystallisieren zu erreichen. Aus den oben verwendeten 30 g Mercaptobuttersäure erhielt ich wiederholt 35—35,5 g unreines an der Luft getrocknetes Natriumsalz. — Die Mutterlauge gibt beim Stehenlassen keine weitere Krystallisation. Ihre Säure wird entweder in Mercaptosäure zurückgeführt oder für die Gewinnung der Mesosäure in der unten beschriebenen Weise weiter behandelt.

<sup>15)</sup> Ber. 65, 1224 (1932).

<sup>16)</sup> Chem. Zentralbl. 1933, I, 1426.

Das flüssige Säuregemisch wurde anfangs mit Alkoholat genau neutralisiert. Die Ausbeute war damals auch eine andere. Aus 80 g Mercaptosäure wurden nur 22,5–24 g unreines Natriumsalz erhalten, also etwa 43% an reiner Racemensäure. Durch Zusatz von wenig Alkoholat zu der Mutterlauge wurden weiter 12,5–11,1 g unreines Salz erhalten.

Um reines Salz zu erhalten, ist folgendermaßen gearbeitet worden. Das gut abgeseugte Natriumsalz wurde unmittelbar in 175 ccm angesäuertem Alkohol von 95 Vol.-Proz. aufgelöst. Um ein teilweises Zurückbilden in die anderen racem-Säuren bei der Siedehitze zu verhindern, mußte nämlich anhaftende alkalische Mutterlauge neutralisiert werden, was dadurch erreicht wurde, daß dem Alkohol vor dem Auflösen des Salzes etwa 0,1 ccm (konz. starker) Essigsäure zugefügt wurde. In neutraler und schwach saurer Lösung ist die in Frage kommende Racemform unvergleichbar haltbarer, wandelt sich aber auch da langsam um; daher löst man möglichst schnell in beinahe siedendem Alkohol und kühlt die Lösung sofort ab. Das Salz wird noch zweimal aus 150 ccm Alkohol umkrystallisiert und scheint nun die größte Reinheit erreicht zu haben. Die Mutterlauge des dreimal umkrystallisierten Salzes enthält nämlich bei 18° 1,3 g Salz und bei –3° abgeseugt 0,58 g in 100 ccm, Konzentrationen, die durch neue Umkrystallisationen nicht vermindert werden können.

Durch schnelles Eindampfen der bei den Umkrystallisationen erhaltenen Mutterlaugen wurde aus diesen eine neue Salzmenge gewonnen, die durch Umkrystallisieren leicht zu derselben Reinheit zu bringen war. Aus 35 g auskrystallisiertem Salz wurden auf diese Weise in einem Falle, wo bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde, 20,3+6,2 g reines Salz erhalten und in einem anderen Falle, wo die Krystallisationstemperatur –3° C betrug, 23,6+2,6 g gewonnen, oder im Mittel 26,4 g an der Luft getrocknetes Natriumsalz  $(\text{NaOCOC}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h. 66% der aus der angewandten Mercaptosäure berechneten Menge.

0,8268 g Salz verloren bei 100° getrocknet 0,0867 g.

$\text{Na}_2\text{O}_4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11,32 Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  11,25

0,4814 g Salz: 0,1909 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Na}_2\text{O}_4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  Ber. Na 14,45 Gef. Na 14,38

0,0698 g racem-Säure,  $C_6H_{14}O_4S_2$  (über Schwefelsäure eingetrocknet): 5,08 ccm verbrauchten 0,1023 n-Bariumhydroxyd. — 0,2184 g Subst: 0,4135 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_{14}O_4S_2$	Ber. Äquiv.-Gew.	119,1	S	26,90
	Gef.	„ 119,4	„	26,61

#### (+)-Disulfid-dibuttersäure

Die aktiven Disulfid-dibuttersäuren besitzen ein sehr hohes optisches Drehungsvermögen. Der Gang der Zerlegung der racem-Form ist darum leicht polarimetrisch zu verfolgen. Freilich können die Säuren nicht krystallisiert erhalten werden. Das beeinträchtigt aber nur wenig die Genauigkeit bei den Drehungsbestimmungen der reinen Säuren. Trotzdem also im großen und ganzen die günstigsten Bedingungen vorliegen, um die aktiven Substanzen durch Drehungsbestimmungen auf ihre Reinheit zu prüfen, zeigte es sich, daß die Salze mit Cinchonidin und Strychnin, deren Säuren den maximalen Drehungswert erreicht zu haben schienen, sich noch weiter durch Umkrystallisieren reinigen lassen. Bei erneutem Umlösen wurde zwar das Drehungsvermögen der Krystallmassen nicht in merkbarer Weise verändert, in der Mutterlauge hatte sich aber eine Verunreinigung angesammelt, so daß hieraus eine Säure mit niedrigerem Drehungswert erhalten wurde. Es handelt sich hier nicht um Racemisationserscheinungen, denn durch wiederholtes Umkrystallisieren kann sogar erreicht werden, daß die Säure aus der Mutterlauge einen höheren Drehungswert aufweist als das Hauptprodukt. Dies kommt vielleicht daher, daß die Umlagerungen, die wirklich vorkommen, und nicht ganz ausgeschaltet werden können, Säuren geben, die noch stärker aktiv sind. In kleinem Maßstabe ausgeführte Versuche deuten auch dahin.

Wenn die Zerlegung durch Drehungsbestimmungen an den Mutterlauge studiert wird, erhält man von Anfang an ein genaueres Bild dieses Verlaufs. Die unten bei (+)- und (-)-Säure angeführten Versuche sind auch so ausgeführt worden, und es fragt sich, ob nicht diese Methode eine allgemeinere Anwendung verdiente.

Zerlegen mit Hilfe des Cinchonidinsalzes. Cinchonidin gibt mit 2 Mol. Base auf 1 Mol. racem-Säure gut

krystallisierende Salze, von denen das Salz der (-)-Säure etwa doppelt so große Löslichkeit als das Salz der (+)-Säure besitzt. Weiter scheint das Krystallgitter des Salzes der (+)-Säure das Ion der (-)-Säure unter Mischkrystallbildung nur in kleiner Menge aufnehmen zu können. Über das Cinchonidinsalz geht auch der beste Weg zur Darstellung aktiver Säure.

Von den verschiedenen Zerlegungsversuchen wird einer angeführt werden, aus dem verschiedene Folgerungen gezogen wurden, der aber bei erneuten Zerlegungen ein wenig vereinfacht werden kann.

Aus 66 g (0,415 g-Äquiv.) in der Luft getrocknetem Natriumsalz der racem-Säure wurde die Säure mit Schwefelsäure frei gemacht und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade nur so weit eingeeengt, daß erhebliches Erwärmen über den Siedepunkt des Äthers vermieden wurde. Die verbleibenden Mengen von Äther und Wasser sind ohne Belang für die fortgesetzte Arbeit. Die ätherische Lösung wurde mit 320 ccm 95prozent. Alkohol verdünnt und darin unter schwachem Erwärmen 118 g (0,40 Mol.) Cinchonidin aufgelöst, wonach 480 ccm Wasser ohne Trübung zugesetzt wurden. Um die später erhaltenen Krystallmassen bequem von der Mutterlauge abtrennen zu können, wurde die eventuell geimpfte Lösung zur Krystallisation einige Stunden hingestellt bei etwa 30–40°, wonach bei Zimmertemperatur ein vollständigeres Abscheiden abgewartet wurde.

Das abgeschiedene Cinchonidinsalz wurde mehrmals umkrystallisiert. Eine Übersicht der hierbei gewonnenen Resultate gibt die folgende Tabelle, wo

n die Zahl der Umkrystallisationen angibt,

g das Gewicht des Salzes,

$[\alpha]_D^{20}$  die spezifische Drehung der Säure aus der zugehörigen Mutterlauge.

n	0	1	2	3	4	5	7	8	9	11	12
g	—	—	—	68,0	—	—	—	51,5	—	—	50,0
$[\alpha]_D^{20}$	-95°	-70°	-98°	-95°	-39°	+25°	+157°	+186°	+408°	+429°	+443°

Sämtliche Umlösungen wurden möglichst schnell und unter Vermeidung unnötiger Erwärmung ausgeführt. Je 1 g des scharf abgeseugten oder luftgetrockneten Salzes wurde in 1,5 ccm vorgewärmtem 95prozent. Alkohol bei etwa 70° gelöst und zu dieser Lösung etwa 2 ccm Wasser auf 1 g Salz gesetzt. In den Fällen 1–8 wurde Zimmertemperatur und in 9–12 + 5° C für das Auskrystallisieren angewandt.

Aus den Mutterlauge wurde die Säure frei gemacht, mit Äther aufgenommen und das Drehungsvermögen der Säure in der Ätherlösung

bestimmt. Solange diese Ätherlösungen Überschuß an (-)-Säure enthielten, wurden sie gesammelt, um für die Darstellung des Strychninsalzes verwendet zu werden. Wenn die spezifische Drehung den Wert von etwa  $+190^\circ$  erreicht hatte, wurden die Drehungsbestimmungen nicht mehr in Äther gemacht. Um genauere Werte zu erhalten, wurden nun die Ätherlösungen unter vollständigem Entfernen des Äthers im Vakuum in Wasserlösung übergeführt (9—12).

Die Werte der Tabelle deuten an, daß noch der dreimal umkrystallisierten Substanz eine Mischung der beiden Krystallarten der (-)- und der (+)-Säure ausmacht. Die drei ersten Umkrystallisationen sind demnach wertlos und dürften durch Anwendung einer größeren Menge von Lösungsmittel bei der Herstellung des Salzes umgangen werden können. Die bei dem fünften bis elften Umkrystallisieren vorhandene Mischkrystalle stehen mit einer Mutterlauge von weit größerem Gehalt an (-)-Säure in Gleichgewicht: Das Salz der (-)-Säure läßt sich leicht entfernen. Die Anzahl der Umkrystallisationen kann hier ohne wesentliche Verluste nicht vermindert werden, weder durch Anwendung von größeren Mengen von Lösungsmittel noch durch höhere Krystallisationstemperatur. So wurde z. B. das Salz der fünften Umkrystallisation erst durch Krystallisieren bei  $30-40^\circ$  erhalten. Die nun erhaltene Mutterlauge enthielt eine Säure von  $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$ . Sie gab durch bloßes Abkühlen auf Zimmertemperatur eine Krystallmasse mit  $[\alpha]_D^{20} = 201^\circ$  und eine neue Mutterlauge mit  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$  für die Säuren in Ätherlösung. Das achtmal umkrystallisierte Salz gibt eine Säure, die mit der erreichbaren Genauigkeit den maximalen Drehungswert aufweist. Gemäß den Drehungsbestimmungen der Mutterlauge 9—12 war sie aber nicht ganz rein.

0,4072 g Salz wurden in 5 ccm neutralem Alkohol gelöst, in der Wärme Bariumhydroxyd bis zur Blaufärbung (Thymolblau:  $p_H = 8-9,6$ ) zugesetzt, durch Abkühlen und Zusetzen von 20 ccm Wasser das Alkaloid ausgefällt (Löslichkeit in Wasser 1 : 4000;  $k_1 = 3,9 \cdot 10^{-7}$ ), wobei Entfärbung eintrat, und nochmals Bariumhydroxyd bis zur Blaufärbung zugesetzt: 8,88 ccm 0,1022 n-Lauge. — 0,7779 g verloren über Schwefelsäure 0,0621 g.



Ber. Äquiv.-Gew.	449,2	H <sub>2</sub> O	8,02
Gef. „	448,7	„	7,98

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser bei  $16^\circ$  ist zu 0,195 g Salz in 100 ccm Lösung gefunden. Für das Salz der (-)-Säure ist die entsprechende Löslichkeit 0,280 g in 100 ccm Lösung.

Aus 12mal umkrystallisiertem Salz wurde die Säure frei gemacht, in Äther aufgenommen und unter vollständigem Abtreiben des Äthers im Vakuum in wäßrige Lösung übergeführt. Folgende Drehungsbestimmungen sind mit der so erhaltenen Lösung gemacht worden.

$1\alpha_D^{25} = + 8,28$ ;  $1\alpha_D^{18} = + 7,98$ ; 4,015 ccm von dieser Lösung verbrauchten 6,12 ccm 0,1022 n-Bariumhydroxydlösung.

Von jener Säurelösung wurden 10,00 ccm mit 20,00 ccm Wasser verdünnt und neue Drehungsbestimmungen ausgeführt:  $4\alpha_D^{25} = + 10,88$ ;  $4\alpha_D^{18} = + 10,44$ ; 3 · 4,015 ccm : 6,12 ccm 0,1022 n-Bariumhydroxyd.

Nach nochmaliger Verdünnung in derselben Weise wurde gefunden:  $4\alpha_D^{25} = + 8,54$ ;  $4\alpha_D^{18} = + 8,41$ ; 5 · 4,015 ccm : 3,41 ccm 0,1022 n-Bariumhydroxyd.

Die spezifischen und molaren Drehungen für die freie (+)-Säure in Wasser sind also bei den angegebenen Konzentrationen die folgenden:

g-Säure in 100 ccm	1,855		0,618		0,208	
	$\alpha_D$	$M_D$	$\alpha_D$	$M_D$	$\alpha_D$	$M_D$
Drehung bei 18° C	+444°	+1057°	+438°	+1043°	+429°	+1023°
„ „ 25° C	+427	+1018	+422	+1005	+414	+ 985

Die Löslichkeit der freien (+)-Säure in Wasser beträgt als Öl etwa 2,6 g in 100 ccm Wasser bei 16° C.

Die Drehung in Ätherlösung scheint von dem Wassergehalt abhängig zu sein. Eine mit Wasser bei 20° gesättigte ätherische Lösung der (+)-Säure zeigte  $4\alpha_D^{25} = + 15,09$ ; 3,00 ccm verbrauchten 4,66 ccm 0,0990 n-Bariumhydroxyd:  $[\alpha]_D^{25} = + 206$ .

Drehungsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln werden hier nicht angeführt. Sie scheinen später als Kennzeichen der verschiedenen (+)- $\alpha$ -Disulfid-di-n-buttersäuren angewandt werden zu können.

Zerlegung mit Brucin. Brucin gibt mit der (+)-Säure ein viel schwerer lösliches Salz als mit der (-)-Säure. Wegen ausgeprägter Mischkristallbildung kann die (+)-Säure trotzdem nur mit geringer Ausbeute erhalten werden. Eine ziemlich vollständige Zerlegung mit Brucin wurde nur darum durchgeführt, weil auch auf diesem Wege ein Wert für die Maximaldrehung der aktiven Formen festgestellt werden sollte. Ein in kleinem Maßstabe ausgeführter Zerlegungsversuch ist nach den bei dem Cinchonidinsalz angeführten Prinzipien durchgeführt worden. Es wurde von 2,4 g aus dem Natriumsalz freigemachter Säure und 9,3 g gefälltem Brucin ausgegangen, die zusammen in 40 ccm Alkohol aufgelöst wurden. AnskrySTALLISIERTES Salz wurde in Alkohol bei Siedehitze umgelöst, je 1 g Salz in 6 ccm Alkohol, und dann bei etwa + 5° C vollständige Krystallisation abgewartet. — Bei dem ersten Auskrystallisieren wurde jedoch Zimmertemperatur angewandt, wobei die Mutterlauge an dem Salz der (-)-Säure eben gesättigt war.

Das Salz der (+)-Säure krystallisiert in sechsseitigen Tafeln. Auch in reinem Zustande scheidet es sich ziemlich langsam ab. Seine Löslichkeit beträgt etwa 0,3 g Salz in 100 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. bei +5° C.

Einen Einblick in den Gang der Zerlegung gibt folgende tabellarische Zusammenstellung, wo dieselben Bezeichnungen wie bei dem Cin-



chonidinsalz angewandt worden sind, doch sind sämtliche Drehungen in wäßriger Lösung bestimmt worden.

n	0	4	7	11	14
g	5,4	8,2	2,6	1,9	1,6
$[\alpha]_D^{25}$	-210°	0°	+101°	+385°	(+425°)

Aus dem 14 mal umkrystallisierten Salze wurde die Säure frei gemacht, mit Äther aufgenommen, in Wasser übergeführt und die Drehung bestimmt.  $4\alpha_D^{25} = +13,51^\circ$ ;  $3 \cdot 4,015$  ccm verbrauchten  $7,91$  ccm  $0,1023$  n-Bariumhydroxyd:  $[\alpha]_D^{25} = 428^\circ$  bei einer Konzentration der Lösung von  $0,799$  g in  $100$  ccm. Dieser Wert stimmt genau mit dem unter dem Cinchonidinsalz angegebenen überein.

#### (-)-Disulfid-dibuttersäure

Die (-)-Säure ist nur über das Strychninsalz erhalten worden. Brucin und Strychnin geben nämlich ihr schwerstlösliches Salz nicht mit derselben Konfiguration dieser Säure. Dessenungeachtet ähneln die Salze einander in ihrer Tendenz zur Bildung von Mischkrystallen mit ihrem Antipodensalz, und reines Strychninsalz der (-)-Säure ist darum schwierig aus der Mischung zu erhalten.

Aus den ersten fünf Mutterlauge von dem Zerlegungsversuch mit Cinchonidin wurden  $26$  g Säure erhalten. Sie wurde aus ihrer ätherischen Lösung in  $150$  ccm Alkohol übergeführt und in dieser Lösung  $70$  g Strychnin aufgelöst, wonach  $300$  ccm Wasser zugesetzt wurden. Das auskrystallisierte Salz wurde entfernt und die Lösung solange unter fortgesetzter Krystallisation abgedunstet, bis bei Zimmertemperatur Ölbildung bemerkt wurde. So wurden  $74 + 8$  g Salz gewonnen.

Da das Salz sich am leichtesten in  $45-50$  Prozent Alkohol löst, wurden diese  $82$  g fünfmal in der Weise umkrystallisiert, daß je  $1$  g des Salzes in ungefähr  $4$  ccm Alkohol von  $45-50$  Vol.-Proz. gelöst wurde, die Lösung dann mit ihrem halben Volumen Wasser versetzt und Krystallisation ohne Abdunsten der Lösung bei etwa  $10^\circ$  abgewartet wurde. Die so erhaltene Krystallmasse betrug  $42$  g und ihre letzte Mutterlauge gab eine Säure mit  $[\alpha]_D^{25} = -372^\circ$  in Wasser. Bei den folgenden Umkrystallisierungen wurde, um Substanz zu sparen, das Salz in  $2-2,5$  Teilen Alkohol von  $45$  Vol.-Proz. gelöst — vollständiges Lösen wurde binnen Sekunden bei  $60^\circ$  erreicht —, die Lösung mit einem Teil Wasser versetzt und Krystallisation bei etwa  $5^\circ$  abgewartet. In derselben Weise wie oben gibt eine Tabelle den Gang der Zerlegung an

n	5	8	11	13	16	18
g	42	38	—	—	—	26,0
$[\alpha]_D^{25}$	-372°	-245°	-390°	-415°	-492°	-498°

Wie die Tabelle zeigt ist der Gehalt an (+)-Säure in der Mutterlauge noch bei der achten Umkrystallisation größer als

bei der fünften. Dies ist eine Folge von den nach der fünften Umkrystallisation gemachten Abänderungen in der Arbeitsweise: vollständigeres Auskrystallisieren und niedrigere Krystallisationstemperatur. Vor allem der Einfluß des ersten Faktors ist eben für Mischkrystalle kennzeichnend. Niedrigere Krystallisationstemperatur scheint auch das Resultat der Umkrystallisation zu verbessern: die Fähigkeit des fraglichen Krystallgebäudes, das Antipodensalz aufzunehmen, scheint mit sinkender Temperatur abzunehmen.

0,2276; 0,3253 g an der Luft getrocknetes Salz verbrauchten für das Ausfällen des Strychnins 4,45; 6,85 ccm 0,1022 n-Baryumhydroxyd ( $k = 1,4 \cdot 10^{-7}$ ; Löslichk. in Wasser 1:7000, vgl. oben beim Cinchonidinsalz). — 0,4252; 0,5612 g verloren über Schwefelsäure 0,0365; 0,0486 g.



Ber. Äquiv.-Gew.	498,8	H <sub>2</sub> O	9,04
Gef. „	500,4, 501,3	„	8,59, 8,66

Ein Teil des 18 mal umkrystallisierten Salzes wurde in Alkohol-Wasser gelöst, Wasser, bis die Lösung zu 5% verdünnt war, zugesetzt, das Strychnin als saures Sulfat ausgefällt und abfiltriert, die Säure aus der Wasserlösung mit Äther aufgenommen, in Wasser übergeführt und die Drehung im Polariometer bestimmt:  $4\alpha_D^{25} = -9,43^\circ$ ; 3.4,015 ccm verbrauchten 5,55 ccm 0,1022 n-Bariumhydroxyd:  $[\alpha]_D^{25} = -420^\circ$  bei einer Konzentration von 0,561 g Säure in 100 ccm Lösung. Der Wert ist etwa eine Einheit niedriger als die früher gefundenen, stimmt aber innerhalb der Versuchsfehler mit diesen überein.

Um einen Begriff von der Drehung der Ionen der Säure in wässriger Lösung zu erhalten, sind folgende Versuche ausgeführt worden. Von einer Wasserlösung mit 1,679 g Säure in 100 ccm — 8 ccm verbrauchten 4,28 ccm 0,0988 n-Baryumhydroxyd — wurden 10,00 ccm mit 5,81 ccm Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Nachdem neue 10,00 ccm Säurelösung zugesetzt worden waren, wurde für diese Lösung des sauren Natriumsalzes Drehungsbestimmung ausgeführt:  $4\alpha_D^{25} = -17,87^\circ$ ;  $4\alpha_D^{25} = -16,47^\circ$ . 20,00 ccm dieser Lösung wurden mit 4,72 ccm Natriumhydroxyd schwach alkalisch gemacht. Nun wurde gefunden  $4\alpha_D^{25} = -10,78^\circ$  und  $4\alpha_D^{25} = -9,54^\circ$ .

Hieraus berechnet sich für saures Natriumsalz der (–)-Säure in 0,0546 molarer Lösung  $[\text{M}]_D^{25} = -809^\circ$  und  $[\text{M}]_D^{25} = -754^\circ$  und für neutrales Natriumsalz in 0,0443 molarer Lösung  $[\text{M}]_D^{25} = -607^\circ$  und  $[\text{M}]_D^{25} = -560^\circ$ .

Die Beständigkeit des neutralen Salzes in neutraler und alkalischer wäßriger Lösung und des sauren Salzes in wäßriger Lösung ist untersucht worden und dabei ein ähnliches Verhalten wie bei der  $\alpha$ -Disulfid-dipropionsäure gefunden.<sup>10)</sup> Die Veröffentlichung der kinetischen Serien werden aber für einen Vergleich mit den anderen aktiven Formen dieser Säure aufgespart. Hier sei nur das Verhalten in alkalisch-alkoholischer Lösung näher angegeben.

Aktive Säure wurde mit 2 n-Natriumalkoholat neutralisiert und weiter etwa 1,5% Alkoholat zugesetzt, sodaß eine Salzlösung erhalten wurde, die in bezug auf Natriumsalz 1,5 normal und in bezug auf Alkoholat 0,088 normal war. Die Lösung wurde bis zum Siedepunkt erwärmt und Proben zu verschiedenen Zeiten entnommen. Die Säure aus den Proben zeigte, in 2 prozent. wäßrige Lösung übergeführt, nach den

Zeiten (in Minuten)	0	25	85
$[\alpha]_D^{25}$	428	421	395

In einer Stunde bei etwa 80° wurde somit die Substanz zu etwa 5% racemisiert.

#### Meso- $\alpha, \alpha'$ -disulfid-dibuttersäure

Aus der alkalischen alkoholischen Mutterlauge des Natriumsalzes der racem-Säure (vgl. S. 135) kann am besten über das Cinchoninsalz eine neue Säure abgeschieden werden, die nicht in optisch aktive Formen zerlegt werden konnte. Diese Säure wurde erstmal über das saure racem- $\alpha$ -Phenäthylaminsalz abgeschieden, später wurde aber gefunden, daß dabei beim Umkrystallisieren eine Umlagerung des Salzes in ein öliges Produkt nicht vermieden werden konnte; daher wurde das später aufgefundene beständigere Cinchoninsalz vorgezogen.

Die Mutterlauge des Natriumsalzes wurde neutralisiert, eingeeengt, ihre Säure mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Äther ausgezogen. Die Menge der Säure im Äther wurde titrimetrisch bestimmt und die Säure dann in alkoholische Lösung übergeführt: für je 1 g Säure 10 ccm 95 prozent. Alkohol. In dieser Lösung wurden je Mol. Säure 2 Mol. Cinchonin aufgelöst und danach für jedes Gramm Säure etwa 13 ccm Wasser zugesetzt. Bei 20° wurde so etwa die Hälfte der vorhandenen Salzmenge ausgeschieden. — Die zweite Hälfte des Salzes kann auch krystallinisch erhalten werden, sie ist aber wesentlich leichter löslich. Einige Versuche, die Säure darin über andere Salze zu reinigen, waren erfolglos. — Das auskrystallisierte Cinchoninsalz wurde zum Umkrystallisieren in der dreifachen Menge 95 prozent. Alkohols gelöst — höhere Temperatur als 60–70° ist hierbei nicht nötig — und dann die Lösung

bis zum doppelten Volumen mit Wasser versetzt. Nach 2 Umkrystallisationen wurde das Salz mit Schwefelsäure zerlegt, die Säure in Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und die dickflüssige Masse auf einem Uhrglase an der Luft zur Krystallisation gestellt. Nach einer Woche wurde die Krystallmasse abgesaugt und aus Benzin (Siedep. 60–70°) bis zum Erreichen des höchsten Schmelzpunktes umkrystallisiert: Schmelzpunkt nach 3 Umkrystallisationen 67,0–68,5°.

Aus 60 g Mercaptobuttersäure wurden 20 g dreimal umkrystallisiertes Cinchoninsalz und daraus 1,7 g auf dem Uhrglas krystallisierte Säure und 1,2 g Säure vom Schmp. 67,0–68,5° erhalten.

0,1948, 0,1921 g meso-Säure: 0,2785, 0,2791 g CO<sub>2</sub>, 0,1025, 0,1021 g H<sub>2</sub>O. — 0,2454, 0,2271 g Säure: 0,4769, 0,4491 g BaSO<sub>4</sub>. — 0,1700 g Säure verbrauchten 19,93 ccm 0,1032 n-Bariumhydroxydlösung.



Ber. C	40,30	H	5,92	S	26,90	Äquiv.-Gew.	119,1
Gef. „	39,09, 39,62	„	5,90, 5,95	„	26,70, 27,15	„	119,4

Lidnäs (Schweden), im Juni 1938.

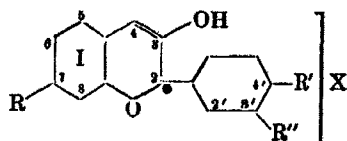
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Diflavylenoxyde (Über Pyreniumsalsze, XXI<sup>1)</sup>)

Von W. Dilthey und W. Höschen

(Eingegangen am 27. Juni 1933)

Die Auffindung neuer Äthylene gelang ausgehend von 3-Oxyflaveniumsalszen (Formel I).



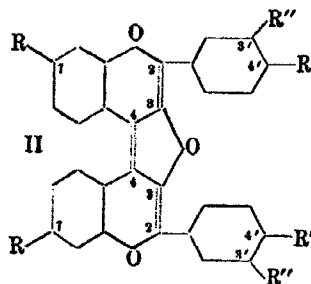
Kocht man ein Perchlorat dieser Art mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, wobei auf eine vollständige Lösung des Salzes verzichtet werden kann, so verschwindet die gelbe Salzfärbung unter Farbumschlag nach Rot und es scheidet sich alsbald eine rote Krystallmasse ab, die man aus Chloroform-Methylalkohol in schönen braunroten messingglänzenden Nadeln erhalten kann. Der Körper enthält keinen Überchlorsäurerest mehr, ist kein Salz mehr; aber das Molekulargewicht zeigt eine Verdoppelung der organischen Komponente an. Dies, zusammen mit dem Analysenergebnis und den Eigenschaften, läßt für die Substanz die folgende Formel (II) als zutreffend erscheinen.

Die Verbindung würde damit in die Klasse der Diflavylene gehören, die in letzter Zeit von Schönberg<sup>2)</sup> bearbeitet wurde.

<sup>1)</sup> XX. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 138, 42 (1933).

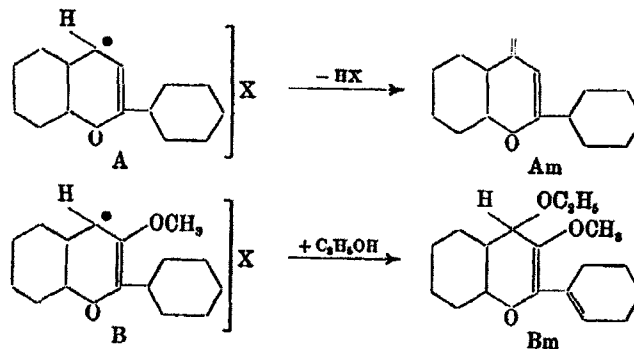
<sup>2)</sup> Schönberg u. Nickel, Ber. 64, 2324 (1931). Vgl. ferner Lehmstedt u. Hundertmark, Ber. 62, 1066 (1929); Bergmann u. Corte, Ber. 66, 42 (1933) u. a.

Die Verbindung, in der  $R, R', R'' = H$  sind, würde als 4,4-Diflavyl-3,3-oxyd zu bezeichnen sein.



### Der Reaktionsmechanismus

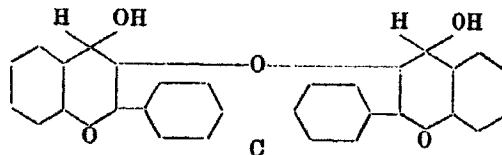
Zur Beantwortung der Frage, auf welchem Wege das Reaktionsprodukt zustande kommt, ist zunächst zu beachten, daß ein einfaches Flaveniumsalz, das der Formel A entspricht, mittels Natriumacetats in Acetanhydrid oder anderen Lösungsmitteln kein Diflavyl ergibt. Die Reaktion kann also nicht so verlaufen, daß durch Natriumacetat dem Salz  $HX$  entzogen wird und sich dann das Methylen zum Äthylen dimerisiert.



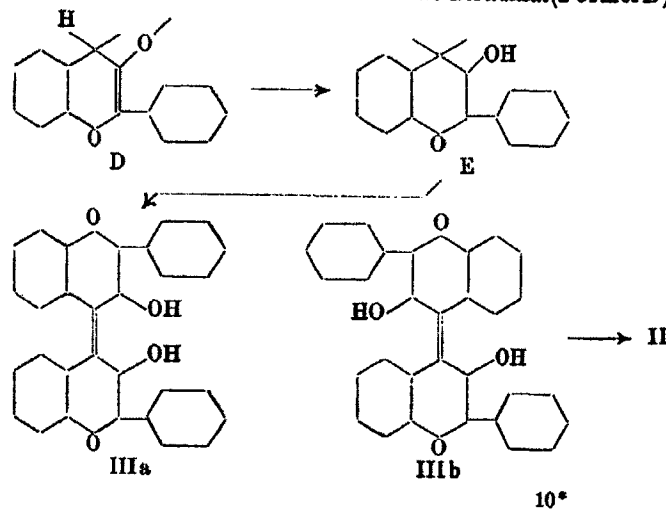
Ebensowenig tritt Reaktion ein, wenn in 3-Stellung des Pyreniumringes ein Methoxyl eingeführt wird (Formel B). Ein solches 3-Methoxy-flaveniumsalz liefert mit Natriumacetat in Acetanhydrid lediglich das unbeständige Flavenol, vielleicht auch dessen Acetat, in Alkohol den stabilen prächtig krystallisierenden Äthyläther (Formel Bm), dessen Äthoxyl auch am 2-C-Atom haften kann, aber kein Äthylen.

Auf der anderen Seite geben jedoch die Reaktion die meisten 3-Oxyflaveniumsals mit freiem Hydroxyl in 3-Stellung, auch solche, die in den Benzolkernen noch weiter oxydiert sind. 3,4'-Dioxy- sowie 3,3',4'-Trioxy-flaveniumsals geben die Reaktion ebenso gut, wie die Derivate des Resorcyaldehyds, die außer in 3-Stellung noch in 7-Stellung hydroxyliert sind. Hinderlich scheint lediglich eine Hydroxylgruppe in 5-Stellung zu sein; doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Die Tatsache, daß für den positiven Ausfall der Reaktion eine freie Hydroxylgruppe in 3-Stellung nötig ist, zwingt wohl zu der Annahme, daß von der Hydroxylgruppe aus die Reaktion eingeleitet wird. Wenn dies etwa so geschähe, daß 2 Molekeln  $H_2O$  abspalten, wobei ein Anhydrid C sich bilden



würde, das dann durch doppelten Wasserverlust das Diflavylen (Formel II) ergeben würde, so wäre nicht einzusehen, weshalb zur Äthylenbildung das freie Hydroxyl in 3-Stellung überhaupt nötig ist. Anders liegen die Dinge aber, wenn man annimmt, daß das H-Atom der Hydroxylgruppe sich mit dem negativen Rest als HX ablöst. Das hierbei entstehende Biradikal (Formel D)



könnte sich in E umlagern und von hier aus das Diflavylen (Formel IIIa, b) sich bilden, das alsdann Wasser abspaltet und in II übergeht.

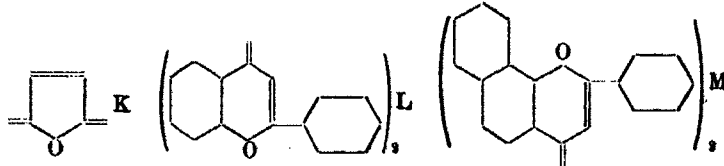
Dieses Reaktionsschema gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß es gelang, einen der Zusammensetzung IIIa oder b entsprechenden Körper als Benzoladdukt vom Schmp. 192° in Substanz zu fassen. Man würde ihm, da er schon durch leichtes Erwärmen mit Eisessig in das Diflavylenoxyd II übergeht, die cis-Formel IIIa beilegen. Dem steht jedoch entgegen, daß er mit konz. Säuren (Schwefelsäure, Überchlorsäure) nur eine gelbe Halochromie zeigt, während diejenige des Diflavylenoxyds (Formel II) rot ist. Allerdings ist diese rote Halochromie dem Körper II auch nicht eigen, sondern, wie unten gezeigt wird, seinem Oxydationsprodukt; die cis-Verbindung IIIa müßte aber in Eisessig mit konz. Säuren leicht Wasser abspalten und rote Farbe annehmen, was jedoch unter keinen Umständen, auch nicht beim Erwärmen geschieht. Erst nach Zusatz von Natriumacetat, also nach dem Abstumpfen der Säure, tritt das Diflavylenoxyd (Formel II) auf. Durch die Salzbildung wird somit die Wasserabspaltung von III zu II verhindert. Dies wäre bei Annahme der cis-Verbindung IIIa wenig wahrscheinlich. Der gelben Substanz vom Schmp. 192° käme somit die trans-Formel IIIb zu, für die Eisessig oder Acetanhydrid Umwandlungsmittel in die cis-Form und damit in das Diflavylenoxyd (Formel II) wären, nicht aber solche Säuren, deren Stärke Salzbildung hervorrufen muß. Der letztgenannte Umstand ist gewiß recht auffällig; denn wenn die Umlagerung mit starken Säuren nicht erfolgt, so muß entweder die wenig wahrscheinliche Annahme gemacht werden, daß die Äthylenbindung bei der Salzbildung unberührt bleibt, oder aber es müßte angenommen werden, daß die Besonderheit der Ionenlage die freie Drehbarkeit und damit die Umlagerung hindert. Zur endgültigen Klärung ist eine weitere Untersuchung nötig.

#### Die Farbe der Diflavylenoxyde

Recht schwierig dürfte es zunächst sein, die tiefrote Farbe dieser Äthylene zu deuten. Zwar enthalten sie ein chinoides konjugiertes System K, aber dasselbe hat auch das Diflavylen

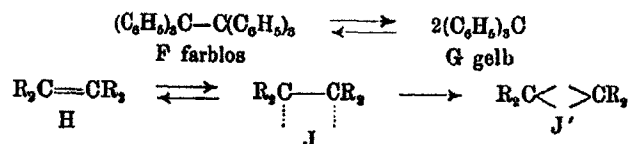


Schönbergs (entsprechend L), das ebenso wie das von Arndt<sup>1)</sup> entdeckte Dithioxanthylen farblos oder schwachgelb ist. Da dasselbe auch für das noch offene Dioxy-diflavylen (Formel III) gilt — es ist nur gelb — müßte man somit dem den Furanring schließenden Sauerstoffatom eine besondere Farbwirkung zutrauen. Dies kann aber wiederum nicht die prinzipielle Farburgsache sein, da das Dibenzoflavylen (M) Schönbergs<sup>2)</sup> ebenfalls rot ist ohne einen Furanring zu besitzen.<sup>3)</sup>



Aus der Tatsache, daß einige, anscheinend aber nicht alle dieser Äthylene zwar in der Kälte farblos sind, in der Hitze jedoch farbig bis zu blau werden, glaubte Schönberg<sup>4)</sup> als Erster schließen zu müssen, daß ein Übergang von der farblosen Äthylenform in die farbig-e Biradikalform möglich sei; alle farbigen Äthylene würden danach in der Biradikalform vorliegen.

Eine solche Betrachtung fußt auf der Tatsache, daß das farblose Hexaphenyläthan in zwei gelbe Triphenylmethylradikale dissoziieren kann, so daß sich ein Gleichgewicht folgender Art bildet:



Ob man aber ein solches Gleichgewicht auch für ein Äthylen annehmen darf, erscheint doch sehr fraglich. Denn wenn auch je zwei Valenzen der Äthylenkohlenstoffatome an der Äthylenbindung beteiligt sind, so findet diese „Doppelbindung“ doch

<sup>1)</sup> Arndt u. Lorenz, Ber. 63, 3129 (1930).

<sup>2)</sup> Schönberg, Kaltschmidt u. Schulten, Ber. 66, 249 (1933).

<sup>3)</sup> Vgl. auch die tief braunrote Farbe des Diphenylpyrylens und Diphenylthiopyrylens; Arndt, Scholz und Nachtwey, Ber. 57, 1903 (1924); Arndt, Nachtwey u. Pusch, Ber. 58, 1646 (1925).

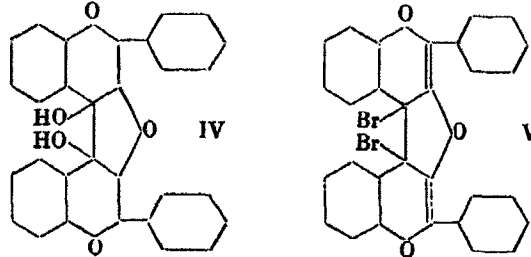
<sup>4)</sup> A. a. O.

keine Begründung in den energetischen Verhältnissen, kann demnach auch nicht in den zwei Symbolen H und J als Ausdruck verschiedener Zustände dargestellt werden.<sup>1)</sup> Valenzchemische und elektronentheoretische Spekulationen klären diese Frage also nicht. Ganz klar wird sie aber bei koordinationschemischer Betrachtung. Beim Übergang von F nach G tritt insofern eine wesentliche Änderung auf, als der in F vierbindige Kohlenstoff in den dreibindigen Kohlenstoff (in G) übergeht. Beim Übergang von H nach J ändert sich jedoch koordinationschemisch nichts, da beide Kohlenstoffatome dreibindig bleiben.

• Erst durch vollständiges Auseinanderbrechen der Äthylenlücke (J') würde eine Veränderung eintreten, die derjenigen von F nach G zu vergleichen wäre. Der hierbei auftretende koordinativ doppelt ungesättigte (zweibindige) Kohlenstoff müßte auch im unpolaren Zustand ein kräftiger Chromophor sein und würde die tiefe Farbe unserer Äthylene bzw. deren Thermo- oder Photochromie besser deuten als ein relativ schwach wirkendes dreibindiges C-Atom. Letzteres würde wohl nur dann für die Deutung solch tiefer Farben in Frage kommen, wenn in diesen Äthylenen ionoide Pole aufträten. In beiden Fällen müßten die farbigen Äthylene (vor den farblosen) durch erhöhte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sein. Dies ist auch bei den vorliegenden Diflavylendioxyden der Fall. Zwar sind sie in trockenem Zustand gut haltbar, in Lösung aber verändern sie sich an Licht und Luft ziemlich rasch. Eine Chloroformlösung des einfachsten Äthylens, die gelbrot ist mit starker gelber Fluorescenz, die sich in geschlossenem Gefäß und im Dunkeln längere Zeit hält, bleicht bei Zutritt von Licht und Luft zu blaßgelb aus, wobei die Fluorescenz nach Grün wechselt. Vielleicht ist auch diese Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff für die schlechten Ausbeuten verantwortlich zu machen. Wurde nämlich das Difavylendioxyd zur Reinigung in heißem Acetanhydrid gelöst, so krystallisierte zwar beim Erkalten die Ausgangssubstanz wieder aus, aber in erheblich verminderter Ausbeute. Dagegen ließ sich aus den Mutterlaugen

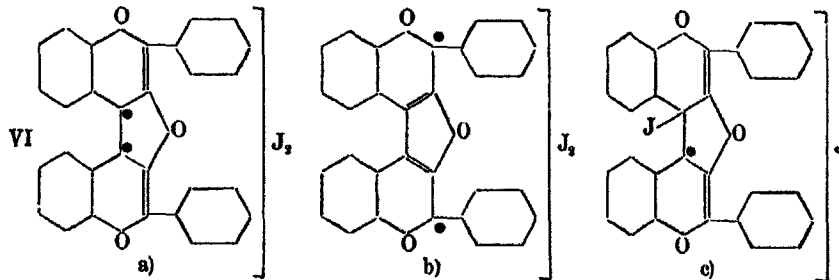
<sup>1)</sup> Daß bei Temperaturänderung in der Äthylenlücke Zustandsänderung eintritt, ist wohl klar aber wohl kaum jedesmal durch eine Formel wiederzugeben.

das Glykol IV gewinnen, das durch Oxydation der Äthylenbindung des Oxydes entstanden ist. Es zeigt in konz. Schwefelsäure dieselbe rote Halochromie (mit zwei Absorptionsstreifen, deren Maxima grob geschätzt bei  $\lambda = 505$  und  $540 m\mu$  liegen) wie das unten erwähnte schwachgelbe Bromid des Diflavylenoxyds und auch des Diflavylenoxyds selbst. Gibt man nämlich letzteres in konz. Schwefelsäure, so bemerkt man anfänglich einen tieferen violettstichigeren Farbton, der aber rasch nach hellrot wechselt; und nun läßt sich durch Eingießen in Wasser das Diflavylenoxyd nicht mehr regenerieren.



Aus dem Gesagten geht hervor, daß das Diflavylenoxyd recht reaktionsfähig ist. Seine Additionsfähigkeit zeigt sich besonders gegenüber Halogenen. Mit Brom und Jod liefert es z. B. Addukte von salzartigem Charakter, die aber nicht sehr beständig sind. So löst sich das zunächst dunkelbraunrot ausfallende Bromid alsbald wieder in der Mutterlauge auf, wobei ein gelbes Bromderivat wahrscheinlich obenstehender Formel (V) entsteht.

Das mit Jod ausfallende grünschwärze Jodid ist ein Dijodid, dem vielleicht eine der folgenden Salzformeln zukommt, wobei der ersten Formel der Vorzug gegeben wird:



Der tiefen Farbe wegen hätte man es zunächst für ein Perjodid halten können, doch ist es kaum auffällig, wenn zu einem roten Äthylen ein schwarzes Jodid gehört. Jedenfalls muß die Addition des Jods im wesentlichen eine polare sein, da sonst die tiefe Farbe des Jodids unverständlich bliebe. Sehr zu berücksichtigen bliebe aber auch die dritte der angegebenen Formeln als einer „Zwischenstufe“, wie sie von Arndt für solche tieffarbigen Salze vorgeschlagen wurden.

Die in Aussicht genommene nähere Untersuchung wird hier vielleicht Klarheit schaffen.

### Experimenteller Teil

#### 4,4-Diflavyl-3,3-oxyd. (Formel II, R, R', R'' = H)

Ein Gemisch von 5 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat (Formel I) 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid wurde eine halbe Stunde rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde die braunrote feste Masse filtriert, mehrmals mit Methylalkohol, dann einige Male mit Wasser, schließlich nochmals mit Methylalkohol gewaschen. Braune Nadelchen. Ausbeute: 1,3 g Rohprodukt = 40% d. Th. Die Ausbeute wurde auch nicht höher, wenn man die Reaktion im Stickstoffstrom durchführte. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert wurde das Diflavyl-oxyd in dunkelbraunen Nadeln erhalten. Jedoch war das Kochen mit Acetanhydrid mit erheblichen Verlusten verbunden. (Aufarbeitung dieser Acetanhydrid-Mutterlaugen und Gewinnung des 4,4-Diflavyl-3,3-oxyd-glykols siehe weiter unten.) In prachtvoll roten, grünlich schimmernden Nadeln wurde das Diflavyl-oxyd gewonnen durch Lösen des Rohproduktes in Chloroform und Ausfällen durch vorsichtige Zugabe von Methylalkohol. Schmp. 252—260° (u. Zers.).

0,08214 g Subst.: 0,09947 g CO<sub>2</sub>; 0,01204 g H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>  
 $C_{20}H_{10}O_2$  Ber. C 84,48 H 4,26  
 Gef. „ 84,41 „ 4,19

0,0056, 0,0080, 0,0093 g Subst.: in 0,1089, 0,1979, 0,1388 g Campher, 5,25, 2,75, 6,25° Depression. — 0,0856, 0,1921 g Subst.: in 30,075, 30,075 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 0,050, 0,078° Depression.  
 Ber. M 426 Gef. M 410, 442, 481, 399, 406

Die Substanz ist halogenfrei.

<sup>1)</sup> Die Halbmikroanalysen wurden nach der Methode von H. Berger ausgeführt.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösung zeigt 2 Absorptionsbanden mit den geschätzten Maximen  $\lambda = 505$  und  $540 \text{ m}\mu$ .

Von Chloroform, Toluol, Pyridin, Chlorbenzol wird die Substanz leicht gelöst mit gelbstichig roter Farbe und violettem Ablauf. In der Verdünnung zeigen die Lösungen leuchtend gelbe Fluorescenz. Wenig löst sich der Körper in Eisessig, Aceton, Äther, Methylalkohol. In Wasser ist er unlöslich.

Die Chloroformlösung des Diflavylenoxyds zeigt in nicht zu verdünnter Form nur Durchlässigkeit für Rot und Teile von Gelb. Von  $\lambda = 560 \text{ m}\mu$  ab wird alles absorbiert. In verdünnter Lösung, die mehr violettstichig ist, treten zwei scharfe Banden auf mit den Maximen bei  $490$  und  $526 \text{ m}\mu$ .

Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes bleichen die Lösungen, gleichgültig ob unter Luftzutritt oder Ausschluß der Luft rasch aus. Die Fluorescenz ändert sich nach blaugrün, während die Farbe sich nach Gelb aufhellt. Bei Ausschluß von Licht sind die Lösungen wochenlang haltbar.

Aus einer Lösung in Chlorbenzol fällt mit einer Lösung von Jod in Chlorbenzol ein schwarzgrünes krystallines Jodid (vgl. Formel VI).

0,1270 g Subst.: 0,0896 g AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{J}_2$  Ber. J 37,33 Gef. J 38,14

Mit einer chlorbenzolisichen Bromlösung scheidet das Diflavylenoxyd ein dunkelbraunes Bromid ab. Beim Erwärmen geht dies wieder in Lösung und beim Erkalten fällt ein gelbes Produkt aus.

Das 4,4-Difavyl-3,3-oxyd wurde ebenfalls gewonnen, wenn man das 3-Oxy-flavenium-perchlorat mit der gleichen Menge Natriumformiat und der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure kochte, nach dem Erkalten filtrierte, wie oben beschrieben auswusch und aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisierte. Die Identität mit dem bei Verwendung von Natriumacetat und Acetanhydrid erhaltenen Produkt wurde durch Mischschmelzprobe festgestellt. Halochromie mit konz. Schwefelsäure und Lösungsfarbe waren ebenfalls identisch.

Schließlich kann derselbe Körper auch durch Kondensation in Alkohol erhalten werden.

Eine Mischung von 5 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat, 5 g Natriumacetat und 30 ccm Alkohol wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit Methylalkohol, Wasser, Methylalkohol ausgewaschen. Der Rückstand wurde aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Die Mischschmelzprobe erwies die Identität der auf den 3 Wegen erhaltenen Produkte. Ausbeute: 0,85 g reine Substanz.

Die vom Kondensationsprodukt befreite alkoholische Lösung schied auf Zusatz von Wasser eine braungelbe amorphe Masse ab, die abfiltriert wurde. Nach mehrtägigem Stehen unter wenig Äthylalkohol blieb ein bräunlich-gelber Rückstand vom Schmelzpunkt 160—180°, dessen Chloroformlösung am Licht grüne Farbe annahm. Durch vorsichtige Wasserzugabe zu der alkoholischen Lösung fiel wiederum ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 150—175°, dessen Lösung in Chloroform sich am Licht ebenfalls grün färbte. Alle weiteren Fällungen mit Wasser verschmierten. (Isolierung des 3,3-Dioxy-4,4-diflavylens vgl. weiter unten.)

Eine kleine Probe dieser braungelben Masse schied, kurze Zeit mit einigen Kubikzentimetern Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, das oben beschriebene Diflavyl-3,3-oxyd ab. Nach der Zugabe von etwas Perchlorsäure zu dem dunkel gefärbten Filtrat fiel nach mehrtägigem Stehen eine dunkle Krystallmasse vom Schmp. 236,5—237,5° aus. Die Substanz ist ein Perchlorat, dessen Halochromie mit konz. Schwefelsäure rot ist.

#### 3,3-Dioxy-4,4-diflavylen. (Formel IIIa oder b)

Wurden 3 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat mit 3 g Natriumacetat in 25 ccm Alkohol nur etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, so hatten sich geringe Mengen des Diflavylenoxyds gebildet, die abgetrennt wurden. Aus dem stark eingeeengten Filtrat fiel beim Stehen über Nacht das 3,3-Dioxy-4,4-diflavylen, mit dem braunroten Diflavylenoxyd vermengt aus. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, mit wenig Alkohol, Wasser und nochmals mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus wenig Benzol umkrystallisiert. Die Substanz zeigt dann gelbe Farbe und schmilzt bei 192—193°. Sie krystallisiert mit einem halben Mol Krystallbenzol.

4,147 mg Subst.: 12,456 mg CO<sub>2</sub>, 1,800 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> + 1/2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ber. C 81,96	H 4,80
	Gef. „ 81,92	„ 4,86

Bestimmung des Krystallbenzols durch Trocknen bei 100° im Vakuum:

0,02990 g Subst.: 0,00222 g Gewichtsverlust.

1/2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Ber. 8,08	Gef. 7,48
-----------------------------------	-----------	-----------

Bei kurzem Erwärmen in Eisessig verwandelt sich das 3,3-Dioxy-4,4-diflavylen in das Diflavylen-3,3-oxyd; letzteres wurde durch Mischschmelzprobe identifiziert.

Merkwürdigerweise gelang die Umwandlung des Dioxykörpers in das Oxyd nicht durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure. Man erhielt nur schwach orangegelbe Halochromie anstatt der erwarteten roten. Desgleichen mißlingen die Versuche, diesen Umsatz mit Eisessig-Schwefelsäure oder Eisessig-Perchlorsäure durchzuführen. Die Ergebnisse waren die gleichen wie oben. Entfernte man jedoch durch Zugabe von Natriumacetat die Säure, so trat bei kurzem Erwärmen sofort die für das Oxyd charakteristische Fluorescenz auf, die allerdings bald unter der Einwirkung des Lichtes verblaßte.

Die gelbe Lösung des 3,3-Dioxy-4,4-diflavylens in Chloroform oder Toluol wird am Sonnenlicht blau; im Dunkeln geht die Farbe nach längerer Zeit wieder nach Gelb zurück. Jedoch ist dieser Vorgang nicht beliebig oft reproduzierbar.

#### (4,4-Diflavylen-3,3-oxyd)-4,4-glykol (Formel IV)

Die beim Umkrystallisieren des 4,4-Diflavylen-3,3-oxys in Essigsäureanhydrid abfallenden Mutterlaugen wurden mit viel Wasser vermischt über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich dann eine amorphe gelbe Substanz abgeschieden, die nach dem Filtrieren mit rauchender Salzsäure etwa 4 Stunden rückfließend gekocht wurde. Der schwarze harzige Rückstand wurde heiß abfiltriert und noch einige Male mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Aus den Filtraten fiel nach dem Erkalten ein gelber Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser den Schmp. 197—198° (u. Zers.) zeigte. Er wurde mit Benzin (Sdp. 65—95°) kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wodurch der Schmelzpunkt auf 201—202° (u. Zers.) stieg. Nach dem Trocknen

wurde aus Methylalkohol-Wasser umgefällt, filtriert, einige Male mit ganz wenig Methylalkohol dann mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet Schmp. 201—202° (u. Zers.). Die Schmelze war rot. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure war orangerot, von der des Diflavylenoxyds nicht zu unterscheiden, auch nicht bei spektroskopischer Betrachtung.

4,552 mg Subst.: 13,045 mg CO<sub>2</sub>, 1,820 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>40</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 78,25	H 4,38
	Gef. „ 78,16	„ 4,47

Die oben beschriebene Methode zur Isolierung des Glykols war besser als das Ankochen mit einem Gemisch von gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Methylalkohol. Nach der letzteren Art wurden stärker verharzte, schwer zu reinigende Produkte erhalten.

4,4-Di-(4'-acetoxy-flavyl)-3,3-oxyd  
(Formel II, R u. R'' = H, R' = O.CO.CH<sub>3</sub>)

3,4'-Dioxy-flavenium-chlorid<sup>1)</sup>(Formel I, R u. R'' = H, R = OH) wurde dargestellt durch Sättigung einer Lösung von 3,1 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 6,0 g ω,4-Diacetoxy-acetophenon (1 Mol.) in 25 ccm Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoff. Das kristalline Produkt wurde nach 4 Tagen abgesaugt, mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an rohem Chlorid betrug 6,4 g.

5,0 g dieses rohen Chlorids wurden ohne weitere Reinigung mit 5,0 g Natriumacetat in 25 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde rückfließend gekocht. Der nach dem Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wurde scharf abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Methylalkohol ausgewaschen. Es blieb 1,4 g Rohprodukt zurück = 35% d. Th. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Acetanhydrid wurden 0,3 g Reinprodukt in dunkelroten Kristallen erhalten, die bei 278—283° schmolzen.

0,02768, 0,03721 g Subst.: 0,07863, 0,10278 g CO<sub>2</sub>, 0,00898, 0,01361 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 75,25	H 4,09
	Gef. „ 75,50, 75,33	„ 3,83, 4,09

<sup>1)</sup> Robertson u. Robinson, Journ. chem. Soc. 1927, 2203.



Die im Flaveniumsalz vorhandene freie Hydroxylgruppe ist also nach diesem Analysenergebnis bei der Reaktion acetyliert worden.

Konz. Schwefelsäure löst die Substanz mit braunroter Farbe.

4,4-Di-(7,4'-diacetoxy-flavyl)-3,3-oxyd  
(Formel II, R u. R' = O.CO.CH<sub>3</sub>, R'' = H)

In derselben Weise wie beim 3,4'-Dioxykörper beschrieben wurde das 3,7,4'-Trioxy-flavenium-chlorid<sup>1)</sup> (Formel I, R u. R' = OH, R'' = H) dargestellt aus 6,0 g  $\omega$ ,4-Diacetoxy-acetophenon und 3,5 g  $\beta$ -Resorcyaldehyd in 25 ccm Eisessig. Die Ausbeute an rohem Chlorid betrug 6,75 g.

Von diesem Rohchlorid wurden 5,0 g wie früher mit 5,0 g Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid behandelt. Sie ergaben 2,5 g Rohprodukt = 44% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid wurden 0,4 g dunkelrote mikrokristalline Nadeln vom Schmp. 226—254° erhalten. Besser wird aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert.

0,08610 g Subst.: 0,09151 g CO<sub>2</sub>, 0,01190 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub>	Ber. C 69,28	H 3,98
	Gef. „ 69,18	„ 3,69

Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig grün.

4,4-Di-(3',4'-diacetoxy-flavyl)-3,3-oxyd  
(Formel II, R = H, R' u. R'' = O.CO.CH<sub>3</sub>)

3,3',4'-Trioxy-flavenium-chlorid<sup>2)</sup> (Formel I, R' u. R'' = OH, R = H) wurde erhalten, indem man in analoger Weise wie oben 5,4 g  $\omega$ ,3,4-Triacetoxy-acetophenon und 2,3 g Salicylaldehyd in 15 ccm Eisessig mit trockenem Chlorwasserstoffgas kondensierte. Die Ausbeute an Rohchlorid betrug 5,8 g.

Durch einstündiges Kochen von 4,0 g dieses Rohchlorides mit 4,0 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1,8 g Rohprodukt = 40% d. Th. erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetanhydrid blieben 0,6 g schöne rote Krystalle, die bei 235—240° schmolzen. Sie werden besser aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. 125, 192 (1924).

<sup>2)</sup> Robertson u. Robinson, Journ. chem. Soc. 1926, 1954.

0,08165 g Subst.: 0,07992 g CO<sub>2</sub>, 0,01121g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub>	Ber. C 69,28	H 3,98
	Gef. „ 68,87	„ 3,96

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz schwarzbraun.

4,4-Di-(7,8',4'-Triacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd  
(Formel II, R, R', R'' = O.CO.CH<sub>3</sub>)

Wenn man 4,3 g  $\beta$ -Resorcylaldehyd und 9,15 g  $\omega$ ,3,4-Triacetoxy-acetophenon in 25 ccm Eisessig wie früher mit Chlorwasserstoff kondensiert, erhält man 10,4 g rohes 3,7,8',4'-Tetraoxy-flavenium-chlorid<sup>1)</sup> (Formel I, R, R', R'' = OH).

Durch 1 stündiges Kochen mit 5,2 g Natriumacetat und 25 ccm Acetanhydrid wurden aus 5,2 g des rohen Chlorids 1,4 g Rohprodukt = 21% d. Th. isoliert. Aus Acetanhydrid kristallisierten 0,5 g reine Substanz von dunkelroter Farbe; die erst gegen 260° durchgeschmolzen war, während das Sintern schon bei 200° begann.

0,09315 g Subst.: 0,07876 g CO<sub>2</sub>, 0,01142 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>48</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	Ber. C 65,10	H 3,91
	Gef. „ 64,80	„ 3,86

Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelblich-grüner Farbe gelöst.

Den Assistenten Herren Dr. Ferd. Quint und Dr. W. Schommer danken wir für ihre Hilfe bei Fertigstellung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. 127, 1136 (1925); Robinson u. Leon, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 1929, 415 ff. (Chem. Zentralbl. 31, II 2465).

Mitteilung aus dem 2. Chem. Institut der ehemaligen Technischen  
Hochschule in Moskau

## Über negative Gruppen enthaltende Alkyl- arsonsäuren

I. Mitteilung:

Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methyl-  
arsonsäuren

Von A. J. Jakubowitsch

(Eingegangen am 4. Juli 1933)

Die Veränderungen der Eigenschaften, die Arsonsäuren der aliphatischen Reihe durch den Eintritt verschiedener Gruppen erleiden, sind bisher wenig untersucht worden. Innerhalb der verhältnismäßig geringen Zahl von bekannten Alkylarsonsäuren fallen durch ihr besonderes chemisches Verhalten die auf, die negative Gruppen enthalten. So sind die Säuren, die eine negative Gruppe enthalten, wie die Hydroxyl- oder die Carboxylgruppe oder ein Halogenatom, meistens unbeständige Substanzen und zersetzen sich schon unter dem Einfluß von Wasser oder wäßrigen Alkalilösungen. Beispielsweise zerfällt die  $\beta$ -Chlor-äthyl-arsonsäure anscheinend ebenso wie die  $\beta$ -Oxy-äthyl-arsonsäure vollständig schon in der Kälte in der Gegenwart von Lauge.<sup>1)</sup> Die  $\gamma$ -Derivate dagegen scheinen beständiger zu sein, denn an der  $\gamma$ -Chlor-propyl-arsonsäure ist ein derartiges Verhalten nicht beobachtet worden.<sup>2)</sup> Im Gegensatz dazu werden die Säuren, die einen negativen Substituenten in  $\alpha$ -Stellung tragen, ziemlich leicht zersetzt, so die Arson-

<sup>1)</sup> G. Gough u. H. King, Journ. chem. Soc., London 1928, 2426; vgl. ebenso S. Scherlin u. G. Epstein, Ber. 61, 1821 (1929).

<sup>2)</sup> G. Gough u. H. King, a. a. O.

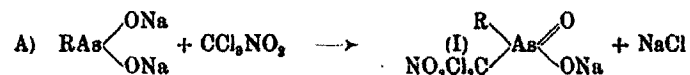
essigsäure<sup>1)</sup> durch Erhitzen in wäßriger Lösung und die Dijod-methyl-arsonsäure<sup>2)</sup>, die einzige bekannte Verbindung mit mehreren negativen Substituenten, durch Kochen in wäßrig-alkalischer Lösung. Die angeführten Befunde sprechen überzeugend dafür, daß durch das Einführen eines negativen Substituenten in die Alkyl-arsonsäure, besonders durch einen Eintritt in  $\alpha$ -Stellung, diese Verbindung ihre Beständigkeit einbüßt und leicht zerfällt, wobei sich gewöhnlich Arsensäure bildet.

Um den Einfluß negativer Substituenten auf die Festigkeit des arsenhaltigen Moleküls näher kennenzulernen, wurde der Versuch unternommen, die Dichlor-nitro-methyl-arsonsäure herzustellen. Gewöhnlich setzt man zwecks Darstellung von Alkylarsonsäuren arsenigsaures Natrium mit Alkylhalogeniden um, im vorliegenden Falle müßte man also die Reaktion mit Trichlor-nitro-methan durchführen. Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Ergebnis erhalten, denn nach dem Ablauf der energisch verlaufenden Reaktion ließ sich keine organische Arsenverbindung isolieren. Um die sich bei dieser Umsetzung abspielenden Prozesse näher kennenzulernen, wurde die Reaktion zwischen Chlorpikrin und Aryl- bzw. Alkyl-natriumarseniten studiert. Diese verläuft in wäßrig-alkoholischer Lösung zuerst ziemlich ruhig, es zeigt sich gleichmäßige Wärmeentwicklung und es kommt zur Abscheidung von Natriumchlorid; wenn aber ungefähr die Hälfte des Chlorpikrins zugesetzt ist, so tritt in der Mehrzahl der Fälle, ähnlich wie bei der Umsetzung mit Natriumarsenit, eine andere energisch verlaufende Reaktion ein, die von einer beträchtlichen Erhitzung begleitet ist. Dabei tritt eine intensiv rubinrote Färbung auf, die aber dann allmählich in eine orange gelbe übergeht. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden daraus Arsonsäuren in fast theoretischer Ausbeute gewonnen, die die Oxydationsprodukte der zur Umsetzung gebrachten Verbindungen mit dreiwertigem Arsen darstellen. So gehen die Salze folgender Arsinsäuren in die der Arsonsäuren über (wobei in der Klammer die erhaltenen Ausbeuten an-

<sup>1)</sup> L. Ramberg u. V. Öhmann, Chem. Zentralbl. 1924, II, 1077.

<sup>2)</sup> Auger, Compt. rend. 145, 810 (1907).

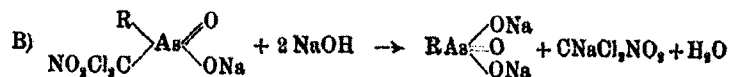
gegeben sind): Phenyl-arsinsäure in Phenyl-arsonsäure (82%), Diphenyl-arsinsäure in Diphenyl-arsonsäure (80%), Äthyl-arsinsäure in Äthyl-arsonsäure (78%), Methyl-arsinsäure in Methyl-arsonsäure (36%). In einem von den mit dem Natriumsalz der Phenyl-arsinsäure durchgeführten Versuch, dessen Beschreibung im Versuchsteil gegeben wird, gelang es, die Reaktion so zu führen, daß keinerlei Färbung auftrat. Die erhaltene alkoholische Reaktionslösung wurde nun im Vakuum ohne Erwärmen eingeengt, wobei sich farblose Krystalle auszuscheiden begannen. Gleichzeitig trat jedoch an einzelnen Stellen der Lösung eine Rotfärbung auf, die sich rasch über die ganze Lösung verbreitete. An den Stellen, wo die Rotfärbung begann, war eine starke örtliche Erhitzung wahrzunehmen. Die vor der Verfärbung der gesamten Lösung rasch abfiltrierte kristallisierte Substanz erwies sich als Natriumsalz der Phenyl-arsonsäure. Wenn das Reaktionsgemisch zwecks Abscheidung der Arsensäuren angesäuert wird, so bemerkt man gewöhnlich eine geringe Stickoxyd-Entwicklung, die wahrscheinlich Nitriten ihren Ursprung verdankt, die sich in einer Nebenreaktion gebildet haben. Die bei diesen Reaktionen auftretende Bildung von Arsen (V)-Derivaten aus Arsen (III)-Derivaten ist wohl als Ergebnis des Zerfalles zu deuten, den das als Zwischenprodukt auftretende normale Produkt der Meyerschen Reaktion<sup>1)</sup> erleidet; dabei verläuft die Umsetzung zuerst unter Bildung einer sekundären Säure nach Schema A:



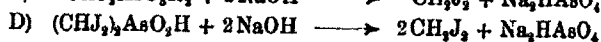
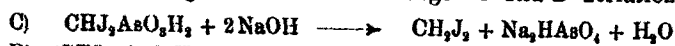
Als Stütze für diese Auffassung kann der anfängliche normale Ablauf der Reaktion dienen, der durch eine gleichmäßige Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumchlorid charakterisiert ist, und ebenso der oben angeführte Versuch mit dem Natriumsalz der Phenyl-arsinsäure. Die als Zwischenprodukte auftretenden unbeständigen Säuren (I), die negative Substituenten tragen, zerfallen unter Bildung von Salzen der Arsonsäuren, die man beim Aufarbeiten des Reak-

<sup>1)</sup> G. Meyer, Ber. 16, 1440 (1883). Vgl. ebenfalls Bertheim, Ber. 48, 852 (1915).

tionsgemisches findet, und, wie man annehmen könnte, des Salzes des Dichlor-nitro-methans nach Schema B:



Diese letztere Verbindung ist zwar noch nicht beschrieben und auch von mir nicht isoliert worden, doch läßt sich ihre Bildung vermuten auf Grund der Eigenschaften des von R. Scholl<sup>1)</sup> und von Wieland und Jung<sup>2)</sup> beschriebenen Dibrom-nitro-methans und ebenso auf Grund der Eigenschaften von Chlor-nitro-methan.<sup>3)</sup> Diese Verbindungen bilden in alkalischer Lösung sich rasch zersetzende Salze; das Dibrom-nitro-methan löst sich in wäßriger und in alkoholischer Alkalilösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Dunkelrotfärbung der Lösung, Erscheinungen, die im zweiten Stadium der in wäßrig-alkoholischer Lösung verlaufenden, von mir beschriebenen Reaktion ebenfalls zu beobachten sind. Diese Anschauungen über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Chlorpikrin und Natriumarsenit werden noch wahrscheinlicher, wenn man die Eigenschaften der Dijod-methyl-arsonsäure und der Tetrajod-dimethyl-arsonsäure in Betracht zieht, die in alkalischer Lösung nach den Gleichungen C und D zerfallen.<sup>4)</sup>



Um so wahrscheinlicher wird der Zerfall des Moleküls der sekundären Arsonsäure im von mir beschriebenen Falle, wo im Methylrest neben zwei Halogenatomen noch die Nitrogruppe vorhanden ist. Es verdient bemerkt zu werden, daß die erwähnten Jod-arsonsäuren auf besondere Art zugänglich sind, nämlich durch Einwirkung von amorphem Arsen auf Jodoform und darauffolgendes Oxydieren der gebildeten Jodarsine. Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Jodoform bildet sich hingegen Methylenjodid und Arsensäure. Diese Reaktion wurde von Gutmann<sup>5)</sup> studiert, der die Bildung der Arsensäure mit

<sup>1)</sup> R. Scholl, Ber. 29, 1324 (1896).

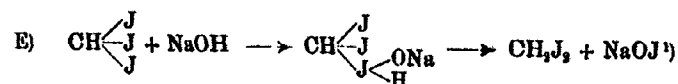
<sup>2)</sup> H. Wieland u. H. Jung, Ann. Chem. 445, 82 (1925).

<sup>3)</sup> I. Tscherniak, Ber. 8, 609 (1875).

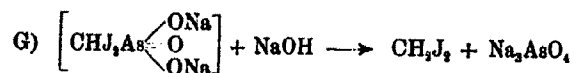
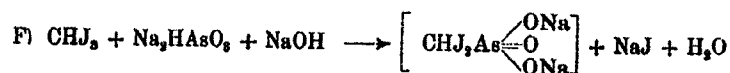
<sup>4)</sup> Auger, a. a. O.

<sup>5)</sup> A. Gutmann, Ber. 52, 212 (1919).

der oxydierenden Wirkung des Jodoforms erklärte, die ihre Ursache in der Bildung von Natriumhypoiodid als Zwischenprodukt habe. Diese Reaktion würde also nach folgendem Schema verlaufen (E)



Die Ergebnisse der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Alkaliarseniten, die gewöhnlich zur Bildung von Arsonsäuren führt, steht jedoch nicht in Einklang mit den Vorstellungen Gutmanns über den Mechanismus dieser Reaktion, dasselbe gilt vom Zerfall der Dijod-methyl-arsonsäure in alkalischer Lösung. Viel wahrscheinlicher erscheint es, für die Bildung von Methylenjodid und Arsensäure bei der Umsetzung des Jodoforms mit Natriumarsenit nach Auger<sup>2)</sup> folgende Reaktionsfolge anzunehmen (F und G):



Daß es sich bei diesen Reaktionen tatsächlich nicht um einen gewöhnlichen Oxydationsvorgang handelt, wird noch klarer aus dem von mir durchgeführten Versuch der Umsetzung von  $\omega$ -Bromacetophenon mit Natriumphenylarsenit; als Reaktionsprodukt wurde dabei neben einer großen Menge von unverändertem Phenylarsinoxyd Phenylarsonsäure erhalten. Die Bildung von fünfwertigem Arsen läßt sich in diesem Falle nur durch den Zerfall des normalen Produktes der Meyer-schen Reaktion deuten, das sich als Zwischenprodukt bildet.

Unter entsprechenden Bedingungen können anscheinend mit geringerer oder größerer Leichtigkeit alle Arsonsäuren einen derartigen Zerfall erleiden. Zugunsten dieser Auffassung sprechen die Untersuchungen von Auger<sup>2)</sup>, der durch Ein-

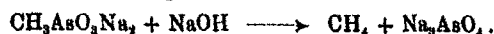
<sup>1)</sup> Hier sei auf einen offenkundigen Druckfehler in der Guttmann-schen Arbeit (a. a. O., S. 213) hingewiesen: Aus 20 g Jodoform werden 26 g Methylenjodid erhalten.

<sup>2)</sup> Auger, Compt. rend. 146, 1146 (1908).

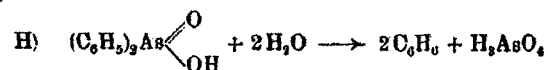
wirkung von Lauge bei 180° die Kakodylsäure nach folgendem Schema zersetzte,



und die Zersetzung der Methyl-arsonsäure bei 250—280° nach der folgenden Gleichung durchführte.



Weiter wird diese Auffassung gestützt durch die Arbeiten von Rasuwaew und Koton<sup>1)</sup>, bei denen unter der Einwirkung von Wasser bei 275° eine der stabilsten Arsonsäuren, die Diphenyl-arsonsäure, in Benzol und Arsensäure aufgespalten wird (H):



Sind aliphatische Radikale vorhanden, die negative Substituenten tragen, so verläuft dieser Prozeß leichter, ein Verhalten, daß auch im Falle der Umsetzung von Jodoform und Chlorpikrin mit Natriumarsenit zu beobachten ist. Diese Reaktion verdient Interesse für den Fall, daß es nötig ist, ein Arsen-(III)-derivat zu oxydieren, das außer dem Arsen noch leicht oxydierbare Gruppen enthält, die man aber unverändert zu erhalten wünscht. Über Fälle einer solchen auswählenden Oxydation soll nächstens berichtet werden. Ich halte es für notwendig, Herrn Dr. S. M. Scherlin für seine wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle bestens zu danken.

#### Versuchsteil

##### 1. Die Einwirkung von Chlorpikrin auf das Natriumsalz der Phenylarsinsäure

In einem Gemisch von 450 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser werden 50 g Ätznatron aufgelöst und dann 45 g Phenyl-dichlor-arsin zugesetzt; zu dieser Lösung setzt man unter Kühlung mit Wasser tropfenweise 32 g Chlorpikrin in 50 ccm Alkohol hinzu. Darauf rührt man das Gemisch noch eine Stunde lang und läßt dann über Nacht stehen. Das

<sup>1)</sup> Rasuwaew u. Koton, Journ. allgem. Chem. 2, 529 (1932) russisch).



abgeschiedene Kochsalz wird abgesaugt und die Lösung im Vakuum ohne Erwärmen eingeengt. Dabei beginnen sich farblose glänzende Krystalle abzuscheiden, während die gelb gefärbte Lösung stellenweise sich intensiv rot färbt; diese Rotfärbung verbreitet sich dann über die gesamte Lösung. An den rot gefärbten Stellen wird eine beträchtliche örtliche Erwärmung beobachtet.

Die im ersten Augenblick zur Abscheidung gelangte geringe Krystallmenge wird rasch abgesaugt, die Lösung erhitzt sich inzwischen in ihrer Gesamtheit und nimmt eine rubinrote Färbung an, die allmählich in eine orangegelbe übergeht. Die ausgeschiedene krystallisierte Substanz erwies sich als das Natriumsalz der Phenylarsonsäure; wird dessen wäßrige Lösung angesäuert, so erhält man die krystallisierte Phenylarsonsäure (Schmp. 158—159°).

Nachdem man aus dem Filtrat den Alkohol abgedunstet hat, versetzt man den Rückstand mit Wasser und macht salzsauer. Dabei tritt eine Entwicklung von Stickoxyden auf und aus der Lösung fällt eine krystallisierte Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sich als Phenylarsonsäure identifizieren ließ. Zu diesem Zweck wurde sie in das Chlorid übergeführt, das im Vakuum destilliert wird; Sdp.<sub>14</sub>: 131°. Ausbeute an Säure 82% d. Th.

Führt man die Reaktion ohne Kühlung durch, so tritt die rubinrote Färbung schon während der Umsetzung auf.

## 2. Die Einwirkung von Chlorpikrin auf das Natriumsalz der Diphenylarsinsäure

Aus 5 g Phenyl-dichlor-arsin, 2,5 g Ätznatron, 15 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser wird wie oben eine Lösung des Natriumsalzes der Diphenylarsinsäure erhalten, die hierauf mit 5 g Chlorpikrin versetzt wird. Die leicht erwärmte Lösung nimmt eine intensive Rotfärbung an. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und dem Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt Diphenylarsonsäure aus, die aus Wasser umkrystallisiert wird, Schmp. 173—174°.

Eine Mischung mit auf gewöhnliche Art gewonnener Diphenylarsonsäure zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute ungefähr 80% d. Th.

**3. Chlorpikrin und das Natriumsalz der Äthyl-arsinsäure**

(Experimentell bearbeitet von stud. Mulljar)

Aus 16 g Äthyl-dichlor-arsin, 22 g Ätznatron, 180 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser wird eine Lösung des Natriumsalzes der Äthyl-arsinsäure hergestellt, die dann mit 18 g Chlorpikrin versetzt wird. Das Reaktionsgemisch nimmt die gewöhnliche Färbung an; nach dem Abdestillieren des Alkohols, Auflösen und Ansäuern wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit heißem Aceton ausgezogen, aus dem beim Abkühlen farblose, nadelförmige Krystalle der Äthylarsonsäure ausfallen, Schmp. 98—99°. Die Mischprobe mit auf übliche Art gewonnener Äthyl-arsonsäure zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute 11 g (78% d. Th.).

**4. Chlorpikrin und das Natriumsalz der Methyl-arsinsäure**

Zur Lösung dieses Salzes, erhalten aus 19 g Methyl-dichlor-arsin, 28 g Ätznatron, 160 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser, werden 20 g Chlorpikrin zugesetzt, wobei die gewöhnliche Verfärbung auftritt. Die weitere Aufarbeitung gleicht der in Versuch 3 geschilderten. Der trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen; nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand auf einem Tonteller abgepreßt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Methyl-arsonsäure in Form von farblosen Plättchen.

Ausbeute 6 g (36% d. Th.). Zur Identifizierung wird die Säure in das Chlorid übergeführt; Sdp. 132—133°.

**5.  $\omega$ -Brom-aceto-phenon und das Natriumsalz der Phenylarsinsäure**

10 g  $\omega$ -Brom-aceto-phenon werden in der alkoholisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Phenyl-arsinsäure aufgelöst, die aus 11 g Phenyl-dichlor-arsin hergestellt ist. Nach dem Stehen über Nacht wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure kongosauer gemacht. Aus dem abgeschiedenen Öl wird neben Phenyl-arsin-oxyd Phenyl-arsonsäure gewonnen, die aus wäßrigen Aceton in Form farbloser Nadeln krystallisiert Schmp. 159°.

Moskau, im Juli 1933.

Mitteilung aus dem Indian Institute of Science, Chemische Abteilung  
Bangalore.

## Studien über die Waldensche Umkehrung

I. Teil:

### Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen

Von V. Anna Rao und P. C. Guha

(Eingegangen am 21. April 1933)

Bei Versuchen, den Chemismus der Waldenschen Umkehrung zu erklären, sind von Zeit zu Zeit verschiedene allgemeine Regeln auf Grundlage der damals bekannten Versuchsbefunde aufgestellt worden. Die meisten sind in ihrer Anwendbarkeit begrenzt und erscheinen ungeeignet, irgendwelche weiteren Fälle und Typen der Waldenschen Umkehrung zu erklären, die in der Folgezeit untersucht wurden. Eine von ihnen ist die von Cecil L. Horton<sup>1)</sup>, in welcher der Autor auf Grund der Ergebnisse von 26 Reaktionen wie folgt verallgemeinert: „Die Richtung der Reaktion hängt ab von der Anzahl der freien Carboxyle. Bei einer geraden Zahl von freien Carboxylen ist der Einfluß auf den Drehungssinn des aktiven Stoffes entgegengesetzt wie bei einer ungeraden Anzahl von freien Carboxylen.“ Auf Grund dieser Regel gibt er weiterhin<sup>2)</sup> eine Erklärung für den Chemismus der Waldenschen Umkehrung: „Nach Cec. L. Horton<sup>3)</sup> beruht die Waldensche Umkehrung auf der anziehenden oder abstoßenden Wirkung zwischen den im optisch-aktiven Körper vorhandenen Substituenten und dem die Umkehrung bewirkenden Reagens.“ Eine sorgfältige Prüfung der Anwendbarkeit der Hortonschen Regel

<sup>1)</sup> Chem. News 108, 37 (1913).

<sup>2)</sup> Walden, Optische Umkehrungserscheinungen, S. 209.

<sup>3)</sup> Chem. News 111, 29 (1915).

im Lichte aller heute bekannten Tatsachen erscheint geboten, da die Regel den Anspruch erhebt, uns ein Mittel zur Voraussage des Drehungssinnes von Produkten Waldenscher Umkehrungsprozesse an die Hand zu geben.

Die Regel ist im Einklang mit verschiedenen interessanten gelegentlichen Beobachtungen früherer Forscher, die Horton in seiner Arbeit nicht erwähnte. So stimmt sie für das Verhalten von l-Chlor-propionsäure gegen Natriumhydroxyd und Silbercarbonat im Vergleich zu dem Verhalten von l-Chlorbernsteinsäure gegen die gleichen Reagenzien. Mc Kenzie und Clough beobachteten diesen Unterschied und erklärten: „Wenn wir der Ansicht beitreten, daß bei den Versuchen von Walden über die wechselseitige Umwandlung in der Apfelsäurereihe die Wirkung von Kaliumhydroxyd normal ist und die von Silberoxyd anomal, dann verhält sich bei den Umwandlungen in der Mandelsäurereihe Natriumhydroxyd anomal und Silberoxyd normal.“<sup>1)</sup> Indessen haben die genannten Autoren keine Erklärung für diesen Unterschied gegeben.

Frankland und Garner<sup>2)</sup> nehmen Bezug auf die interessante Tatsache, daß eine optisch-aktive Hydroxylverbindung ausnahmslos in ihr Antipodes verwandelt wird, wenn Thionylchlorid und Silberoxyd nacheinander darauf einwirken. Diese Beobachtung steht in völliger Übereinstimmung mit der Hortonschen Regel; denn nach dieser sind Thionylchlorid und Silberoxyd in ihrem Verhalten stets verschieden: wenn Thionylchlorid eine Änderung des Drehungssinnes hervorruft, ist dies nicht der Fall bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die entsprechende Chlorverbindung, und umgekehrt.

Der Unterschied zwischen einer aktiven Mono-carbonsäure und ihrem Ester im optischen Verhalten gegen ein bestimmtes Reagens ist im Einklang mit der Hortonschen Regel, da die Zahl der freien Carboxylgruppen in einem Falle ungerade und im anderen gerade ist.<sup>3)</sup>

Obschon die Hortonsche Regel mit verschiedenen interessanten Beobachtungen der damaligen Zeit in Übereinstimmung scheint, so zeigt sich doch bei Gegenüberstellung mit dem ge-

<sup>1)</sup> Trans. Soc. 93, 811 (1908).

<sup>2)</sup> Trans. Soc. 105, 1101 (1914).

<sup>3)</sup> Horton zählt die Null als gerade Zahl.

waltigen heute verfügbaren Tatsachenmaterial, daß sie unzureichend und unbefriedigend ist, und manchmal mit verschiedenen der Regeln, die in der Folgezeit aufgestellt wurden, in Widerspruch steht. Als Beispiel sei verwiesen auf Franklands Einteilung der optisch-aktiven Oxycarbonsäuren in zwei Klassen, je nachdem sie durch die Einwirkung von Thionylchlorid eine Änderung ihres Drehungssinnes erfahren oder nicht.<sup>1)</sup> Frankland zeigte, daß die Verbindungen der ersten Klasse kein Phenyl in direkter Bindung am asymmetrischen Kohlenstoffatom tragen, während dies bei der zweiten Klasse der Fall ist. Apfelsäure usw., die zur ersten Klasse gehört, und Mandelsäure, Phenyl-methyl-glykokoll usw., die zur zweiten Klasse gehören, bieten keine Schwierigkeit, da sie sowohl der Franklandschen Einteilung als auch der Hortonschen Regel genügen. Aber solche Einteilung wird unhaltbar gegenüber der Tatsache, daß nach der Hortonschen Regel a) eine Verbindung mit Phenyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom in die erste Klasse fällt (Änderung des Drehungssinnes durch Thionylchlorid), wenn sie eine gerade Anzahl von Carboxylen hat, und b) eine Verbindung mit keinem Phenyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom in die zweite Klasse fällt (keine Änderung des Drehungssinnes), falls sie eine ungerade Zahl von freien Carboxylgruppen besitzt. Diese beiden Typen von Verbindungen geben uns daher ein Mittel, festzustellen, ob die Reaktion nach der Franklandschen Einteilung oder nach der Hortonschen Regel verläuft; und das verfügbare Versuchsmaterial ist mit keiner von beiden in voller Übereinstimmung. Nur 3 Fälle sind für das Verhalten von Thionylchlorid gegen Verbindungen vom Typus a) bekannt, nämlich die Beispiele 8, 9 und 11 der Reihe B; von diesen sind die beiden ersten im Einklang mit der Franklandschen Einteilung, das dritte nicht. Die einzige Verbindung vom Typus b), deren Reaktion mit Thionylchlorid untersucht wurde, ist d-Milchsäure<sup>2)</sup>; hier stimmt der experimentelle Befund mit der Franklandschen Einteilung überein.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Trans. Soc. 103, 718 (1913); 105, 1101 (1914).

<sup>2)</sup> Frankland u. Garner, a. a. O.

<sup>3)</sup> Das Verhalten  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (die auch zu Typ a) gehört) gegen Thionylchlorid ist nicht sicher bekannt. [Mc Kenzie u. Barrow, Trans. Soc. 99, 1914 (1911).]

Man sieht also, daß von diesen 4 Fällen drei mit der Franklandschen Einteilung übereinstimmen, und nur einer mit der Hortonschen Regel.

Die Hortonsche Regel gerät in Widerspruch mit der Hypothese von Biilmann, welche u. a. postuliert, daß salpetrige Säure, Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid auf freie Aminosäuren normal wirken und auf deren Ester anomal; nach dieser Hypothese sollten l-Asparaginsäure und l-Serin sich gegen salpetrige Säure gleich verhalten, während nach Horton sie sich verschieden verhalten müßten. In diesem Falle stimmt jedoch der Versuchsbefund mit der Hortonschen Hypothese überein und nicht mit der von Biilmann. Andererseits sind aber alle untersuchten Fälle über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren und deren Ester in genauer Übereinstimmung mit der Biilmannschen Hypothese.

Die Untersuchungen von Senter<sup>1)</sup> über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Änderung des Drehungssinnes bei Waldenschen Umkehrungen bringen eine neue Schwierigkeit; denn die Hortonsche Regel zieht keinen derartigen Einfluß in Betracht. Interessante Ergebnisse erzielten Bancroft und Davis<sup>2)</sup> über den Einfluß der Konzentration des Reagens auf den Drehungssinn des aktiven Produktes Waldenscher Umkehrung. Bei der Untersuchung der Hydrolyse von l-Brombernsteinsäure zu aktiver Apfelsäure erhielten sie l-Apfelsäure bei Anwendung von weniger als 2,7 Mol. Silberoxyd für 1 Mol. Brombernsteinsäure, während bei Anwendung von mehr Silberoxyd die d-Apfelsäure entstand. Es scheinen aber keine Arbeiten über Mono- und Di-carbonsäuren vorzuliegen, die sich die Prüfung der Hortonschen Regel unter dem Gesichtspunkte des Einflusses des Lösungsmittels oder der Konzentration des Reagenzes bei Waldenschen Umkehrungen zum Ziele gesetzt hätten.

Zu einer rohen Schätzung der Anwendbarkeit der Hortonschen Regel können die folgenden Tabellen dienen, in denen alle bisher untersuchten Reaktionen zusammengestellt sind. Es sind nur solche Substanzen erwähnt, welche Carboxylgruppen,

<sup>1)</sup> Trans. Soc. 107, 638 (1915); 109, 1091 (1916); 125, 2197 (1924).

<sup>2)</sup> Journ. Phys. Chem. 35, 1253—69 (1931).

frei oder als Derivate, enthalten. Die Abweichungen von der Hortonschen Regel sind mit den Zeichen "—" versehen, die Übereinstimmungen mit "+". Fälle, bei denen die verfügbaren Daten zur Prüfung der Regel nicht ausreichen, sind in der Rubrik ausgelassen.

Tabelle 1

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schriftumsverzeichnis
Serie A. <sup>1)</sup> Halogenierendes Reagens $\text{PCl}_5$					
1	Apfelsäure . . . . .	2	l nach d		2
2	Milchsäure . . . . .	1	l " d		3 u. 6
3	Mandelsäure . . . . .	1	l " d		3
4	$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	l " d		31
5 <sup>2)</sup>	$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	l " l		34
6	$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	d " l		34
7	$\beta$ -Oxy-buttersäure . . . . .	1	l " d		25
8	iso-Propyl-phenyl-glykokoll . . . . .	1	l " d		4
9	Apfelsäure-methylester . . . . .	0	l " d		3
10	Milchsäure-äthylester . . . . .	0	l " d		3
11	Mandelsäure-äthylester . . . . .	0	d " l		3
12	Mandelsäure-isobutylester . . . . .	0	d " l		3
13 <sup>3)</sup>	$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester . . . . .	0	l " l		34
14	$\beta$ -Oxy-buttersäure-methylester . . . . .	0	l " d		25
15 <sup>4)</sup>	$\alpha$ -Oxy-buttersäure-isobutylester . . . . .	0	l " l		42
16 <sup>5)</sup>	Serin-methylester . . . . .	0	l " l		19
17	Weinsäure-äthylester . . . . .	0	d " l		3
18	Glycerinsäure-methylester . . . . .	0	l " d		37
19	Glycerinsäure-äthylester . . . . .	0	l " l		37
20	Glycerinsäure-isobutylester . . . . .	0	l " l		37
21	Glycerinsäure-heptylester . . . . .	0	l " l		37

<sup>1)</sup> „Nur ein Reagens zeigt ein konstantes Verhalten, nämlich  $\text{PCl}_5$ “, sagt Horton.

<sup>2)</sup> Demgegenüber liefert nach Mc Kenzie u. Wren [Trans. Soc. 97, 1359 (1910)]  $d$ - $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure mit Phosphorpentachlorid  $l$ - $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenyl-propionsäure. Es ist sehr merkwürdig, daß hier das  $l$ -Isomere der Oxyssäure sich so ausgesprochen von dem  $d$ -Isomeren unterscheidet, da kein anderer derartiger Fall bekannt ist.

<sup>3)</sup> Dieser Ester liefert bei Hydrolyse die  $d$ -Oxyssäure.

<sup>4)</sup> Dieselbe Verbindung gibt bei Einwirkung von Phosphor-pentabromid  $d$ - $\alpha$ -Brombuttersäure-isobutylester (a. a. O.). Solch grundlegender Unterschied zwischen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PBr}_5$  ist sehr merkwürdig.

<sup>5)</sup> Dieses  $l$ -Serin gibt mit  $\text{HCl}$  ein  $d$ -Salz.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
<b>Serie B. Halogenierendes Reagens SOCl<sub>2</sub></b>					
1	Apfelsäure . . . . .	2	l nach d	+	34
2	Milchsäure . . . . .	1	d „ l	-	38
3	Mandelsäure . . . . .	1	l „ l	+	34
4	Phenyl-methyl-glykokoll . . . . .	1	l „ l	+	29
5	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure . . . . .	1	d „ d	+	34
6	Apfelsäure-äthylester . . . . .	0	l „ d	+	34
7	Milchsäure-äthylester . . . . .	0	d „ l	+	38
8	Mandelsäure-methylester . . . . .	0	l „ l	-	34
9	α-Phenyl-α-methyl-glykokoll-äthylester . . . . .	0	d „ d	-	34
10	α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester . . . . .	0	l „ d	+	29
11	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-ester . . . . .	0	l „ d	+	34
12 <sup>1)</sup>	Äthyl-tartrat . . . . .	0	d „ l	+	37
<b>Serie C. Halogenierendes Reagens NOBr</b>					
1	Asparaginsäure . . . . .	2	l nach l	+	7
2	Alanin . . . . .	1	d „ l	+	12
3	Valin . . . . .	1	l „ d	+	21
4	Leucin . . . . .	1	l „ l	-	32
5	Phenyl-alanin . . . . .	1	d „ d	-	20
6	α-Aminophenyl-essigsäure . . . . .	1	l „ d	+	26
7	Asparaginsäure-äthylester <sup>2)</sup> . . . . .	0	l „ d	-	17
8	Alanin-äthylester . . . . .	0	d „ d	+	16
9	Valinester . . . . .	0	l „ d	-	21
10	Leucinester <sup>3)</sup> . . . . .	0	l „ d	-	16 u. 32
11	Phenyl-alanin-äthylester . . . . .	0	l „ d	-	20

<sup>1)</sup> Wenn d-Weinsäure-äthylester mit SOCl<sub>2</sub> reagiert, entsteht der entsprechende l-Sulfitester  $\begin{matrix} \text{O}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO} \diagdown \\ \text{O}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  [Mc Kenzie und Barrow, Trans. Soc. 99, 1910 (1911)].

<sup>2)</sup> Nach Horton handelt es sich um den Mono-ester, nach Fischer u. Raske dagegen um den Di-ester. Es scheint, daß der Mono-ester noch nicht hinsichtlich Waldenscher Umkehrung untersucht ist.

<sup>3)</sup> l-Leucin-ester ist rechtsdrehend und bildet daher bei wörtlicher Anwendung der Hortonschen Regel keine Ausnahme. Es sind noch mehr solche Fälle bekannt. Jedoch wurde oben die gebräuchlichere Art der Zuordnung angewandt und die Hortonsche Regel nur von diesem Standpunkt aus geprüft.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Horfons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
<b>Serie D. Halogenierungen mit anderen Reagenzien</b> (1—4 NOCl; 5—6 HBr; 7—8 POCl <sub>3</sub> und Pyridin)					
1	Asparaginsäure . . . . .	2	l nach l	+	5
2	Glutaminsäure . . . . .	2	d „ l	-	35
3	$\beta$ -Amino-buttersäure . . . . .	1	d „ l	+	33
4	$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	d „ l	+	33
5	$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	l „ d	+	28
6	$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester . . . . .	0	d „ l	-	28
7	Apfelsäure-methylester . . . . .	0	l „ d	+	46
8	Mandelsäure-methylester . . . . .	0	d „ l	+	46
<b>Serie E. Aminierendes Reagens NH<sub>3</sub></b>					
1	$\alpha$ -Brombernsteinsäure . . . . .	2	l nach d	+	17
2	$\alpha$ -Brompropionsäure . . . . .	1	l „ l	+	12
3	$\alpha$ -Brom-iso-valeriansäure . . . . .	1	d „ l	-	21
4	$\alpha$ -Brom-iso-capronsäure . . . . .	1	l „ d	-	14
5	$\alpha$ -Brom-hydrozimtsäure . . . . .	1	l „ d	-	14
6	Phenyl-bromessigsäure . . . . .	1	l „ d	-	39
7	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	d „ l	-	26
8	$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure . . . . .	1	d „ l	-	43
9	$\alpha$ -Brom-iso-valeryl-glycin . . . . .	1	d „ d	+	23
10	$\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionyl-glycin . . . . .	1	d „ d	+	43
11	$\alpha$ -Brom-propionsäureester . . . . .	0	l „ l	-	16
12	$\alpha$ -Brom-iso-valeriansäureester . . . . .	0	d „ d	-	28
13	$\alpha$ -Brom-iso-capronsäureester . . . . .	0	d „ l	+	16
<b>Serie F. Hydroxylierendes Reagens HNO<sub>3</sub></b>					
1	Asparaginsäure . . . . .	2	l nach l	+	4
2	Glutaminsäure . . . . .	2	d „ l	-	35
3	Alanin . . . . .	1	d „ l	+	11
4	Diamino-propionsäure . . . . .	1	d „ l	+	15
5	Phenyl-methyl-amino-glykokoll . . . . .	1	d „ l	+	36
6	$\beta$ -Amino-buttersäure . . . . .	1	d „ l	+	33
7	Valin . . . . .	1	l „ d	+	23
8	Leucin . . . . .	1	l „ l	-	32
9	Serin . . . . .	1	d „ l	+	18
10	iso-Serin . . . . .	1	l „ d	+	13 u. 16
11	$\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure . . . . .	1	d „ l	+	22 u. 26
12	$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure . . . . .	1	l „ d	+	27
13	$\beta$ -Amino-buttersäure-methylester . . . . .	0	d „ l	-	33
14	$\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure-äthylester . . . . .	0	d „ l	-	22

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrittumsverzeichnis
15	$\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure-amyloester	0	d nach l	-	22
16	$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester	0	d „ l	-	27

Serie G. Hydroxylierendes Reagens ( $Ag_2O$  oder  $Ag_2CO_3$ ) +  $H_2O$ 

1	Chlorbernsteinsäure	2	d nach d	+	7
2	$\alpha$ -Chlor-glutarsäure	2	l „ d	-	35
3	$\alpha$ -Chlor-propionsäure	1	d „ d	-	8
4	Brompropionsäure	1	l „ l	-	16
5	$\beta$ -Chlor-buttersäure	1	d „ l	+	25
6	$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-propionsäure	1	l „ d	+	29
7	$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenyl-propionsäure	1	l „ l	-	30
8	$\alpha$ -Brom-iso-valeriansäure	1	d „ d	-	23
9	$\beta$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäure	1	d „ l	+	28
10	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ d	+	24
11	Phenyl-bromessigsäure	1	l „ d	+	39
12	$\alpha$ -Brom-propionyl-glycin	1	l „ d	+	16
13	$\alpha$ -Brom-iso-valeryl-glycin	1	d „ d	-	23
14	$\beta$ -Chlor-buttersäureester	0	d „ l	-	25
15	$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-äthylester	0	d „ l	-	44

Serie H. Hydroxylierendes Reagens KOH (1-4), NaOH (5-9) und  $H_2O$  (10-17)

1	Chlorbernsteinsäure	2	l nach d	+	9 u. 10
2	Brompropionsäure	1	l „ l	+	16
3	$\alpha$ -Brom-iso-valeriansäure	1	d „ d	+	23
4	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	24
5	Chlor-bernsteinsäure	2	l „ d	+	10
6	$\alpha$ -Chlor-glutarsäure	2	l „ d	+	35
7	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	24
8	$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenyl-propionsäure	1	l „ l	+	30
9	$\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-phenyl-propionsäure	1	d „ l	-	1
10	$\alpha$ -Chlor-glutarsäure	2	l „ d	-	35
11	$\beta$ -Chlor-buttersäure	1	l „ d	+	25
12	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	-	26
13	Phenyl-bromessigsäure	1	l „ d	+	39
14	$\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure	1	l „ l	-	30
15	$\beta$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure	1	d „ l	+	28
16	$\alpha, \beta$ -Dibrom-oxy-zimtsäure	1	l „ d	+	45
17	$\beta$ -Chlorbuttersäure-methylester	0	d „ l	-	25

Tabelle 2  
Serie I. Andere Reagenzien

Nr.	Reagens	Ausgangsstoff	Zahl der freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schriftumsverzeichnis
1	NaOH + H <sub>2</sub> O	Chlorbernsteinsäure . . . . .	2	l nach l	+	41
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	-	24
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	β-Brom-β-phenyl-propionsäure . . . . .	1	d " d	+	23
4	CaCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	α-Chlor-β-phenyl-propionsäure . . . . .	1	d " d	+	30
5	CaCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	α-Brom-β-phenyl-propionsäure . . . . .	1	d " d	-	30
6	LiOH	Chlorbernsteinsäure . . . . .	2	l " l	+	10
7	LiOH	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	26
8	Pb(OH) <sub>2</sub>	Chlorbernsteinsäure . . . . .	2	l " l	+	10
9	Pb(OH) <sub>2</sub>	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	26
10	Pb(OH) <sub>2</sub>	Phenyl-bromessigsäure . . . . .	1	l " l	+	39
11	Ba(OH) <sub>2</sub>	Chlorbernsteinsäure . . . . .	2	l " l	-	10
12	Ba(OH) <sub>2</sub>	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	26
13	CuO + H <sub>2</sub> O	Chlorbernsteinsäure . . . . .	2	l " l	+	10
14	CuO + H <sub>2</sub> O	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	26
15	RbOH	Chlorbernsteinsäure . . . . .	1	l " l	+	10
16	RbOH	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	2	l " l	+	26
17	TiOH	Chlorbernsteinsäure . . . . .	1	l " l	+	10
18	TiOH	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	26
19	PbO + H <sub>2</sub> O	Chlorbernsteinsäure . . . . .	1	l " l	-	10
20	PbO + H <sub>2</sub> O	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	2	l " l	+	26
21	HgO + H <sub>2</sub> O	Chlorbernsteinsäure . . . . .	1	l " l	+	10
22	HgO + H <sub>2</sub> O	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	2	l " l	+	26
23	HgO + H <sub>2</sub> O	Chlorbernsteinsäure . . . . .	1	l " l	+	10
24	HgO + H <sub>2</sub> O	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	2	l " l	+	39
25	HgO + H <sub>2</sub> O	α-Brom-β-phenyl-propionsäure . . . . .	1	d " d	+	30
26	Anilin	α-Brombernsteinsäure . . . . .	2	l " l	-	40
27	Anilin	Oxy-phenyl-acrylsäure . . . . .	1	l " l	+	1
28	NaOCH <sub>3</sub>	Phenyl-chloressigsäure . . . . .	1	l " l	+	24
29	NaOCH <sub>3</sub>	Phenyl-bromessigsäure . . . . .	1	l " l	+	39

Von den hier zusammengestellten 142 Beispielen (Tab. 1 u. 2) waren, wie ersichtlich, alle mit Ausnahme von etwa 10 schon damals, als Horton seine Regel aufstellte, bekannt. Wenn er also nur 26 Beispiele seiner Regel zugrunde legt, so scheint er etwa 100 Fälle übersehen zu haben, von denen die Mehrzahl zugunsten seiner Regel spricht. Die auffällige Ähnlichkeit im Verhalten von Substanzen, die dieselbe Zahl von Carboxylgruppen enthalten, steht mit der Regel im Einklang. Immerhin ist die Feststellung: „es scheint nur eine Ausnahme vorzuliegen, nämlich d- $\alpha$ -Brom-iso-valeriansäure, welche unter dem Einfluß von Ammoniak l-Valin liefert, wo das d-Isomere zu erwarten wäre“ nicht zutreffend, da die Zahl von solchen Ausnahmen unter den oben zusammengestellten Beispielen sich auf etwa 40 beläuft.

Was ferner schon beim ersten Blick in die Augen fällt, ist der Umstand, daß die Hortonsche Regel nur die Änderung des Drehungssinnes als von der Zahl der freien Carboxyle abhängig behandelt. Z. B. weichen Asparaginsäure und Glutaminsäure in ihrem Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NOCl}$  voneinander ab, sofern nur die Änderung des Drehungssinnes in Betracht gezogen wird; handelt es sich dagegen um ihre Konfiguration, so kann man ihr Verhalten als übereinstimmend betrachten. Diese Verwirrung liegt daran, daß zwar l-Asparaginsäure und l-Chlor-bernsteinsäure gleiche Konfiguration haben, nicht dagegen l-Glutaminsäure und l- $\alpha$ -Chlorglutarsäure.<sup>1)</sup> Wenn demnach die  $\alpha$ -Amino-glutarsäure von der entsprechenden Bernsteinsäure im Verhalten gegen bestimmte Reagenzien abzuweichen scheint, sofern Hortons Regel wörtlich genommen wird, so erscheinen sie im Gegenteil als übereinstimmend, wenn man unsere heutigen Kenntnisse über ihre Konfiguration als Maßstab zur Beurteilung ihres Verhaltens wählt. Derartige Fälle sind auch sonst bekannt. Angesichts der Tatsache, daß unsere Kenntnisse über die genauen Beziehungen zwischen Drehungssinn und Konfiguration auch heute noch dürftig sind, muß man sagen, daß der Autor bei der Ermittlung des richtunggebenden Einflusses der Carboxylgruppen dem Drehungssinn zu viel Bedeutung beigemessen hat. Die Er-

<sup>1)</sup> Trans. Soc. 103, 713 (1913).

mittlung der Reaktionsrichtung mit Hilfe des Drehungssinnes der aktiven Produkte ist noch mit einer anderen Schwierigkeit behaftet: Der Drehungssinn einer freien Säure ist nämlich manchmal verschieden von dem ihres Salzes, welches letzterer in verdünnter Lösung stets für den tatsächlichen Drehungssinn maßgebend ist.<sup>1)</sup> Betrachtet man die von Horton beobachteten Tatsachen über die Umwandlung von  $\alpha$ -Brom-propionsäure in Milchsäure mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{KOH}$ , so scheint es, daß er obigen Gesichtspunkt nicht in Betracht gezogen hat. Nach ihm soll mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  Änderung des Drehungssinnes erfolgen, mit  $\text{KOH}$  nicht, während auf Grund des Drehungssinnes der Salze die Schlußfolgerung eine andere wäre. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, daß Stoffe bekannt sind, die bei einer Konzentration Linksdrehung zeigen und bei einer anderen Rechtsdrehung, und die ähnliche Unterschiede in verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen, so daß manchmal die Zuordnung einer Säure nicht auf Grund ihrer Drehung in einem bestimmten Lösungsmittel und bei bestimmter Konzentration erfolgen kann.

Es sei nunmehr der Gültigkeitsbereich der Hortonschen Regel erörtert. Der Unterschied im Verhalten einer freien Säure und ihres Esters gegen ein bestimmtes Reagens ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden, und die Hortonsche Regel wird diesem eigenartigen Verhalten gerecht. Obschon aber von Fischer<sup>2)</sup> festgestellt wurde, daß dieser Unterschied nicht immer hervortritt und obgleich in der Folgezeit noch andere solche Fälle entdeckt wurden, erwähnt Horton keine von ihnen. Er erwähnt nur 2 Fälle, d-Alanin-äthylester und l-Asparaginsäure-äthylester (vgl. Serie C); und daß letzterer nicht zu seiner Regel stimmt, wird ihm nicht bewußt, weil er ihn für einen Monoester hält. Tatsächlich stimmen von den 25 untersuchten Estern 16 nicht zu der Regel. Besonders interessant sind die Fälle, in denen  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , als hydroxylierende Mittel verwendet wurden, da hier kein einziger Fall bekannt ist, der mit der Regel übereinstimmt. Für  $\text{NOBr}$  sind 4 von 5 Fällen und für  $\text{NH}_3$  2 von

<sup>1)</sup> Frankland u. Garner, Trans. Soc. 105, 1102 (1914).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 889 (1908).

3 Fällen als Ausnahmen bekannt. Bei der Anwendung der Hortonschen Regel auf Ester muß man immer im Auge behalten, daß hier das Problem gewöhnlich durch Hydrolyse der Estergruppe verwickelter wird, und daß die Untersuchung des Verhaltens von KOH und NaOH gegen die Ester von optisch-aktiven gechlorten Säuren aus diesem Grunde unmöglich wird.

Da *d,α*-Brom-iso-valeriansäure und *d,α*-Brom-iso-valerylglycin sich gegen Ammoniak nicht gleich verhalten, obschon sie die gleiche Zahl von freien Carboxylen enthalten, so ist klar, daß hier eine Ausnahme von der Hortonschen Regel vorliegt. Von den 4 derartigen Fällen, die bekannt sind (3 und 9, 8 und 10 in Serie E; 8 und 13, 4 und 12 in Serie G) stimmen die beiden letzten mit der Regel überein.

Von  $\text{PCl}_5$  sagt Horton, daß es ein konstantes Verhalten zeigt. In Anbetracht der Tatsache jedoch, daß er nur von Änderungen des Drehungssinnes spricht, zeigen die Beispiele 5, 13, 15, 16, 19, 20 und 21 in Serie A abweichendes Verhalten. Was 19, 20 und 21 angeht, so hat Frankland a. a. O. gezeigt, daß die Linksdrehung der Chlorverbindungen mit steigender Temperatur abnimmt; demnach sind sie konfigurationsgleich mit *d,α,β*-Dichlorpropionsäure-methylester. So liegt nach seiner Ansicht tatsächlich Änderung der Konfiguration vor. Die übrigen vier (5, 13, 15 und 16) können Ausnahmen sein.<sup>1)</sup>

Horton betrachtet dieses gleichbleibende Verhalten von  $\text{PCl}_5$  als eine allgemeine Ausnahme von seiner Regel, aber er zieht den Umstand nicht in Betracht, daß in allen Fällen die COOH-Gruppen in COCl-Gruppen verwandelt werden, so daß keine freien Carboxyle mehr vorhanden sind.

In seiner Regel sagt er ferner, daß KOH (oder NaOH) und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in ihrem Verhalten gegen eine bestimmte Substanz stets entgegengesetzt sind. Die Tab. 3, in der die Änderungen des Drehungssinnes bei der Hydroxylierung von Halogenverbindungen nach den Befunden von Frankland<sup>2)</sup> zusammengestellt sind, zeigt dagegen, daß in drei von den dortigen sechs Beispielen KOH und  $\text{Ag}_2\text{O}$  sich gleich verhalten.

<sup>1)</sup> Die in den Fußnoten zu Serie A angegebenen Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß auch in diesen Fällen Konfigurationsänderung eingetreten sein könnte.

<sup>2)</sup> Trans. Soc. 103, 713 (1913).

Tabelle 3

Änderung des Drehungssinnes = +. Keine Änderung = 0

	KOH usw.	Ag <sub>2</sub> O
Brompropionsäure . . . . .	+	0
Brombernsteinsäure . . . . .	+	0
Brom-iso-valeriansäure . . . . .	0	0
Phenyl-chloressigsäure . . . . .	0	+
α-Chlor-glutarsäure . . . . .	+	+
α-Chlor-β-phenyl-propionsäure . . . . .	0	0

Die Hauptschwierigkeit für die Prüfung der Hortonschen Regel über den richtunggebenden Einfluß der Carboxyle bei Waldenschen Umkehrungsprozessen liegt darin, daß der Drehungssinn der aktiven Produkte kein bestimmtes Urteil über die wirklich stattfindenden Konfigurationsänderungen zuläßt. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch überwinden, daß man eine bestimmte Reihe von Reagenzien nacheinander anwendet, welche in einem Kreisprozeß zu der ursprünglichen Substanz oder deren Antipoden zurückführen; z. B. sollte bei sukzessiver Einwirkung von SOCl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>O auf eine Monocarbonensäure die Richtung der Reaktion folgende sein:

d-Oxysäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  d-Chlorsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  l-Oxysäure  
und für eine Dicarbonsäure:

d-Oxysäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  l-Chlorsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  l-Oxysäure

Es sollte also, ohne Rücksicht auf die Zahl der freien Carboxyle, stets der optische Antipode des Ausgangsstoffes erhalten werden. Dieses interessante Verhalten von SOCl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>O wurde von Frankland und Garner in ihrer Untersuchung über die Waldensche Umkehrung bei Milchsäure erwähnt.<sup>1)</sup> Es ist bisher kein Versuchsbefund bekannt, der dem widerspräche; in allen vier bekannten Fällen wurde der Antipode des Ausgangsstoffes erhalten.

- I. l-Apfelsäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  d-Chlorbernsteinsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  d-Apfelsäure,
- II. d-Milchsäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  l-α-chlorpropionsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  l-Milchsäure,
- III. l-Mandelsäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  l-phenyl-chloressigsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  d-Mandelsäure,
- IV. d-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure  $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$  d-β-chlor-β-phenyl-propionsäure  $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$  l-β-oxy-β-phenylpropionsäure.

<sup>1)</sup> Trans. Soc. 105, 1101 (1914).

Ähnlich sollten nach Horton Nitrosylbromid und Ammoniak sich gegen jede Substanz immer entgegengesetzt verhalten; werden sie nacheinander angewandt, so sollte der Ausgangsstoff ausnahmslos in seinen optischen Antipoden verwandelt werden. Von den folgenden neun bekannten Fällen stimmen III, VI, VII und VIII mit der Regel nicht überein:

- I. l-Asparaginsäure  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  l-brombernsteinsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  d-Asparaginsäure,  
 II. d-Alanin  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  l- $\alpha$ -Brompropionsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-alanin,  
 III. l-Valin  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d- $\alpha$ -brom-Iso-valeriansäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-valin,  
 IV. l-Leucin  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  l- $\alpha$ -brom-Iso-hexylsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  d-leucin,  
 V. d-Phenyl-alanin  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d- $\alpha$ -bromhydrozimtsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-phenyl-alanin,  
 VI. l- $\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d-phenyl-bromessigsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-phenyl-amino-essigsäure,  
 VII. d-Alanin-äthylester  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d- $\alpha$ -brompropionsäure-äthylester  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  d-alanin-äthylester,  
 VIII. l-Leucin-ester  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d- $\alpha$ -brom-Iso-hexylester  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-leucin,  
 IX. l-Valin-ester  $\xrightarrow{\text{NOBr}}$  d- $\alpha$ -brom-Iso-valeriansäure-ester  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  d-valeriansäure-ester.

Ähnlich sollte, wenn  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_3$  nacheinander einwirken, die optisch aktive Ausgangs-aminosäure zurück-erhalten werden. Nur drei Beispiele dieser Art liegen vor, von denen das letzte anscheinend von der Hortonschen Regel abweicht.

- I. l-Asparaginsäure  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$  l-Apfelsäure  $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$  d-chlorbernsteinsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-Asparaginsäure,  
 II. d-Alanin  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$  l-milchsäure  $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$  d-chlorpropionsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  d-alanin,  
 III. d- $\alpha$ -Amino-phenyl-essigsäure  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$  l-mandelsäure  $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$  d-phenyl-chloressigsäure  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$  l-phenyl-aminoessigsäure.

Es fehlt an ausreichenden Versuchsdaten, um die Hortonsche Regel hinsichtlich der sukzessiven Einwirkung von  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NH}_3$  und verschiedener ähnlicher Reagenzreihen ein-



gehender zu prüfen. Versuche, neues Tatsachenmaterial für diese Prüfung zu liefern, sind im Gange.

#### Zusammenfassung

1. Hortons allgemeine Regel beruht auf der interessanten Beziehung, die bei Waldenschen Umkehrungsprozessen zwischen der Richtung der Reaktion und der Anzahl der freien Carboxyle im Ausgangsstoffe besteht.

2. Die Regel ist im Einklang mit verschiedenen interessanten empirischen Beobachtungen früherer Forscher, z. B.: a) 1-Chlorbernsteinsäure und 1-Phenyl-chloressigsäure unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen NaOH und  $Ag_2O$ ; b) Wenn  $SOCl_2$  und  $Ag_2O$  nacheinander einwirken, wird eine optisch-aktive Hydroxylverbindung ausnahmslos in ihr Antipodes verwandelt; c) Wenn ein Reagens sich gegen eine aktive Mono-carbonsäure normal verhält, so wirkt es anomal gegen deren Ester.

3. Die Regel ist jedoch nicht vereinbar mit: a) der Ansicht von Frankland über den Einfluß einer Phenylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom auf die Richtung der Reaktion bei Anwendung von  $SOCl_2$  oder  $Ag_2O$ ; b) der Hypothese von Biilmann über das Verhalten von  $HNO_2$ ,  $NOCl$  und  $NOBr$  gegen freie Aminosäuren im Vergleich zu deren Estern.

4. Ein Verzeichnis aller Reaktionen, die im Zusammenhang mit der Waldenschen Umkehrung untersucht wurden, zeigt eine große Zahl von Ausnahmen von der Hortonschen Regel und eine große Zahl von Beispielen, die Horton bei der Aufstellung seiner Regel übersehen hat. Er hat seiner Regel nur 26 Beispiele zugrunde gelegt, und etwa 100 Reaktionen übersehen, die schon damals bekannt waren.

5. Von den 25 Estern bilden 16 Ausnahmen von der Hortonschen Regel.

6. Das vermeintliche „konstante Reagens“  $PCl_5$  verhält sich nicht immer als konstantes Reagens, wenn nur der Drehungssinn der aktiven Produkte als Maßstab dient.

7. KOH (NaOH) und  $Ag_2O$  sind in ihrem Verhalten gegen die gleiche optisch-aktive Halogenverbindung nicht immer entgegengesetzt.

8. In allen Fällen, bei denen  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei Waldenschen Umkehrungsprozessen nacheinander einwirken, wird die optisch-aktive Oxysäure in ihren Antipoden verwandelt. Wenn dagegen  $\text{NOBr}$  und  $\text{NH}_3$  entsprechend angewandt werden, wird nicht immer der Antipode der ursprünglichen Aminosäure erhalten. Das gleiche gilt bei sukzessiver Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_3$ .

9. Als Hauptfehler der Hortonschen Regel erscheint es, daß er den Drehungssinn zur Feststellung der Reaktionsrichtung benutzt.

10. Handelt es sich um das Verhalten einer Reihe von Reagenzien, die bei sukzessiver Einwirkung zu der ursprünglichen Säure oder ihrem Antipoden zurückführen, so scheinen die vorliegenden Versuchstatsachen endgültig gegen die Hortonsche Regel zu sprechen.

#### Schriftumsverzeichnis

1. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 271, 150—163 (1892).
2. P. Walden, Ber. 26, 210—215 (1893).
3. P. Walden, Ber. 22, 1287—1297 (1895).
4. P. Walden, Ber. 23, 2766—2773 (1895).
5. Tilden u. Marshall, Trans. Soc. 67, 494—496 (1895).
6. Walker, Trans. Soc. 67, 914—925 (1895).
7. P. Walden, Ber. 29, 133—138 (1896).
8. Purdie u. Williamson, Trans. Soc. 69, 818—839 (1896).
9. P. Walden, Ber. 30, 3146—3151 (1897).
10. P. Walden, Ber. 32, 1833—1855 (1899).
11. Fischer u. Skita, Tzsch. Physiol. Chem. 33, 176—192 (1901).
12. Fischer u. Warburg, Ann. Chem. 340, 168—172 (1905).
13. Fischer u. Jacobs, Ber. 39, 2942—2950 (1906).
14. Fischer u. Carl, Ber. 39, 3966—4003 (1906).
15. Neuberg u. Ascher, Biochem. Ztschr. 1, 380—332 (1906).
16. E. Fischer, Ber. 40, 489—508 (1907).
17. Fischer u. Raske, Ber. 40, 1051—1057 (1907).
18. Fischer u. Jacobs, Ber. 40, 1057—1070 (1907).
19. Fischer u. Raske, Ber. 40, 3717—3724 (1907).
20. Fischer u. Schoeller, Ann. Chem. 357, 1—24 (1907).
21. Fischer u. Scheibler, Ber. 41, 869—893 (1908).
22. Fischer u. Weichhold, Ber. 41, 1286—1295 (1908).
23. Fischer u. Scheibler, Ber. 41, 2891—2902 (1908).
24. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. 93, 811—825 (1908).
25. Fischer u. Scheibler, Ber. 42, 1219—1228 (1909).
26. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. 95, 77—793 (1909).

27. Fischer, Scheibler u. Groh, Ber. 43, 2020—2030 (1910).
28. Mc Kenzie u. Humphries, Trans. Soc. 97, 121—126 (1910).
29. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. 97, 1016—1023 (1910).
30. Mc Kenzie u. Wren, Trans. Soc. 97, 1355—1359 (1910).
31. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. 97, 2564—2579 (1910).
32. Scheibler u. Wheeler, Ber. 44, 2684—2690 (1911).
33. Fischer u. Scheibler, Ann. Chem. 383, 387—368 (1911).
34. Mc Kenzie u. Barrow, Trans. Soc. 99, 1910—1926 (1911).
35. Fischer u. Moreschi, Ber. 45, 2447—2458 (1912).
36. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. 101, 890—897 (1912).
37. P. Frankland, Trans. Soc. 103, 713—742 (1913).
38. P. Frankland u. Garner, Trans. Soc. 105, 1101—1115 (1914).
39. Mc Kenzie u. Walker, Trans. Soc. 107, 1685—1701 (1915).
40. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 40.
41. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 41.
42. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 59.
43. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 67.
44. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 72.
45. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 82.
46. Th. Wagner-Jauregg, Helv. Chem. Acta 12, 61—63 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

**Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe**

Von Hans Kleinfeller und Walter Frercks

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Als „diamantoide“ Stoffe sind von H. Decker<sup>1)</sup> solche Verbindungen bezeichnet worden, deren Atomanordnung innerhalb des Moleküls der Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamantgitter entspricht; als einfachster Vertreter der genannten Körperklasse wird ein „Diaterpen“,  $C_{10}H_{16}$ , aufgefaßt, dessen räumliches Modell in Formel I, perspektivisch gezeichnet, wiedergegeben ist. Die Darstellung in der Ebene nach den Formeln II oder III verleitet dazu, von einem tricyclischen System zu sprechen, und in der auf A. v. Baeyer<sup>2)</sup> zurückgehenden Nomenklatur wird dies entsprechend zum Ausdruck gebracht; das Studium der räumlichen Anordnung lehrt, daß im Grunde genommen vier vollkommen gleichberechtigte Ringe vorhanden sind.

Verbindungen der diamantoiden Körperklasse sind, wenn man vom „heterocyclischen“ Beispiel des Hexamethylen-tetramins (IV)<sup>3)</sup> absieht, bisher nicht bekannt geworden; daß das Studium derartiger Stoffe aber in mannigfacher Hinsicht Interesse erwecken muß, braucht nicht im einzelnen dargelegt zu werden. Sterische Bedenken gegen die Möglichkeit einer Synthese bestehen nicht, da der modellmäßige Aufbau sich vollkommen spannungsfrei vollzieht.

An dieser Stelle ist ein Versuch H. Meerweins<sup>4)</sup> zu erwähnen, einen Stoff der hier erörterten Reihe zu syntheti-

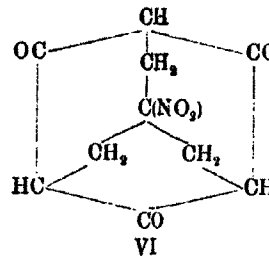
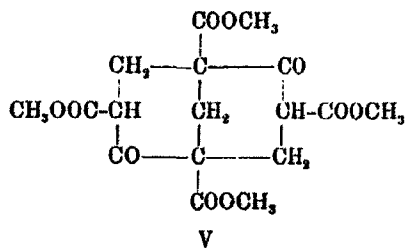
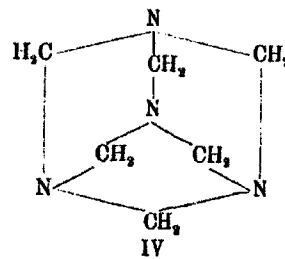
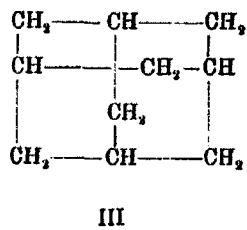
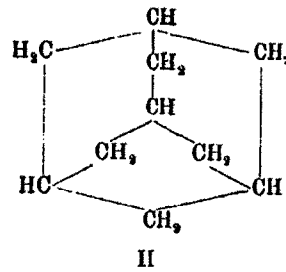
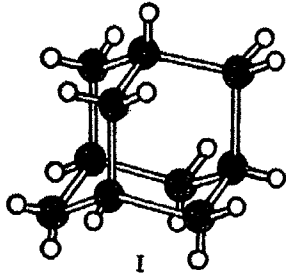
<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 795 (1924).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3775 (1900).

<sup>3)</sup> P. Duden u. M. Scharff, Ann. Chem. 288, 218 (1895); R. Pummerer u. J. Hofmann, Ber. 56, 1255 (1923).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 171 (1922).

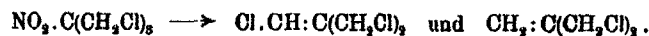
sieren. Ausgehend vom Bicyclo-(1,3,3)-nonadion-2,6-tetracarbonsäure-tetramethylester-1,3,5,7 (V) ist versucht worden, über die Dinatriumverbindung mit Hilfe von Methyljodid und ähnlichen Substanzen das am vollkommen diamantoiden Gerüst noch fehlende zehnte Kohlenstoffatom einzubauen; das Mißlingen der Synthese wird von Meerwein auf die übergroße Alkaliempfindlichkeit des erwarteten Esters zurückgeführt.



Vor einigen Jahren unternommenen Versuchen zum Aufbau diamantoider Systeme<sup>1)</sup> lag der Gedanke zugrunde, den

<sup>1)</sup> H. Kleinfeller, Ber. 62, 1590 (1929).

Isobutanrest unmittelbar in eine geeignete hydroaromatische Verbindung einzufügen, z. B. durch eine Würtzsche Synthese, und im Trichlor-nitroisobutan schien eine für diesen Zweck brauchbare Komponente gefunden zu sein; das genannte Isobutanderivat ist jedoch sehr geneigt, unter der Einwirkung von Metallen unter Abspaltung von salpetriger Säure und von Chlorwasserstoff in ungesättigte Verbindungen überzugehen, die für die beabsichtigte Reaktion nicht mehr in Frage kommen können:



Eine andere Schwierigkeit stellt sich bei der Kondensation von Trichlor-nitroisobutan mit Phloroglucin ein. Es ist bekannt, daß Phloroglucin mit Halogeniden je nach den Versuchsbedingungen Phloroglucinäther oder kernalkylierte Produkte liefern kann<sup>1)</sup>, und es wäre an sich denkbar gewesen, daß die angeführte Umsetzung neben den zu erwartenden aus partiellen Kondensationen hervorgehenden Stoffen auch zu einem Körper der Struktur VI führte. Tatsächlich entsteht aber ein hochpolymeres, harzartiges Reaktionsprodukt, aus welchem einheitliche Substanzen nicht isoliert werden konnten, und es liegt nahe, seine Bildung in Analogie zu denjenigen Vorgängen zu setzen, welche sich bei Reaktionen anderer mehrwertiger Verbindungen miteinander abspielen („Kondensations-Polymerisation“). Während bi-funktionelle Reaktionen dieser Art von W. H. Carothers und seiner Schule<sup>2)</sup> systematisch erforscht worden sind, fehlen die Voraussetzungen, um den Verlauf der hier erörterten tri-funktionellen Reaktion im einzelnen beurteilen zu können. Überdies kommt die schon erwähnte Neigung des Trichlor-nitro-isobutans zur inneren Kondensation hinzu, auf dessen Umsetzung mit Natriumalkoholat (welches im vorliegenden Fall als Kondensationsmittel dient) hingewiesen sei.<sup>3)</sup>

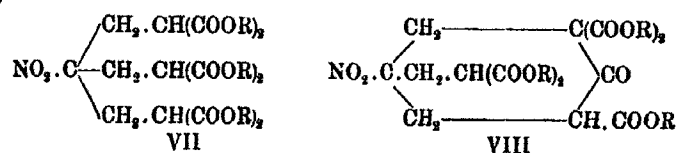
<sup>1)</sup> J. Herzig u. F. Wenzel, Monatsh. Chem. 27, 786 (1906); J. Herzig u. S. Zeisel, Monatsh. Chem. 9, 882 (1888); F. Kaufler, Monatsh. Chem. 21, 993 (1900).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2548, 2560 (1929); 52, 314, 711, 3292, 3470, 4110 (1930); 54, 761, 1559, 1566, 1569, 1579 (1932); Ber. 64, 1755 (1931).

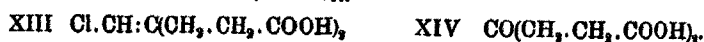
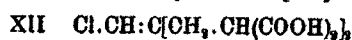
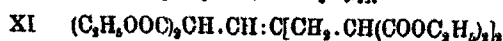
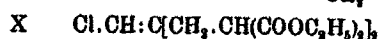
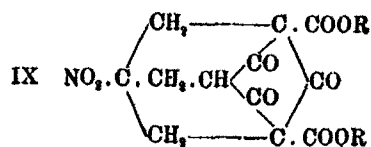
<sup>3)</sup> H. Kleinfeller u. H. Stahmer, Ber. 66, 1127 (1933).

Von den mit dem genannten Halogenid angestellten Versuchen sind noch die Kondensationen mit Natrium-malonester zu erwähnen, da die Möglichkeit eines schrittweisen Aufbaues diamantoid gebauter Stoffe auf diesem Wege [Malonesterkondensation (VII), Ringschluß (VIII), innere Kondensation (IX)] nicht von der Hand zu weisen ist. Aber auch hier weicht der tatsächliche Verlauf der Umsetzung von der getroffenen Annahme ab. Wiederum spaltet sich — diesmal unter dem Einfluß des Natrium-malonesters — aus der Nitroverbindung 1 Mol. salpetrige Säure ab, so daß je nach der Menge der angewandten Natriumverbindung, entweder der Tetracarbonsäureester X oder der Hexacarbonsäureester XI entsteht. Die Konstitution der Verbindung X ergibt sich einerseits aus dem Aufbau der gleichen Substanz aus dem oben erwähnten 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1,  $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ , und 2 Mol. Natrium-malonester, andererseits aus der Ozonisation der über die Tetracarbonsäure XII gewonnenen Dicarbonsäure XIII, wobei Aceton-diessigsäure (XIV)<sup>1)</sup> erhalten wird.

Entsprach somit das Ergebnis des ersten Schrittes der erörterten Synthese nicht den Voraussetzungen, so war es immerhin nicht ausgeschlossen, mit Hilfe der Verbindungen X oder XI weiterzukommen. Versuche, einen Ringschluß von Substanz X durch Äthylatkondensation herbeizuführen, lieferten indessen eine Verbindung,  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{Cl}_2$  (XV), die nicht durch innere Kondensation eines Moleküls entstanden ist, sondern in welcher 2 Mol. des Ausgangsmaterials unter Abspaltung von Alkohol und 2 Mol. Wasser und unter Eliminierung dreier Carboxäthylgruppen in vorläufig nicht zu übersehender Weise kondensiert erscheinen. Mit den gleichfalls vergeblichen Bemühungen, den Ringschluß an der Dicarbonsäure XIV zu vollziehen, wurde der eingeschlagene Weg als aussichtslos abgebrochen.



<sup>1)</sup> J. Volhard, Ann. Chem. 267, 104 (1892); 253, 206 (1889).



Im oben formulierten Stoff VIII liegt ein hydroaromatisch substituierter Malonester vor. Wir haben nun zunächst die Fähigkeit zur inneren Kondensation am einfachsten Glied der Reihe, am Hexahydro-benzylmalonester (XVI)<sup>1)</sup>, geprüft und uns davon überzeugt, daß das dort vorliegende System inneren Kondensationen der gewünschten Art vollkommen unzugänglich ist; ebensowenig gelingt die Wasserabspaltung aus der freien Hexahydro-benzylmalonsäure. Es fehlen die Voraussetzungen für die Aktivierung der beiden in Frage kommenden Wasserstoffatome (mit Sternen bezeichnet), die durch Anwesenheit von Ketongruppen an geeignetem Ort, z. B. in p-Stellung, erreicht würde.

War die oben geschilderte Versuchsreihe zur Gewinnung derartiger Verbindungen auf dem Prinzip aufgebaut, durch Ringschluß aliphatischer Malonesterderivate die gewünschten Körper zu erhalten, so wird im folgenden über die Erfahrungen berichtet, die bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Gewinnung des p-Keto-hexahydro-benzylmalonesters (XXVIII), ausgehend von aromatischen Malonesterderivaten, gemacht worden sind.

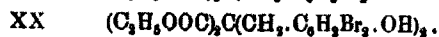
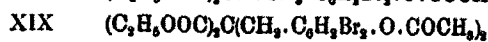
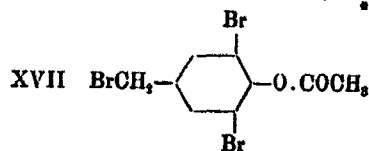
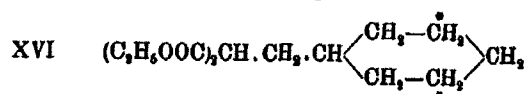
Von leicht zugänglichen aromatischen Stoffen, die weitgehend für eine solche Synthese vorgebildet sind, kam die Acetylverbindung des Tribromkresols (XVII)<sup>2)</sup> in Betracht. Bei der Umsetzung molekularer Mengen von Natriummalonester mit dem Bromid XVII entsteht jedoch nicht das gewünschte Monosubstitutionsprodukt XVIII, sondern das Di-

<sup>1)</sup> N. Zelinsky, Ber. 41, 2676 (1908); G. S. Hiers u. R. Adams, Chem. Zentralbl. 1926, II, 2579.

<sup>2)</sup> K. Auwers u. S. Daecke, Ber. 32, 3377 (1899).



substitutionsprodukt XIX; in erheblicher Menge wird diese Verbindung auch gebildet, wenn 2 Mol. Natrium-malonester auf 1 Mol. der Gegenkomponente angewendet werden; zwar kommt es in diesem Falle wegen der Beimengung des Esters XVIII nicht zur unmittelbaren Abscheidung des Körpers XIX, doch ergibt sich seine Anwesenheit durch das bei der Verseifung des Reaktionsgemisches erhaltene Phenol XX. Bei Anwendung großer Überschüsse von Natrium-malonester wird allerdings die Bildung der Verbindung XIX zugunsten des Monosubstitutionsproduktes XVIII zurückgedrängt, seine Eigenschaften aber stehen der beabsichtigten Weiterverarbeitung entgegen: es ist ein farbloser zäher Sirup, dessen eindeutige Festlegung als Verbindung XVIII zwar durch den Wasserstoffverbrauch bei der katalytischen Dehalogenierung erfolgen konnte, die Dehalogenierungsprodukte sind jedoch Stoffe, die unter dem Einfluß des erforderlichen starken Alkali der vollkommenen Verharzung anheimfallen. Eine direkte katalytische Kernhydrierung ohne vorherige Dehalogenierung in einem besonderen Reaktionsgang ist nicht durchführbar.



Hält man nach weiteren Verfahren zur Darstellung des p-Keto-hexahydrobenzylmalonesters, ausgehend von zugänglichen aromatischen Malonesterderivaten, Ausschau, so kommt man zu den auf S. 191 zusammengestellten Möglichkeiten. Der günstigste Reaktionsgang war aus diesem Schema herauszuschälen und insbesondere die richtige Stelle für den Übergang in die hydroaromatische Reihe zu ermitteln, um experimentell schwierig zu behandelnde Verbindungen zu umgehen.

Eine solche Verbindung ist z. B. der p-Oxy-benzyliden-malonester (XXI).

Der p-Nitro-benzylmalonester XXII wird aus p-Nitro-benzylchlorid und Natrium-malonester<sup>1)</sup> nur als Nebenprodukt in sehr geringer Ausbeute neben dem Disubstitutionsprodukt,  $(C_6H_5OOC)_2C(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$ , erhalten, kann aber in Analogie zur direkten Nitrierung des Benzylmalonsäure-dimethyl-esters<sup>2)</sup> in verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen werden. Die Reduktion von Verbindung XXII mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure liefert unter gleichzeitiger Verseifung das Chlorhydrat der p-Amino-benzylmalonsäure<sup>3)</sup>; mit sehr gutem Erfolg läßt sich die Substanz XXII jedoch katalytisch zum Aminoester XXIII reduzieren. Wesentlich einfacher und mit ausgezeichneter Ausbeute gelingt die Gewinnung dieser Verbindung, wenn man den p-Nitro-benzyliden-malonester XXIV katalytisch reduziert; dieses Verfahren ist daher trotz der größeren Kostspieligkeit des zunächst benötigten p-Nitrobenzaldehyds der zuerst angegebenen Methode über den Ester XXII hinweg vorzuziehen.

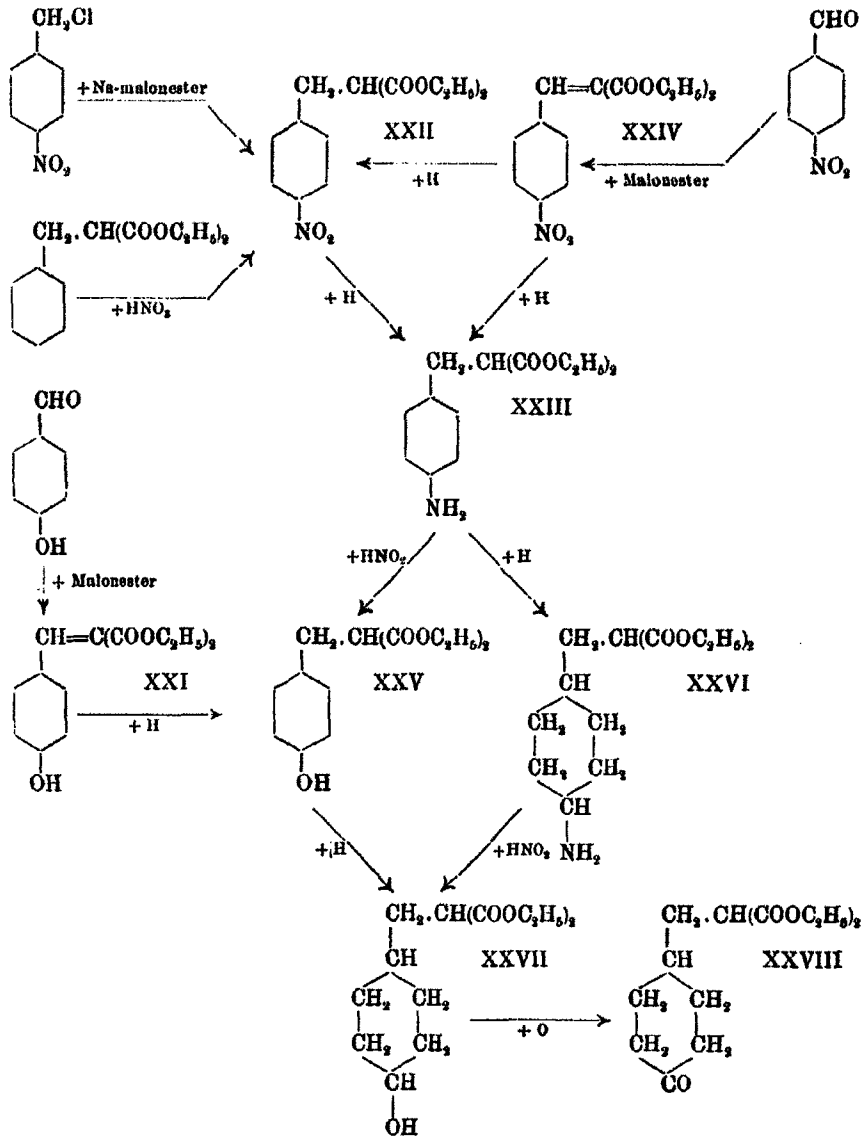
Der weitere Übergang zum Phenol XXV stieß auf unerwartete Schwierigkeiten, da eine Reindarstellung dieses Stoffes nicht möglich war. Auch durch Verseifung zur freien Dicarbonsäure oder durch Acylierung war kein besseres Ergebnis zu erhalten. Möglicherweise ist der Mißerfolg nicht nur in mangelnder Krystallisationsneigung des gesuchten Phenols und seiner Derivate, sondern auch darin begründet, daß beim Verkochen der zunächst hergestellten Diazoniumsalzlösung das Phenol mit unverändertem Diazokörper verkuppelt wird.

Die Erwartung, daß beim Übergang vom Ester XXIII zum hydrierten Ester XXVI und von da zum Alkohol XXVII günstigere Verhältnisse angetroffen würden, wurde nicht getäuscht. Die Kernhydrierung des Esters XXIII läßt sich mit Hilfe von Platindioxyd als Katalysator mit vorzüglichem Ergebnis bewerkstelligen. Der rohe p-Amino-hexahydro-

<sup>1)</sup> E. Lellmann u. C. Schleich, Ber. 20, 435 (1887); A. Reiser, Ber. 29, 635 (1896).

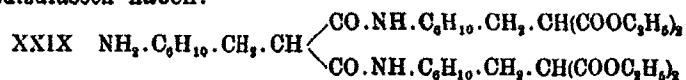
<sup>2)</sup> J. W. Baker u. A. Eccles, Journ. chem. Soc. London 1927, II, 2129.

<sup>3)</sup> E. Abderhalden u. G. A. Brossa, Ber. 42, 3412 (1909).

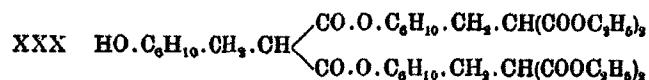


benzylmalonester besitzt der Analyse nach einen hohen Reinheitsgrad, krystallisiert jedoch nur schwierig; auch von den vielen untersuchten Derivaten konnte keines krystallinisch

erhalten werden. Möglicherweise liegt in dem gewonnenen Produkt ein Gemisch stereoisomerer Formen vor, doch war ein näheres Eingehen auf diese Frage im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Auffallend ist die Kondensationsfreudigkeit desamins, welche beim Versuch, den Körper zu destillieren, beobachtet wurde. Bei 200° wird Alkohol abgespalten und ein trimolekulares Produkt  $C_{38}H_{68}O_{10}N_3$  (XXIX) erhalten. Man wird diesen Stoff als substituiertes Diamid aufzufassen haben:



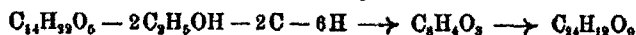
Im Alkohol XXVII liegen die gleichen sterischen Verhältnisse wie beim Amin XXVI vor, und die geringe Neigung zur Krystallisation hängt vielleicht auch hier damit zusammen, daß das Rohprodukt aus einem Gemisch schwer trennbarer stereomerer Verbindungen besteht. Der Versuch, durch Destillation zu reinem Material zu gelangen, führte wie beim Amin zu einer Selbstkondensation; eine Reinigung des Kondensationsproduktes XXX war allerdings nicht möglich, seine Struktur sei daher unter Vorbehalt in Analogie zu derjenigen der Verbindung XXIX gesetzt:



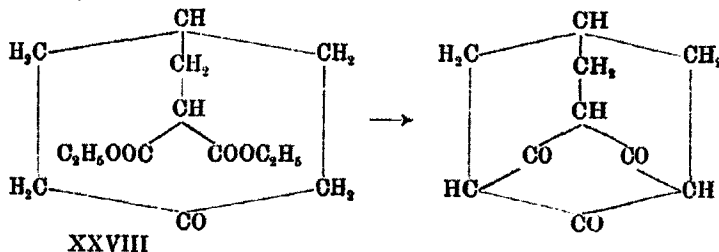
Die Selbstkondensation der Substanzen XXVI und XXVII ist im Hinblick auf die unten zu erörternde Selbstkondensation des p-Keto-hexahydrobenzylmalonesters XXVIII von besonderem Interesse.

Durch den Übergang zur Ketoverbindung XXVIII verschwindet die bei der Aminoverbindung XXVI und der Oxyverbindung XXVII störend in Erscheinung getretene Stereoisomerie. Auch Selbstkondensationen, wie sie dort beobachtet wurden, fallen fort, so daß es gelingt, die Verbindung XXVIII durch Hochvakuumdestillation in reinstem Zustand zu gewinnen; der dem Rohprodukt noch beigemengte Alkohol XXVII wird hierbei durch die geschilderte Selbstkondensation automatisch abgetrennt. Allerdings scheint auch beim Ketonester bei höherer Temperatur eine Kondensation nicht ganz ausgeschlossen zu sein.

Im p-Keto-hexahydrobenzyl-malonester XXVIII stand nunmehr das Ausgangsmaterial für den geplanten Kondensationsversuch zur Verfügung. Wir haben einen — wenn auch wegen vorläufigen Materialmangels nur orientierenden Charakter besitzenden — Versuch mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel durchgeführt. Nach den Beobachtungen Meerweins an tricyclischen Systemen ist die Verwendung von Äthylat nicht gerade vorteilhaft, und wir glauben, den Verlauf unserer Kondensation auch dahin auslegen zu müssen, daß der Kondensation eine Spaltung des Kondensationsproduktes unmittelbar folgt. Das durch seine Viscosität äußerlich vom Ketonester XXVIII sich unterscheidende, in reinem Zustand jedoch bisher nicht isolierte Reaktionsprodukt XXXI liefert ein krystallisiertes Semicarbazon,  $C_{25}H_{15}O_9N_3$  (XXXII). Aus seiner Summenformel errechnet sich für das Kondensationsprodukt XXXI die Zusammensetzung  $C_{34}H_{13}O_9$ . Diese trimolekulare Summenformel läßt sich von derjenigen des p-Keto-hexahydrobenzyl-malonesters,  $C_{14}H_{23}O_5$ , nur durch die Annahme ableiten, daß aus jedem Molekül des zuletzt genannten Esters 2 Mol. Alkohol austreten und außerdem zwei weitere Kohlenstoffatome eliminiert werden, der so entstandene offenbar unbeständige Zwischenkörper sich aber zu einer trimolekularen Verbindung stabilisiert:

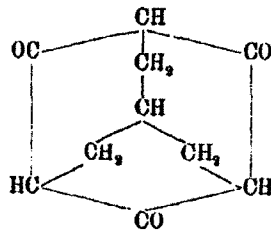


Würde die Kondensation des Ketonesters XXVIII analog derjenigen des Aminoesters XXVI oder des Oxyesters XXVII verlaufen, so käme für jedes Molekül  $C_{14}H_{23}O_5$  nur die Abspaltung von  $\frac{2}{3}C_2H_5OH$  in Frage. Unter diesen Umständen glauben wir die Annahme, der Primärvorgang bestehe in einer inneren Kondensation zu einem tricyclischen Stoff, nicht ganz ablehnen zu dürfen:



XXVIII

Räumlich gesehen, ist mit der hier angegebenen Schreibweise des diamantoiden Zwischenproduktes die folgende Formulierung gleichberechtigt:



(vgl. hierzu die Struktur VI). Ob die Ausscheidung von zwei weiteren Kohlenstoffatomen aus dem Molekülverband eine Folge der experimentellen Bedingungen (ähnlich den von Meerwein gemachten Beobachtungen) ist, oder ob sie mit den Spannungsverhältnissen des Körpers in ursächlichem Zusammenhang steht, bleibe dahingestellt. Zwar muß der diamantoiden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  vollkommen spannungsfrei sein, doch läßt sich dies nicht mit unbedingter Sicherheit für das zur Diskussion stehende Primärprodukt mit drei Ketongruppen angeben. Es wäre verfrüht, auf Grund der bisherigen Ergebnisse nähere Vorstellungen über die Umwandlung des Zwischenproduktes zum trimeren Stoff zu entwickeln, doch hoffen wir, über die angedeuteten Fragen in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Untersuchung bestens gedankt.

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

##### Umsetzung von Trichlor-nitroisobutan mit Phloroglucin

6,9 g Natrium (6 Atome) werden in absolutem Methylalkohol gelöst und nacheinander mit methylalkoholischen Lösungen von 6,3 g Phloroglucin (1 Mol.) und 10,3 g Trichlor-nitroisobutan (1 Mol.) versetzt. Die unter Erwärmung einsetzende Reaktion wird durch 15 Stunden langes Kochen vervollständigt und das abgeschiedene Kochsalz abfiltriert. Nach

<sup>1)</sup> Vgl. die Inaug.-Diss. von W. Frercks, Kiel 1933.

dem Ansäuern isoliert man die Reaktionsprodukte durch Ausäthern und treibt aus dem Rohprodukt das nebenher entstandene 1-Chlor-3-äthoxy-2-äthoxy-methyl-propen-1<sup>1)</sup> mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt ein rotbrauner, harzartiger Rückstand, der in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,2<sup>2'</sup>,2<sup>2''</sup>-tetracarbonsäure-tetraäthylester (X)

Zu einer aus 20,1 g Natrium (3 Atome) und 139,6 g Malonester (3 Mol.) hergestellten Lösung von Natrium-malonester in 450 ccm Alkohol gibt man portionsweise eine alkoholische Lösung von 60 g Trichlor-nitroisobutan (1 Mol.) und kocht die Flüssigkeit 18 Stunden lang. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in verdünnte Schwefelsäure gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, diese Lösung gründlich mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das rohe Öl wird einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Zunächst geht bei 0,3 mm bis etwa 85° als Vorlauf 1 Mol. Malonester über; bei weiterer Temperatursteigerung folgen geringe Mengen unveränderter Halogenverbindung, die in der Vorlage kristallinisch erstarren. Nuncmehr wird der im Kolben verbliebene Rest soweit als möglich unter Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Hochvakuum-pumpen (zur Erhöhung der Saugleistung) rasch übergetrieben; bis zur Destillationstemperatur von 200° erhöht sich der Druck nicht weiter als auf 0,8 mm. Nach dieser Vorreinigung läßt sich das Destillat meistens ohne nennenswerte Zersetzung im Hochvakuum mit Hilfe einer Volmerpumpe fraktionieren. Ausbeute: 40—45 g. Sdp<sub>0,3</sub>: 165—171°.

Der Tetracarbonsäureester X wird gleichfalls gebildet, wenn 11,1 g 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium-malonester, aus 22,2 g Malonester (2 Mol.) und 3,2 g Natrium (2 Atome), in absolutem Alkohol vermischt werden. Die stürmisch einsetzende Umsetzung wird durch einstündiges Kochen vervollständigt und die Reaktionsflüssigkeit in der gleichen Weise aufgearbeitet,

<sup>1)</sup> Vgl. Aum. 3, S. 186.

wie es für das oben beschriebene Darstellungsverfahren angegeben ist.

4,840 mg Subst.: 9,450 mg CO<sub>2</sub>, 2,81 mg H<sub>2</sub>O. — 3,202 mg Subst.: 0,289 mg Cl.

C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber. C 58,1	H 6,6	Cl 7,7
	Gef. „ 58,8	„ 6,5	„ 9,0

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann:

0,3794 g Subst. in 15,4184 g Benzol:  $\Delta = 0,333^\circ$ .

C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> Cl	Ber. Mol.-Gew. 406,5	Gef. 365
---	----------------------	----------

In reinem Zustand ist die Verbindung ein schwach gelb gefärbtes, fast geruchloses Öl. Bei längerem Stehen, insbesondere im Licht, wird etwas Chlorwasserstoff abgespalten. Die Ozonisation mit nachfolgender Spaltung des Ozonids führt zu einem dickflüssigen Öl, von dem sich keine krystallinen Derivate herstellen ließen.

Tetrahydrazid des Esters X: Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester in alkoholischer Lösung. Weißer mikrokristallinischer Körper aus 70prozent. Alkohol; gibt bei 135° unter Erweichung Wasser ab und schmilzt unscharf bei 190°. Es handelt sich um ein Monohydrat.

4,941 mg Subst.: 6,005 mg CO<sub>2</sub>, 2,57 mg H<sub>2</sub>O. — 2,035 mg Subst.: 0,529 ccm N (20°, 754 mm). — 3,445 mg Subst.: 0,325 mg Cl.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl.H <sub>2</sub> O	Ber. C 32,6	H 5,8	N 30,4	Cl 19,6
	Gef. „ 33,1	„ 5,8	„ 29,3	„ 19,4

### 3,3-Diäthyl-propen(2)-1,1,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>-hexacarbonsäurehexaäthylester (XI)

Ansatz: 26,7 g Natrium (4 Atome) in 500 ccm absolutem Alkohol, 186,1 g Malonester (4 Mol.), 60 g Trichlor-nitroisobutan. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung sind die gleichen wie bei der Darstellung des Tetracarbonsäureesters X. Bei der Hochvakuumdestillation wird 1 Mol. Malonester als Vorlauf zurückgewonnen, der Hexacarbonsäureester selbst läßt sich nicht destillieren. Daß aber im Rohprodukt dieser Ester tatsächlich vorliegt, ergibt sich sowohl aus dem Verbrauch an Malonester, als auch aus den bei der Verseifung gemachten Beobachtungen:

0,4894 g Subst. verbrauchten 48,5 ccm n/10-NaOH. Ber. 55,4 ccm. (Der gefundene Wert entspricht einer Basizität der freien Säure von 5,3).



Verseifung einer durch Temperatursteigerung bei der Hochvakuumdestillation zersetzten Probe:

0,3119 g Subst. verbrauchten 17,1 ccm n/10-NaOH. Ber. für den Hexacarbonsäureester: 35,3 ccm. Der gefundene Wert entspricht einer Basizität der freien Säure von 2,92 (Tricarbonsäure).

1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2<sup>1</sup>,2<sup>2</sup>,2<sup>3</sup>,2<sup>4</sup>-tetracarbonsäure (XII)

Werden 5 g des Esters X mit einer alkoholischen Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, so scheidet sich das Kaliumsalz der Säure XII als glänzend weiße Krystallmasse ab. Seine Lösung in Wasser wird angesäuert und ausgeäthert. Umkrystallisieren der rohen Säure aus Essigester-Chloroformgemisch. Schmp. 100°.

4,904 mg Subst.: 6,750 mg CO<sub>2</sub>, 1,84 mg H<sub>2</sub>O. — 3,108 mg Subst.: 0,410 mg Cl.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Cl	Ber. C 40,7	H 3,7	Cl 12,1
Gef. „	37,5	„ 4,2	„ 13,2

1-Chlor-2,2-diäthyl-äthylen-2<sup>1</sup>,2<sup>2</sup>-dicarbonsäure (XIII)

Aus der Tetracarbonsäure XII durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, oder aus dem Tetracarbonsäureester X in folgender Weise.

5 g Ester werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in Alkohol verseift. Nach Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und das Bleisalz der Säure XII mittels bas. Bleiacetat gefällt. Das ausgewaschene Salz wird in salzsaurer Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die rohe Säure unmittelbar auf 150° erhitzt. Durch Auskochen der Schmelze mit nicht zu wenig Benzol und Fällen mit Petroläther werden 1,5 g Dicarbonsäure erhalten. Schmp. 92°.

5,099 mg Subst.: 8,695 mg CO<sub>2</sub>, 2,51 mg H<sub>2</sub>O. — 2,478 mg Subst.: 0,428 mg Cl.

C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Cl	Ber. C 46,5	H 5,3	Cl 17,2
Gef. „	46,5	„ 5,5	„ 17,3

Ozonisation der Säure XIII: 1,8 g Substanz in 20 ccm Eisessig werden 7 Stunden lang ozonisiert. Nach Zerlegung des Ozonids durch Erhitzen der Mischung und Eindunsten der Lösung erhält man einen farblosen krystallinischen Rückstand,

der nach mehrmaligem Umlösen aus viel Benzol bei  $128,5^{\circ}$  schmilzt und ein Gleichgewichtsgemisch zwischen Aceton-diessigsäure und ihrem Dilacton darstellt. Durch mehrfaches Abrauchen der Substanz mit konz. Salzsäure und Umkrystallisieren aus Wasser wird der Schmelzpunkt auf  $140^{\circ}$  gebracht; der Mischschmelzpunkt mit reiner Aceton-diessigsäure zeigt keine Depression.

#### Verbindung $C_{25}H_{32}O_7Cl_2$ (XV)

25 g Tetracarbonsäureester X werden in einem zur Hälfte mit sorgfältig getrocknetem Natriumäthylat gefüllten Destillationskolben von 100 ccm Inhalt 8 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Die Masse wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und durch Ausäthern ein gelbes Öl erhalten. Eine teilweise Zersetzung läßt sich bei seiner Hochvakuumdestillation nicht vermeiden, die Ausbeute an reiner Substanz ist infolgedessen gering. Sdp.<sub>0,3</sub>:  $151-161^{\circ}$ .

An Stelle von Natriumäthylat kann mit gleichem Erfolg Natriummetall angewendet werden. Die Einwirkung verläuft hierbei bedeutend heftiger; vor der Weiterverarbeitung ist das überschüssige Natrium durch Alkohol zu beseitigen.

4,701 mg Subst.: 10,005 mg  $CO_2$ , 2,910 mg  $H_2O$ . — 3,232 mg Subst.: 0,434 mg Cl.

$C_{25}H_{32}O_7Cl_2$	Ber. C 58,3	H 6,3	Cl 13,8
	Gef. „ 58,1	„ 6,9	„ 13,4

Nach kurzer Zeit spaltet die frisch bereitete Verbindung merkliche Mengen Chlorwasserstoff ab und unterscheidet sich in der Geschwindigkeit dieses Vorganges deutlich vom Tetracarbonsäureester X.

Bei der Verseifung der Verbindung XV mit alkoholischer Kalilauge fällt das Kaliumsalz der zugehörigen Säure in glänzenden Krystallen aus. Die Säure selbst bleibt schmierig, und auch das nach Abspaltung von Kohlendioxyd bei  $180^{\circ}$  erhaltene Produkt ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Das Semicarbazon und das Oxim von Substanz XV sind ölig.

Hydrazid der Verbindung XV: Aus dem Ester mit Hydrazinhydrat in Alkohol. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand auf Ton geschmiert und nach längerem

Stehen aus Alkohol umkristallisiert. Farblose glänzende Nadeln. Schmp. 230° (u. Zers.).

3,202 mg Subst.: 0,390 ccm N (21°, 780 mm).

$C_{28}H_{26}O_8N_{10}Cl_4$  Ber. N 15,3 Gef. N 14,5

#### Kondensationsversuche mit Hexahydro-benzylmalonsäureester und mit der freien Säure

1. 5 g Ester werden in einem Destillierkolben mit ungefähr 2 g festem Natriumäthylat innig vermengt und bei Feuchtigkeitsausschluß 9 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die Menge des hierbei abdestillierten Alkohols beträgt 1 Mol. Nach Eintragen des erkalteten Reaktionsgemisches in verdünnte Salzsäure wird ein gelbbraunes Öl erhalten, dessen sämtliche Fraktionen (Hochvakuumdestillation) aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen. Identifizierung durch das Hydrazid.

Hydrazid der Hexahydro-benzylmalonsäure: Aus dem Ester und Hydrazinhydrat in Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 148°.

4,670 mg Subst.: 9,065 mg CO<sub>2</sub>, 3,68 mg H<sub>2</sub>O. — 3,001 mg Subst.: 0,645 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_4$  Ber. C 52,6 H 8,8 N 24,6  
Gef. „ 53,0 „ 8,8 „ 24,7

2. 2 g Hexahydro-benzylmalonsäure werden in 5–6 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden im Ölbad auf 100° erhitzt. Trägt man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung vorsichtig in Wasser ein, so erhält man durch Ausäthern die unveränderte Hexahydro-benzylmalonsäure zurück.

#### Bis-(3,5-dibrom-4-acetoxy-benzyl)-malonsäure-diäthylester (XIX)

0,46 g granuliertes Natrium (1 Atom) wird mit 3,2 g Malonester (1 Mol.) in benzolischer Lösung bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Dann fügt man 7,7 g 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid (1 Mol.), in Benzol gelöst, hinzu und kocht 18 Stunden lang. Nachdem der erkaltete Kolbeninhalt mit Äther verdünnt worden ist, bringt man das abgeschiedene Natriumbromid mit Wasser in Lösung, hebt die Äther-Benzolschicht ab und trocknet sie mit Magnesiumsulfat.

Werden die Lösungsmittel verdampft, so hinterbleibt ein braunes viscoses Öl, aus welchem nicht umgesetzter Malonester im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben größtenteils krystallinisch, wird von öligen Beimengungen auf Ton befreit und aus Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 117°.

4,890 mg Subst.: 7,025 mg CO<sub>2</sub>, 1,490 mg H<sub>2</sub>O. — 3,433 mg Subst. 1,411 mg Br.

C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. C 38,9	H 3,1	Br 41,4
	Gef. „ 39,2	„ 3,4	„ 41,1

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:  
0,0166 g Subst. in 0,1030 g Campher:  $\Delta = 9^\circ$ .

C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. Mol.-Gew. 771,6	Gef. 716,3
--	----------------------	------------

Ändert man die bei der Darstellung des Esters XIX angewendeten Mengenverhältnisse dahingehend ab, daß auf 1 Mol. 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid 2 Mol. Natriummalonester kommen, so erhält man nach Anfarbeitung eine zähe Schmiere, die ebenfalls noch große Mengen des Disubstitutionsproduktes XIX enthält, wie die bei der Verseifung des Rohproduktes entstehende Verbindung XX anzeigt.

Katalytische Dehalogenierung<sup>1)</sup> der Verbindung XIX: Ansatz: 0,2282 g Subst. in Alkohol, 10 ccm 10 prozent. alkoholische Kalilauge, 1 g palladiertes Calciumcarbonat. Nach 1 Stunde sind 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Ber. 26,6 ccm	Gef. 27,9 ccm (red. auf 0°, 760 mm).
---------------	--------------------------------------

#### Bis-(3,5-dibrom-4-oxybenzyl)-malonsäure-diäthylester (XX)

Aus dem Ester XIX durch 2stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Den erhaltenen Niederschlag löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert aus. Das gewonnene Produkt erstarrt beim Anreiben. Dicke farblose Stäbchen aus Alkohol. Schmp. 142°.

4,855 mg Subst.: 6,545 mg CO<sub>2</sub>, 1,320 mg H<sub>2</sub>O. — 3,118 mg Subst.: 1,455 mg Br.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	Ber. C 36,7	H 2,9	Br 46,6
	Gef. „ 36,8	„ 3,0	„ 46,8

Titration: 0,3124 g Subst.: 9,0 ccm n/10-KOH. Ber. 9,1 ccm.

<sup>1)</sup> M. Busch u. H. Stöve, Ber. 49, 1033 (1916).

Zur Rückverwandlung in den Ester XIX werden 0,2 g der Substanz 2 Stunden lang mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gekocht und die Mischung eingedunstet.

3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzyl-malonsäure-diäthylester (XVIII)

21,9 g Malonester (3 Mol.) werden in Benzol mit 3,15 g granuliertem Natrium (3 Atome) bis zur vollständigen Bildung des Natrium-malonesters gekocht und tropfenweise zu der Mischung 17,7 g 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid (1 Mol.), in Benzol gelöst, hinzugegeben. Die Aufarbeitung geschieht in der beim Ester XIX beschriebenen Weise. Bei der Vakuumdestillation werden annähernd 2 Mol. Malonester wiedergewonnen. Der Kolbenrückstand wird in 15 ccm Chloroform gelöst und durch die doppelte Menge Petroläther zunächst etwa 1 g eines dunkelbraunen zähen Öls gefällt. Durch nochmaligen Zusatz von 50 ccm Petroläther werden abermals 2 g an Verunreinigungen abgeschieden. Die nächste Fällung von etwa 1 g ist bereits viel heller gefärbt und bringt man nunmehr durch weitere Zugabe von Petroläther das Gesamtvolumen der Flüssigkeit auf 1 Liter, läßt absitzen, dekantiert und wäscht mit Petroläther, so gewinnt man 9 g eines nahezu farblosen, zähen Öls.

Der Wasserstoffverbrauch bei der Dehalogenierung gibt einen Anhalt zur Beurteilung der vorstehend beschriebenen Fällungen. Sie werden in Alkohol gelöst und mit der zwei- bis fünffachen Menge Kaliumhydroxyd in 10prozent. Lösung und dem Palladium—Calciumcarbonat-Katalysator versetzt. Fällung 4 erstarrt beim Versetzen mit Kaliumhydroxyd zu einem Krystallbrei, die abgeschiedene Kaliumverbindung wird in suspendiertem Zustand dehalogeniert.

Fällung 1: 1,289 g Subst.: 19 ccm H (0°, 760 mm).  
Ber. für XVIII: 124 ccm, für XIX: 150 ccm.

Fällung 2: 2,325 g Subst.: 261 ccm H (0°, 760 mm).  
Ber. für XVIII: 224 ccm, für XIX: 271 ccm.

Fällung 3: 1,066 g Subst.: 142 ccm H (0°, 760 mm).  
Ber. für XVIII: 102 ccm, für XIX: 124 ccm.

Fällung 4: 9,47 g Subst.: 1009 ccm H (0°, 760 mm).  
Ber. für XVIII: 912 ccm, für XIX: 1097 ccm.

(Zu berücksichtigen ist, daß der für Fällung 4 angegebene Wert infolge langer Hydrierungsdauer zu hoch gefunden ist.)

Wird der Katalysator zur Aufarbeitung der Hydrierungsversuche abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser versetzt und angesäuert, so scheiden sich die Reaktionsprodukte als dunkelbraune Schmier ab, die ausgeäthert werden können, aber nach kurzer Zeit völlig verharzen.

**p-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (XXII)**

In 150 ccm Salpetersäure ( $d = 1,49$ ) läßt man unter gutem Umschütteln 15 g Benzylmalonsäure-diäthylester in dem Maße zutropfen, daß die Zugabe 2 g pro Stunde nicht überschreitet und die Temperatur  $-10^{\circ}$  nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe neutralisiert man die Flüssigkeit vorsichtig mit 10 Prozent Natronlauge; gegen Schluß verwendet man SodaaLösung. Die abgeschiedenen Krystalle werden in ätherischer Lösung mit Bicarbonatlösung behandelt. Der nach Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand liefert, aus Alkohol umgelöst, derbe blaßgelbe, dreiseitig begrenzte Krystalle. Ausbeute: 16 g. Schmp.  $63^{\circ}$ .

**p-Amino-benzylmalonsäure-diäthylester (XXIII)**

Werden 31 g des Esters XXII in 50 ccm Alkohol nach Zusatz von 1 g palladiniertem Calciumcarbonat bei gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff geschüttelt, so wird in 4—5 Stunden die für 6 Atome berechnete Menge des Gases aufgenommen (7040 ccm; ber. 7050 ccm). Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus dem Rückstand erhält man nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 80 Prozent wäßrigem Alkohol den Ester XXIII in citronengelben Krystallen vom Schmp.  $64^{\circ}$ . Ausbeute: 25 g.

Zur Darstellung des Esters XXIII aus p-Nitro-benzyliden-malonester (XXIV)<sup>1)</sup> löst man 6,43 g dieser Verbindung in 50 ccm Alkohol (ungelöst bleibende Substanz stört die Reaktion nicht), fügt 1 g palladiniertes Calciumcarbonat hinzu und schüttelt mit Wasserstoff. Die Aufnahme erfolgt im Anfang mit sehr großer Geschwindigkeit; nach insgesamt 4 Stunden sind 2015 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für 8 H: 1965 ccm). Ausbeute: 5,2 g.

<sup>1)</sup> E. Knoevenagel, Ber, 31, 2593 (1898).

4,965 mg Subst.: 11,530 mg CO<sub>2</sub>, 3,180 mg H<sub>2</sub>O. — 3,422 mg Subst.:  
0,165 ccm N (26°, 747 mm).

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 63,4	H 7,2	N 5,3
	Gef. „ 63,3	„ 7,2	„ 5,4

Das Chlorhydrat der Verbindung XXIII schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 120°.

Kocht man den Aminoester kurze Zeit mit einem Überschuß von konz. Salzsäure, so schlägt die blutrote Farbe der Lösung in hellbraun um. Der durch Eindampfen gewonnene Stoff läßt sich aus wenig Alkohol umlösen. Er stellt das Chlorhydrat der p-Amino-benzylmalonsäure vom Schmp. 178° dar.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Ester XXIII: In eine Lösung von 2,65 g Aminoester in 50 ccm etwa 10prozent. Schwefelsäure wird bei Zimmertemperatur eine konz. wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumnitrit eingetragen. Beim allmählichen Erwärmen auf 60° setzt starke Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines dunklen Öles ein. Dieses wird aus der erkalteten Flüssigkeit mit Äther aufgenommen und der ätherischen Lösung der phenolische Anteil durch Schütteln mit 5—10prozent. Natronlauge entzogen. Nachdem die alkalische Flüssigkeit angesäuert worden ist, äthert man wieder aus und gewinnt ein rotbraunes zähes Produkt, welches durch kurzes Digerieren mit siedendem Benzol in eine pulvrige amorphe Masse übergeht.

Auch die Einwirkung von Amylnitrit auf den Ester XXIII, Isolierung des Diazoniumsalzes und Verkochen desselben mit Wasser führt zu keinem brauchbaren Ergebnis.

#### p-Amino-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (XXVI)

13,53 g des Aminoesters XXIII werden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0,1 g Platindioxyd-Katalysator bei gewöhnlichem Druck hydriert. Nach einer Induktionszeit von 1—2 Stunden beginnt die Wasserstoffaufnahme langsam zu steigen, um im Mittel 100 ccm pro Stunde zu erreichen. Nach 38 Stunden ist die Hydrierung mit einem Verbrauch von 3470 ccm Wasserstoff beendet (ber. 3437 ccm). Der Rückstand, den man durch Eindunsten der Flüssigkeit bei

30—35° im Vakuum gewinnt, enthält den Aminoester XXVI als Acetat. Durch Versetzen mit Natronlauge und mehrmaliges Ausäthern erhält man ein Öl mit Amingeruch, das beim Trocknen im Vakuum über Ätzkali erstarrt. Krystalldrusen von campherähnlicher Konsistenz. Ausbeute: 10,5 g. Schmp. 94°.

4,977 mg Subst.: 11,035 mg CO<sub>2</sub>, 4,010 mg H<sub>2</sub>O, 0,018 mg Rest. —  
3,523 mg Subst.: 0,148 ccm N (23°, 756 mm).

C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 62,0	H 9,3	N 5,2
	Gef. „ 60,8	„ 9,0	„ 4,8

Chlorhydrat, Pikrat, Chloroplatinat, Chloroaurat, Hydrazid, Acetylverbindung, 3,4-Dinitrobenzoylverbindung des Esters XXVI sind ölig. Mit Hilfe von Phenyl-isocyanat ist zwar eine gut krystallisierende Substanz erhalten worden, die aus Alkohol umgelöst, bei 206—209° schmilzt, doch sind Analyse und Molekulargewicht weder mit der Zusammensetzung eines Harnstoffderivates (C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), noch mit derjenigen eines sonstigen einfachen Reaktionsproduktes vereinbar.

4,292 mg Subst.: 10,720 mg CO<sub>2</sub>, 2,580 mg H<sub>2</sub>O. — 2,397 mg Subst.:  
0,214 ccm N (24°, 764 mm).

C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 64,6	H 7,2	N 7,2
	Gef. „ 68,1	„ 6,7	„ 10,3

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:

0,0103 g Subst. in 0,1558 g Campher:  $\lambda = 12,0^\circ$ .

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Ber. Mol.-Gew. 390 Gef. 220

Umwandlung des Esters XXVI in das Kondensationsprodukt XXIX: Erhitzt man den Ester vorsichtig im Vakuum, so verwandelt sich das zunächst leicht bewegliche farblose Öl bei einer Badtemperatur von 200° plötzlich unter starkem Schäumen in eine syrupöse farblose Masse, während gleichzeitig Alkohol in die Vorlage destilliert. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einer spröden glasartigen Substanz, die sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt. Dieses löst sich in viel siedendem Benzol und scheidet sich in der Kälte als perlmutterglänzende Masse wieder ab.

4,920 mg Subst.: 11,225 mg CO<sub>2</sub>, 3,730 mg H<sub>2</sub>O. — 4,485 mg Subst.:  
0,218 ccm N (23,5°, 756 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> O <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 63,2	H 8,8	N 5,8
	Gef. „ 62,2	„ 8,5	„ 5,6



Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:

0,0090 g Subst. in 0,1809 g Campher:  $d = 2,8^\circ$ . $C_{21}H_{23}O_{10}N_3$  Ber. Mol.-Gew. 721,5 Gef. 713p-Oxy-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester  
(XXVII)

Man löst 8,4 g des Aminoesters XXVI in 6,2 ccm 5 n-Salzsäure und gibt tropfenweise eine konz. wäßrige Lösung von 4,2 g Natriumnitrit hinzu. Unter starker Erwärmung und Gasentwicklung scheidet sich ein braunes Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion muß die Mischung mehrere Stunden erhitzt werden. Durch Ausäthern gewinnt man 7,2 g Oxyester, der beim Versuch, ihn im Vakuum zu destillieren, unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie beim Aminoester XXVI geschildert wurden, in eine zähflüssige, nicht destillierbare Masse (XXX) übergeht.

Acetylverbindung, 3,5-Dinitrobenzoat, Carbaminsäureester der Oxyverbindung sind nicht krystallinisch erhalten worden.

Verseifung des Esters XXVII: 0,6064 g Subst. verbrauchten 48,7 ccm n/10-KOH. Ber. 44,6 ccm.

p-Keto-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester  
(XXVIII)

Man läßt eine aus 1,3 g Natriumbichromat, 1,7 g konz. Schwefelsäure und 5,7 g Wasser bestehende Beckmannsche Mischung in eine Lösung von 3,45 g des Oxyesters XXVII in 10 g Eisessig eintropfen. Der Ketonester setzt sich allmählich in Form fein verteilter brauner Öltröpfchen ab. Durch Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes wird die Reaktion zu Ende geführt und hierbei die Essigsäure abgetrieben. Aus der erkalteten Reaktionslösung äthert man das Keton aus. Bei mehrfacher Destillation im Hochvakuum wird die Menge des sich zersetzenden Anteils immer geringer. Der reine Ester ist eine leicht bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch.  $Sdp_{0,3}$ :  $150-167^\circ$ . Ausbeute: 1,8 g.

4,927 mg Subst.: 11,160 mg  $CO_2$ , 3,620 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_5$	Ber. C 62,2	H 8,2
	Gef. „ 61,8	„ 8,2

Semicarbazon, Phenylhydrazon, 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und Oxim des Ketonesters XXVIII sind ölige Substanzen.

Kondensation des p-Keto-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylesters (XXVIII) zur Verbindung XXXI

Frisch bereitetes gepulvertes Natriumäthylat, das einen Claisenkolben von 30 ccm Inhalt zur Hälfte füllt und das im Hochvakuum auf 150° erhitzt worden ist, wird mit 0,55 g des Ketonesters XXVIII innig vermengt und im Hochvakuum 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Den abdestillierenden Alkohol fängt man in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage auf. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt vorsichtig in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Es ist ein schwach nach Amylacetat riechender brauner Syrup.

Semicarbazon XXXII: Die rohe Substanz XXXI wird in üblicher Weise mit 2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung angesetzt. Nach einigen Tagen scheidet die klare Flüssigkeit eine gummiartige Haut ab, die man mit Methanol verreibt. Hierdurch wird etwas Kaliumchlorid abgetrennt. Die methylalkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung bewirkt Ausfällung eines Niederschlages, der durch längeres Verreiben mit Petroläther körnig-krystallin wird. Die Umfällung aus benzolischer Lösung wird mehrfach wiederholt. Bei 80° beginnt die Substanz, ohne vorher geschmolzen zu sein, sich zu zersetzen.

4,739 mg Subst.: 10,400 mg CO<sub>2</sub>, 1,240 mg H<sub>2</sub>O. — 2,207 mg Subst.: 0,165 ccm N (23°, 752 mm).

C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 60,0	H 3,0	N 8,4
	Gef. „ 59,9	„ 2,9	„ 8,5

## Über $\gamma$ -Trimethyltrisulfid-Perchlorat

Von O. Hinsberg

(Eingegangen am 17. Juli 1938)

Das Trimethyltrisulfid vom Schmp.  $216^{\circ}$  (I) geht ähnlich wie die bisher untersuchten einfacheren Sulfide, Phenylsulfid, Benzylsulfid und Butylsulfid<sup>1)</sup> durch Erwärmen mit dem Dihydrat der Überchlorsäure in das Perchlorat eines basischen Sulfids über, das in diesem Falle die Zusammensetzung  $(C_3H_6S_3)(HClO_4)_2$  hat und bei  $138^{\circ}$  u. Zers. schmilzt. Mit Natriumpikrat wird daraus ein Pikrat  $C_3H_6S_3, C_6H_3N_3O_7, H_2O$  (Zersp.  $134^{\circ}$ ) erhalten.

Dieses Perchlorat zeigt alle Eigenschaften eines echten Salzes; es setzt sich in kalter wäßriger Lösung sofort und vollständig mit Natriumpikrat um, ebenso mit Jodkalium; in Methanollösung wird die völlige Umsetzung mit dem letztgenannten Salz allerdings erst nach 15 Minuten langem Erwärmen erreicht, da das Perchlorat in diesem Lösungsmittel offenbar nur schwach ionisiert ist. Auch die Molekulargewichtsbestimmung in wäßriger Lösung zeigt einen starken Zerfall in Ionen an.

Daß der basische Bestandteil des Perchlorats mit der Ausgangsverbindung vom Schmp.  $216^{\circ}$  noch in naher Beziehung steht, wird durch die Oxydation mit  $H_2O_2$  bewiesen. Wird das Perchlorat in Eisessiglösung unter Zusatz vom gleichen Volumen Essigsäureanhydrid mit  $H_2O_2$  (30%) im Überschuß erwärmt, so entstehen neben einer Sauerstoff-ärmeren Verbindung reichliche Mengen des Sulfons  $C_3H_6S_3O_6$  (II), das

<sup>1)</sup> Ber. 62, 127, 2166 (1929); 64, 2500 (1931).

Baumann und Camps durch Oxydation des Trisulfids vom Schmp. 216° mit Kaliumpermanganat darstellten.<sup>1)</sup>

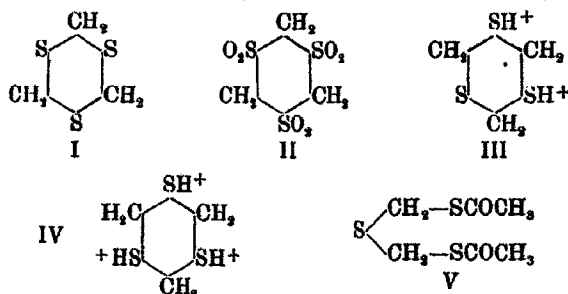
Durch nochmaliges Erwärmen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder durch Behandeln mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure wird das Gemisch völlig in das Baumannsche Sulfon übergeführt.

Nach den bisherigen Erfahrungen verläuft die Oxydation von organischen Sulfiden zu Sulfonen vermittelt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stets in einfacher Weise ohne Nebenreaktionen unter Addition von O<sub>2</sub> an die S-Atome des Sulfids.

Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die eben geschilderte Reaktion eine Ausnahme von dieser Regel macht.

Da das Baumannsche Sulfon die Struktur II hat, darf man also schließen, daß dem basischen Sulfid, aus welchem es entstand, die Struktur I zukommt, daß es demnach mit dem Trisulfid vom Schmp. 216° strukturidentisch ist.

Wir sind gezwungen, die Tatsache der Verschiedenheit der beiden Verbindungen durch das Vorliegen von S-Isomerie zu erklären, da die Möglichkeiten der Kohlenstoffisomerie (Optische Isomerie, cis-trans-Isomerie) hierzu nicht ausreichen.<sup>2)</sup>



Gegen alles Erwarten hat sich dieses neue Isomere des altbekannten Trisulfids vom Schmp. 216° als äußerst labil erwiesen; die Verbindung scheint nur als Kation (III oder IV) existenzfähig zu sein. Folgende Versuche sind bisher hierüber angestellt worden.

Die Auflösung des Perchlorats in kaltem Wasser reagiert neutral und gibt mit Bleiacetat-Natriumacetat keine Mercaptan-

<sup>1)</sup> Ber. 23, 70 (1890).

<sup>2)</sup> Vgl. die Ausführungen Ber. 62, 129 (1929).

reaktion; nach dreiminutigem Sieden zeigt sie stark saure Reaktion und nach dem Zusatz von Natriumacetat und Bleiacetat kräftige Gelbfärbung. Es hat demnach eine Sprengung des Ringes  $C_3H_6S_3$  unter Aufnahme von Wasser stattgefunden. Die Reaktion verläuft komplex, denn unter den Reaktionsprodukten, die noch nicht eingehend untersucht worden sind, kann Methylmercaptan, kenntlich an seiner Leichtflüchtigkeit, seinem charakteristischen Geruch und seinem Verhalten gegen Bleiacetat, nachgewiesen werden.

Erwärmt man das Perchlorat mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 10 Minuten zum Sieden, so wird es in eine Verbindung vom Schmp.  $37^\circ$  übergeführt, der sehr wahrscheinlich die Formel V zukommt. Auch hier hat demnach eine Ringöffnung unter Acetylierung und gleichzeitiger Abspaltung von  $CH_2O$  stattgefunden. Versetzt man eine wäßrige Lösung des Perchlorats unter schwachem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak, so erhält man amorphe leicht veränderliche Niederschläge. Sie sind als Zersetzungsprodukte der hypothetischen Verbindung  $C_3H_6S_3$  oder deren Hydrat aufzufassen, denn sie geben bei der Oxydation mit Hydroperoxyd oder Kaliumpermanganat kein Baumannsches Sulfon, sondern neben Schwefelsäure nur in Wasser leicht lösliche Sulfone.

Etwas bessere Resultate erhält man, wenn man das Perchlorat mit alkoholischer Kalilauge kurz zum Sieden erwärmt; es entsteht neben anderen amorphen Produkten eine gut kristallisierte Verbindung vom Schmp.  $99^\circ$ . Aber auch diese steht zu dem Ausgangsmaterial nicht mehr in naher Beziehung, wie sich aus der Nichtüberführbarkeit in das Baumannsche Sulfon ergibt.

Zusammenfassend läßt sich etwa folgendes bemerken. Bei der Behandlung mit Überchlorsäure in der Wärme wird das stabile nicht basische Trimethylentrisulfid vom Schmp.  $216^\circ$  durch Isomerisierung in ein neues basisches nur in Salzform beständiges Sulfid umgewandelt, wobei anscheinend alle drei im Molekül vorhandenen Gruppen  $CH_2 \cdot S \cdot CH_3$  aus der neutralen  $\alpha$ -Form in die basische  $\beta$ -Form übergehen. Da die basischen Sulfide nach den bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> energiereicher wie

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 64, 2501 (1931).

die neutralen Sulfide sind, wäre die Labilität des basischen Trisulfids auf die — gegenüber den einfachen basischen Sulfiden R.S.R — etwa verdreifachte Energieaufnahme zurückzuführen.

Es sind nach dem Ausgeführten gegenwärtig drei Formen des Trimethyltrisulfids bekannt.

$\alpha$ -Form . . .	Schmp. 216°;
$\beta$ -Form . . .	Schmp. 247°;
$\gamma$ -Form . . .	Zersp. des Perchlorat 138°.

#### Beschreibung der Versuche

Perchlorat des  $\gamma$ -Trimethyltrisulfids,  $(C_6H_3S_3)_3(HClO_4)_2$

25 g Trimethyltrisulfid vom Schmp. 216° werden zusammen mit 70 ccm  $HClO_4$  (70 prozent.) unter Umschütteln während 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wird unter Abtrennung des in Klumpen abgeschiedenen Schwefels in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Das sich alsbald abscheidende rohe Perchlorat läßt sich durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton oder durch öfteres Umlösen aus verdünnter Überchlorsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) leicht rein erhalten.<sup>1)</sup>

Man erhält farblose Prismen vom Zersp. 138°, die ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in warmem Methanol, kaum löslich in Benzol sind. Die Ausbeute an reinem Perchlorat beträgt 12 g, das sind nur 32% d. Th.; dem entsprechend finden sich in der Reaktionsflüssigkeit reichliche Mengen von Nebenprodukten, vor allem 6 g Schwefel, der einer totalen Zersetzung des Trisulfids entstammt.

I. 4,21 mg Subst. (aus Aceton krystallisiert, über  $H_2SO_4$  getrocknet): 2,71 mg  $CO_2$  und 1,4 mg  $H_2O$ . — 0,1164 g Subst. (aus Aceton krystallisiert): in Methanollösung mit JK gefällt 0,0534 g  $KClO_4$ .

II. 4,06 mg Subst. (aus verdünnter  $HClO_4$  krystallisiert, über  $H_2SO_4$  getrocknet): 2,51 mg  $CO_2$  und 1,3 mg  $H_2O$ . — 3,96 mg Subst.: 2,46 mg  $CO_2$  und 1,38 mg  $H_2O$ . — 0,1279 g Subst.: 0,056 g  $KClO_4$ . — 0,1485 g Subst. in 15 g  $H_2O$  gelöst:  $d = 0,1^\circ$ .

<sup>1)</sup> Durch Krystallisieren aus Methanol läßt sich eine im Rohprodukt vorhandene Verunreinigung nur schwer entfernen.

Ber. für ( $C_3H_6S_3$ ) <sub>3</sub> (HClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Gef. <sup>1)</sup>			
	I	II		
C	17,55	17,51	16,86	16,98
H	8,25	8,72	8,55	8,87
HClO <sub>4</sub>	82,69	88,29	81,75	—
Mol.-Gew.	615	—	183	—

 $\gamma$ -Trimethyltrisulfid-Pikrat,  $C_3H_6S_3$ ,  $C_6H_3O_7N_3$ ,  $H_2O$ 

Man kann, wie in der Einleitung erwähnt, das Pikrat durch Zusammenbringen kalter wässriger Lösungen von Natriumpikrat und Trimethyltrisulfid-Perchlorat darstellen. Bequemer ist folgendes Verfahren: 5 g Perchlorat in heißem Methanol gelöst, werden in eine warme Auflösung von 7 g Natriumperchlorat eingegossen. Man erhitzt kurz zum Sieden, filtriert heiß und krystallisiert den Filtrückstand aus Methanol um. Die gelb gefärbten Nadeln des Pikrats zersetzen sich bei 134°, sie sind mäßig löslich in heißem Wasser und Methanol, schwer löslich in Benzol. Durch Behandeln mit  $H_2O_2$  in Eisessig-Essigsäureanhydrid werden sie, ähnlich wie das Perchlorat in das Baumannsche Sulfon übergeführt.

20,2 mg Subst.: 36,67 mg BaSO<sub>4</sub>.

$C_6H_3O_7N_3$ ,  $H_2O$  Ber. S 24,94 Gef. S 24,94

## Überführung des Perchlorats in das Baumannsche Sulfon (II)

2 g Perchlorat werden im Kölbchen mit 8 ccm  $H_2O_2$  (30%), 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure Anhydrid übergossen. Man erwärmt 15 Stunden auf dem Wasserbad und wäscht das abgeschiedene farblose Pulver mit Wasser aus. Es zeigt im wesentlichen die Eigenschaften des Baumannschen Sulfons, gibt aber beim Kochen mit Natronlauge eine schwache Gelbfärbung, die auf das Vorhandensein kleiner Mengen des Pentoxyds  $C_3H_6S_3O_5$  schließen läßt.<sup>2)</sup> Man erwärmt es daher noch-

<sup>1)</sup> Die aus verdünnter HClO<sub>4</sub> krystallisierte Substanz scheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch etwa  $\frac{1}{4}$  Mol. Krystallwasser zurückzuhalten.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 547 (1914). Das Pentoxyd wurde durch Behandeln des Trisulfids vom Schmp. 216° mit  $H_2O_2$  und Eisessig dargestellt. Wie ein Versuch ergeben hat, läßt es sich durch weitere Oxydation mit einer Mischung von  $H_2O_2$  (30%) Eisessig und Essigsäureanhydrid in das Baumannsche Sulfon überführen.

mals 10 Stunden mit der angegebenen Mischung oder man behandelt es nach der von Baumann und Camps gegebenen Vorschrift mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure.<sup>1)</sup> Die Gelbfärbung mit warmer Natronlauge ist nach dieser zweiten oxydativen Behandlung verschwunden; zur völligen Reinigung wird nun durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung das schwerlösliche Kaliumsalz hergestellt, welches nach dem Ausfällen seiner heißen wäßrigen Lösung mit Salzsäure das dem Perchlorat entsprechende Sulfon als farbloses krystallinisches Pulver abscheidet (Ausbeute 1,8 g). Seine Identität mit dem Baumannschen Sulfon ergibt sich aus der völligen Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften.

20,92 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 62,85 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3,26 mg Subst.: 1,86 mg CO<sub>2</sub> und 0,84 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 15,98	H 2,57	S 41,03
	Gef. „ 15,56	„ 2,88	„ 41,48

#### Diacetyl-dimercapto-dimethylsulfid V

5 g Perchlorat und 5 g wasserfreies Natriumacetat werden in Eisessig- oder Essigsäureanhydridlösung 6 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit einer Mischung von Benzol und Petroläther (1:2) ausgeschüttelt. Der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei Raumtemperatur viermal mit Petroläther extrahiert. Nach dem Verdunsten bleiben farblose Blättchen zurück, die auf einer Tonplatte von etwas anhaftendem Öl befreit und dann aus Petroläther oder verdünntem Methanol mehrfach umkrystallisiert werden. Die eigenartig riechenden Krystalle schmelzen bei 37°; sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol und Petroläther, kaum in Wasser. Die Verbindung gibt in Methanollösung mit Bleiacetat versetzt keine Mercaptanreaktion. Kocht man sie aber kurz mit methylalkoholischer Kalilauge und fügt dann Essigsäure und Bleiacetat hinzu, so fällt ein gelber Niederschlag aus. Dem hierdurch nachgewiesenen Mercaptan kommt wahrscheinlich die Formel HSCH<sub>2</sub>—SCH<sub>2</sub>SH zu. Durch 8stündiges

<sup>1)</sup> Ber. 23, 70 (1890).



Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad wird die Verbindung nicht geändert. Die Oxydation mit  $H_2O_2$  und Eisessig bei Wasserbadtemperatur führt zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, wahrscheinlich einer Sulfosäure.

4,11 mg Subst. (aus Methanol krystallisiert, im Exsiccator getrocknet): 5,11 mg  $CO_2$ , 2,11 mg  $H_2O$ . — 20 mg Subst.: 68,19 mg  $BaSO_4$ . — 0,0243 g Subst. in 0,1663 g Campher gelöst,  $d = 25,5$ .

$C_6H_{10}O_3S_3$	Ber.	C 34,29	H 4,77	S 45,71	Mol.-Gew. 210
	Gef. <sup>1)</sup>	„ 33,89	„ 5,70	„ 45,72	„ 229

#### Verhalten des Perchlorats gegen methylalkoholisches Kali. Verbindung vom Schmp. 93°

6 g Perchlorat werden in Methanol warm gelöst, mit methylalkoholischer Kalilauge (entsprechend 4 g KOH) versetzt. Man erwärmt kurz zum Sieden, wobei sich  $KClO_4$  abscheidet. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt. Der Niederschlag ergibt nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und mehrfachem Krystallisieren aus Methanol und Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 93°, die mäßig in Alkohol, ziemlich leichtlöslich in Benzol und Eisessig sind.

Die Verbindung ist recht beständig; sie wird durch Essigsäureanhydrid auch in der Wärme nicht verändert, ebenso wenig durch Behandeln mit Zinkstaub, Essigsäure und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Aus den alkoholischen Mutterlauge der Verbindung krystallisiert ein zweites leichter lösliches Produkt aus, das bei ungefähr 50° schmilzt.

Die gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 93° soll noch eingehender untersucht werden.

<sup>1)</sup> Die Analysenzahlen lassen die Wahl zwischen den Formeln  $C_6H_{10}O_3S_3$  und  $C_6H_{12}O_3S_3$ ; wobei die erstere den Vorzug verdient, da sie eine einfache Deutung des Reaktionsverlaufs zuläßt.

Freiburg i. Br., im Juli 1933.

## Über das Trimethyltrisulfid vom Schmp. 247°

Von O. Hinsberg

(Eingegangen am 17. Juli 1933)

In einer vor einiger Zeit erschienenen kleinen Abhandlung<sup>1)</sup> behaupten Chattaway und Kellett, das Trimethyltrisulfid (Trithian) vom Schmp. 247° habe nicht die durch seinen Namen angezeigte Zusammensetzung  $C_3H_6S_3$ ; es sei vielmehr eine wasserstoffreichere Verbindung.

Als Beweis für diese Annahme führen die Autoren an, das Trisulfid vom Schmp. 216° werde durch hydrierende Agentien, wie JH und  $SnCl_2$  in der Verbindung vom Schmp. 247° übergeführt.

Diese Beweisführung ist ohne Zweifel nicht als ausreichend zu betrachten.

Die Umwandlung des niedriger schmelzenden Trisulfids in das anscheinend schwach basische vom Schmp. 247° durch schwache Säuren wie JH und  $H_2SnCl_4$  kann auf reine Säurewirkung zurückgeführt werden. Andererseits zeigt sich das Trisulfid vom Schmp. 216° gegen einige Reduktionsmittel resistent. So konnte Verfasser feststellen, daß weder Natriumhydrosulfit noch Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure auf das genannte Sulfid verändernd einwirken. Die Analyse des Trisulfids vom Schmelzpunkt 247°, welche seinerzeit veröffentlicht wurde<sup>2)</sup>, stimmt gut für die Formel  $C_3H_6S_3$  (Ber. C 26,09 H 4,35 Gef. C 26,35 H 4,46).

Hier liegt der schwächste Punkt der Beweisführung von Chattaway und Kellett. Sie bringen keinen analytischen Beweis für den höheren H-Gehalt der eben genannten Verbindung, und solange dieser nicht erbracht ist, darf wohl die Auffassung des Verfassers, die Verbindung vom Schmp. 247° sei eine S-isomere Form des Trimethyltrisulfids vom Schmelzpunkt 216°, als unerschütterter gelten.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2187 (1931).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 50 (1913).

Freiberg i. Br., im Juli 1933.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft,  
Wuppertal-Barmen

**Die Konstitution der Reaktionsprodukte von  
Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen,  
welche eine von zwei negativen Gruppen  
benachbarte Methylengruppe enthalten**

Von W. Kesting

(Eingegangen am 18. Juli 1933)

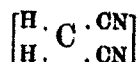
Vor einigen Jahren wurde von mir eine reaktionskinetisch bemerkenswerte Farbreaktion von Malonitril mit Chinonen beschrieben.<sup>1)</sup> Dabei wurde die Ansicht vertreten, daß die Reaktion in ihrer ersten Phase der Sonnenschen Reaktion von Malonitril mit Phloroglucin analog sei und die Farbigekeit mit innerer Komplexbildung erklärt. Diese Ansicht kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem inzwischen festgestellt worden ist, daß die Reaktion einen Spezialfall einer allgemein gültigen Reaktion darstellt von Benzo- und Naphthochinon auf Verbindungen, welche eine Methylengruppe enthalten, die von zwei negativen Gruppen benachbart ist. Sie tritt z. B. auch ein, wenn an Stelle von Malonitril eine entsprechende CN-freie Verbindung, wie Acetessigester, zu der Reaktion verwandt wird.<sup>2)</sup> Bei Erwägung anderer Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes hat sich ergeben, daß alle Eigentümlichkeiten der Reaktion einheitlich erklärt werden können, wenn man die Reaktion auf faßt als Bildung eines heteropolaren Farbkomplexes, und zwar eines Acisalzes im Sinne von Burawoy.<sup>3)</sup> Diese Anschauung soll im folgenden entwickelt werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 358, 745 (1928).

<sup>2)</sup> Ber. 62, 1422 (1929).

<sup>3)</sup> Ber. 63, 3155 (1930); 64, 472 (1931); 64, 463 (1931).

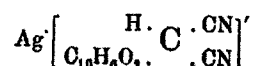
Malonitril läßt sich auffassen als homöopolarer Komplex, in dem das Zentralatom C koordinativ gesättigt ist durch die angelagerten beiden CN-Gruppen und die beiden H-Atome:



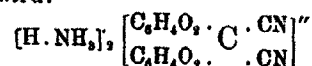
Bei der Reaktion mit Naphthochinon tritt nun 1 Mol. des Chinons in diesen Komplex ein, wofür ein H-Atom in die zweite Sphäre rückt und ionogen wird. Damit ist aus dem homöopolaren ein heteropolarer Komplex geworden. Wie das Experiment zeigt, erfolgt dieser Vorgang nur, wenn Ammoniak (oder auch ein Amin, Pyridin, Wasser oder Alkohol) zugegen ist, von dem ein Molekül an den heteropolaren Komplex angelagert wird. Diese Anlagerung findet offenbar an das ionogen gewordene, koordinativ einwertige H-Atom statt, so daß in unserm farbigen Reaktionsprodukt der folgende heteropolare Komplex anzunehmen ist:



Diese Formel macht es ohne weitere Erklärung verständlich, warum bei der Reaktion ganz verschiedene Agentien den gleichen Reaktionsverlauf bewirken und in den farbigen Reaktionsprodukten gegeneinander austauschbar sind, ohne daß wesentliche Veränderungen in den Eigenschaften dieser Produkte bemerkbar werden. Sie erklärt auch, warum das Reaktionsprodukt zur Bildung von Metallsalzen befähigt ist:



Wenn man Benzochinon an Stelle von Naphthochinon zu der Reaktion verwendet, so können, wie inzwischen noch festgestellt worden ist, je nach den Versuchsbedingungen ein oder auch 2 Mol. Chinon in den Komplex eintreten, wofür im letzteren Falle noch ein zweites Molekül Ammoniak oder Alkohol usw. angelagert wird:

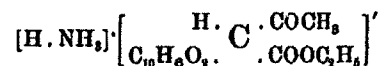


Auch der Grund für dieses verschiedene Verhalten der beiden Chinone ist einleuchtend. Infolge der stärkeren Raum- und Valenzbeanspruchung beim Naphthochinon ist die Möglichkeit

der Einlagerung eines zweiten Moleküls an das zentrale C-Atom offenbar nicht mehr gegeben.

Die tiefe Farbigkeit der Reaktionsprodukte erklärt sich damit, daß der anionische Teil des Komplexes in den beiden CN-Gruppen und in den eingelagerten Chinonmolekülen Chromophore enthält, die wegen ihrer stark selektiven Absorption tiefe Farbigkeit bewirken. Die beiden CN-Gruppen haben offenbar Radikalcharakter, bilden also R-Chromophore. Ob die Chinone, die an sich in den Carbonylgruppen ebenfalls R-Chromophore enthalten, in dem Komplex als solche weiter bestehen, oder ob sich in dem Komplex durch die Anlagerung an das zentrale C-Atom ein neues, stark absorbierendes konjugiertes System ausbildet, wird sich vermutlich an den Absorptionsbanden auf Grund der von Burawoy angegebenen Unterscheidungsmerkmale feststellen lassen. Leider stand mir eine Apparatur zur Ausführung spektralanalytischer Untersuchungen nicht zur Verfügung. Da die heteropolaren Komplexe ihre selektive Absorption dem anionischen Teil des Komplexes verdanken, so liegen jedenfalls Acisalze vor.

Die entwickelte Anschauung von der Konstitution der farbigen Reaktionsprodukte aus Malonitril, Chinon und Ammoniak läßt sich ohne Schwierigkeit auf den Fall übertragen, in dem an Stelle von Malonitril andere Verbindungen mit einer von zwei negativen Gruppen eingeschlossenen Methylengruppe an der Reaktion beteiligt sind. Bei Acetessigester würde dem farbigen Komplex z. B. die folgende Formel entsprechen:



Auch für die früher beschriebene auffällige Erscheinung, daß die Reaktion in wäßriger und alkoholischer Lösung erst dann einsetzt, wenn der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung eine bestimmte Größe überschritten hat, läßt sich nunmehr eine anschauliche Erklärung geben. Zu der Einlagerung eines Chinonmoleküls in den Komplex wird es nur dann kommen, wenn die elektrischen Ladungsverhältnisse genügend günstig sind für die Verdrängung eines H-Atoms aus der ersten Sphäre des neutralen Komplexes und seine Überführung in den ionogenen Zustand. Diese Bedingung ist offenbar nicht erfüllt, wenn die

Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung groß ist, denn dann wirken die H-Ionen der Lösung der Ionisierung des H-Atoms entgegen. Sie kommt erst zustande, wenn die Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung genügend klein wird. Die Verdrängbarkeit des H-Atoms aus der ersten Sphäre wird im übrigen nicht nur von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung abhängen, sondern auch davon, ob die H-Atome fest oder nur lose in der ersten Sphäre gebunden sind. Diese Bindungsfestigkeit ist durch die andern am Zentralatom haftenden Liganden bestimmt. Sie ist z. B. beim Acetessigester mit CO-Gruppen enthaltenden Liganden größer als beim Malonitril mit seinen beiden CN-Liganden. Hieraus erklärt es sich, warum Acetessigester und Malonsäureester einen größeren  $p_H$ -Wert für den Beginn der Reaktion erfordern als Malonitril und Cyanessigester.

Wie früher schon mitgeteilt wurde, läßt sich in dem heteropolaren Komplex Ammoniak auch reversibel durch Säuren ersetzen. Eine besonders auffällige Erscheinung beim Eintritt von Säure in den Komplex ist neben dem Farbumschlag, daß dieser wasserunlöslich und ätherlöslich wird. Hieraus kann man jedenfalls schließen, daß eine normale Salzbildung nicht stattfindet. Ob die Säure undissoziiert an Stelle von Ammoniak als Neutralteil in den kationischen Teil des Komplexes eintritt, oder ob eine andere Umlagerung erfolgt, muß vorläufig unentschieden bleiben.

#### Experimentelles

Im folgenden werden einige Ergänzungen zu den früher bereits mitgeteilten Ergebnissen geliefert.

Die Kondensationsprodukte von Malonitril mit Benzochinon sind viel weniger beständig als die mit  $\alpha$ -Naphthochinon. Sie erleiden schnell eine weitere Umwandlung, wenn man zu lange Ammoniak in das ätherische Lösungsgemisch leitet. Das zeigt sich an der dann verringerten Wasserlöslichkeit des Reaktionsproduktes und an der veränderten Farbe seiner Lösung, ferner auch an seiner prozentualen Zusammensetzung. Auch bei längerem Aufbewahren finden solche Veränderungen statt. Diese labile Beschaffenheit der Benzochinonprodukte erschwert ihre Reindarstellung. Ihre Säureumwand-

lungsprodukte lassen sich analysenrein überhaupt nicht abscheiden, aus den ätherischen Lösungen hinterbleiben nur mehr oder weniger stark verharzte Produkte, weshalb man sich bei ihnen auf den qualitativen Säurenachweis beschränken muß.

1. In eine ätherische Lösung, die Malonitril und Benzochinon in ungefähr molekularem Verhältnis, und zwar mit einem geringen Überschuß an Malonitril, enthält, wird kurze Zeit trocknes Ammoniak eingeleitet. Es fällt ein rotbraunes Reaktionsprodukt aus. Mit dem Einleiten von Ammoniak hört man auf, sobald sich der Niederschlag gebildet hat. Der Niederschlag wird auf der Nutsche gründlich mit Äther ausgewaschen und dann analysiert. Umkrystallisieren läßt sich das Reaktionsprodukt wegen seiner starken Neigung zur Verharzung nicht. Die Substanz ist in frischem Zustand fast ziegelrot, sie dunkelt an der Luft nach und ist später fast schwarz. Die frische Substanz reizt stark zum Nießen. In Wasser löst sie sich mit rotbrauner Farbe. Beim Ansäuern schlägt die Farbe der wäßrigen Lösung augenblicklich nach Grün um und das Säureadditionsprodukt fällt als grüner, in Äther leicht löslicher Niederschlag aus. Durch Ausschütteln mit neutralem oder schwach alkalischem Wasser geht die Substanz aus der ätherischen Lösung mit rotbrauner Farbe wieder in das Wasser in Lösung.

7,290, 18,320 mg Subst.: 14,900, 37,020 mg CO<sub>2</sub>, 3,368, 6,440 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — 2,828, 5,707 mg Subst.: 0,564, 1,112 ccm N (21, 21°, 741, 744 mm).

1 Malonitril + 1 Benzochinon + 1 Ammoniak

Ber. C	56,56	H	4,75	N	21,99
Gef. „	55,76, 55,13	„	5,17, 3,93	„	22,57, 22,15

2. In die ätherische Lösung, welche Malonitril und Benzochinon im molekularen Verhältnis 1:2 (es kann auch ein größerer Überschuß von Benzochinon angewandt werden) enthält, wird kurze Zeit ein schwacher Strom von Ammoniak eingeleitet. Es fällt ein blauschwarzes Reaktionsprodukt aus. Der Niederschlag, der sich gleichfalls nicht umkrystallisieren läßt, wird nach gründlichem Auswaschen mit Äther analysiert.

<sup>1)</sup> Die zweite Bestimmung wurde vom Laboratorium Dr. H. Weil, München, ausgeführt.

7,415, 15,420 mg Subst.: 15,564, 31,740 mg CO<sub>2</sub>, 3,332, 5,500 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — 2,998, 3,096 mg Subst.: 0,471, 0,480 ccm N (20, 19°, 746, 746 mm).

1 Malonitril + 2 Benzochinon + 2 Ammoniak

Ber. C	56,96	H	5,10	N	17,78
Gef. „	57,26, 56,16	„	5,03, 4,01	„	17,96, 17,79

Dieses Reaktionsprodukt löst sich mit grüner Farbe in Wasser. Die Lösung ist sehr wenig beständig, sie bräunt sich schon nach kurzer Zeit. Wenn man die grüne wäßrige Lösung ansäuert, so bildet sich das Säureadditionsprodukt in Form eines roten Niederschlages, der von Äther leicht mit schön leuchtend roter Farbe aufgenommen wird. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser durch, so geht diese Substanz nicht wieder mit der ursprünglichen grünen Farbe in das Wasser in Lösung zurück, sondern nun mit der für die in Frage stehende Gruppenreaktion eigentlich typischen, grünstichig blauen Farbe, wie man sie nach nur vorübergehend auftretender Grünfärbung auch stets beobachtet, wenn man die Reaktion in alkoholischer oder wäßriger Lösung vor sich gehen läßt. Welche Vorgänge diese Farbveränderung verursachen, konnte nicht restlos aufgeklärt werden, da es nicht gelingt, den labilen Farbkörper unverändert aus der Lösung abzuscheiden.

Bei Substanzen, in denen, wie bei Acetessigester die Methylengruppe an Stelle von CN-Gruppen von CO-Gruppen eingeschlossen ist, lassen sich die Farbkörper in der beschriebenen Weise durch Einleiten von trockenem Ammoniak in das ätherische Lösungsgemisch nicht darstellen. Auch aus der alkoholischen oder wäßrigen Lösung lassen sich die farbigen Produkte nicht ohne Zersetzung abscheiden. Bei den charakteristischen Erscheinungen des Reaktionsverlaufes in diesen Lösungsmitteln steht es aber außer Zweifel, daß eine analoge Reaktion erfolgt.

<sup>1)</sup> a. a. O.



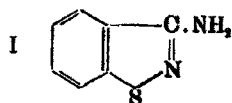
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

## Über „Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid“

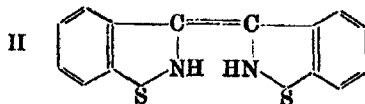
Von R. Stollé und M. Merkle

(Eingegangen am 1. August 1933)

Bei der Wiederholung des Versuches von W. Badstübner<sup>1)</sup>, der bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung des Amino-3-benz(i)thiazols-1,2



bei 151° schmelzende Nadelchen und Blättchen erhalten hatte, wurde Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid



gewonnen.<sup>2)</sup>

Der Körper unterscheidet sich von dem, von A. Reissert<sup>3)</sup> beschriebenen 3,3'-Bis- $\alpha,\beta$ -benz(i)thiazolyl, dessen Schmelzpunkt bei 100° liegt, durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen.

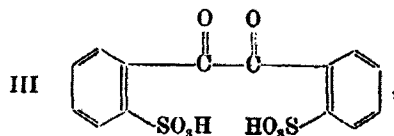
Wir möchten aber doch annehmen, daß die Körper gleich sind; leider stand kein Vergleichspräparat zur Verfügung. Die Löslichkeit nur in starkem Alkali und die Bildung eines Silber-

<sup>1)</sup> R. Stollé, Ber. 58, 2095 (1928); W. Badstübner, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1928.

<sup>2)</sup> Pseudosaccharinamid liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure in quantitativer Ausbeute Saccharin.

<sup>3)</sup> Ber. 61, 1681 (1928).

salzes stehen mit der angenommenen Formel in Einklang. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurde Orthosulfobenzoesäure erhalten, mit roter rauchender Salpetersäure in der Kälte ein Körper, vielleicht von der Formel



der noch eingehender untersucht werden muß.

#### Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 (I)

entsteht aus dem Carbonsäureamid durch Hofmannschen Abbau in sehr viel besserer Ausbeute als nach der von R. Stollé<sup>1)</sup> zuerst verwandten Methode durch Abbau nach Curtius.

7 g (40 MM.) Benz(i)thiazol-1,2-carbonsäureamid-3 wurden mit einer Lösung von 6,4 g (40 MM.) Brom in 150 ccm einer 7,5 prozent. Kalilauge unter Schütteln versetzt. Das Gemisch wurde 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann heiß von dem abgeschiedenen Öl getrennt. Das Filtrat schied beim Erkalten Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 ab und wurde nach Abtrennung desselben mit dem beim Stehen erstarrten öligen Rückstand nochmals 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die wieder heiß filtrierte Lösung schied weitere Mengen der Amino-Verbindung ab. Gesamtausbeute 4 g (29 MM.). Durch Ansäuern des Filtrats wurden 1,2 g (7 MM.) Benz(i)thiazol-1,2-carbonsäure-3 gewonnen.

#### Einwirkung von Salpetriger Säure auf Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 (I)

In eine Lösung von 9,5 g (70 MM.) Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 in 200 ccm etwa 25 prozent. Schwefelsäure wurde unter Rühren und Eiskühlung eine gesättigte Lösung von 4,9 g (70 MM.) Natriumnitrit in Wasser getropft. Der gelbliche Niederschlag = A wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 10,5 g.

10 g von A wurden mit 20 g Soda in Wasser 6 Stunden geschüttelt. Der ungelöste Anteil (3,7 g) = B wurde nach Absaugen, Waschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> Ber. 58, 2096 (1925).

Farblose Nadelchen vom Schmp. 104° (Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid II).

2,568 mg Subst.: 0,237 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}N_2S_2$  Ber. N 10,30 Gef. N 10,2

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Löslich in Natronlauge, nicht in Soda und Ammoniak. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Sublimatlösung keinen Niederschlag, dagegen mit alkoholischer Silbernitratlösung das unlösliche Silbersalz.

Der beim Ansäuern des sodaalkalischen Filtrats von B entstandene Niederschlag wurde als Dithiosalicylsäure festgestellt, während aus dem stark eingeeengten Filtrat noch das saure Ammonsalz der O-Sulfobenzoessäure herausgearbeitet werden konnte.

Das gleiche Körpergemisch wurde bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf Aminobenzthiazol in saurer Lösung gewonnen.

#### Silbersalz des Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrids (II)

Eine alkoholische Lösung des letzteren wurde mit einer 1 prozent. alkoholischen Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak gut durchgeschüttelt. Der gelbliche Niederschlag stellt, mit alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak gewaschen und getrocknet, das reine Silbersalz dar.

3,815 mg Subst.: 4,910 mg  $CO_2$ , 0,725 mg  $H_2O$ . — 0,2049 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 762 mm). — 0,1814 g Subst.: 0,0804 g Ag.

$C_{14}H_8N_4S_2Ag_2$  Ber. C 34,72 H 1,66 N 5,79 Ag 44,58  
Gef. „ 35,11 „ 2,13 „ 5,96 „ 44,33

Unlöslich in alkoholischem Ammoniak.

#### Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid (II)

Einige Gramm des Isothiazolabkömmlings (I) wurden allmählich unter Umrühren mit der 8 fachen Menge rauchender Salpetersäure versetzt und nach beendigter Gasentwicklung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der dunkelgelbe

Rückstand lieferte bei Behandlung mit Wasser Orthosulfobenzoesäure vom Schmp. 69°, die als solche durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Gemischprobe sichergestellt wurde.

Wurde andererseits Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid mit roter rauchender Salpetersäure unter Umrühren versetzt und nach beendigter Gasentwicklung nach Zugabe von Eis filtriert, so schied sich nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum ein Öl ab. Dieses wurde mehrmals mit Ammoniak eingedampft, die Lösung hinterließ einen festen Körper, der nach vorsichtigem Decken mit wenig Wasser bei 238° schmolz, und einen Ammoniakgehalt zeigte, der ungefähr dem Ammonsalz der Säure (III) entsprach.

Mitteilung aus dem 2. Chem. Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau

## Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen

II. Mitteilung:

### Über die Einwirkung oxydierend wirkender Säuren auf primäre aromatische Hydrazine

Von O. A. Seide, S. M. Scherlin und G. J. Bras

(Eingegangen am 24. Juli 1933)

Unsere vorige Mitteilung<sup>1)</sup> behandelte die Einwirkung von Metallsalzen der Oxydstufe auf primäre Arylhydrazine; auf Grund der erhaltenen Ergebnisse erschien es uns wünschenswert, die Eigenschaften der Salze kennen zu lernen, die durch die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit oxydierend wirkenden Säuren entstehen, denn hier müßten Erscheinungen intermolekularer Oxydation zu beobachten sein.

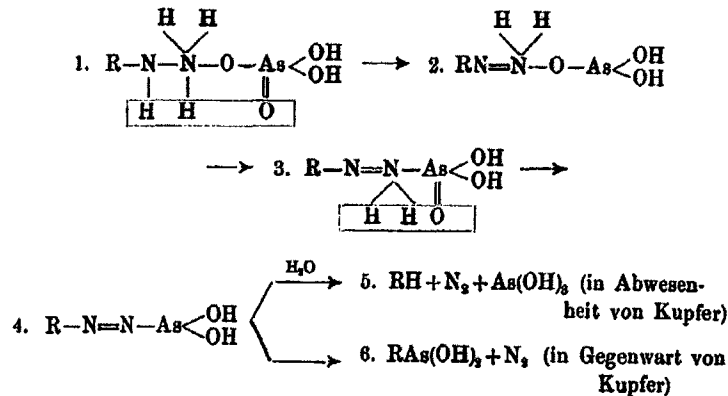
Das Studium der Eigenschaften der Chlorate, Jodate und Arsonate von Arylhydrazinen, deren genauere Beschreibung im Versuchsteil erfolgt, bestätigte unsere Erwartungen. Besonders fesselten die Eigenschaften der Arsonate unsere Aufmerksamkeit. In der Literatur finden sich nur zwei Hinweise auf die Umsetzung von Arsensäure mit Phenylhydrazin: es sind die Arbeiten von Causse<sup>2)</sup> und von Wieland<sup>3)</sup>, in welchen festgestellt wurde, daß die Arsensäure dabei zur arsenigen Säure reduziert wird; außerdem beobachtete Wieland, daß bei der Einwirkung von Phenyl- bzw. Diphenyl-Arsonsäure auf Phe-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 138, 55 (1933).

<sup>2)</sup> Causse, Chem. Zentralbl. 1898, I, 147.

<sup>3)</sup> Wieland u. Madelung, Ann. Chem. 431, 33 (1922).

nylhhydrazin Triphenylarsin entsteht. Wir fanden, daß in Gegenwart von metallischem Kupfer oder von Kupfersalzen wäßrige Lösungen von Arsonaten der Arylhydrazine zerfallen; dabei bilden sich je nach den Reaktionsbedingungen in erster Linie entweder primäre Arylarsinoxyde oder sekundäre Arylarsinoxyde oder endlich Triarylarsine.<sup>1)</sup> Die Einwirkung des Kupfers geht, wie wir das auch schon in unserer vorigen Mitteilung angenommen haben, unserer Auffassung nach, folgendermaßen vor sich: Das Kupfer bildet Komplexverbindungen mit den Diazoverbindungen, die die Zwischenprodukte der intermolekularen Oxydation darstellen.<sup>2)</sup> Schematisch ließe sich dieser Prozeß folgendermaßen darstellen:



Was den Mechanismus der Bildung der sekundären Arylarsinoxyde anbetrifft, so kann man natürlicherweise annehmen, daß sie sich infolge einer Umsetzung der primären Arylarsinoxyde bilden, eine Auffassung, die sich aus einer näheren Betrachtung unserer Versuchsergebnisse ergibt. Ferner wird diese Annahme gestützt durch das Studium der Umsetzung der Phenylarsonsäure und des Phenylarsinoxyds mit Phenylhydrazin, des weiteren durch den Verlauf der Oxydation von Phenylhydrazin mit Arsensäure in stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kupfer, wobei keine sekundären und tertiären Produkte auftreten. Das ist so zu erklären, daß das zuerst ge-

<sup>1)</sup> Russ. P. Nr. 17224; Chem. Zentralbl. 1931, II, 906.

<sup>2)</sup> Vgl. Földi, Ber. 56, 2489 (1923).

bildete Phenylarsinoxyd in Form des unlöslichen Phenylchlorarsins einer weiteren Umsetzung entzogen wird.

Die Untersuchung wird von uns fortgesetzt.

#### Versuchsteil

**Oxydation von Phenylhydrazin mit Chlorsäure.**  
Eine verdünnte wäßrige Lösung von Chlorsäure wird mit 88 g Phenylhydrazin vermischt, wobei ein Überschuß an Chlorsäure verwendet wird. Wird diese Lösung erhitzt und dann mit Spuren von Kupfersalzen versetzt, so tritt unter Aufsieden eine sehr energische Reaktion ein. Nach dem Abblasen mit Wasserdampf kann man Chlorbenzol in 80% Ausbeute erhalten.

**Oxydation mittels Jodsäure.** 21 g Jodsäure werden in 80 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung gut gekühlt und dann tropfenweise mit 22 g Phenylhydrazin versetzt, das in 25 ccm Benzol gelöst ist. Es kommt zu einer stürmischen Umsetzung; nach dem Alkalischemachen und Abdestillieren mit Wasserdampf erhält man 11 g Jodbenzol, d. i. 25% d. Th.

8 g  $\alpha$ -Chinolyhydrazin werden bei 40° mit einer Lösung von 18 g Jodsäure in 100 ccm Wasser oxydiert; nach dem Alkalischemachen wird mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute 25% d. Th. an  $\alpha$ -Jodchinolin, außerdem können 20% d. Th. an Carbostryl isoliert werden.

#### Phenylhydrazin-arsonat, $C_6H_5NHNH_2H_3AsO_4$

Die Lösung von 15 g Pyroarsensäure in 12 ccm Wasser wird auf 0° abgekühlt und unter Kühlung und Umrühren 5 g Phenylhydrazin tropfenweise eingetragen; es scheidet sehr rasch ein gelber Niederschlag aus, der in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und sich sowohl in Lösung, wie in fester Form bei Zimmertemperatur langsam, aber merklich zersetzt unter Bildung von Benzol und einer geringen Menge Di-Phenyl. Deswegen kann man ihn nicht durch Umkrystallisieren reinigen, sondern man muß den Niederschlag rasch absaugen mit etwas Wasser und dann mit Alkohol waschen, und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium 2 Stunden lang trocknen. Die

quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins nach der Methode von Causse<sup>1)</sup> ergab folgende Zahlen:

0,2104, 0,2580 g Substanz verbrauchten an n/10-J-Lösung 85,06, 43,07 ccm.

Phenylhydrazin, ber. für  $C_6H_{11}O_4N_2As$  48,2 gef. 45,04, 45,12

Die Zersetzung von Phenylhydrazin-arsonat in Gegenwart von Kupfer. 70 ccm Wasser werden auf 75° erwärmt und 1½ g Kupferbronze eingerührt; darauf setzt man allmählich 28 g trocknes Phenylhydrazin-arsonat hinzu, das auf die oben beschriebene Art erhalten worden war. Es kommt zu einer Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, wobei sich ein Öl abscheidet. Dieses wird abgetrennt, in Benzol gelöst, durch Filtration von Kupfer befreit und nach dem Abdestillieren des Benzols mit starker Salzsäure behandelt; nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es im Vakuum destilliert. Dabei erhält man ein Gemisch von Phenylchlorarsin und Diphenylchlorarsin.

Oxydation von Phenylhydrazin mit Arsensäure in Gegenwart von Kupfer. 1200 g Pyroarsensäure werden in 4,8 Litern Wasser gelöst und mit 54 g Kupferbronze versetzt; die Lösung wird auf 75° erhitzt und unter gutem Umrühren werden allmählich 396 g Phenylhydrazin eingetragen. Jeder Tropfen Phenylhydrazin tritt sofort in Reaktion, die ganze Operation nimmt 40–60 Minuten in Anspruch. Am Boden des Gefäßes hat sich dann ein schweres hellgelbes Öl abgeschieden; nach seiner Abscheidung wird es, wie eben beschrieben, aufgearbeitet und bei 8 mm Druck fraktioniert. Dabei erhält man 8 g Phenylchlorarsin (0,98 % d. Th.), 306 g Diphenylchlorarsin (59,06 % d. Th.) und 22 g Triphenylarsin (5,08 % d. Th.).

Ändert man an dem Verlauf dieser Oxydation lediglich das Eine, daß die Arsensäurelösung stark salzsauer gemacht wird, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung lediglich Phenylchlorarsin in einer Ausbeute von 50 % d. Th.

Phenylarsonsaures Phenylhydrazin. 20,2 g Phenylarsonsäure werden in 400 ccm Wasser gelöst und die auf 75° erwärmte Lösung mit 0,1 Mol. Phenylhydrazin versetzt. Dabei

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2, S. 225.



erfolgt die Auflösung des Hydrazins ohne merkliche Stickstoffentwicklung. Nach dem Stehen über Nacht scheiden sich 15 g gelblicher Krystalle ab, die im Wasser und Alkohol löslich sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Auswaschen mit einer geringen Menge absoluten Äthers werden perlmutterfarbige Blättchen erhalten; Schmp. 94° (u. Zers.).

Arsenbestimmung nach Rupp:

0,1607 g Substanz verbrauchten an n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,46 ccm.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As Ber. 24,19 Gef. 24,39

Oxydation von Phenylhydrazin mit Phenylarsonsäure in Gegenwart von Kupfer. 14,85 g Phenylhydrazin werden wie üblich oxydiert mit einer Lösung von 33,88 g Phenylarsonsäure in 200 ccm Wasser in Gegenwart von 17 g Kupferbronze. Nach Beendigung der Reaktion wird die wäßrige Lösung abgegossen, eingedampft und die ausgeschiedene Säure, die nicht in Reaktion getreten war, wird zum Öl hinzugesetzt. Dann wird das Öl mit Schwefeldioxyd in stark salzsaurer Lösung behandelt und im Vakuum fraktioniert. Man erhält 13,81 g Phenyldichlorarsin, das dem nicht umgesetzten Anteil der verwendeten Arsensäure entspricht, dann 14,09 g Diphenylchlorarsin und 4,72 g Triphenylarsin.

Oxydation von Phenylhydrazin mit Arsensäure in alkoholischer Lösung. 105 g Arsensäure werden in 150 ccm Wasser gelöst und 15 ccm n/2-CuSO<sub>4</sub>-Lösung zugesetzt; diese Lösung wird in eine auf 45° erwärmte Lösung von 33 g Phenylhydrazin in 33 g Alkohol eingegossen. Das am Ende der Reaktion ausgeschiedene Öl riecht stark nach Acetophenon, das auf folgende Weise entstanden ist: Ein Teil des Alkohols wurde zum Aldehyd dehydriert, der seinerseits mit dem Phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon gebildet hat, das bekanntlich leicht zu Acetophenon oxydiert wird.<sup>1)</sup> Das in üblicher Weise aufgearbeitete Öl ergab 1 g unreines Phenyldichlorarsin, 3,35 g Diphenylchlorarsin und 13,5 g Triphenylarsin.

Phenylarsinsaures Phenylhydrazin. Nach dem Vermischen einer alkoholischen Lösung von Phenylarsinoxyd mit

<sup>1)</sup> v. Pechmann, Ber. 31, 2123 (1898); Biltz u. Wienands, Ann. Chem. 308, 16 (1899).

einem großen Überschuss an Phenylhydrazin und Stehenlassen beobachtet man im Verlaufe von 8—10 Tagen die Bildung von kleinen, farblosen Krystallen. Die Substanz ist sehr wenig beständig, gibt die Reaktion auf Phenylhydrazin und enthält Arsen. Nach dem unter großen Schwierigkeiten durchgeführten Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 100 bis 101° u. Zers.

Arsenbestimmung nach Rupp:

0,2184 g Substanz verbrauchten an n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,85 ccm.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As Ber. 25,51 Gef. 24,62

Oxydation von p-Tolyldiazin mit Arsensäure in Gegenwart von Kupfer. 61 g p-Tolyldiazin werden in gewöhnlicher Weise mit einer Lösung von 178 g Arsensäure in 720 ccm Wasser oxydiert, das 6,4 g Kupferbronze enthält. Nach der Aufarbeitung und dem Fraktionieren im Vakuum erhält man 21,7 g p-Tolyldichlorarsin, 31,5 g Di-p-Tolyldichlorarsinchlorid und 7,2 g Tri-p-tolyldichlorarsin. Die Gesamtausbeute an Arsenverbindungen beträgt 73,2% d. Th.

Die von uns beschriebene Methode gibt somit die Möglichkeit, je nach Wunsch primäre oder sekundäre Aryldichlorarsine in guter Ausbeute zu erhalten. Bei der Oxydation von Aryldiazin mit Arsensäure in der Kälte kann man zusammen mit Aryldichlorarsin etwas Diaryldichlorarsinsäure erhalten, wenn man derart arbeitet, daß man die Lösung der Arsensäure zum Diazin in Gegenwart von Kupfer-(I)-chlorid zusetzt. Aus 33 g Phenylhydrazin werden auf diese Weise 3—5 g Diphenyldichlorarsinsäure in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

## Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe, II<sup>1)</sup>

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1938)

Entgegen den Ergebnissen früherer Autoren<sup>2)</sup> konnte Verfasser in der letzten Mitteilung zeigen, daß die Rosenmundsche Aldehydsynthese prinzipiell auch in der Pyridinreihe anwendbar ist. So ließen sich einige Dichlorpyridinmonocarbonsäurechloride in guter Ausbeute in die zugehörigen Aldehyde überführen. Andererseits gelang es nicht, einige Säurechloride, wie Nicotin-, 4-Chlorpicolin-, Isocinchomeron-, Dipicolin- und Chinaldin-säurechlorid der Rosenmundschen Reaktion zu unterwerfen, vielmehr bildeten sich dabei zum Teil sehr intensiv gefärbte, schon durch den Luftsauerstoff veränderliche Farbstoffe, die den Katalysator verschmierten und so die Reaktion rasch zum Stillstand brachten. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß diese Reaktion bei Pyridincarbonsäurechloriden nur dann anwendbar ist, wenn der Pyridinstickstoff durch die Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Chlor, so weit abgesättigt ist, daß er seine Fähigkeit, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, verloren hat.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit schließen sich den Ergebnissen der früheren an und bekräftigen die Schlußfolgerungen, das Gebiet der Anwendbarkeit der Rosenmundschen Aldehydsynthese in der Pyridinreihe zu beschränken.

Der Vergleich höher chlorierter Pyridincarbonsäuren mit den nieder chlorierten zeigte, daß die Umsetzung der Säurechloride im Sinne der Rosenmundschen Reaktion um so

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: R. Graf, dies. Journ. [2] 134, 177 (1932).

<sup>2)</sup> O. A. Rojahn u. J. Schulten, Arch. f. Pharm. 264, 348 (1926); W. H. Levelt u. J. P. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-bas 48, 466 (1929).

günstiger erfolgt, je mehr Wasserstoffatome des Pyridinkerns gegen Chlor ausgetauscht sind. So spaltet das 4,5,6-Trichlorpicolinsäurechlorid die berechnete Menge Chlorwasserstoff bereits nach  $2\frac{1}{2}$  stündiger, die Dichlorpyridincarbonsäurechloride hingegen erst nach etwa 6—9 stündiger Reaktionsdauer ab. Während die Umsetzbarkeit der Dichlorpyridincarbonsäurechloride bis auf kleine quantitative Unterschiede von der Stellung der Substituenten unabhängig ist, stehen die Monochlorpyridincarbonsäurechloride bereits an der Grenze der Umsetzbarkeit, wobei diese in weiterem Maße von der Stellung der Substituenten abhängig zu sein scheint. Erst spätere Arbeiten werden an Hand eines ausgedehnteren Untersuchungsmaterials die Auswirkung des letzteren Faktors näher berücksichtigen.

Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse am 5-Bromnicotinsäurechlorid und am 2,6-Dibromisonicotinsäurechlorid einerseits und der an den entsprechenden gechlorten Säurechloriden andererseits zeigt, daß der Ersatz von Chlor gegen das weniger elektronegative Brom die Umsetzbarkeit der Säurechloride im Sinne der Rosenmundschen Reaktion stark herabsetzt.

Bemerkenswert ist auch, daß Farbstoffbildung um so weniger auftrat, je leichter die Säurechloride in die Aldehyde überführbar waren.

Im experimentellen Teil ist zunächst die Überführung des 4,5,6-Trichlorpicolinsäurechlorids in den 4,5,6-Trichlorpyridin-2-aldehyd beschrieben. Die Umsetzung, die außerordentlich leicht erfolgte, lieferte als Nebenprodukt das bisher unbekannt 2,3,4-Trichlorpyridin. Aus dem Aldehyd, der durch sein Phenylhydrazon näher charakterisiert wurde, wurde durch Umsetzung mit Lauge nach Cannizzaro das 4,5,6-Trichlorpyridin-2-methanol dargestellt. Das 5-Chlornicotinsäurechlorid ließ sich nur in schlechter Ausbeute in den Aldehyd umwandeln, der zur Charakterisierung in das Phenylhydrazon übergeführt wurde. Die Phenylhydrazone der beiden letztgenannten Aldehyde gaben mit Chromschwefelsäure schöne Farbreaktionen. Der 5-Brompyridin-3-aldehyd ließ sich nur in Form seines Phenylhydrazons fassen, während das 2,6-Dibromisonicotinsäurechlorid, dessen Überführung in den Aldehyd schon W. H. Levelt und J. P. Wibaut (a. a. O.) ohne Erfolg

versucht hatten, lediglich geringe Spuren des Aldehyds lieferte, die sich nur durch die Reduktion von Tollensschem Reagens und mittels der Farbreaktion mit 1,4-Dioxynaphthalin<sup>1)</sup> zu erkennen gaben.

### Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Paul László)

#### 4,5,6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd

5,5 g über das Chlorid und den Methylester gereinigte 4,5,6-Trichlorpicolinsäure<sup>2)</sup> wurden durch 4stündiges Kochen mit Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Das durch Vakuumdestillation farblos erhaltene Chlorid wurde in der dreifachen Menge trockenen Xylols aufgenommen und nach Zugabe von 1 g 5prozent. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator bei 170 bis 180° Badtemperatur hydriert. Bereits nach 2 $\frac{1}{2}$ stündiger Reaktionsdauer war die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde aus der nur schwach grünlichen Xyllösung das Lösungsmittel zunächst bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, die letzten Reste desselben durch gelindes Erwärmen im Vakuum vertrieben. Durch stärkeres Erhitzen wurde der Rückstand im Vakuum übergetrieben, der zwischen 110—135° als bald erstarrendes, farbloses Öl überging. Das in einer Menge von 3,5 g erhaltene Produkt wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Dabei ging zunächst ein außerordentlich flüchtiges, nur langsam und unvollständig erstarrendes Öl über, das gesondert aufgefangen wurde (Fraktion I). Aus dieser Fraktion ließ sich, wie weiter unten beschrieben ist, 2,3,4-Trichlorpyridin isolieren, das aus dem Säurechlorid durch gleichzeitige Abspaltung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff entstanden war. Als die später übergehenden Anteile bereits im Kühlrohr zu erstarren begannen, wurden zur vollständigen Trennung des Aldehyds von dem leichter flüchtigen Trichlorpyridin zwei kleine Zwischenfraktionen aufgefangen. Der sodann frei von Trichlorpyridin übergehende Aldehyd erstarrte im Kühlrohr zu einer farblosen Krystallmasse, die sich mit Wasserdampf

<sup>1)</sup> H. Raudnitz u. G. Puluž, Ber. 64, 2212 (1931).

<sup>2)</sup> R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 46 (1932).

leicht ausschmelzen ließ. Der durch Absaugen vom wäßrigen Destillat getrennte Krystallkuchen wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und nach vorsichtigem Zusatz von etwas Wasser durch Eiskühlung in Form eines dichten Breies farbloser, langer Nadeln zur Krystallisation gebracht. Die Lösung der Substanz in wenig Eisessig färbte sich nach Zusatz einiger Kryställchen von 1,4-Dioxy-naphthalin und des gleichen Volumens konz. Salzsäure beim Erwärmen blauviolett. Die Substanz reduziert Tollenssches Reagens. Der aus verdünntem Alkohol krystallisierte Aldehyd enthält, wie die Analyse zeigte, 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei raschem Erhitzen in der geschlossenen Capillare nicht ganz scharf bei 65—67°. Beim Erhitzen in der offenen Capillare verlor die Substanz teilweise ihr Krystallwasser und schmolz nach vorherigem Sintern ab etwa 65°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens erst bei 70—90°.

0,0713 g Subst.: 0,1248 g AgCl (Carius).

$C_8H_5ONCl_2 \cdot 2H_2O$  Ber. Cl 43,17 Gef. Cl 43,30

Die direkte Bestimmung des Krystallwassers durch Stehenlassen über konz. Schwefelsäure im Vakuum gelang nicht, da die Substanz infolge ihrer Flüchtigkeit anscheinend in die Schwefelsäure sublimierte und so keine Gewichtskonstanz zu erreichen war. Dabei verwandelten sich die Nadelchen in glänzende, gedrungene Kryställchen vom Schmp. 95°. Die Substanz ließ sich im Vakuum leicht sublimieren und bildete dann derbe Nadelchen vom Schmp. 94—95°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, ziemlich leicht löslich in siedendem Petroläther, etwas löslich in kaltem Petroläther, sehr wenig in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei eigenartigen, pfefferminzähnlichen Geruch.

0,0994 g Subst.: 0,2035 g AgCl (Carius).

$C_8H_5ONCl_2$  Ber. Cl 50,55 Gef. Cl 50,64

#### 4,5,6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon

Eine Lösung von 0,5 g des Aldehyds in 5 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 0,5 g Phenylhydrazin in 2 ccm Eisessig versetzt und gelinde erwärmt. Unter intensiver Gelbfärbung schied sich das Phenylhydrazon in Form gelber Nadel-

chen ab, deren Abscheidung durch Zusatz von etwas Wasser vervollständigt wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde die Substanz aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 216—217° (bei raschem Erhitzen). Bei langsamem Erhitzen schmolz die Substanz bereits bei 203—204°. Das Phenylhydrazon löst sich in konz. Schwefelsäure, die ein wenig Kaliumbichromat gelöst enthält, mit intensiv kornblumenblauer Farbe. Löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem, unlöslich in Wasser.

0,0568 g Subst.: 0,0798 g AgCl (Carius).

$C_{11}H_9N_3Cl_3$  Ber. Cl 85,40 Gef. Cl 84,76

#### 4,5,6-Trichlor-pyridin-2-methanol

1 g 4,5,6-Trichlorpyridin-2-aldehyd wurden mit 5 ccm 50 prozent. Kalilauge innig verrieben und die Mischung noch etwa 2 Stunden sich überlassen. Die breiige Masse wurde sodann reichlich mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels am Lichtbade hinterblieb das Trichlorpyridinmethanol als bald erstarrendes Öl. Die Substanz ließ sich, wenn auch viel langsamer als der Aldehyd, im Vakuum sublimieren und bildete dann außerordentlich zarte, lange Nadelchen vom Schmp. 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, etwas löslich in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in siedendem Petroläther, scheidet sich daraus beim Erkalten in Form zarter Nadelchen aus. Eine Mischung der Substanz mit etwa der gleichen Menge des wasserfreien Aldehyds schmolz nach vorherigem Sintern ab 60° bereits bei etwa 73° klar. Gibt mit 1,4-Dioxynaphthalin keine Farbreaktion.

0,0218 g Subst.: 0,0570 g AgCl (Carius).

$C_6H_4ONCl_3$  Ber. Cl 50,07 Gef. Cl 50,18

#### 2,3,4-Trichlor-pyridin

Der bei der oben beschriebenen Reinigung des rohen 4,5,6-Trichlorpyridin-2-aldehyds durch fraktionierte Wasserdampfdestillation erhaltene Vorlauf (Fraktion I) von Trichlorpyridin wurde zur Bindung des beigemengten Aldehyds in wenig Eisessig gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von

Phenylhydrazin versetzt, wobei sich der Aldehyd als Phenylhydrazon unlöslich ausschied. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Trichlorpyridin durch einen Dampfstrom als gelbliches, bald erstarrendes Öl übergetrieben. Durch Sublimation im Vakuum bei niedriger Temperatur wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 45—47° erhalten. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, schwer löslich in Wasser, löslich in konz. Salzsäure, scheidet sich daraus beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Außerordentlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die Substanz zeigt starken pfefferminzartigen Geruch und verflüchtigt sich beim offenen Liegen an der Luft.

0,0612 g Subst.: 0,1454 g AgCl (Carius).

$C_5H_4NCl_2$  Ber. Cl 58,31 Gef. Cl 58,77

#### 5-Chlor-pyridin-3-aldehyd

5 g 5-Chlornicotinsäurechlorid, 15 ccm Xylol, 0,5 g Katalysator, 165—170° Badtemperatur. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgte verhältnismäßig träge. Gleichzeitig sublimierte in das Kühlrohr eine beträchtliche Menge von 5-Chlornicotinsäure, deren Bildung offenbar durch dem Wasserstoff beigemengte Sauerstoffspuren zu erklären ist, die unter dem Einfluß des Katalysators zur Bildung von Wasser und damit zur Hydrolyse eines Teiles des Chlorids Veranlassung gaben. Nach 2 stündiger Reaktionsdauer wurden nochmals 0,5 g Katalysator zugesetzt. Nach 8 stündiger Hydrierung wurde der Versuch abgebrochen, obgleich erst etwa die Hälfte der berechneten Menge Chlorwasserstoff abgespalten war. Die nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Abdestillieren des Xylols bei 12 mm Hg zwischen 95—110° als farbloses, bald erstarrendes Öl übergehende Fraktion wurde in einen mit einem Kühler verbundenen Fraktionierkolben übergefüllt und nach Zugabe von Wasser destilliert. Der Aldehyd ging dabei in Form farbloser, im Kühlrohr erstarrender Öltropfen rasch über. Aus der im Destillierkolben verbliebenen Lösung schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge aus dem unveränderten Chlorid durch Hydrolyse gebildeter 5-Chlornicotinsäure aus. Die im Kühlrohr erstarrte Substanz wurde mit Wasserdampf ausgeschmolzen, nach dem Erstarren vom wäßrigen Destillat abgesaugt und schmolz nach dem Trocknen



über Schwefelsäure bei 69—70°. Die Ausbeute betrug etwa 0,8 g. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, Benzol, etwas löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. Leicht flüchtig mit Wasserdampf und zeigt dabei schwach stechenden, pfefferminzartigen Geruch. Die Substanz gibt in Eisessig gelöst mit 1,4-Dioxynaphthalin nach Zusatz von konz. Salzsäure beim Erwärmen intensiv violettrote Färbung. Die wäßrige Lösung des Aldehyds reduziert Tollenssches Reagens.

0,0142 g Subst.: 1,225 ccm N (22°, 753 mm). — 0,0964 g Subst.: 0,0980 g AgCl (Carius).

$C_6H_4ONCl$	Ber. N 9,80	Cl 25,06
	Gef. „ 9,89	„ 25,15

#### 5-Chlor-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon

Aus der eisessigsäuren Lösung der Komponenten durch gelindes Erwärmen und nachheriges Verdünnen mit Wasser. Aus heißem verdünntem Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 159—161° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in siedendem, weniger in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser. In Kaliumbichromat-haltiger konz. Schwefelsäure intensiv violettrot löslich.

0,0119 g Subst.: 1,92 ccm N (22°, 730 mm). — 0,0448 g Subst.: 0,0276 g AgCl (Carius).

$C_{12}H_{10}N_2Cl$	Ber. N 18,15	Cl 15,31
	Gef. „ 17,93	„ 15,24

#### 5-Brom-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon

10 g 5-Bromnicotinsäurechlorid, 30 ccm Xylol, 1 g Katalysator, 170—180° Badtemperatur. Nach 6 stündiger Reaktionsdauer waren erst etwa 8 ccm vorgelegter n-Kalilauge durch den entwickelten Chlorwasserstoff neutralisiert, was einem Umsatz von 1,7 g des Chlorids entspricht. Gleichzeitig aber hatte sich im Kühlrohr eine beträchtliche Menge Bromnicotinsäure abgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde die zwischen 90—120° übergehende Fraktion mit Wasserdampf destilliert. Die im Destillierkolben verbliebene wäßrige Lösung schied beim Erkalten etwa 6 g unveränderte Bromnicotinsäure aus. Das wäßrige Destillat, aus welchem sich keine feste Substanz ausschied, reduzierte Tollenssches

Reagens, färbte sich auf Zusatz von etwas 1,4-Dioxynaphthalin nach dem Versetzen mit Eisessig und konz. Salzsäure rotviolett und schied auf Zusatz einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin einen flockigen, gelben Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren der nur in geringer Menge erhaltenen Substanz aus verdünntem heißem Alkohol wurden gelbe Blättchen vom Schmp. 156—157° erhalten. Die Substanz, obschon anscheinend noch nicht völlig rein, gab einen für das Phenylhydrazon des 5-Brompyridin-3-aldehyds befriedigend stimmenden Wert:

0,0558 g Subst.: 0,0881 g AgBr (Carius).

$C_{11}H_{10}N_2Br$  Ber. Br. 28,95 Gef. Br 29,32

In der durch Reduktion des bei der Brombestimmung erhaltenen Silberhalogenids mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösung wurde das Brom durch Versetzen mit Chlorwasser und Ausschütteln mit Chloroform nachgewiesen. Dadurch ist sichergestellt, daß dem erhaltenen Phenylhydrazon tatsächlich der 5-Brompyridin-3-aldehyd zugrunde lag.

#### Versuch zur Darstellung des 2,6-Dibrom-pyridin-4-aldehyds

5 g 2,6-Dibromisonicotinsäurechlorid<sup>1)</sup>, 15 ccm Xylol, 1 g Katalysator, 170—180° Badtemperatur. Die Chlorwasserstoffentwicklung erfolgte außerordentlich träge. Nach 8 stündiger Reaktionsdauer wurde das Xylol abdestilliert, der Rückstand, der hauptsächlich aus unverändertem Säurechlorid bestand, im Vakuum übergetrieben und mit Wasserdampf destilliert. Das wäßrige Destillat reduzierte Tollenssches Reagens, gab mit 1,4-Dioxynaphthalin, Eisessig und Salzsäure beim Erwärmen schwach rotviolette Färbung und lieferte auf Zusatz einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin eine gelbe milchige Fällung des Phenylhydrazons, dessen außerordentlich geringe Menge jedoch weder eine Reinigung, geschweige denn eine analytische Charakterisierung der Substanz erlaubte. Die wäßrige Lösung im Destillierkolben schied beim Erkalten beinahe die ganze Menge der angewandten Dibromisonicotinsäure unverändert aus. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

<sup>1)</sup> W. H. Levelt u. J. P. Wibaut, a. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

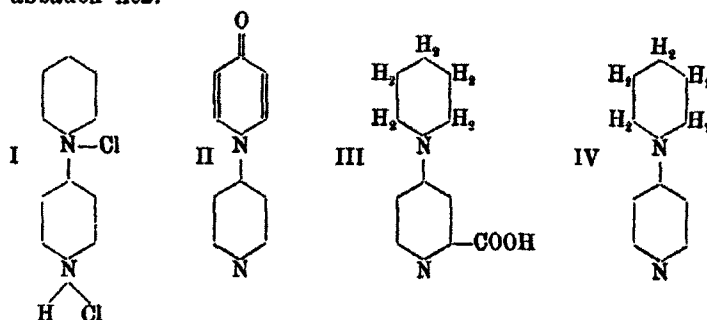
## Über das 4-(N-Piperidyl)-pyridin

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Substanzen, welche zwei carbazidiphenyloid-verbundene Pyridinringsysteme enthalten, waren bis vor kurzem noch nicht bekannt. Einen Körper dieses Aufbaues erhielten erst E. Koenigs und H. Greiner<sup>1)</sup> durch die interessante Beobachtung, daß sich 2 Mol. Pyridin unter dem chlorierenden und oxydierenden Einfluß von Thionylchlorid zum 4-Pyridyl-pyridiniumdichlorhydrat I vereinigen. Ähnlicher Konstitution ist auch das N- $\gamma$ -Pyridyl- $\gamma$ -pyridon II von F. Arndt.<sup>2)</sup>

Ich erhielt bei dem Studium der durch Chlorierung der Pyridincarbonsäuren mittels Thionylchlorid erhältlichen gechlorten Pyridincarbonsäuren durch Umsetzung der 4-Chlorpicolinsäure mit Piperidin die 4-(N-Piperidyl)-picolinsäure III, die sich durch Erhitzen leicht zum 4-(N-Piperidyl)-pyridin IV abbauen ließ.



Durch den Eintritt des stark basischen N-Piperidylrestes in die 4-Stellung der Picolinsäure ist der Säurecharakter der

<sup>1)</sup> Ber. 64, 1049 (1931).

<sup>2)</sup> Ber. 65, 92 (1932).

Substanz III nahezu vollständig verschwunden. Während schon die 4-Amino-pyridincarbonsäuren stark geschwächten Säurecharakter besitzen, so daß sie sich mit Lauge und Phenolphthalein nicht mehr titrieren lassen<sup>1)</sup>, reagiert die 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure nahezu neutral und liegt in wäßriger Lösung anscheinend nahezu vollständig in der Betainform vor. Die Substanz liefert mit 1 Mol. Jodwasserstoffsäure ein normales, farbloses Jodhydrat, während andere Pyridin-2-carbonsäuren eigenartige, intensiv gelbe basische Jodhydrate bilden.<sup>2)</sup> Bemerkenswert ist auch die durch den Eintritt des N-Piperidylrestes erfolgte Farbänderung der inneren Komplexsalze der Säure. So liefert sie ein prachtvoll krystallisierendes purpurfarbenedes Kupfersalz, ihre wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosalzen intensiv violett.

### Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Robert Lehmann)

#### 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure

10 g 4-Chlorpicolinsäure<sup>3)</sup> wurden mit 15 ccm wasserfreiem Piperidin nach Zusatz von 0,2 g Kupferoxyd 5 Stunden lang unter Rückfluß im Paraffinbade auf 130—135° erhitzt. Die grünliche, von Krystallen durchsetzte Masse wurde sodann mit 15 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt, filtriert und mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Dabei schied sich nach einigem Stehen die 4-Piperidyl-picolinsäure nahezu vollständig als Chlorhydrat in Form schön ausgebildeter, derber, gelblicher Krystalldrusen aus. Durch Zusatz von überschüssiger Kupferacetatlösung zur siedenden, verdünnten Lösung des Chlorhydrats wurde die Säure in Form ihres in Wasser nahezu unlöslichen Kupfersalzes als prachtvolle, purpurfarbene, glitzernde Krystallfitter gefällt.

1,0070 g Subst.: 0,1718 g CuO.

$C_{22}H_{26}O_4N_4Cu$  Ber. Cu 13,42 Gef. Cu 13,63

Bei der Umsetzung der 4-Chlorpicolinsäure mit nicht ganz trockenem Piperidin bildete sich in ansehnlicher Menge als Nebenprodukt 4-Oxypicolinsäure, die über ihr stahlblaues Kupfersalz isoliert und durch

<sup>1)</sup> H. Meyer, Monatsh. Chem. 21, 913 (1900).

<sup>2)</sup> R. Turnau, Monatsh. Chem. 26, 537 (1905); H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2209 (1928).

<sup>3)</sup> R. Graf, Ber. 64, 22 (1931).

Schmelzpunkt (256—260° unter Aufschäumen), sowie durch den Abbau zu 4-Oxypyridin (aus Wasser farblose Täfelchen vom Schmp. 65—66°) identifiziert wurde. Die Bildung der Oxypicolinsäure ist eine einfache Hydrolyse der Chlorpicolinsäure durch wasserhaltiges Piperidin.

Zur Überführung in die freie Säure wurde das noch feuchte Kupfersalz in viel Wasser aufgeschlemmt und unter gleichzeitigem Erhitzen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat erstarrte nach dem Einengen und einigem Stehenlassen zu einem dichten, von Mutterlauge durchsetzten Krystallbrei. Die Säure krystallisiert beim Verdunsten ihrer wäßrigen Lösung in Form farbloser, verwachsener Blättchen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei raschem Erhitzen in geschlossener Capillare nach vorherigem Sintern ab 58° zu einer trüben durchscheinenden Masse, die bei etwa 77° klar wird.

1,0501 g Subst. verl. bei 150° 0,2689 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 25,90 Gef. H<sub>2</sub>O 25,61

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 219° (unter Aufschäumen).

0,0238 g Subst.: 2,86 ccm N (741 mm, 21°).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 13,59 Gef. N 13,60

Leicht löslich in Wasser und Alkohol, außerordentlich leicht in heißem Wasser, nahezu unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz einer Lösung eines Ferrosalzes violett. Bei größerer Konzentration der Komponenten scheidet sich das Ferrosalz der Säure als rotbrauner, pulveriger Niederschlag ab. Eine mit Phenolphthalein versetzte Lösung von etwa 0,2 g der Säure in 100 ccm Wasser färbte sich schon auf Zusatz weniger Tropfen n/10-Lauge rosa. Der Farbton nahm bei weiterem Zusatz von Lauge allmählich zu, doch erst nach Zusatz der berechneten Menge Lauge trat ohne scharfe Umschlagsgrenze die intensiv rote Farbe des alkalischen Phenolphthaleins auf.

#### 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-chlorhydrat

Das bei der Darstellung der Säure als Zwischenprodukt erhaltene Chlorhydrat ließ sich reiner durch Lösen der Säure in verdünnter Salzsäure erhalten. Die in kaltem Wasser verhältnismäßig wenig lösliche Substanz scheidet sich aus heißgesättigter Lösung in farblosen, derben Nadeln, Schmp. 225° (unter Aufschäumen, nach vorherigem Sintern ab 210°) ab.

0,2008 g Subst.: 0,1188 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl Ber. Cl 14,62 Gef. Cl 14,06

## 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-jodhydrat

Eine Lösung von 2 g der Säure in wenig Wasser wurde mit 1 ccm frisch destillierter Jodwasserstoffsäure versetzt und die Lösung zur Bindung von Spuren freien Jods mit etwas rotem Phosphor aufgeköcht. Die vom Phosphor abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten farblose Nadelchen ab, die mit 1 H<sub>2</sub>O krystallisieren und aus heißem Wasser unscharf zwischen 200—210° (u. Zers.) schmelzen.

0,1467 g Subst.: 0,0979 g AgJ. — 0,0898 g Subst. verloren bei 140°  
0,0047 g H<sub>2</sub>O.C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HJ.H<sub>2</sub>O Ber. J 36,05 H<sub>2</sub>O 5,12  
Gef. „ 36,07 „ 5,23

## 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-methylester

Erhalten aus der Säure durch Methylalkohol-Schwefelsäure. Aus siedendem Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 52—53°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther und Wasser.

0,1927 g Subst.: 0,2080 g AgJ (Zeisel).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. OCH<sub>3</sub> 14,09 Gef. OCH<sub>3</sub> 13,92

## 4-(N-Piperidyl)-pyridin

10 g getrocknete 4-(N-Piperidyl)-picolinsäure wurden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Luftbade zum Schmelzen erhitzt und die Temperatur allmählich weiter gesteigert bis die gleichmäßig erfolgende Abspaltung von Kohlendioxyd beendet war. Nachdem das Reaktionsprodukt etwas erkaltet war, wurde mit der Pumpe verbunden und die im Kolben verbliebene rohe Base überdestilliert. Bei 164° und 13 mm Hg ging ein klares, schwach gelbes Öl über, das bald zu einer strahlig krystallinen, spröden Masse erstarrte. Der Kolbeninhalt ließ sich nahezu vollständig ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes übertreiben. Durch nochmalige Vakuumdestillation wurde die Substanz analysenrein erhalten und schmolz dann bei 80°.

0,0847 g Subst.: 5,42 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 17,29 Gef. N 17,60

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren, schwer löslich in Petroläther und Wasser, flüchtig mit Wasserdampf. Im Vakuum bei niedriger Temperatur leicht sublimierbar. Schmeckt schwach bitter. Die Substanz verhält sich gegenüber Salzsäure und Methylorange als schwache einsäurige und außerordentlich schwache zweisäurige Base. Sie verbraucht glatt ein Äquivalent Säure, erst während des Zusatzes eines weiteren Äquivalentes Säure tritt allmählich Farbumschlag ein. Ihre wäßrige Lösung wird durch Phenolphthalein schwach rosa gefärbt. Chlorhydrat, farblose, an der Luft zerfließliche Krystallmasse.

#### 4-(N-Piperidyl)-pyridin-chloraurat

Erhalten durch Fällen einer heißen verdünnt salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid. Orangefarbene Blättchen vom Schmp. 161—163°. Wenig löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.

0,2051 g Subst.:	0,0799 g Au,	0,2820 g AgCl.	
(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> .H).AuCl <sub>4</sub>	Ber. Au 39,27	Cl 28,25	
	Gef. „ 38,96	„ 27,98	

#### 4-(N-Piperidyl)-pyridin-pikrat

Sattgelbe Blättchen vom Schmp. 142°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

#### 4-(N-Piperidyl)-pyridin-jodmethylat

Eine Lösung von 1 g Base in 10 ccm Methylalkohol wurde mit 1 ccm Methyljodid versetzt und im verschlossenen Gefäß über Nacht stehen gelassen. Nach dem Einengen am Wasserbade schied sich das Jodmethylat in Form derber Krystallaggregate aus. Durchsichtige, gelbliche grobe Krystalle aus wenig heißem Methylalkohol, Schmp. 159°.

0,1899 g Subst.:	0,1519 g AgJ.	
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> J	Ber. J 41,74	Gef. J 41,08

Die wäßrige Lösung des Jodmethylats reagierte nach dem Schütteln mit Silberoxyd stark alkalisch. Die quartäre Base hinterließ nach dem Einengen als nicht erstarrender Sirup und wurde in das Chlormethylat übergeführt, das eine farblose, an der Luft zerfließliche Krystallmasse bildete.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

## Über die 5-Chlor- und die 5,6-Dichlor- nicotinsäure

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Wie bereits in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> gezeigt werden konnte, ist das Thionylchlorid ein geeignetes Reagens zur Kernchlorierung der Pyridinmonocarbonsäuren. Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten schien jetzt ein eingehenderes Studium der durch Chlorierung der Nicotinsäure erhältlichen mono- und dichlorierten Säure von Interesse.

Die nähere Untersuchung der Chlorierungsbedingungen der Nicotinsäure zeigte, daß die monochlorierte Säure, die bisher in größerer Menge nur durch partielle Dehalogenierung der 5,6-Dichlornicotinsäure zugänglich war<sup>2)</sup>, bei passenden Mengenverhältnissen der reagierenden Komponenten auf direktem Wege erhalten wird und sich zufolge der Fähigkeit ihres Chlorides, mit Chlorwasserstoff ein in Thionylchlorid wenig lösliches Chlorhydrat zu bilden, leicht vom nebstbei entstehenden Dichlornicotinsäurechlorid, das unter den gleichen Bedingungen kein Chlorhydrat mehr zu bilden vermag, trennen läßt.

Die durch Umsetzung der 5-Chlornicotinsäure mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer erhältliche 5-Amino-nicotinsäure wurde im Wege über die Diazoverbindung in die entsprechende Brom-, Jod- und Oxynicotinsäure übergeführt, die durch eine Reihe von Derivaten näher charakterisiert wurden.

<sup>1)</sup> H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2202 (1928); R. Graf, Ber. 64, 21 (1931); dies. Journ. [2] 133, 36 (1932).

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann u. W. H. Mills, Ber. 37, 3894 (1904).



Die 5-Bromnicotinsäure beanspruchte näheres Interesse, da sie bereits von anderen Forschern<sup>1)</sup> als oxydatives Abbauprodukt erhalten worden war. Da sie sich bei direktem Vergleich als identisch mit der Bromnicotinsäure von A. Claus und F. Collishon erwies, ist damit die seinerzeit umstrittene Konstitution des durch Erhitzen von Chinolindibromidbromhydrat erhältlichen 3-Bromchinolins, aus welchem die Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen werden kann, entgültig sichergestellt. Durch Abbau nach Curtius wurde sie in das 5-Brom-3-aminopyridin übergeführt. Bemerkenswert ist, daß sich beim Verseifen des 5-Brompyridyl-3-urethans mit 80 Prozent. Natronlauge nicht die freie Base, sondern das Natriumsalz der entsprechenden Carbaminsäure bildet.

Die 5,6-Dichlornicotinsäure ließ sich, ähnlich wie die 6-Chlornicotinsäure von W. Markwald und K. Rudzik<sup>2)</sup>, über die 5-Chlor-6-hydrazinonicotinsäure durch deren Umsetzung mit salpetriger Säure in ein Derivat des Benzotetrazols überführen. Der Austausch des 6ständigen Chlors gegen den Hydrazinorest erfolgt so leicht, daß der Dichlornicotinsäureäthylester in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Hydrazinhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur noch vor dem Umsatz der Carbäthoxylgruppe in den Äthylester der 6-Hydrazino-5-chlornicotinsäure übergeht. Abgesehen von der durch die Nachbarschaft des 5-Chlors besonders erhöhten Beweglichkeit des 6-Chlors kommt hierin auch die bedeutend schwierigere Umsetzbarkeit des Alkoxyls der veresterten  $\beta$ -ständigen Carboxylgruppe gegenüber der  $\alpha$ -ständigen deutlich zum Ausdruck. So liefert z. B. der Ester der 4,6-Dichlorpicolinsäure unter den gleichen Bedingungen mit Hydrazinhydrat ausschließlich Dichlorpicolinsäurehydrazid.<sup>3)</sup> Die Konstitution der 5-Chlorbenzotetrazol-3-carbonsäure wurde durch Abbau zu Tetrazol bewiesen. Durch Kondensation der Chlorhydrazinonicotinsäure mit Ameisensäure wurde analog die 5-Chlorbenzotriazol-3-carbonsäure erhalten.

<sup>1)</sup> A. Claus u. F. Collishon, Ber. 19, 2768 (1886); O. Srpek, Monatsh. Chem. 10, 710 (1889); J. Howitz u. W. Schwenk, Ber. 38, 1280 (1905); T. Ukai, Journ. pharm. Soc. Japan 51, 78 (1931).

<sup>2)</sup> Ber. 37, 8892 (1904).

<sup>3)</sup> R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 41 (1932)

Die 5,6-Dichlornicotinsäure lieferte beim Erhitzen mit Ammoniak im Druckrohr die 5-Chlor-6-amino-nicotinsäure. Ihr Methylester ließ sich durch Diazotieren in verdünnt schwefelsaurer Lösung in den bereits von H. v. Pechmann und W.H. Mills<sup>1)</sup> aus 5-Chlorcumalinsäuremethylester durch Umsatz mit Ammoniak erhaltenen 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure-methylester überführen.

### Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von Ernst Lederer-Ponzer, Viktor Kopetz, Renato Purkert und Paul Lászlo)

#### Darstellung der 5-Chlor- und der 5,6-Dichlornicotinsäure

100 g Nicotinsäurechlorhydrat wurden in einem 1000 ccm fassenden Rundkolben mit angeschmolzenem Rückflußkühler mit 180 ccm Thionylchlorid übergossen und 5 Tage lang am Lichtbade ununterbrochen in gelindem Sieden erhalten. Das obere Ende des Kühlrohres war durch ein Chlorcalciumrohr gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit abgeschlossen. Im Verlaufe des ersten Tages erfolgte die Umwandlung des Säurechlorhydrats in das Chloridchlorhydrat, das sich in langen, derben Nadeln ausschied, die sich im Verlaufe der Reaktion allmählich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das flüssige, in Thionylchlorid leicht lösliche Chlorid umwandelten. Als der Kolbeninhalt auch beim Abkühlen völlig flüssig blieb, wurde er gleichmäßig in 15 Bombenrohre verteilt, die 12 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Der rotgelbe Inhalt der Rohre, die unter starkem Druck standen, wurde noch vor dem Auskrystallisieren in einem Kolben gesammelt und schied dann dichte Massen kleiner Blättchen des 5-Chlornicotinsäurechloridchlorhydrats ab, die sich nach dem Absaugen mit Petroläther leicht farblos waschen ließen.

Das rotgelbe Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids und des gebildeten Chlorschwefels in Wasser eingetragen und das ölige, durch Chlorschwefelverbindungen noch stark verunreinigte Dichlornicotinsäurechlorid durch wiederholtes Auskochen mit viel Wasser verseift. Die

<sup>1)</sup> A. a. O.

Filtrate schieden beim Erkalten voluminöse Massen watteähnlich verfilzter Nadelchen ab, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser oder verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nahezu farblos erhalten wurden.

Das in oben beschriebener Weise abgeschiedene 5-Chlor-nicotinsäurechloridchlorhydrat wurde in Wasser eingetragen. Die in Wasser schwer lösliche Säure wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und stellt dann farblose, kurze Nadelchen vom Schmp. 169—170° dar.

Die Ausbeute an beiden chlorierten Säuren zusammen betrug 50—60% vom Gewicht des Nicotinsäurechlorhydrats. Dabei war das Verhältnis der erhaltenen Mengen von mono- und dichlorierter Säure wechselnd und stark vom Mengenverhältnis des angewandten Nicotinsäurechlorhydrats und des Thionylchlorids abhängig. Aus obigem Ansatz wurden etwa gleiche Teile der beiden chlorierten Säuren erhalten. War die Menge des Thionylchlorids wesentlich größer, so wurde nahezu ausschließlich die dichlorierte Säure gebildet; war sie hingegen kleiner, so sank die Gesamtausbeute an chlorierten Säuren, die dann auch weniger leicht rein zu erhalten waren.

Zahlreiche Versuche, die Kernchlorierung der Nicotinsäure ähnlich wie die der Picolinsäure im offenen Gefäß zu ermöglichen, führten weder durch hohe Chloridkonzentration und dadurch bedingten erhöhten Siedepunkt des Gemisches [bis 150°<sup>1)</sup>], noch durch Zusatz von Jod als Katalysator oder durch übermäßig lange Reaktionsdauer (bis 4 Wochen) zum Ziel. Bei direktem Einleiten von Chlor in die siedende Thionylchloridlösung von Nicotinsäurechlorid wurden zwar kleine Mengen der dichlorierten Säure erhalten, doch enthielt der Rückstand nach Aufarbeitung des Gemisches viel verharzte Substanz.

#### 5-Amino-pyridin-3-carbonsäure

Aus dem Methylester<sup>2)</sup> mit der berechneten Menge gestellter Lauge und Ausfällen mit der äquivalenten Menge Salzsäure. Aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 288—290° (unter Aufschäumen und völliger Zersetzung nach vorheriger Bräunung). Ziemlich löslich in heißem Wasser,

<sup>1)</sup> Was um so merkwürdiger ist, als bei dieser Temperatur im Druckrohr bereits lebhaftere Kernchlorierung stattfindet.

<sup>2)</sup> H. Meyer u. R. Graf, a. a. O.

schwer in kaltem Wasser. Die Substanz, die einzige bisher noch unbekannte Aminonicotinsäure, ließ sich mit Lauge und Phenolphthalein glatt titrieren.

0,1144 g Subst. verbrauchten 10,30 ccm n/10-KOH ( $f = 0,3077$ ).

$C_6H_6O_2N$ , Ber. Mol.-Gew. 139,0 Gef. Mol.-Gew. 137,5

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure

Eine Lösung von 9 g 5-Aminonicotinsäure in 100 ccm 20prozent. Schwefelsäure wurde diazotiert und sodann rasch zu einer Lösung von Kupferbromür zugesetzt. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure mit der eben ausreichenden Menge konz. Bariumchloridlösung siedend heiß gefällt und das salzsaure Filtrat stark eingeengt. Die mit Wasser wiederum verdünnte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert und eingedampft. Aus dem Rückstand ließ sich durch fraktionierte Krystallisation die verhältnismäßig schwer lösliche Bromnicotinsäure als undeutlich krystalline, braune, körnige Masse abtrennen. Die rohe Säure lieferte bei der Vakuumsublimation farblose, prächtige, flache Nadeln vom Schmp. 182—183°. Löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

0,0747 g Subst.: 0,0695 g AgBr (Carius).

$C_6H_4O_2NBr$  Ber. Br 39,68 Gef. Br 39,50

Für die präparative Darstellung der Säure erwies sich indessen der zuerst von A. Claus angegebene, jetzt in einigen Punkten verbesserte Weg über die aus dem 3-Bromchinolin nach dessen vorheriger Sulfurierung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende 5-Bromchinolinsäure vorteilhafter.

30 g 3-Bromchinolin wurden in eine Lösung von 50 g Schwefelsäureanhydrid in 48 g konz. Schwefelsäure einfließen gelassen und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das dickflüssige, rotviolette Reaktionsprodukt wurde in etwa 1 Liter Wasser eingetragen, die schwefelsaure Lösung mit konz. Kalilauge neutralisiert und einer Lösung von 150 g Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser zugesetzt. Unter spontaner Erwärmung setzte die Oxydation ein, die durch weiteres etwa 6stündiges Erwärmen am siedenden Wasserbade zu Ende geführt wurde. Die noch meist schwach violette Lösung wurde durch Zusatz von etwas Methylalkohol entfärbt, das Filtrat nach dem Absaugen und gründlichen Auswaschen des Brausteins mit heißem Wasser bis zur beginnenden Krystallisation des Kalium-

sulfats eingedampft, dieses nach dem Erkalten abgesaugt, das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat in der Siedehitze mit Kupfersulfatlösung gefällt und das in Form eines schweren lichtblauen Niederschlages ausgeschiedene Kupfersalz der 5-Bromchinolinsäure abgesaugt, bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion gewaschen, in 500 ccm Wasser aufgeschlämmt und in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das stark eingeengte Filtrat schied beim Erkalten die Hauptmenge der Bromchinolinsäure (20 g) in kugeligen Krystallaggregaten aus.

Zur Umwandlung in die 5-Bromnicotinsäure wurden 20 g Bromchinolinsäure in 40 ccm heißem Eisessig gelöst. Nach etwa 4 stündigem Kochen war die Kohlendioxidabspaltung beendet. Die Eisessiglösung schied beim Erkalten die 5-Bromnicotinsäure als dichten, feinkrystallinischen Brei aus, die abgesaugt und durch Nachwaschen mit Wasser von der Hauptmenge der anhaftenden Essigsäure befreit wurde. Ausbeute 15 g.

Die Substanz erwies sich nach ihrer Reinigung durch Vakuumsublimation mit der über die 5-Aminonicotinsäure dargestellten, oben beschriebenen Bromnicotinsäure in Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit identisch. Zur Sicherheit wurden noch aus beiden Säuren Amid und Äthylester dargestellt und verglichen, die den bereits von T. Ukai (a. a. O.) angegebenen Schmp. 218° bzw. 42° zeigten.

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-chlorid

Durch 4stündiges Kochen der Säure mit Thionylchlorid. Das nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids zurückbleibende rohe Chlorid ging bei 112° und 12 mm Hg als schwach gelbliches, bald zu einer grob krystallinen Masse erstarrendes Öl über. Sublimiert im Vakuum in prächtigen, farblosen Nadeln vom Schmp. 74—75°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Xylol; scheidet sich aus letzterem beim Erkalten als grobblättrige Krystallmasse ab.

0,1950 g Subst.: 0,1261 g AgCl.

$C_6H_5ONClBr$  Ber. Cl 16,09 Gef. Cl 16,00

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-methylester

Aus dem Chlorid und Methylalkohol. Die Substanz bildet durch Vakuumsublimation gereinigt prachtvoll, dünne Blättchen vom Schmp. 98—99°. Leicht löslich in Chloroform,

heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1253 g Subst.: 0,1386 g AgJ (Zeisel).

$C_7H_5O_2NBr$  Ber.  $OCH_3$  14,36 Gef.  $OCH_3$  14,09

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-phenylester

Durch kurzes Erhitzen einer mit Phenol versetzten Lösung des Chlorids in Benzol, Entfernen des überschüssigen Phenols durch Ausschütteln mit Lauge und Abdunsten des Benzols. Krystallisiert aus heißem verdünntem Alkohol in nahezu farblosen, verästelten Nadelchen vom Schmp. 86—87°. Völlig farblose Substanz vom gleichen Schmelzpunkt durch Vakuumsublimation. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2122 g Subst.: 0,1462 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2NBr$  Ber. Br 28,75 Gef. Br 29,82

#### Symm. Di-(5-brom-3-pyridoyl-)hydrazin

Aus dem Chlorid und Hydrazinhydrat in Benzol. Aus siedendem Eisessig kleine, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 308° (unter Zersetzung nach vorheriger Dunkelfärbung). Löslich in heißem Eisessig, nahezu unlöslich in Alkohol und Wasser.

0,0935 g Subst.: 0,0866 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2N_2Br_2$  Ber. Br 39,96 Gef. Br 39,42

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid

10 g 5-Brom-nicotinsäure-methylester wurden in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g Hydrazinhydrat unter Rückfluß gekocht. Nach 4 stündigem Kochen wurde abgesaugt, mit Alkohol und sodann mit Wasser nachgewaschen. Die Substanz bildet aus siedendem Alkohol umkrystallisiert dünne, fischsilberähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 198—194°. Löslich in viel siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

0,1752 g Subst.: 0,1552 g AgBr.

$C_6H_5ON_2Br$  Ber. Br 37,00 Gef. Br 37,70

**Benzal-5-brom-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid**

Aus verdünntem Alkohol Nadelchen vom Schmp. 191—198°. Löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.  
0,1561 g Subst.: 0,0952 g AgBr.

$C_{13}H_{10}ON_2Br$  Ber. Br 26,11 Gef. Br 25,95

**5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-azid**

Durch Diazotieren einer gut gekühlten Lösung des Hydrazids in überschüssiger n-Salzsäure. Farbloser, pulveriger Niederschlag, der nach dem Absaugen und Waschen mit Eiswasser scharf abgepreßt und zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknet wurde. Schmp. 88—89° (unter Gasentwicklung). Verbrennt beim Erhitzen am Metallspatel rasch unter Aufschäumen ohne Verpuffen, reizt die Nasenschleimhäute, besitzt starken Pfeffergeschmack, wird beim Reiben in trockenem Zustande elektrisch.

**5-Brom-3-carbäthoxy-amino-pyridin**

Durch Verkochen von 6 g trockenem Azid mit 30 ccm absolutem Alkohol. Aus heißem verdünntem Alkohol verfilzte Nadelchen vom Schmp. 150—151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,1856 g Subst.: 0,1749 g AgJ (Zeisel).

$C_8H_8O_2N_2Br$  Ber.  $OC_2H_5$  18,98 Gef.  $OC_2H_5$  18,07

**5-Brom-3-carb-methoxy-amino-pyridin**

Analog aus dem Azid und Methylalkohol. Aus heißem Methylalkohol derbe Nadelchen vom Schmp. 169—170° (unter beginnender Gasentwicklung). Leicht löslich in heißem Methylalkohol, weniger in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0846 g Subst.: 0,0866 g AgJ (Zeisel).

$C_7H_8O_2N_2Br$  Ber.  $OCH_3$  18,43 Gef.  $OCH_3$  18,52

**5-Brom-3-amino-pyridin**

5 g 5-Brom-3-carbäthoxyaminopyridin wurden mit 30 ccm 30 procent. Natronlauge durch 1 stündiges Erhitzen unter Rückfluß verseift. In dem ausgeschiedenen Produkt lag nicht das zunächst erwartete 5-Brom-3-aminopyridin vor, sondern das

Natriumsalz der 5-Brom-3-pyridyl-carbaminsäure. Die Substanz wurde durch Lösen in wenig Wasser und nach dem Filtrieren durch nochmaliges Ausfällen mit konz. Natronlauge gereinigt. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in konz. Lauge, Äther, Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Die Natriumbestimmung lieferte wegen der Schwierigkeit der völligen Befreiung vom anhaftenden Alkali einen etwas hohen Wert.

0,2162 g Subst.: 0,0758 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{BrNa}$  Ber. Na 9,62 Gef. Na 11,35

Zur Darstellung der freien Base wurde das rohe Natriumsalz der Carbaminsäure in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei die 5-Brom-3-pyridyl-carbaminsäure unter Aufschäumen in Kohlendioxyd und 5-Brom-3-amino-pyridin zerfiel. Letzteres wurde nach Zusatz von Lauge in Benzol aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation gereinigt. Dabei ging das Bromaminopyridin bei  $149\text{--}150^\circ$  und 12 mm Hg als farbloses Öl über, das rasch zu einer grobkristallinen Masse vom Schmp.  $66\text{--}67^\circ$ ) erstarrte. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren, löslich in heißem Wasser, scheidet sich daraus beim Erkalten ölig aus. Unlöslich in konz. Lauge. Gibt die Carbylaminreaktion.

0,1181 g Subst.: 0,1292 g AgBr (Carius).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}$  Ber. Br 46,20 Gef. Br 46,56

#### 5-Brom-3-acetyl-amino-pyridin

Aus der Base und Essigsäureanhydrid. Aus heißem verdünntem Alkohol seideglänzende, zarte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $76\text{--}78^\circ$  (in der geschlossenen Capillare bei raschem Erhitzen). Die Substanz enthält 2 Mole Krystallwasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

0,3005 g Subst. verloren bei  $100^\circ$  0,0448 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  14,35 Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  14,91

Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz schmolz bei  $127\text{--}128^\circ$ .

<sup>1)</sup> T. Ukai (a. a. O.) gibt für die auf anderem Wege erhaltene Substanz den Schmp.  $64^\circ$  an.



0,1657 g Subst.: 0,1445 g AgBr (Carius).

 $C_7H_7ON_2Br$  Ber. Br 37,17 Gef. Br 37,11**5-Brom-3-amino-pyridin-pikrat**

Intensiv gelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 212—213°. Etwas löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser.

**5-Brom-3-amino-pyridin-chloraurat**

Aus der Base und Goldchlorid in verdünnter salzsaurer Lösung. Feinkrystallinischer, ziegelroter Niederschlag. Aus heißer verdünnter Salzsäure rotorangene, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 185—187°.

**5-Jod-pyridin-3-carbonsäure**

Eine diazotierte Lösung von 10 g 5-Aminonicotinsäure in 100 ccm 20 prozent. Schwefelsäure wurde zu einer konz. Lösung von 20 g Kaliumjodid gegossen, wobei unter stürmischer Stickstoffentwicklung ein durch Jod stark dunkel gefärbter Niederschlag ausfiel. Nach dem Entfärben mit Schwefeldioxyd bildete die rohe Jodnicotinsäure ein braunes, schweres, körniges Pulver. Beim Abstumpfen der schwefelsauren Lösung mit Soda fiel eine weitere Menge der Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadelchen vom Schmp. 220° bildete. Etwas löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter löslich in verdünnten Mineralsäuren und siedendem Alkohol.

0,0800 g Subst. verbrauchten 3,18 ccm n/10-KOH. — 0,2752 g Subst.: 0,3588 g AgJ (Baubigny-Chavanne).

$C_6H_4O_2NJ$	Ber. Mol.-Gew. 249,0	J 50,98
	Gef. „ 251,5	„ 50,78

**5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-phenylester**

3 g reine, pulverisierte Jodnicotinsäure wurden bis zur Lösung (etwa 15 Stunden lang) mit Thionylchlorid gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids zurückbleibende krystallinische Chlorid wurde ohne weitere Reinigung in Benzol aufgenommen und in bekannter Weise mit Phenol verestert. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose, seideglänzende Blättchen vom Schmp. 100 bis 101°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2326 g Subst.: 0,1705 g AgJ (Baubigny-Chavanne).

$C_{11}H_8O_3NJ$	Ber. J 39,06	Gef. J 39,62
------------------	--------------	--------------

**5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-methylester**

Aus der Säure mit Methylalkohol-Schwefelsäure oder über das Chlorid und Methylalkohol. Aus heißem verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadelchen vom Schmp. 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser.

0,2347 g Subst.: 0,2120 g AgJ (Baubigny-Chavanne). — 0,0608 g Subst.: 0,0541 g AgJ (Zeisel).

$C_7H_8O_2NJ$	Ber. J 48,26	$OCH_3$ 11,77
	Gef. „ 48,83	„ 11,86

**5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-äthylester**

Aus der Säure mit Äthylalkohol-Schwefelsäure. Aus verdünntem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 86—87°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

0,2507 g Subst.: 0,2140 g AgJ (Baubigny-Chavanne). — 0,1575 g Subst.: 0,1341 g AgJ (Zeisel).

$C_9H_{10}O_2NJ$	Ber. J 45,82	$OC_2H_5$ 16,26
	Gef. „ 46,14	„ 16,34

**5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-amid**

Aus dem Methylester und alkoholischem Ammoniak. Aus heißem Wasser farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 221—222°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser.

0,2510 g Subst.: 0,2360 g AgJ (Baubigny-Chavanne).

$C_7H_8ON_2J$	Ber. J 51,18	Gef. J 50,83
---------------	--------------	--------------

**5-Oxy-pyridin-3-carbonsäure**

Eine diazotierte Lösung von 2 g 5-Aminonicotinsäure in 200 ccm n/10-Schwefelsäure wurde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht und sodann mit Kupferacetat die gebildete 5-Oxynicotinsäure als grünes Kupfersalz ausgefällt. Nach dessen Entkupferung in salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat vom Kupfersulfid eingedampft,

wieder in wenig Wasser aufgenommen und die freie Säure mit der eben ausreichenden Menge verdünnter Lauge als schwer löslicher Niederschlag ausgefällt. Die Substanz bildet aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert nahezu farblose, glänzende Blättchen, die beim langsamen Erhitzen bei 293—294°, bei raschem Erhitzen bei 299° (u. Zers.) schmelzen. Löslich in heißem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die Säure verbrauchte bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator glatt ein Äquivalent Lauge, doch erst während des Zusatzes eines zweiten Äquivalentes Lauge trat allmählicher Farbumschlag ein.

0,0241 g Subst.: 2,16 ccm N (21°, 741 mm).

$C_6H_5O_2N$  Ber. N 10,08 Gef. N 10,14

#### 5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure- äthylester

Eine Lösung von 20 g 5,6-Dichlornicotinsäureäthylester in 200 ccm Alkohol wurde mit 10 g Hydrazinhydrat versetzt. Bei mehrstündigem Stehen verwandelte sich die Flüssigkeit in einen dichten Brei feiner, verfilzter Nadelchen. Ausbeute 12 g. Aus Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 137—138°. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz verfärbte sich beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser durch Oxydation grau.

0,1448 g Subst.: 0,0958 g AgCl. — 4,862 mg Subst.: 0,746 ccm N (15°, 740 mm). — 0,1165 g Subst.: 0,1256 g AgJ (Zeisel).

$C_6H_{10}O_2N_2Cl$  Ber. Cl 16,45 N 19,50  $OC_2H_5$  20,90  
Gef. „ 16,42 „ 19,74 „ 20,68

#### 5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid

Die nach dem Absaugen der vorher beschriebenen Substanz anfallende alkoholische Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen eine amorphe Masse, aus der sich durch Extraktion mit heißem Alkohol noch eine kleine Menge des obigen Esters isolieren ließ. Es hinterblieb ein auch in siedendem Alkohol und Wasser nahezu unlösliches, graues Pulver vom Schmelzpunkt 238—240°. Die Substanz erwies sich als äthoxylfrei und ist dem Stickstoffwerte nach das dem obigen Ester entsprechende Hydrazid.

3,880 mg Subst.: 1,179 ccm N (18°, 737 mm).

$C_6H_6ON_2Cl$	Ber. N 34,78	Gef. N 35,02
----------------	--------------	--------------

**5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure**

Aus dem Ester mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge und Ausfällen mit der äquivalenten Menge Säure. Aus viel heißem Wasser verfilzte Nadelchen vom Schmp. 248—249°. Die verdünnte, wäßrige Lösung der Säure färbt sich bei längerem Stehen an der Luft blauviolett.

Die gleiche Substanz wurde auch bei 6stündigem Erhitzen von 5 g 5,6-Dichlornicotinsäure mit 2,6 g Hydrazinhydrat und 5 ccm Wasser am siedenden Wasserbade und nachheriges Ausfällen mit Essigsäure erhalten.

0,1065 g Subst. verbrauchten 5,71 ccm n/10-KOH.

$C_6H_6O_2N_2Cl$	Ber. Mol.-Gew. 187,5	Gef. Mol.-Gew. 186,5
------------------	----------------------	----------------------

**5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-äthylester**

Durch Diazotieren einer verdünnt-salzsäuren Lösung des Chlorhydrazinonicotinsäureesters als farbloser breiiger Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure bildete die Substanz verfilzte, zarte Nadelchen vom Schmp. 95—96°.

0,1470 g Subst.: 0,0906 g AgCl. — 3,459 mg Subst.: 0,753 ccm N (18°, 737 mm). — 0,1281 g Subst.: 0,1261 g AgJ (Zeisel).

$C_9H_7O_2N_4Cl$	Ber. Cl 15,65	N 24,74	$OC_2H_5$ 19,88
	Gef. „ 15,25	„ 24,76	„ 19,65

**5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure**

Aus dem Ester durch Verseifen mit der berechneten Menge Lauge und Ausfällen mit Säure. Aus heißem Wasser farbloses Krystallmehl vom Schmp. 195—196°.

0,1377 g Subst. verbrauchten 6,88 ccm n/10-KOH. — 2,865 mg Subst.: 0,715 ccm N (18°, 737 mm).

$C_9H_5O_2N_4Cl$	Ber. Mol.-Gew. 193,6	N 28,22
	Gef. „ 200,1	„ 28,39

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gelang es, die Säure zu Tetrazol abzubauen, wodurch die Konstitution der Substanz als Derivat des Benzotetrazols bewiesen ist.

1 g Substanz gelöst in verdünnter Kalilauge wurde mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt und längere Zeit am siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Entfärbung der Lösung wurde abgesaugt, stark eingeeengt, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und durch Zusatz von Silbernitrat ein Gemisch von Silberchlorid und Tetrazol-silber ausgefällt, das durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurde. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids wurde eingedampft und der Rückstand sublimiert. Dabei wurden farblose Nadelchen von Tetrazol erhalten, die den angegebenen Schmp. 155°<sup>1)</sup> zeigten.

1,963 mg Subst.: 1,38 ccm N (20°, 741 mm).

CH<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 79,38 Gef. N 79,86

#### 5-Chlor-benztriazol-3-carbonsäure

Durch 1½ stündiges Kochen von Chlorhydrazinonicotinsäure mit der 8fachen Menge Ameisensäure. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Ameisensäure wurde der Rückstand aus Eisessig, sodann aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, wobei farblose, seideglänzende Blättchen erhalten wurden. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,0966 g Subst. verbrauchten 4,32 ccm n/10-KOH.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl Ber. Mol.-Gew. 197,5 Gef. Mol.-Gew. 200,4

#### 6-Amino-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure

Je 2 g 5,6-Dichlornicotinsäure wurden mit 10 ccm konz. Ammoniak im Einschlußrohr 4 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Ammoniumsalz der Aminochlornicotinsäure in charakteristischen, großen, kugelig gruppierten Nadelchen aus, deren wäßrige Lösung auf Zusatz von verdünnter Essigsäure die freie Säure als farblosen, pulverigen Niederschlag lieferte. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Laugen, etwas löslich in siedendem Eisessig und heißem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser. Schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung bei 323° (u. Zers.).

0,2240 g Subst.: 0,1856 g AgCl. — 0,0196 g Subst.: 2,32 ccm N (20°, 742 mm).

<sup>1)</sup> J. Thiele u. H. Ingle, Ann. Chem. 287, 242 (1895).

$C_6H_6O_2N_2Cl$	Ber. Cl 20,56	N 16,37
	Gef. „ 20,49	„ 16,23

## 6-Amino-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure-methylester

Aus der Säure durch Methylalkohol-Schwefelsäure. Aus siedendem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle nahezu farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 163—165°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

0,1675 g Subst.: 0,1273 g AgCl. — 0,1945 g Subst.: 0,2463 g AgJ (Zeisel).

$C_7H_7O_2N_2Cl$	Ber. Cl 19,10	OCH <sub>3</sub> 16,64
	Gef. „ 19,04	„ 16,35

## 6-Oxy-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure-methylester

Aus voriger Substanz durch Diazotieren in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Aus heißem verdünntem Alkohol farblose, sternchenförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 218°. Leicht löslich in heißem Alkohol, verdünnter Lauge und Soda-lösung, schwer löslich in Wasser.

0,0450 g Subst.: 0,0346 g AgCl. — 0,1543 g Subst.: 0,1942 g AgJ (Zeisel).

$C_7H_5O_3N_2Cl$	Ber. Cl 19,01	OCH <sub>3</sub> 16,55
	Gef. „ 19,02	„ 16,63

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

## Über einige kernsubstituierte Pyridin- $\beta$ -carbonsäure-diäthylamide

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Von den bisher untersuchten Mono- und Dialkylamiden der Nicotinsäure erwies sich das Diäthylamid<sup>1)</sup> bezüglich seiner Wirkung auf das Atomzentrum und den Kreislauf am wirksamsten und ist als „Coramin“ (Ciba)<sup>2)</sup> seit einigen Jahren mit ausgezeichnetem Erfolg als Analepticum in den Arzneischatz eingeführt. Von anderen Pyridincarbonsäurediäthylamiden ist bisher nur das der Picolinsäure und der Isonicotinsäure untersucht, von welchen das erstere ähnliche Herzwirkungen wie das Nicotinsäurediäthylamid, hingegen keine anregende Wirkung auf das Nervensystem besitzt.<sup>3)</sup>

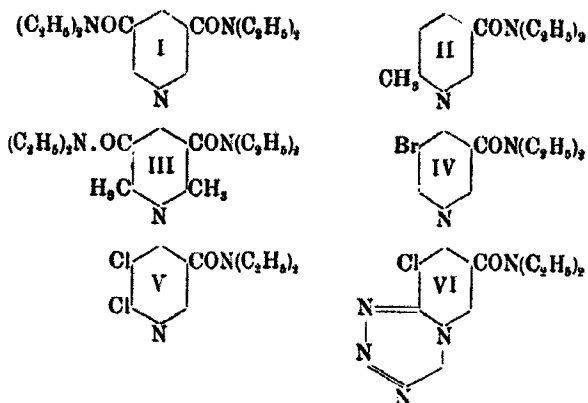
Anschließend an die Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur Darstellung des Nicotinsäurediäthylamids<sup>4)</sup> wurde eine Reihe kernsubstituierter Derivate der Substanz dargestellt, über deren physiologisches Verhalten im Vergleich zur Grundsubstanz von anderer Seite andernorts in Kürze berichtet wird. Es soll so die Auswirkung der Verdoppelung der wirksamen Gruppe, ferner der Einfluß von Methylgruppen und von Halogen festgestellt werden.

<sup>1)</sup> E. S. Faust, Schweiz. med. Wchschr. 54, 229 (1924).

<sup>2)</sup> D.R.P. 351085; D.R.P. 441707.

<sup>3)</sup> E. Gryszkiewicz-Trochimowski, Roczniki chemii 11, 193 (1931); Poln. P. 15512; vgl. auch Poln. P. 13316 u. 13355.

<sup>4)</sup> Čsl. P. 3459—32 angemeldet. Das nach dem neuen Verfahren erzeugte Nicotinsäurediäthylamid ist unter dem Namen „Eucoran“ (Interpharma, Prag) seit einigen Monaten im Handel.



Die Darstellung der Substanzen I—V erfolgte durch Kondensation der Säurechloride oder, soweit diese nicht zugänglich sind, der Azide mit Diäthylamin. In VI liegt eine Substanz vor, welche mit dem gleichfalls als Analepticum eingeführten „Cardiazol“ das Tetrazolringsystem gemeinsam hat. Die Synthese erfolgte durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das aus V mit Hydrazinhydrat entstehende 6-Hydrazinoderivat. Während I, II und III mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar bzw. darin leicht löslich sind, ist die Wasserlöslichkeit von IV—VI durch die Einführung des Halogens stark begrenzt. Dabei beobachtet man, wie oft in der Pyridinreihe, ein Lösungsminimum bei bestimmter Temperatur.

#### Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von Sr. Antonella Theyerl und Renato Purkert)

##### Pyridin-3,5-dicarbonensäure-tetraäthyl-diamid (I)

10 g durch Vakuumdestillation gereinigtes Dinicotinsäurechlorid<sup>1)</sup> wurden in 60 ccm alkohol- und wasserfreiem Chloroform aufgenommen und unter Kühlung und Umschütteln eine Lösung von 25 ccm Diäthylamin in 60 ccm Chloroform zufließen gelassen. Nach erfolgter Reaktion wurde die gelbrote Lösung mit konz. Kalilauge durchgeschüttelt, die Chloroformschicht mit frisch geglühter Pottasche getrocknet, das überschüssige Diäthylamin und Chloroform abdestilliert und der

<sup>1)</sup> H. Meyer u. H. Tropsch, Monatsh. Chem. 35, 207 (1914).



Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum übergetrieben. Zwischen 240—250° ging ein dickes, gelbliches Öl über, das bald krystallinisch erstarrte. Das Rohprodukt wurde in Wasser gelöst, durch kurzes Aufkochen mit Tierkohle entfärbt und die Lösung wieder am Wasserbade eingedunstet. Der sirupöse Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer fast farblosen, strahlig krystallinen Masse vom Schmp. 73—75°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Petroläther; krystallisiert aus heißem Ligroin in sternchenförmig angeordneten, kleinen Blättchen; zeigt auf Wasser lebhaften Camphertanz.

0,0218 g Subst.: 3,02 ccm N (742 mm, 21°).

$C_{15}H_{23}O_2N_2$  Ber. N 15,17 Gef. N 15,49

#### 6-Methyl-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (II)

5 g 6-Methylnicotinsäureazid<sup>1)</sup> wurden mit trockenem, alkoholfreiem Äther überschichtet und mit 6 ccm Diäthylamin versetzt, wobei unter Erwärmung Lösung eintrat. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgedunstet, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit konz. Kalilauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformschicht mit Pottasche wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 160—164° und 12 mm Hg ging ein gelbliches Öl über, das durch nochmalige Vakuumdestillation gereinigt wurde; Ausbeute 3,5 g; mit Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther in allen Verhältnissen mischbar, besitzt schwach aromatisch-aminartigen Geruch und brennenden, schwach bitteren Geschmack.

0,0285 g Subst.: 3,78 ccm N (734 mm, 21°).

$C_{11}H_{16}ON_2$  Ber. N 14,59 Gef. N 14,71

#### 2,6-Dimethyl-pyridin-3,5-dicarbonsäure-tetraäthyl-diamid (III)

Analog erhalten wie II aus 15 g 2,6-Dimethyl-dinicotinsäureazid<sup>2)</sup> und 23 ccm Diäthylamin. Bläulich fluorescieren.

<sup>1)</sup> R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 25 (1932).

<sup>2)</sup> E. Mohr, Ber. 33, 1117 (1900).

des gelbliches Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 236°, das bei längerem Stehen zu einer undeutlich krystallinen Masse vom Schmp. 82—83° erstarrt. Leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol und Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther. Schmeckt außerordentlich bitter. Zeigt auf Wasser lebhaften Camphertanz. Ausbeute 8,7 g.

0,0832 g Subst.: 4,15 ccm N (734 mm, 21°).

$C_{17}H_{27}O_2N_2$  Ber. N 14,09 Gef. N 13,87

#### 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid

Erhalten analog I aus 10 g 5-Bromnicotinsäure über das Chlorid und 10 ccm Diäthylamin. Das durch Vakuumdestillation vorgereinigte Produkt enthielt noch etwas Diäthylaminchlorhydrat, das sich stets bei längerem Stehen einer diäthylaminhaltigen Chloroformlösung bildete. Zur Befreiung von letzterem wurde das Rohprodukt in Petroläther aufgenommen, wobei ein wenig Diäthylaminchlorhydrat in Form farbloser Schuppen ungelöst blieb. Gelbliches, dickflüssiges klares Öl, Sdp.<sub>12</sub> 189°; Ausbeute 7,8 g. Das Öl ist mit Benzol, Alkohol und Chloroform, nicht aber mit Wasser und Petroläther in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in konz. Lauge. Die kaltgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen und wird in der Nähe des Siedepunktes wieder klar. Beim Erkalten der heißgesättigten Lösung trat die umgekehrte Erscheinung auf. Leichter löslich in konz. Salzsäure, fällt jedoch auf Zusatz von Wasser wieder aus.

0,1151 g Subst.: 0,0853 g AgBr (Carius).

$C_{10}H_{13}ON_2Br$  Ber. Br 31,09 Gef. Br 31,54

#### 5,6-Dichlor-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (V)

Dargestellt wie oben aus 16 g 5,6-Dichlornicotinsäure über das Chlorid und 14 ccm Diäthylamin. Gelbliches, dickflüssiges Öl vom Sdp.<sub>12 mm</sub> 191—192°. Löslichkeit wie beim 5-Bromnicotinsäurediäthylamid.

0,0792 g Subst.: 0,0909 g AgCl (Carius).

$C_{10}H_{13}ON_2Cl_2$  Ber. Cl 28,71 Gef. Cl 28,39

#### 5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-diäthylamid (VI)

10 g V wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g Hydrazinhydrat 2 Stunden unter Rückfluß ge-

kocht. Bereits nach kurzer Reaktionsdauer entmischte sich das anfangs homogene System und ließ sich durch Ansäuern einer Probe des Reaktionsgemisches mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat reichlich Chlorion nachweisen. Der überschüssige Alkohol wurde abgedunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge versetzt und das gebildete 6-Hydrazino-5-chlor-nicotinsäure-diäthylamid mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung, die sich an der Luft tiefdunkelblau färbte, wurde mit Pottasche getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und die letzten Reste desselben durch gelindes Erwärmen im Vakuum vertrieben. Der dunkelbraune, ölige Rückstand (7,5 g) wurde ohne weitere Reinigung in 75 ccm n-Salzsäure gelöst und unter Umrühren eine Lösung von 4 g Natriumnitrit zuffießen gelassen. Dabei schied sich das gebildete Benzotetrazolderivat als milchige Emulsion ab, die nach Zusatz von konz. Kalilauge in Chloroform aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung und Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dunkles Öl, das bald kristallin erstarrte. Aus der mit Tierkohle gekochten alkoholischen Lösung des Rohproduktes schied sich die Substanz beim Erkalten in Form bräunlicher, verwachsener Kristallaggregate ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nahezu farblose Nadelchen vom Schmp. 113—115° bildeten. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, nahezu unlöslich in kaltem Petroläther, löslich in siedendem Ligroin, aus dem es beim Erkalten in Form flacher Nadeln kristallisiert. Die heißgesättigte wäßrige Lösung der Substanz trübt sich beim Erkalten. Aus der beim weiteren Abkühlen wieder klar werdenden Lösung scheidet sich die Substanz in Form feiner Nadelchen aus. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in konz. Lauge.

0,1818 g Subst.: 0,1064 g AgCl (Carius). — 0,0190 g Subst.: 4,72 ccm N (734 mm, 22°).

$C_{10}H_{14}ON_2Cl$	Ber. Cl 13,98	N 27,62
	Gef. „ 14,19	„ 27,76

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lichtbiologie und Lichtpathologie  
am Physiologischen Institut der Universität Wien

## Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

IV. Mitteilung:

### Über die Bildung der Photoprodukte von Pyridin- abkömmlingen im spektral zerlegten UV-Licht

Von Hans Freytag

Mit einer Figur

(Eingegangen am 2. August 1939)

In der III. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde berichtet, daß die Photopyridinbildung praktisch durch UV-Strahlung im Bereiche der Linien 266 und 254  $m\mu$  verursacht wird. Eine Wirksamkeit der UV-Strahlen kleiner als 254  $m\mu$  wurde nicht beobachtet. Doch wurde vermutet, daß diesen eine Wirkung auch zukommen müsse, die wohl nur deshalb nicht sichtbar in Erscheinung trat, weil der damals verwendete Quarzspektrograph ein im kurzwelligen Teil sehr wenig intensives UV-Spektrum lieferte. Der damalige Apparat war nämlich so beschaffen, daß nur verbreiterte und zusammenfließende Linien erhalten werden konnten.

Aus diesem Grunde ging mein Bestreben dahin, die Versuche mit Pyridin mit Hilfe eines besseren Quarzspektrographen zu wiederholen und auch auf Pyridinabkömmlinge auszudehnen. Die nachfolgend angegebenen Resultate sind in gewissem Sinne auch von technischer Bedeutung<sup>2)</sup> und die Grundlage von Versuchen, mittels Sensibilisatoren die Photopyridinbildung zumindest im längerwelligen Ultraviolett (300—400  $m\mu$ ) herbeizuführen.

<sup>1)</sup> Hans Freytag u. Franz Hlučka, dies. Journ. [2] 136, 288 (1933).

<sup>2)</sup> Vgl. Hans Freytag, Uviolbemusterung mit Pyridin: Die Photopyridinfarbstoffe, Monatschr. f. Textil-Ind. H. 5, S. 107 u. H. 6, S. 130 (1933).

## Versuchsteil

Das Licht einer Hg-Dampf-Quarzlampe, „Original Hanau“ (Type G 6) wurde mittels eines Quarzspektrographen von C. Zeiss (ein Monochromator 45/22 der Liste dieser Firma, mit Zusatzeinrichtung G 2 45/45) zerlegt und auf ein mit Pyridin oder seinen Abkömmlingen imprägniertes Papier geworfen. Dieses Papier wurde vorher (gleich nach dem Imprägnieren) mit schmalen Leukoplaststreifen auf eine saubere 6×9-Glasplatte geklebt. Die Glasplatte wurde wie eine photographische Platte in die zum Spektrographen gehörige Kassette eingelegt.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Auswahl des zur Spektrallinienabbildung geeigneten Papiers. Filterpapiere Schleicher & Schüll Nr. 598 waren infolge ihrer rauhen Oberfläche unbrauchbar; die Linien erschienen stets — auch bei noch so scharfer, photographisch geprüfter Einstellung des Spektrographen — unscharf, verwaschen. Günstige Erfolge wurden mit gehärtetem Filterpapier und mit einem weißen Fließpapier (Marke „Krone“), das infolge seiner Dicke mehr von der zu untersuchenden Substanz aufzusaugen und zurückzuhalten vermag, erzielt.

Von allen Substanzen wurden etwa 1 Prozent. Lösungen in Alkohol oder Wasser hergestellt und mit diesen das betreffende Papier 3—4 Minuten lang getränkt. Noch feucht wurde es auf die Glasplatte unter völliger Vermeidung von Wellungen befestigt. Bei allen Versuchen wurde eine 1stündige Bestrahlungszeit (die Einbrenndauer des Quarzbrenners eingerechnet) eingehalten.

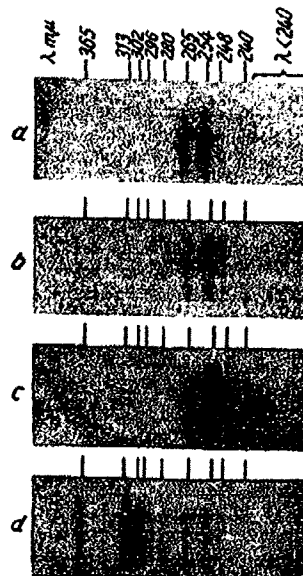


Fig. 1  
Bildung der Photoprodukte von Pyridin (a), 3-Methyl-pyridin (b), 4-Methyl-pyridin (c) u. 3-Aminopyridin (d) im spektral zerlegten UV

Die an den Stellen der Spektrallinien gebildeten Photoprodukte des Pyridins bzw. der seiner Abkömmlinge waren nach Bestrahlungsende mit gelbbrauner Farbe sichtbar, häufig aber nur ganz andeutungsweise; sie wurden jedoch mittels der Reaktion mit  $\beta$ -Naphthylaminhydrochlorid mit großer Schärfe „entwickelt“. Diese Reaktion erwies sich nur beim 3-Aminopyridin als unnötig, da dieses ein grünstichiges, graubraunes Photoprodukt liefert.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle angeführt und z. T. in Fig. 1 reproduziert; wie schon der Vergleich von Fig. 1a mit Fig. 1b ergibt, wirken gleiche Linien bei verschiedenen Substanzen in der gleichen Zeit verschieden stark. Ohne vorläufig diese Beobachtung weiter erörtern zu wollen, sei sie qualitativ in der Tabelle festgelegt. Es bedeuten ++++ sehr starke, +++ starke, ++ schwache und + sehr schwache Wirkung.

Name	Wirksam sind die Linien (in m $\mu$ )								Bemerkungen		
	365	313	302	296	280	265	254	248		240	
Pyridin *)						---	+	++	++	+	} $\lambda < 240$ im Original + sichtbar
2-Methylpyridin						---	+	++	++	+	
3-Methylpyridin *)						+++	+++	++	++	+	
4-Methylpyridin *)						---	+	++	++	+	
2,4-Dimethylpyridin						---	+	+++	+++	+	Linien nur im filtrierten UV sichtbar. $\lambda < 248$ bei längerer Bestrahl. wahrscheinlich auch wirksam
2,6-Dimethylpyridin						---	+	++	++		Eventuell 248 bei längerer Bestr. auch wirksam
2,4,6-Trimethylpyridin											Photoproduktbilder bei 265, 254 u. vielleicht 248 nur mittels Lumineszenzanalyse festgestellt

\*) Vgl. Fig. 1, a, b, c.

<sup>1)</sup> Das Verhalten der hier untersuchten, sowie noch anderer Pyridinabkömmlinge im UV-Licht wird in der V. Mitteilung noch ausführlicher beschrieben.

## Fortsetzung der Tabelle

Name	Wirksam sind die Linien (in m $\mu$ )								Bemerkungen	
	365	313	302	296	280	265	254	248		240
2,3,4,5-Pyridin-tetracarbonsäure						++	++			Wirksamkeit anderer Linien nicht beobachtbar
2-Amino-pyridin										Selbst nach 2stünd. Bestrahl. keine Einwirkg.
3-Amino-pyridin*)	+++	+++	+++	++	+	+	+	+	+	—

\*) Vgl. Fig. 1, d.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Hofrat Prof. Dr. W. Hausmann für die liebenswürdige Erlaubnis, in seinem Laboratorium arbeiten zu dürfen, sowie für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

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

## Über das Pseudonitrosit des Asarons

Von Viktor Bruckner

(Eingegangen am 31. August 1938)

Asaron-pseudonitrosit wurde bisher — meines Wissens nach — in der Literatur noch nicht beschrieben. Obwohl A. Angeli<sup>1)</sup> die Darstellung und nähere Beschreibung vor geraumer Zeit in Aussicht stellte, blieben solche Arbeiten bis heute aus.

Unterwirft man Asaron [2,4,5-Trimethoxy-propenyl-benzol (I)] in ätherischer oder ligroinischer Lösung der Einwirkung von nitrosen Gasen<sup>2)</sup>, so ist keine Ausscheidung eines Additionsproduktes zu bemerken. Auch im Falle sehr energischer Außenkühlung findet nur Oxydation oder Nitrierung statt, die zur Bildung von 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol (II) führt und stets von starker Verharzung begleitet wird. Diese merkwürdige Reaktion findet ihre Erklärung in der besonderen Sensibilität des Asarons, die wahrscheinlich mit der Stellung der Methoxylgruppen zur Propenylkette im Zusammenhange steht.<sup>3)</sup>

Überschichtet man eine kalt gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung mit einer ätherischen Lösung von Asaron und läßt allmählich verdünnte Mineralsäure zutropfen, so scheidet sich

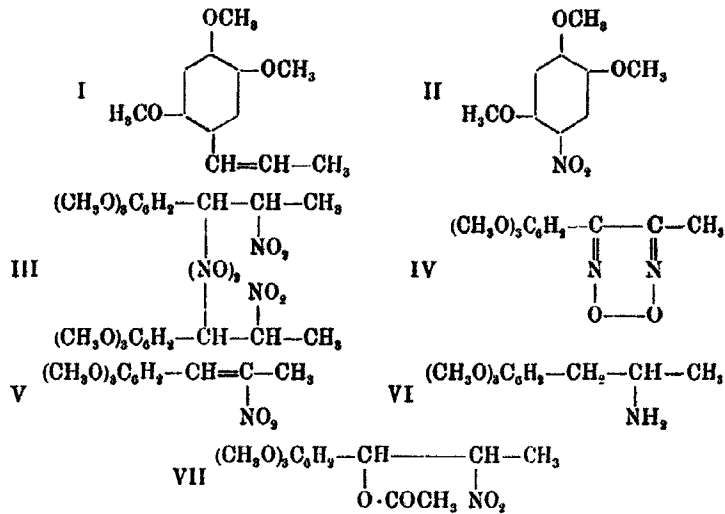
<sup>1)</sup> Ber. 24, 8994 (1891).

<sup>2)</sup> Vgl. u. a. J. Schmidt, Ber. 34, 623 (1901); 35, 2323 (1902); K. Ssidorenko, Chem. Zentralbl. 1907, I, 399; H. Wieland, Ann. Chem. 328, 154 (1903).

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Erscheinung trafen beim Nitrierungsversuch der Asaronsäure (2,4,5-Trimethoxy-benzoesäure) R. Fabinyi u. T. Széki, Ber. 39, 3681 (1906), an, indem in Eisessiglösung auf Einwirkung von 81prozent. Salpetersäure die Carboxylgruppe abspaltete und ebenfalls 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol entstand.



— bei gewisser Arbeitsweise in sehr guter Ausbeute — das dimere Pseudonitrosit des Asarons (III) ab; als Nebenprodukt entsteht auch hier 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol. Läßt man auf eine mäßig warme Eisessiglösung des Asarons Natriumnitrit einwirken, erhält man das entsprechende Glyoximperoxyd<sup>1)</sup> (IV).



Asaron-pseudonitrosit zeigt im großen und ganzen das Verhalten der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther. So müssen wir auch ihm einen dimeren Aufbau<sup>2)</sup> zuschreiben. Die thermische Dissoziation zur monomeren Modifikation erfolgt in Lösung schon bei der Siedehitze des Chloroforms und läßt sich durch eine auftretende Grünfärbung, die beim Erkalten wiederum verschwindet, erkennen.

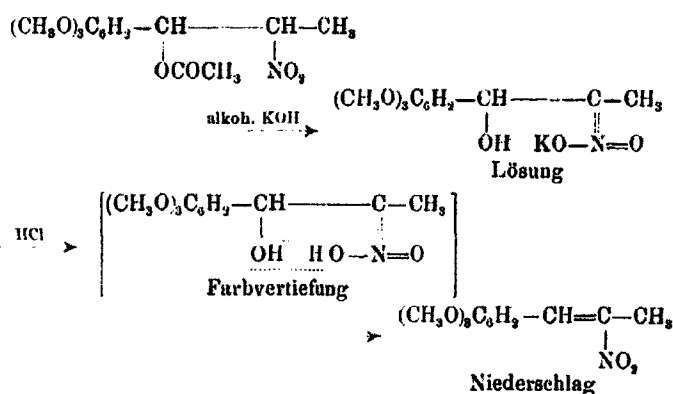
Besonders leicht erfolgt seine Umwandlung durch alkoholische Kalilauge zu  $\beta$ -Nitro-asaron (V)<sup>3)</sup>, wobei sich stets etwas Asarylaldehyd (2,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd) bildet. — Durch Reduktion konnte aus  $\beta$ -Nitro-asaron das  $\beta$ -Amino-dihydro-asaron (VI) gewonnen werden, das schwache Adrenalinwirkung zeigt.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu H. Wieland, Ber. 36, 3020 (1903).

<sup>2)</sup> O. Piloty, Ber. 35, 3090 (1902); J. Schmidt, Ber. 35, 2328 (1902); J. Schmidt u. P. C. Austin, Ber. 35, 3721 (1902); H. Wieland, Ann. Chem. 328, 154 (1903); 329, 225 (1903); Ber. 36, 2558 (1903).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu H. Wieland, Ann. Chem. 329, 225 (1903).

Das Pseudonitrosit reagiert mit Essigsäureanhydrid weniger glatt, so daß das erwartete<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -nitro-dihydro-asaron (VII) nur schwer rein isoliert werden konnte. Die Acetylgruppe der Acetoxynitroverbindung ist ziemlich schwach gebunden. Die Substanz löst sich nämlich in kalter alkoholischer Kalilauge leicht auf; säuert man die Lösung an, so scheidet sich allmählich — nach einer vorangehenden Farbvertiefung —  $\beta$ -Nitro-asaron aus. Diese Reaktion kann wie folgt gedeutet werden:



Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Abspaltung der Acetylgruppe erst beim Ansäuern erfolgt.

Untersuchungen über weitere Umwandlungsprodukte des Asaron-pseudonitrosits sind im Gange.

#### Beschreibung der Versuche

Asaron-pseudonitrosit. Eine gesättigte wäßrige Lösung von 40 g Natriumnitrit wurde in einem mit einer Capillare verschlossenen Kolben mit einer 10prozent. ätherischen Lösung von 10 g im Hochvakuum frisch destilliertem Asaron<sup>2)</sup> überschichtet. Durch einen Tropftrichter läßt man binnen 4—5 Stunden 75 ccm 20prozent. Schwefelsäure zutropfen. Nach 12 Stunden ist die Abscheidung des Pseudonitrosits vollendet. Man wusch das Krystallpulver zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther und trocknete im Vakuum-

<sup>1)</sup> H. Wieland, Ann. Chem. 329, 225 (1903).

<sup>2)</sup> V. Bruckner u. T. Széki, dies. Journ. 134, 134 (1932).

exsiccator bei Zimmertemperatur. Gelbes Krystallpulver, zersetzt sich an der Luft allmählich. Ausbeute 80% d. Th.

Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte gar nicht, bei Siedehitze nur nach vorheriger Zersetzung (nitrose Gase!) löslich. Sie löst sich leicht in lauwarmem Chloroform (wegen thermischer Dissoziation warme Lösung bläulich-grün) und kann aus dieser Lösung mit der vierfachen Menge Äther teilweise ausgefällt werden, in Form sehr feiner, gelblicher Nadelchen, die aber stets halogenhaltig sind und von diesem nicht befreit werden können. Die — wie oben beschrieben — gewaschene und getrocknete Substanz ist übrigens analysenrein. Schmp. 130°, Zers.

4,720 mg Subst.: 8,721 mg CO<sub>2</sub>, 2,845 mg H<sub>2</sub>O.

(C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	Ber. C 50,68	H 5,67
	Gef. „ 50,89	„ 5,56

Das ätherische Filtrat hinterläßt nach Verdunsten des Äthers eine schwarz-braune, schmierige Masse, die aus Alkohol, nach Klärung mit Knochenkohle, in Form verfilzter, grünlich-gelber Nadeln 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol liefert. Schmelzpunkt 130° C. Mischprobe mit einem Präparat anderer Darstellungsart<sup>1)</sup> vom Schmp. 130° C ergab keine Depression.

3,920 mg Subst.: 7,263 mg CO<sub>2</sub>, 1,804 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N	Ber. C 50,68	H 5,20
	Gef. „ 50,58	„ 5,15

Glyoximperoxyd des  $\alpha, \beta$ -Diketo-dihydro-asarons. 5 g reinsten Asarons wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und zur zwischen 50 und 60° C gehaltenen Lösung binnen 3 Stunden portionsweise 30 ccm gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung gegeben. Man ließ über Nacht stehen, wusch die ausgeschiedenen Krystalle mit eiskaltem wäßrigem (1:1) Alkohol. Sie wurden zuerst aus wäßrigem Alkohol, dann aus Methanol wiederholt umgelöst. Weiße Nadeln mit grünlichem Stich. Schmp. 149° C. Unlöslich in Alkalien.

5,687 mg Subst.: 11,86 mg CO<sub>2</sub>, 2,741 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 54,11	H 5,30
	Gef. „ 54,48	„ 5,39

<sup>1)</sup> R. Fabinyi u. T. Széki, a. a. O.

$\beta$ -Nitro-asaron. 10 g Asaron-pseudonitrosit werden in 60 ccm 8prozent. alkoholischer Kalilauge durch Schütteln und ganz gelindes Erwärmen (höchstens bis 30° C) gelöst. Nach Zusetzen von etwa 150 g Eis wird mit 100 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert und zwischen Eis  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen. Das mit Wasser gewaschene, im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknete, ockergelbe Rohprodukt wog 7,2 g. — Läßt man die Kalilauge warm einwirken, so erhält man als Nebenprodukt erhebliche Mengen von Asarylaldehyd<sup>1)</sup>, und zwar desto mehr, je höher die Temperatur und länger die Dauer der Einwirkung war. Man erhielt z. B. aus 10 g Nitrosit bei Siedehitze arbeitend 3,5 g  $\beta$ -Nitro-asaron und 3 g Asarylaldehyd, der nach Verdünnung beim Abkühlen zur Ausscheidung gelangte. (Aus wäßrigem Alkohol weiße, feine Nadeln. Schmp. 113° C. Mischprobe mit Asarylaldehyd anderer Darstellungsart<sup>2)</sup> vom Schmp. 113° C ergab keine Depression.)

$\beta$ -Nitro-asaron kann aus Weingeist oder Methanol umgelöst werden. Es erscheint in zwei Modifikationen, und zwar je nach der Konzentration und Ausscheidungsgeschwindigkeit gelangt man entweder zu chromatgelben oder zu bichromat-roten Prismen. Oft erhält man beide nebeneinander. Beide Modifikationen schmelzen bei 101° C; die rote verwandelt sich, bevor sie schmilzt (ober 90° C), in die gelbe. Ihre Mischprobe ergibt demgemäß keine Schmelzpunktsdepression.

4,290 mg Subst. (rot), 5,363 mg Subst. (gelb): 8,942, 11,21 mg CO<sub>2</sub>, 2,203, 2,866 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N	Ber. C 56,89	H 5,97
	Gef. „ 56,85, 57,01	„ 5,75, 5,98

Die Verbindung additioniert in Schwefelkohlenstofflösung kein Brom! In acetonischer Lösung entfärbt sie Kaliumpermanganat schon in der Kälte fast momentan.

$\beta$ -Amino-dihydro-asaron konnte am besten durch elektrolytische Reduktion gewonnen werden. 4 g  $\beta$ -Nitro-asaron wurden in einem Gemisch von 150 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Als Kathode diente eine zylindrisch gebogene, dicht

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu H. Wieland, Ann. Chem. 329, 225 (1903).

<sup>2)</sup> R. Fabinyi u. T. Szóki, Ber. 39, 1211, 3679 (1906).

durchlöcherter, 1 mm dicke Bleiplatte. Anode: Bleiplatte. Anolyt: 20 Prozent. Schwefelsäure. Nebst Außenkühlung (Eis) und starkem Turbinieren des Katholyts wurde die Stromdichte auf 0,07 Amp./1 qcm-Kathodenfläche eingestellt und der Vorgang bis zur Entfärbung der Lösung geleitet. Das bis auf 20 ccm im Vakuum eingeeengte Filtrat des Katholyts wurde bei Eiskühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die gewaschene und getrocknete Lösung hinterließ nach Verdunsten des Äthers ein gelblich weißes Rohprodukt in sehr guter Ausbeute. — Stromausbeute fast quantitativ. — Die freie Base ist in Methanol und Chloroform leicht, in Äther etwas schwerer löslich. In analysenreinen Zustand konnte nur ihr Chlorhydrat gebracht werden. Zu diesem Zweck wurde sie in 10 ccm n-Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung im Vakuum bis zur Zähflüssigkeit eingedampft. Nach dem Erkalten schieden reichlich Krystalle des Chlorhydrats aus. Sie wurden mit kaltem Aceton gewaschen und aus wenig Alkohol enthaltendem Äthylacetat umgelöst. Weiße, glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Äther und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Wasser. Schmelzpunkt 187° C.

4,464, 4,235 mg Subst.: 9,033, 8,557 mg CO<sub>2</sub>, 3,093, 2,997 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N.HCl	Ber. C 55,04	H 7,70
	Gef. „ 55,19, 55,11	„ 7,75, 7,91

$\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -nitro-dihydro-asaron. 3 g Asaronpseudonitrosit wurden in 10 ccm lauwarmem Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und hierauf mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat und die Substanz vollkommen in Lösung ging, wurde mit 25 ccm Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Man versetzt im Scheidetrichter mit Wasser und schüttelt mit Essigester aus. Die erhaltene Lösung wird zuerst mit Wasser, dann mit 8 Prozent. Sodalösung und schließlich wiederum mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äthylacetat im Vakuum abgedampft, wobei ein gelber Krystallkuchen zurückblieb. Aus wäbrigem Methanol (1:2) goldgelbe, stark glänzende Krystallschuppen. Schmp. 141° C. Ausbeute schwach.

3,821 mg Subst.: 7,523 mg CO<sub>2</sub>, 2,062 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> N	Ber. C 53,65	H 6,11	Gef. C 53,69	H 6,04
--	--------------	--------	--------------	--------

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 133.

Wird die Zersetzung des Pseudonitrosits unter Eiskühlung durchgeführt, erhält man erhebliche Mengen eines Krystallgemisches (aus 9 g Nitrosit 7,5 g Substanz), das neben der Acetoxy-nitroverbindung anscheinend noch zwei andere Komponenten enthält. Erstere ist in wäßrigem Methanol etwas schwerer löslich und konnte somit — jedoch nur mit großem Verlust an Zeit und Substanz — durch fraktionierte Krystallisation rein herausgewonnen werden. Man gelangt zum selben Resultat, wenn man Asaron-nitrosit der Einwirkung siedendem Eisessigs unterwirft.

Das Verhalten der Verbindung gegen alkoholische Kalilauge wurde im allgemeinen Teil besprochen. Die nach Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnene Substanz wurde aus Methanol umgelöst. Gelbe Prismen. Schmp. 101° C. Mischprobe mit  $\beta$ -Nitro-asaron anderer Darstellungsart vom Schmelzpunkt 101° C ergab keine Depression.

Es sei auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ für die materielle Unterstützung aufrichtigst gedankt. — Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. M. Kovács Oskolás durchgeführt, wofür ich auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

## Glucosidische Azofarbstoffe

Von Burekhardt Helferich, Otto Lang und Ernst Schmitz-Hillebrecht<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 19. September 1933)

Nach der neuen Methode zur Darstellung von Phenolglucosiden<sup>2)</sup> gelingt es, leicht und in brauchbarer Ausbeute ein Tetracetyl-brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid herzustellen. Auch die Verseifung macht keine Schwierigkeiten. Nur die Krystallisation des freien Brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosids (II), das mit einem Molekül Krystallaceton krystallisiert, ist an ganz genaue Bedingungen geknüpft. Doch ist auch das amorphe trockne Glucosid leicht rein zu erhalten.

Da das Glucosid eine freie Phenolgruppe enthält, ist es ähnlich wie Phenol selbst, zur Kupplung mit Diazoverbindungen befähigt. Auf diese Weise sind glucosidische Azofarbstoffe herstellbar, von denen drei als Beispiele in dieser Arbeit beschrieben werden:

Mit Diazobenzol entsteht in soda-alkalischer Lösung das 3,5-Bis-[benzolazo]-brenzcatechin-1- $\beta$ -d-glucosid (I), mit 4-Methoxy-diazobenzol (aus Anisidin) das 4-Methoxy-3'- $\beta$ -d-glucosido-4'-oxy-azobenzol (III), mit Diazobenzolsulfosäure läßt sich das 3- $\beta$ -d-Glucosido-4'-oxy-azobenzol-4'-sulfosaure Natrium isolieren (IV).

Der letzte Farbstoff ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Emulsin ist er spaltbar, wenn auch langsamer als das zugrunde liegende Brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid. Unter sonst

<sup>1)</sup> Herr Schmitz-Hillebrecht hat die erste Synthese des Brenzcatechinglucosids durchgeführt. Die Azofarbstoffe sind von Herrn Lang bearbeitet worden.

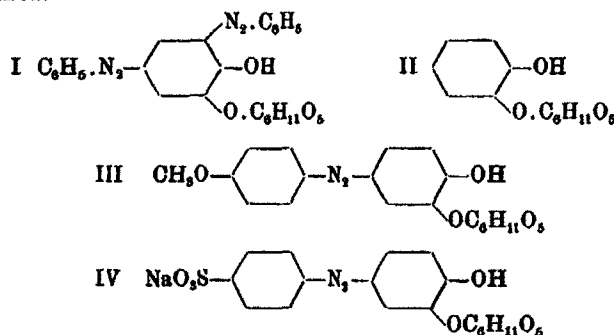
<sup>2)</sup> Ber. 66, 378 (1933).

gleichen Bedingungen ist die Wertigkeit eines Emulsinpräparates vom  $\beta$ -Glucosidasewert 1,2 gegen den Farbstoff 0,08, gegen Brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid 0,29.

Weiter wurde dieser leicht lösliche Farbstoff zu einigen Färbeversuchen benutzt. Aus ganz schwach essigsaurer Lösung zieht er bei 100° auf Wolle auf (gelb-rot). Bei 37° läßt sich ohne wesentliche Farbänderung der Zucker durch eine Emulsinlösung  $p_H$  5,0 von der Faser abspalten.

Es gelingt aber auch bei niedrigerer Temperatur, etwa 37°, den Farbstoff unter fermentativer Abspaltung des Zuckers auf Wolle aufzubringen, wenn man diese gegen 40 Stunden lang mit einer verdünnten Farbstofflösung ( $p_H$  5,0) behandelt, die etwa 1% Emulsin (wie oben) enthält. Dabei geht der Zucker in Lösung, während bei einer gleichen Kontrollprobe ohne Ferment die Anfärbung viel schwächer bleibt und so gut wie kein Zucker in der wäßrigen Lösung nachweisbar ist.

Ob glucosidische Azofarben den gewöhnlichen Farben gegenüber Vorteile haben (vielleicht auf Grund der Spaltbarkeit durch Fermente und der dadurch ermöglichten Färbemethoden), wird nur die Bearbeitung dieses weiten Gebietes ergeben können.



Der Eingriff der Azogruppen ist in diesen Formeln aus den üblichen Regeln geschlossen, nicht besonders bewiesen.

#### Tetracetyl-brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid

In 70 g geschmolzenes Brenzcatechin (2 Mol.) werden 125 g  $\beta$ -Pentacetyl-d-glucose (1 Mol.) eingetragen, die durch Schütteln hergestellte Mischung in ein auf 125° erhitztes Ölbad ge-



bracht, unter kräftigem Schütteln 1,6 g p-Toluolsulfosäure darin aufgelöst und 40 Min. bei 125—130° gehalten. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wird in etwa 700 ccm Benzol gelöst, diese Lösung mindestens fünfmal mit je 1 Liter Wasser gründlich gewaschen, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter verm. Druck zur Trockne verdampft, in Methanol aufgenommen, wieder zur Trockne verdampft und der gelbbraune Sirup in 180—200 ccm Methanol gelöst. Es krystallisieren allmählich 60 g (40 % d. Th.) des Tetracetats aus. Nach mehrfachem Umkrystallisieren, erst aus etwa 3 Teilen Methanol, dann aus 1 1/2 Teilen absolutem Alkohol schmilzt die Substanz bei 114—116,5° korr. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -1,05 \times 3,4959/0,1659 \times 1 \times 1,467 = -15,1^\circ$$

3,328 mg Subst.: 6,650 mg CO<sub>2</sub>, 1,695 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>7</sub> O <sub>11</sub> (440,19)	Ber. C 54,52	H 5,50
	Gef. „ 54,49	„ 5,69

Die Substanz zeigt die Eigenschaften und Löslichkeiten der Acetylglucoside. Auf Grund der freien phenolischen Hydroxygruppe ist sie spielend in Alkali löslich.

#### Brenzcatechin-β-d-glucosid

Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 10 g des Tetracetats in 200,0 ccm n-NaOH gelöst, mehrere Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, 199,8 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, die Lösung unter verm. Druck eingedampft und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Aus der trocknen Masse läßt sich das freie Glucosid leicht mit Aceton (portionsweise etwa 100 ccm) extrahieren und durch Eindampfen der mit Carboraffin geklärten Lösung in recht reiner, allerdings amorpher Form gewinnen. Beim Auflösen dieses amorphen Produktes in etwa 25 ccm reinem, trockenem Aceton und Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator über Chlorcalcium erhält man die Substanz krystallin in Nadeln mit 1 Mol. Aceton, das bei 100° unter verm. Druck abgegeben wird.

3,1076 g Subst.: 0,5347 g Trockenverlust.

Ber. für ein Aceton 17,58 Gef. 17,21.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 129—133° (korr.). Der Schmelzpunkt ist wenig charakteristisch. Gelegentlich wurden

auch etwas andere Schmelzpunkte beobachtet. Drehung im Wasser:

$$[\alpha]_D^{25} = - 2,52 \times 2,4225/0,0858 \times 1 \times 1,012 = - 71^\circ.$$

3,729 mg Subst.: 7,214 mg CO<sub>2</sub>, 1,885 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> (272,18)	Ber. C 52,92	H 5,93
	Gef. „ 52,76	„ 5,85

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung des Glucosids eine blaue, violettstichige Färbung, die rasch mißfarben wird. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht, in Essigester schwer, in Äther und Chloroform so gut wie unlöslich. Aus der Lösung in Methanol läßt sich mit Natriummethylat ein krystallines Natriumsalz ausfällen.

Das Brenzcatechin-β-d-glucosid wird durch Emulsin etwa ebenso schnell wie das entsprechende Phenolglucosid gespalten. Wertigkeit eines Emulsins vom β-Glucosidasewert 1,2 gegen Brenzcatechin-β-d-glucosid 0,29.

### 3,5-Bis-[benzolazo]-brenzcatechin-1-β-d-glucosid

Zu einer Lösung von 2,7 g (1 Mol.) Brenzcatechin-β-d-glucosid und 3,5 g wasserfreier Soda in etwa 30 ccm Wasser wird bei 0° eine eiskalte Lösung von salzsaurem Diazobenzol (aus 2,6 g salzsaurem Anilin = 2 Mol., 2,8 ccm Salzsäure, spez. Gew. 1,19 = 1,5 Mol., 25 ccm Wasser, 50 g Eis und der nötigen Menge Natriumnitrit) eingetropt. Der dabei entstehende blau-schwarze Niederschlag wird nach etwa 15stündigem Aufbewahren bei etwa 0° abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 4,8 g, d. i. 90% d. Th. Der Farbstoff läßt sich aus etwa 60 Teilen heißem Eisessig umkrystallisieren. Schmelzpunkt der mehrfach umkrystallisierten violettstichigen Nadeln 244—251° (korr.) unter Zersetzung.

3,205 mg Subst.: 7,010 mg CO<sub>2</sub>, 1,398 mg H<sub>2</sub>O. — 3,856 mg Subst.: 0,390 ccm N<sub>2</sub> (20°, 747 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub> (480,22)	Ber. C 59,97	H 5,04	N 11,67
	Gef. „ 59,65	„ 4,88	„ 11,60

Die Substanz ist in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, einschließlich Wasser, schwer bis unlöslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und Alkali-carbonaten. Aus der nicht zu verdünnten Lösung in Soda scheiden sich beim Abkühlen

orangerote Nadeln (Natriumsalz?) ab. Der Farbstoff reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Erhitzen in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Salzsäure wird Glucose abgespalten, die sich, nach Klären der Lösung mit Carboraffin, mit Fehling'scher Lösung leicht nachweisen läßt.

#### 4-Methoxy-3'- $\beta$ -d-glucosido-4'-oxy-azobenzol

4,0 g p-Anisidin werden in 40 ccm Wasser + 7,0 ccm konz. Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Wasser diazotiert. Zu der eiskalten Lösung von 1,5 g Brenzcatechinglucosid in 2 n-Sodalösung (15 ccm) wird diese Diazolösung zugetropft, der dabei ausfallende Niederschlag nach Verdünnen mit 20 ccm Wasser abzentrifugiert und aus 30 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1 g d. i. 45% d. Th. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus etwa 80 ccm Wasser schmilzt die Substanz bei 220—222° (korr.) u. Zers. Durch Kochen wird das Glucosid gespalten. (Reduktion Fehlingsche Lösung nach Entfärben mit Carboraffin).

3,420 mg Subst.: 7,084 mg CO<sub>2</sub>, 1,681 mg H<sub>2</sub>O. — 4,310 mg Subst.: 0,270 ccm N<sub>2</sub> (18°, 747 mm). — 3,829 mg Subst.: 1,920 mg AgJ (OCH<sub>3</sub>).

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (406,2)	Ber. C 56,18	H 5,46	N 6,90	OCH <sub>3</sub> 7,64
	Gef. „ 56,09	„ 5,32	„ 7,22	„ 7,62

Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien, Soda und Ammoniak, ebenso in Alkohol, schwer in Wasser, Aceton und Essigester. Emulsin (aus süßen Mandeln) spaltet den Farbstoff. Dies läßt sich selbst für den geringen Teil, der in gesättigter wäßriger Lösung vorhanden ist, nachweisen dadurch, daß im Gegensatz zum glucosidischen Farbstoff diese Lösung, wenn sie einige Zeit mit einer wäßrigen Fermentlösung bei 30,0° aufbewahrt ist, beim Versetzen mit Alkali die dem freien Farbstoff entsprechende Veränderung von Gelb in Orange aufweist.

#### 3- $\beta$ -d-Glucosido-4-oxy-azobenzol-4'-sulfosaures Natrium

In eine Lösung von 2,7 g Brenzcatechinglucosid in 5 ccm Wasser und 10,15 ccm n-Natronlauge werden unter Eiskühlung und Rühren in kleinen Portionen 1,86 g Diazobenzolsulfosäure eingetragen. Nach 1½ Stunden bei 0° wird die rotbraune Lösung unter verm. Druck zur Trockne verdampft. Der Rück-

stand wird in Methanol gelöst, durch portionsweisen Zusatz von Äthanol, eventuell durch Einengen, das Natriumsalz des Farbstoffs gefällt. Eine Wiederholung dieser Operation ergibt 8,8 g (69% d. Th.) amorphes orangerotes Produkt, dessen Zusammensetzung die erwartete ist.

8,48 mg Subst.: 5,684 mg CO<sub>2</sub>, 1,286 g H<sub>2</sub>O. — 0,505 g Rückstand (aus C- und H-Best.). — 8,491 mg Subst.: 0,171 ccm N<sub>2</sub> (18°, 754 mm). — 2,961 mg Subst.: 1,406 mg BaSO<sub>4</sub>.



Ber. C 45,16    H 4,00    N 5,86    Na 4,81    S 6,71

Gef. „ 45,15    „ 4,19    „ 5,70    „ 4,76    „ 6,52

Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{25} = -0,25 \times 1,8861/0,0280 \times 1,008 \times 0,5 = -41^\circ.$$

Nach der Hydrolyse mit Salzsäure läßt sich reduzierender Zucker nachweisen.

Der Farbstoff, auch der freie, ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Methanol, schwerer in Äthanol und Eisessig. So gut wie unlöslich in Petroläther, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

## Die Glucoside von p-Nitro-phenol und p-Amino-phenol und ihre fermentative Spaltung

Von Burckhardt Helferich und Otto Peters

(Eingegangen am 19. September 1933)

Das p-Nitro-phenol- $\beta$ -d-glucosid ist schon früher aus Acetobromglucose hergestellt.<sup>1)</sup> Auch nach der neuen Methode zur Darstellung von Phenolglucosiden läßt es sich gewinnen. Wenn auch die Ausbeute zu wünschen übrig läßt, so haben wir doch die auf diese Weise zugängliche Substanz durch katalytische Reduktion des Tetracetats in das p-Amino- $\beta$ -d-glucosid übergeführt. Einmal ist auch diese Verbindung Ausgangsmaterial zur Darstellung glucosidischer Azofarbstoffe (vgl. die vorhergehende Arbeit). Weiter sind aus dem Aminoglucosid die Glucoside von Oxychinolinen zugänglich, da, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, die Glucosidbindung die zu Chinolinen führenden Kondensationsmethoden aushält, soweit sie nicht in zu saurem Milieu vor sich gehen. Dann interessierte uns der Vergleich der fermentativen Spaltbarkeit des Nitro- und des Aminoglucosids: Auch hier<sup>2)</sup> wird das basische Glucosid um eine Zehnerpotenz langsamer gespalten als das Neutrale.

### Tetracetyl-p-nitrophenol- $\beta$ -d-Glucosid<sup>1)</sup>

In eine im Ölbad von 120—130° hergestellte Schmelze eines Gemisches von 17 g p-Nitrophenol (1 Mol.) und 3,3 g Chlorzink ( $\frac{1}{6}$  Mol.) werden in zwei Portionen 47,8 g (1 Mol.)  $\beta$ -Pentacetyl-d-glucose eingetragen. Unter kräftigem Rühren wird etwa 1 Stunde auf 115—120° erhitzt, dann die nicht völlig erkaltete Schmelze in 300 ccm Benzol aufgenommen, diese

Lösung mit Wasser (zweimal je 1 Liter), mit n/10-Natronlauge (dreimal je  $\frac{1}{2}$  Liter), mit 2n-Natronlauge (viermal mit 0,65 Liter), mit Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter verm. Druck eingedampft. Der sirupöse Rückstand gibt, in 70 ccm gew. Alk. gelöst, bei niedriger Temperatur im Lauf eines Tages 4 g der Substanz in feinen Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus etwa 20 Teilen gew. Alk. rein sind. Schmp. 174—175°. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -0,35 \times 2,7561/0,0918 \times 0,5 \times 1,48 = -41^\circ.$$

#### p-Nitrophenol- $\beta$ -d-glucosid

Das Acetat läßt sich leicht in Methanol mit wenig Natriummethylat durch Kochen<sup>2)</sup> in das freie Glucosid überführen. Nach Verdampfen des Methanols kann der krystalline Rückstand durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 10 Teilen Wasser gereinigt werden. Die vorsichtig, erst bei 78°, dann bei 100° unter verm. Druck getrocknete Substanz schmilzt, nach kurzem Sintern, bei 150—152° korr. Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = -2,01 \times 2,0181/0,0894 \times 1 \times 1,0 = -108^\circ.$$

#### Tetracetyl-p-Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid

Eine Suspension (z. T. Lösung) von 7 g Tetracetyl-p-nitrophenol- $\beta$ -d-glucosid in 200 ccm Methanol nimmt beim Schütteln mit 3 g frischem Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator<sup>3)</sup> in 3 Stunden etwa 1060 ccm H<sub>2</sub> (6 Mol.) (17°, 749 mm) auf. Der Rückstand der filtrierten und unter verm. Druck eingedampften Lösung ergibt beim Umkrystallisieren aus 15—20 ccm absolutem Alkohol 4 g (etwa 60% d. Th.) an reiner krystallisierter Substanz. Schmp. 127—130°. Drehung in gew. Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -0,56 \times 2,4542/0,0602 \times 1 \times 1,471 = -15,5^\circ.$$

8,493 mg Subst.: 7,002 mg CO<sub>2</sub>, 1,840 mg H<sub>2</sub>O. — 4,690 mg Subst.: 0,133 ccm N<sub>2</sub> (18°, 750 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>10</sub> N (489,2)	Ber. C 54,64	H 5,74	N 3,19
	Gef. „ 54,67	„ 5,89	„ 3,28

#### p-Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid

Die Verseifung erfolgt wie bei der Nitroverbindung.<sup>2)</sup> Der Rückstand wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa

5 Teilen absolutem Äthanol gereinigt. Die trockne Substanz schmilzt bei 157—160°. Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = -1,49 \times 2,0286/0,046 \times 1 \times 1,01 = -85^\circ$$

8,248 mg Subst.: 6,823 mg CO<sub>2</sub>, 1,857 mg H<sub>2</sub>O. — 8,588 mg Subst.: 0,163 ccm N<sub>2</sub> (20°, 751 mm).

C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N (271,14)	Ber. C 53,11	H 6,32	N 5,17
	Gef. „ 53,09	„ 6,39	„ 5,30

Emulsinspaltung des p-Nitro-phenol-β-d-glucosids  
0,0625 g in 2,7 ccm Puffer (Acetat, m/10 p<sub>H</sub> 5,0) 1,8 ccm Fermentlösung (aus süßen Mandeln, β-Gl-W. 1,8; g = 0,8865) Enddrehung: + 0,95°. Temperatur 30,0°. Abgestoppt wurde durch Zusatz von 4 Tropfen konz. Salzsäure. Bei Ablese der Drehung war die Mutarotation stets beendet.

Zeit (Min.)	Drehung im 2 dm-Rohr				
	Substrat, Ferment + Puffer	Substrat, Wasser + Puffer	Ferment + Puffer	Spaltung in %	Wertigkeit <sup>4)</sup>
0	-3,40	-3,14	-0,25	—	—
5	-1,12	—	-0,25	56	0,61
10	-0,84	—	-0,25	75	0,51
15	+0,07	-3,14	-0,25	85	0,47

Emulsinspaltung des p-Aminophenol-β-d-glucosids  
0,0425 g in 0,8 ccm n/5-Essigsäure und 1,2 ccm Puffer (wie oben). 1,0 ccm Fermentlösung (wie oben). Enddrehung + 0,95°. Abgestoppt durch 8 Tropfen Salzsäure. Sonst wie oben.

Zeit (Min.)	Drehung im 2 dm-Rohr				
	Substrat, Ferment + Puffer	Substrat, Wasser + Puffer	Ferment + Puffer	Spaltung in %	Wertigkeit <sup>4)</sup>
0	-2,37 <sup>*)</sup>	-2,05	-0,25	—	—
20	-1,52	—	-0,25	28	0,061
35	-1,09	—	-0,25	38	0,051
50	-0,82	—	-0,25	50	0,052

<sup>\*)</sup> Das Glucosid dreht in der berechneten Menge Essigsäure höher als in Wasser. Die spez. Drehung dieses Acetats ist von der Konzentration in Puffer unabhängig.

#### Literatur

<sup>1)</sup> Glaser u. Wulwek, Biochem. Ztschr. 145, 521 (1924). Die dort angegebene Drehung für das Tetracetat ist verrechnet; sie ist aus den angegebenen Daten — 40°.

<sup>2)</sup> Zemlén u. Pasca, Ber. 62, 1613 (1929).

<sup>3)</sup> Houben-Weyl, Methoden, II, 500 (1925).

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 205, 201 (1932).

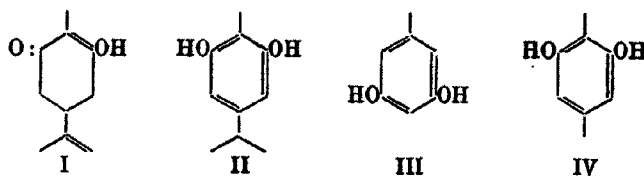
<sup>5)</sup> Helferich, Winkler u. Günther, Basische Glucoside und ihre fermentative Spaltung, noch unveröffentlicht.

## Über das Cymorcine

Von W. Trefbs

(Eingegangen am 18. September 1933)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sich das Oxycarvon (I), ein durch Autoxydation aus Carvon gewonnenes und in der Halbenolform reagierendes Diketon, durch wasserfreie Salze ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) und durch konz. Schwefelsäure unter Verschiebung der aliphatischen Doppelbindung in den Ring in ein homologes Orcin umlagern läßt. Letzteres wird, da es sich vom Cymol ableitet, entsprechend dem vom Xylol abstammenden Xylorcine, als Cymorcine (II) bezeichnet. Die verwandten Orcine, das Orcine (III) und  $\beta$ -Orcine oder Xylorcine (IV), sind wegen ihrer natürlichen Vorkommen in den



Flechtensäuren, ihren Beziehungen zu natürlichen und künstlichen Farbstoffen (Orseille- und Lackmusfarbstoff) und pharmazeutisch wertvoller Derivate von Bedeutung. Daher wurde auch das Cymorcine eingehender untersucht.

Statt der früher beschriebenen Art der Darstellung erfolgt die Umlagerung des Oxycarvons in das Cymorcine auf Grund der in einer anderen Mitteilung<sup>2)</sup> geschilderten Erfahrungen einfacher und in quantitativer Ausbeute durch wenig Jod in der Siedehitze.

Auf die gleiche Art ließ sich der Essigsäureester des Oxycarvons in das Monoacetat des Cymorcins umwandeln.

<sup>1)</sup> Ber. 64, 2184 (1931).

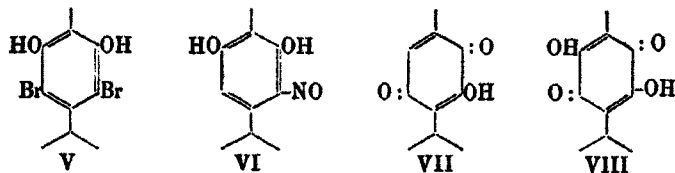
<sup>2)</sup> Ber. 65, 1326 (1932).



Das Cymorcin (II) ist im Gegensatz zum Orcin geschmacklos. Aus seinen Lösungen in heißem Wasser und in konz. Ammoniak scheidet es sich in derben Spießen aus. Aus der alkalischen Lösung wird es durch  $\text{CO}_2$  gefällt. Es reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und Goldchloridlösung unter Spiegelbildung. Es gibt verschiedene charakteristische Farbreaktionen des Orcins<sup>1)</sup>; z. B. mit vanillinhaltiger konz. Salzsäure eine rubinrote Färbung, mit warmer Lauge und Chloroform Abscheidung eines krystallisierbaren zinnoberroten Körpers, der in verdünnter Lösung äußerst starke grüne Fluoreszenz zeigt. Während das Orcin (III) bei letzterer Behandlung auch in Orcylaldehyd übergeht<sup>2)</sup>, konnte aus Cymorcin bisher kein entsprechender Aldehyd erhalten werden. Aus sterischen Gründen gelang die Überführung in ein Phthalein ebensowenig, wie dies beim analog gebauten  $\beta$ -Orcin (IV) möglich war.

Bromwasser erzeugte in sehr verdünnten Lösungen eine Trübung, die vom krystallisierbaren Dibrom-cymorcin (V) herrührte, dessen Halogen durch Alkali nur langsam und unvollständig abgespalten wurde.

Während Orcin (III) unter der Einwirkung salpetriger Säure in eine Dinitrosoverbindung übergeht, wurde aus Cymorcin auf diese Art nur eine Mononitrosoverbindung (VI) erhalten. Mittels Zinn und Salzsäure wurde letztere zum entsprechenden Amin reduziert, das mit salpetriger Säure statt des zu erwartenden Trioxycymols durch weitere Oxydation das Oxy-thymochinon (VII) ergab. Sämtliche beschriebenen Abwandlungen erfolgten fast quantitativ.



Das gleiche Oxy-thymochinon konnte aus Cymorcin direkt durch die verschiedensten Oxydationsmittel, wie heiße wäßrige Salpetersäure, wäßrige Ferrichloridlösung oder Wasserstoffsperoxyd in Eisessiglösung erhalten werden, Reaktionen, die noch

<sup>1)</sup> Beilstein VI, 884 (1923).

<sup>2)</sup> Thiemann u. Helkenberg, Ber. 12, 1000 (1879).

in sehr verdünnten Lösungen auftreten und zum Nachweis des Cymorcins dienen können. Die Neigung zur Hydroxylierung ist bei diesem Phenol zweifellos größer als bei seinen Homologen.

Die bereits früher erwähnte charakteristische Eigenschaft des Cymorcins, in alkalischer und ammoniakalischer Lösung molekularen Sauerstoff unter Blaurot färbung aufzunehmen, beruht auf der Bildung von Oxychinonen. Zunächst entsteht das Oxy-thymochinon (VII), das durch den Sauerstoff zum Dioxy-thymochinon (VIII) weiteroxydiert wird. Die zweite Phase dieser Reaktionsfolge verläuft indessen erheblich langsamer als die erste, so daß fast ausschließlich VII erhalten wird, wenn man die Oxydation nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff abbricht. Bei der Oxydation des Cymorcins in ammoniakalischer Lösung entstanden im Gegensatz zum Orcin (III), das bei dieser Behandlung stickstoffhaltige Farbstoffe gibt, keine N-haltigen Produkte.

Die Erzeugung von Cymorcin-carbonsäuren durch Erhitzen des Phenols mit Alkalibicarbonaten gelang bisher nicht.

### Versuchstell

#### Cymorcin (II)

In die Schmelze von 10 g Oxycarvon wurde ein Körnchen Jod eingetragen. Unter lebhaftem Aufsieden erfolgte Umlagerung (Steigrohr erforderlich). Das erstarrte Reaktionsprodukt schied sich aus heißem Benzol in 6seitigen Blättchen ab. Schmp. 132°.

#### Acetat des Cymorcins

Der Essigsäureester des Cymorcins wurde zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Eintragen von wenig festem Jod erfolgte Umlagerung. Das Monoacetat des Cymorcins bildete eine zähe Masse, die unter Atmosphärendruck bei 270° siedete. Beim Verseifen mit Alkali unter Luftausschluß wurde Cymorcin erhalten.

0,1345 g Subst.: 0,3400 g CO<sub>2</sub>, 0,0985 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 69,2 H 7,7 Gef. C 68,95 H 8,0

#### Dibrom-cymorcin (V)

Eine Lösung von 3 g Cymorcin in 600 ccm Wasser wurde mit 2 ccm Brom (etwas mehr als 4 Br pro Mol.) durchgeschüttelt,

wobei sich das Dibromid ölig abschied. Aus der Lösung in Äther krystallisierte es aus und bildete nach Abstreichen auf Ton und erneutem Krystallisieren aus Äther gelbe Nadelbüschel, die bei 65° schmolzen.

0,2075 g Subst.: 0,2935 g AgBr.  
 $C_{10}H_{13}O_2Br_2$  Ber. Br 49,85 Gef. Br 49,1

#### Nitrosocymorcin (VI)

In die Lösung von 2,5 g  $NaNO_2$  in einem Gemisch von 900 ccm Wasser und 10 ccm konz.  $SO_4H_2$  wurde unter Kühlung eine kalte Lösung von 6 g Cymorcin und 5 g KOH in 100 ccm Wasser langsam eingetropft, wobei schmierige Abscheidung erfolgte, die sich beim Stehen in gelbe Flocke umwandelte, und nach dem Absaugen ein sandiges ziegelrotes Pulver bildete. Aus heißem Methanol krystallisierte die Nitrosoverbindung unter Farbvertiefung in braunroten Platten und Prismen, die bei 142° schmolzen.

0,1455 g Subst.: 9,8 ccm N (753 mm, 19°).  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  Ber. N 7,2 Gef. N 7,55

#### Oxy-thymochinon (VII) aus VI

Die Nitrosoverbindung VIII wurde in konz. HCl gelöst und mit so viel  $SnCl_2$  erwärmt, daß Entfärbung eintrat. Nach dem Entzinnen mittels  $H_2S$  und Abdampfen zur Trockne, wobei etwas Verfärbung erfolgte, wurde der Trockenrückstand (das Amin IX) ohne weitere Reinigung in viel Wasser unter Zusatz von 10 ccm konz.  $SO_4H_2$  gelöst, und mit wäßriger  $NO_2Na$  versetzt. Das Oxythymochinon schied sich unter Gasentwicklung ab und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig bei 170°.

4,641 mg Subst.: 11,390 mg  $CO_2$ , 2,820 mg  $H_2O$ .  
 $C_{10}H_{11}O_3$  Ber. C 66,7 H 6,7 Gef. C 66,9 H 6,8

Sein Semicarbazon schmolz bei 217°. (Das Mono-semicarbazon des Oxythymochinons aus 3-Brom-thymochinon<sup>1)</sup> schmolz bei 215°.)

#### Oxydation des Cymorcins

Cymorcin wurde mit so viel Wasser zum Sieden erhitzt, daß ein Teil ungelöst blieb. Beim Eintropfen von  $NO_2H$  (spez.

<sup>1)</sup> Carstanjen, dies. Journ. [2] 3, 57 (1871).

Gew. 1,4) erfolgte zunächst eine Trübung, die sich dann oben krystallinisch absetzte. Aus heißem Eisessig wurden rotgelbe Prismen erhalten, die bei  $172^{\circ}$  schmolzen und im Gemisch mit Oxy-thymochinon keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

4 g Cymorcin wurden in viel Eisessig gelöst und mit 6 ccm (etwas mehr als 2 Mol.)  $H_2O_2$  in Form der 80prozent. wäßrigen Lösung versetzt. Nach mehreren Tagen hatte sich viel Oxy-thymochinon abgeschieden, das völlig rein war.

#### Autoxydation des Cymorcins

8,8 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) Cymorcin wurden in 50 ccm Methanol gelöst, mit einer Lösung von 8 g KOH in 50 ccm Methanol versetzt und in einer Schüttelente über Sauerstoff geschüttelt. In 5 Stunden wurde  $\frac{1}{2}$  Mol. Sauerstoff (1200 ccm) aufgenommen, worauf sich die Geschwindigkeit der Absorption verlangsamte. Die tief rotviolette Reaktionslösung wurde mit Essigsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Beim Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus viel heißem Eisessig schied sich zunächst das viel schwerer lösliche Dioxy-thymochinon (VIII), dann das Oxy-thymochinon (VII) in hellroten Säulen ab. Letzteres schmolz bei  $172^{\circ}$  und gab mit den zuvor erhaltenen Produkten  $C_{10}H_{12}O_2$  keinerlei Schmelzpunktsdepression.

Das Dioxy-thymochinon (VIII) wurde in größerer Menge erhalten, wenn man die Sauerstoffabsorption (vgl. oben) weitergehen ließ. Nach 24 Stunden waren fast 2 Mol.  $O_2$  aufgenommen. VIII bildete hellrote, gut sublimierbare schimmernde Blättchen, die bei  $220^{\circ}$  schmolzen und auch nach sehr häufigem Umkrystallisieren noch geringe Mengen der Monoxyverbindung abgaben. In verdünnter Lauge war es mit rein blauer Farbe löslich, die indessen nicht so intensiv war wie die Farbe der Monoxyverbindung VII. Durch Zinkstaub trat völlige Entfärbung der alkalischen Lösung ein. Ebenso fand nach Skita leicht Hydrierung statt. Die Reduktionsprodukte waren äußerst unbeständig gegenüber Sauerstoff.

4,729 mg Subst.: 10,66 mg  $CO_2$ , 2,72 mg  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O_4$  Ber. C 61,2 H 6,1 Gef. C 61,5 H 6,4

Freiburg i. B.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

## Über die symmetrischen sekundären Hydrazide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbon- säuren

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Nachdem ich gelegentlich früherer Arbeiten einzelne Dihydrazide substituierter Pyridincarbonsäuren<sup>1,2,3)</sup> erhalten hatte, schien das Studium der einfachen Vertreter dieser Derivatereihe der Pyridin- und Chinolinmonocarbonensäuren von Interesse. Es zeigte sich, daß die Einwirkung der Chloride<sup>4)</sup> dieser Säuren auf Hydrazinhydrat in allen Fällen zu den Dihydraziden führte. Nicotinsäurehydrazid lieferte beim Kochen mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung nicht das entsprechende Urethan, sondern gleichfalls das Dihydrazid. In diesem Sinne ist auch das bei 272° schmelzende Produkt<sup>5)</sup>, das in ähnlicher Weise aus dem 4-Chlorpicolinsäurehydrazid entsteht, als das Dihydrazid dieser Säure anzusprechen. Das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 6-Methylnicotinsäurehydrazid neben dem in normaler Weise entstehenden Säureazid sich bildende Di-(6-methylnicotinsäure)hydrazid verdankt offenbar dem gleichen Reaktionsmechanismus seine Entstehung.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Di-(4-chlorpicolinsäure)-hydrazid, Ber. 64, 22 (1931).

<sup>2)</sup> Di-(6-methylnicotinsäure)-hydrazid, dies. Journ. [2] 133, 25 (1932).

<sup>3)</sup> Di-(4,6-dichlorpicolinsäure)-hydrazid, dies. Journ. [2] 133, 40 (1932).

<sup>4)</sup> H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2204 (1928); E. Späth u. H. Spitzer, Ber. 59, 1477 (1926).

<sup>5)</sup> R. Graf, Ber. 64, 21 (1931).

<sup>6)</sup>  $\beta$ -(2-Chinoly)-propionsäurehydrazid liefert mit salpetriger Säure oder beim Kochen mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure ausschließlich das symmetrische sekundäre Hydrazid: O. Kermack u. W. Muir, Journ. chem. Soc. London 1931, 8092.

Die hier beschriebenen Dihydrazide erwiesen sich im Vergleich zu den entsprechenden Monohydraziden<sup>1)</sup> als ganz bedeutend schwerer löslich. Auch liegen die Schmelzpunkte dieser Verbindungen erheblich höher als die jener.

### Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von Hedwig Rudler)

#### Symm. Di-(2-pyridoyl)-hydrazin

Da die Arbeitsweise in allen Fällen nahezu die gleiche war, genügt es, die Darstellung an einem Beispiel näher zu beschreiben.

2 g Picolinsäurechlorid wurden in 30 ccm trockenem Benzol gelöst und unter Umschütteln 1 g Hydrazinhydrat zugesetzt. Unter starker Erwärmung schied sich das gebildete Dihydrazid als dichter, flockiger Niederschlag ab, der nach beendeter Reaktion abgesaugt, mit Benzol und nach dem Trocknen noch mit Wasser nachgewaschen wurde. Aus der mit etwas Wasser versetzten Lösung des Produktes in heißem Eisessig krystallisierte die Substanz beim Erkalten in Form derber Kryställchen vom Schmp. 218—219°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther, Benzol und kaltem Wasser.

0,0236 g Subst.: 4,80 ccm N (741 mm, 19°). — 0,0513 g Subst.:  
5,26 ccm N (734 mm, 18°) (Hydrazo-N).<sup>2)</sup>

$C_{12}H_{10}O_2N_4$	Ber. Gesamt-N 23,15	Hydrazo-N 11,57
	Gef. „ 23,23	„ 11,62

#### Symm. Di-(3-pyridoyl)-hydrazin

Erhalten aus dem Chlorid und Hydrazinhydrat in benzolischer Lösung oder bei anhaltendem Sieden einer mit 3,2 g Amylnitrit versetzten alkoholischen Lösung von 4 g Nicotinsäurehydrazid. Aus heißem Wasser farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 227—228°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther, Chloroform und Benzol.

<sup>1)</sup> H. Meyer u. J. Mally, Monatsh. Chem. 33, 393 (1912).

<sup>2)</sup> Zur Analysenmethode vgl. R. Graf, dies. Journ. [2] 133, 26 (1932).

0,0244 g Subst.: 4,93 ccm N (748 mm, 20°). — 0,0480 g Subst.:  
4,98 ccm N (748 mm, 23°) (Hydrazo-N).

$C_{11}H_{10}O_2N_4$	Ber. Gesamt-N 23,15	Hydrazo-N 11,57
	Gef. „ 23,16	„ 11,69

Symm. Di-(4-pyridoyl)-hydrazin

Aus heißem Wasser farblose, lange, feine Nadelchen vom Schmp. 254—255°. Löslich in heißem Wasser, Eisessig und Alkohol, schwerer löslich in kaltem Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther und Benzol.

0,0226 g Subst.: 4,58 ccm N (745 mm, 18°).

$C_{10}H_{10}O_2N_4$	Ber. N 23,15	Gef. N 23,27
----------------------	--------------	--------------

Symm. Di-(2-chinoloyl)-hydrazin

Aus siedendem Eisessig oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadelchen vom Schmp. 239—240°. Löslich in heißem Eisessig und siedendem Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Benzol und Wasser.

0,0360 g Subst.: 5,16 ccm N (748 mm, 19°). — 0,0389 g Subst.:  
6,50 ccm N (744 mm, 20°).

$C_{20}H_{14}O_2N_4$	Ber. Gesamt-N 16,38	Hydrazo-N 8,19
	Gef. „ 16,49	„ 8,34

Symm. Di-(4-chinoloyl)-hydrazin

Aus siedendem Eisessig feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 254—256°. Löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol.

0,0296 g Subst.: 4,22 ccm N (745 mm, 19°).

$C_{20}H_{14}O_2N_4$	Ber. N 16,38	Gef. N 16,36
----------------------	--------------	--------------

Symm. Di-(2-phenyl-4-chinoloyl)-hydrazin

Nahezu unlöslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln einschließlich siedenden Eisessigs. Schmp. 328—329° nach vorheriger Dunkelfärbung und Zersetzung.

0,0422 g Subst.: 4,21 ccm N (755 mm, 15°).

$C_{22}H_{22}O_2N_4$	Ber. N 11,85	Gef. N 11,67
----------------------	--------------	--------------

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität  
in Prag

## Über die N-Methylamide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren<sup>1)</sup>

Von Roderich Graf

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Es schien von Interesse, aus dem 2-Butoxycinchoninsäure-N-methylamid durch Kondensation mit Diäthylamin einen Körper aufzubauen, der in seiner Konstitution dem durch seine hohe anästhetische Wirkung ausgezeichneten 2-Butoxy-4-chinolyldiäthyläthylendiamin, das als Chlorhydrat unter dem Namen „Percain“ (Ciba) in den letzten Jahren in die Therapie eingeführt wurde, nahekommt, sich von diesem nur durch den Mindergehalt einer Methylengruppe unterscheidet und somit ähnliche Wirkungen erwarten ließ. Die Kondensation des 2-Butoxycinchoninsäureamids mit Formaldehyd und Diäthylamin verlief recht glatt und die erhaltene Substanz war in ihren physikalischen Eigenschaften der Percainbase sehr ähnlich. Die Lösung in verdünnten Säuren bewirkt intensive und langanhaltende Anästhesie.

Eine eventuell mögliche Anwendung der Substanz als Anästhetikum ist jedoch von vornherein ausgeschlossen, da sich zeigte, daß die Lösung der Base in verdünnten Säuren schon bei mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, bei Siedehitze innerhalb weniger Sekunden in die Ausgangsstoffe zerfällt. Dieser leichte Zerfall ist offenbar durch die Überladung des Methylenkohlenstoffatoms mit den beiden einerseits durch zwei Alkylreste, andererseits durch einen Säurerest verbundenen Aminostickstoffatomen bedingt. Auch das

<sup>1)</sup> Über N-Methylamide vgl. A. Einhorn, Ann. Chem. 343, 207 ff. (1905); L. Monti u. G. Verona, Gazz. chim. ital. 62, 878 (1932).



Benzoyl-methylendiamin, von welchem Einhorn lediglich erwähnt, daß es ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat bildet, erleidet beim Kochen seiner salzsauren Lösung einen ähnlichen Zerfall. Das hierbei gebildete Benzamid und der Formaldehyd traten jedoch unter dem kondensierenden Einfluß der Salzsäure zu Methylendibenzamid zusammen.

Anschließend wurden noch die N-Methylolamide der Picolinsäure, der 6-Methylpicolinsäure, der Nicotinsäure und der Chinaldinsäure dargestellt. Die Substanzen erwiesen sich zum Teil als schön krystallinisch, reduzierten Tollensches Reagens bei gewöhnlicher Temperatur nur verzögert, eine Erscheinung, wie sie Einhorn als charakteristisch für Verbindungen dieses Typus beschreibt. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen lagen denen der entsprechenden Amide ziemlich nahe, doch ergaben die Mischungen der N-Methylolamide mit den zugehörigen Amiden bedeutende Depressionen.

### Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Hedwig Rudler)

#### Pyridin-2-carbonsäure-N-methylol-amid

3 g Picolinsäureamid wurden mit einer Mischung von 2,2 ccm 40prozent. Formaldehyd und 3 ccm Wasser übergossen, mit 0,1 g Kaliumcarbonat versetzt und bis zur Lösung des Amids kurze Zeit am Wasserbade gelinde erwärmt. Die dickflüssige Lösung schied nach längerem Stehen schön ausgebildete, derbe Krystalle des N-Methylolamids ab, die von der schwach violetten Mutterlauge abgesaugt wurden. Durch Umkrystallisieren aus warmem Alkohol wurden farblose, derbe Blättchen erhalten, die nach dem Trocknen an der Luft bei 102—104° schmolzen. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, weniger leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

0,0304 g Subst.: 5,04 ccm N (22°, 736 mm).

$C_7H_8O_2N_2$  Ber. N 18,42 Gef. N 18,58

#### 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure-N-methylol-amid

Aus 3 g 6-Methylpicolinsäureamid<sup>1)</sup>, 2,2 ccm 40prozent. Formaldehyd, 2,2 ccm Wasser und 0,1 g Pottasche. Nach

<sup>1)</sup> H. Meyer, Rec. trav. chim. Pays-bas 44, 328 (1925).

4 Wochen langem Stehen harte, grobe Krystalle. Zur Reinigung wurden diese in Chloroform gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther wieder ausgeschieden. Die Substanz schmolz nicht ganz scharf bei  $95^{\circ}$  nach vorherigem Sintern ab  $90^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Ligroin.

0,0812 g Subst.: 4,63 ccm N ( $20^{\circ}$ , 750 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$  Ber. N 16,88 Gef. N 17,06

#### Pyridin-3-carbonsäure-N-Methylol-amid

Das Nicotinsäureamid wurde sowohl aus dem Chlorid, als auch aus dem Äthylester durch Umsetzung mit Ammoniak gewonnen. Die erste Methode gewann durch das als Nebenprodukt gebildete 3-Cyanpyridin näheres Interesse: 20 g aus dem Natriumsalz der Nicotinsäure mittels Thionylchlorid dargestelltes und durch Vakuumdestillation gereinigtes Chlorid wurden in 70 ccm trockenem Benzol aufgenommen und über Ätzkali getrocknetes Ammoniak in raschem Strome unter Kühlung durchgeleitet. Unter starker Erwärmung schied sich ein Gemisch von Salmiak und Nicotinsäureamid breiig ab. Nach erfolgter Umsetzung wurde abgesaugt und mit etwas Benzol nachgewaschen. Das benzolische Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten ein bräunliches Öl, das beim Stehen krystallinisch erstarrte. Die Substanz war in heißem Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther leicht löslich, ging bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe schon unter  $100^{\circ}$  als farbloses, rasch erstarrendes Öl über und ließ sich durch Vakuumsublimation leicht reinigen. Dabei wurden farblose, stark lichtbrechende Kryställchen vom Schmelzp.  $48-49^{\circ}$  erhalten. Der Schmelzpunkt, Analysenwert sowie die sonstigen Eigenschaften der Substanz wiesen auf das Vorliegen von 3-Cyanpyridin<sup>1)</sup> hin.

0,0135 g Subst.: 3,28 ccm N ( $21^{\circ}$ , 742 mm).

$C_6H_6N_2$  Ber. N 26,49 Gef. N 27,20.

Das Nicotinsäureamid wurde vom Salmiak durch Extraktion mittels Benzol getrennt.

2,5 g Nicotinsäureamid wurden mit 2,2 ccm 40 prozent. Formaldehyd versetzt und körnchenweise Pottasche bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt. Hierbei entwickelte sich anfangs etwas Kohlendioxyd, indem das dem Amid beigemengte nicotinsäure Ammonium mit dem Formaldehyd unter Bildung von Hexamethylenetetramin und freier Nicotinsäure reagierte,

<sup>1)</sup> O. Fischer, Ber. 15, 63 (1882); H. Meyer, Monatsh. 23, 301 (1902); R. Camps, Arch. Pharmac. 240, 366 (1902).

welche die zugesetzte Pottasche zerlegte. Die kurze Zeit gelinde erwärmte Lösung erstarrte nach längerem Stehen in der Kälte zu einem dichten Brei. Die von der Mutterlauge durch scharfes Abpressen befreite Substanz wurde mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und zur Reinigung aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Das farblose, pulverig ausgeschiedene Produkt, das keine ausgeprägte Krystallbildung erkennen ließ, schmolz nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft bei 141—142° (unter Gasentwicklung). Beim trocknen Erhitzen trat starker Formaldehydgeruch auf. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwerer in kaltem Alkohol und Wasser.

0,0353 g Subst.: 5,81 ccm N (23°, 741 mm).

$C_7H_8O_2N_2$  Ber. N 18,42 Gef. N 18,50

#### Chinolin-2-carbonsäure-N-methylol-amid

3 g Chinaldinsäureamid wurden mit 24 ccm 40 prozent. Formaldehyd, 40 ccm Wasser und 0,2 g Kaliumcarbonat versetzt und die Mischung durch gelindes Erwärmen am Wasserbade gelöst. Beim Abkühlen schied sich das N-Methylolderivat sogleich schön krystallinisch ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde die Substanz in Form dünner, glänzender Blättchen vom Schmp. 129—131° erhalten. Löslich in heißem Alkohol, beträchtlich schwerer in kaltem Alkohol und Wasser.

0,0316 g Subst.: 3,86 ccm N (23°, 740 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$  Ber. N 13,71 Gef. N 13,73

#### 2-Butoxy-chinolin-4-carbonsäure-amid

5 g 2-Chlorcinchoninsäureamid wurden in eine frisch bereitete Lösung von 0,55 g Natrium in 40 ccm absoluten n-Butylalkohol eingetragen und im Paraffinbade etwa 1 Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Dabei löste sich das Amid allmählich auf, während sich das bei der Umsetzung gebildete Natriumchlorid feinpulverig abschied. Sodann wurde die Hauptmenge des Butylalkohols zunächst bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, der Rest durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Zur Trennung des 2-Butoxycinchoninsäureamids vom Natriumchlorid wurde der Kolbenrückstand mit etwa 150 ccm Alkohol

am Wasserbade digeriert und so viel Wasser zugesetzt, daß das Natriumchlorid eben gelöst war. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einem dichten Krystallbrei nahezu reinen 2-Butoxycinchoninsäureamids. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus 50 Prozent Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bildete dann farblose, seideglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 161—162°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, bedeutend weniger in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0307 g Subst.: 3,37 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$  Ber. N 12,71 Gef. N 12,68

#### 2-Butoxy-chinolin-4-carbonsäure-N-methylol-amid

0,4 g 2-Butoxycinchoninsäureamid wurden mit einer durch Zusatz einiger Körnchen Kaliumcarbonat eben alkalisch gemachten Mischung von 10 ccm 40 Prozent Formaldehyd und 10 ccm Wasser versetzt und am Wasserbade erwärmt. Die nur sehr schwer erfolgende Auflösung des Amids wurde durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Alkohol beschleunigt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz begann sich ab 129° unter Abgabe von Formaldehyd zu zersetzen und war bei 140° klar geschmolzen.

0,0843 g Subst.: 8,15 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{15}H_{18}O_3N_2$  Ber. N 10,28 Gef. N 10,51

#### 2-Butoxy-4-chinoloyl-diäthyl-methylen-diamin

5 g 2-Butoxycinchoninsäureamid wurden in 50 ccm heißem Methylalkohol gelöst, die Lösung zur Erzielung kleiner Kryställchen rasch abgekühlt und nun 1,5 ccm 40 Prozent Formaldehyd und 2,2 ccm Diäthylamin zugesetzt. Nach 4 stündigem Schütteln auf der Maschine wurde ebensolange am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen schied sich noch eine erhebliche Menge des nicht umgesetzten Amids ab. Es hatte den Anschein, daß die Reaktion nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht verläuft, da auch unter geänderten Reaktionsbedingungen, wie längeres Schütteln und längeres Erwärmen, die Menge des nicht in Reaktion getretenen Amids annähernd gleich blieb. Nach dem Absaugen wurde das Filtrat

am Wasserbade abgedunstet und der ölige Rückstand mit etwa 100 ccm 4 prozent. Essigsäure verrieben. Während das 2-Butoxy-4-chinoloyl-diäthylmethylendiamin in Lösung ging, schied sich noch etwas Amid gelatinös-flockig ab, von welchem abgesaugt wurde. Das klare, beim Stehen sich trübende Filtrat wurde rasch mit Sodalösung alkalisch gemacht und der Flüssigkeit die in Form einer milchigen Emulsion ausgeschiedene Base durch Schütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dickes Öl, das bei längerem Stehen in Form konzentrisch angeordneter Krystallaggregate erstarrte. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol, löslich in siedendem Petroläther, wenig löslich in kaltem, nahezu unlöslich in Wasser. Durch Lösen in Chloroform und vorsichtigen Zusatz von Petroläther gelingt es bei geeigneten Mischungsverhältnissen der beiden Lösungsmittel, das sich leicht ölig ausscheidende Produkt umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt der Substanz lag dann bei 69—71°.

0,0381 g Subst.: 5,56 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N_2$  Ber. N 12,77 Gef. N 12,89

Die Lösung der Base in verdünnten Säuren zeigt bitteren Geschmack. Nach kurzer Zeit macht sich starke Anästhesie der Mundschleimhäute bemerkbar, die erst nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde abflaut.

Beim Erhitzen einer Lösung der Base in der eben ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure schied sich ein fein krystallinischer Niederschlag ab, der schließlich die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllte. Die entstandene Substanz ließ sich aus verdünntem Alkohol leicht umkristallisieren und schmolz dann bei 158—159°. Die Lösung enthielt freien Formaldehyd und zeigte nach dem Alkalischemachen beim Erwärmen stark den Geruch des Diäthylamins. Analyse und Mischungsschmelzpunkt bestätigten das Vorliegen von 2-Butoxy-cinchoninsäureamid.

0,0347 g Subst.: 3,93 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$  Ber. N 13,71 Gef. N 12,87

Den gleichen Zerfall erlitt die Base auch in Lösung schwacher Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure usw.

Beim Kochen einer Lösung der Base in überschüssiger 20prozent. Salzsäure und nachherigen Verdünnen schied sich eine in feinen Nadelchen krystallisierende Substanz aus, deren Schmelzpunkt über 290° lag, in welcher wahrscheinlich das Methylen-di-(2-Butoxy-cinchoninsäureamid) vorlag. Es zeigte sich nämlich, daß beim Kochen einer Lösung des Benzoyl-diäthylmethylendiamins in überschüssiger, mäßig verdünnter Salzsäure eine Substanz entsteht, die sich als identisch mit dem von A. Einhorn beschriebenen Methylen-di-benzamid erwies.

Eine Lösung von 5 g Benzoyldiäthylmethylendiamin in 100 ccm 10prozent. Salzsäure wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt. Unter Entweichen von Formaldehyd schied sich ein aus feinen Nadelchen bestehender Krystallbrei aus. Das Filtrat zeigte nach Zusatz von Lauge Geruch nach Diäthylamin. Das abgesaugte Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in Form verfilzter, feiner Nadelchen vom Schmp. 218—219° erhalten.

0,0347 g Subst.: 3,32 ccm N (20°, 742 mm).

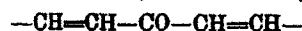
$C_{16}H_{17}O_2N_2$  Ber. N 11,03 Gef. N 10,88

## Über die Polymerisation einiger $\alpha, \beta$ -ungesättigter cyclischer Ketone durch Alkali und durch Licht

Von Wilhelm Treibs

(Eingegangen am 28. September 1933)

Polymerisation kann bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen entweder durch Reagieren der Doppelbindung oder der Carbonylgruppe erfolgen, wobei vier Möglichkeiten der Einwirkung bestehen: 1. Die CO-Gruppe des einen Moleküls reagiert mit einer  $\text{CH}_2$ - oder CH-Gruppe eines andern unter Bildung eines Hydroxyls (Aldolkondensation). 2. Eine reaktive  $\text{CH}_2$ -Gruppe des einen Moleküls addiert sich an die Doppelbindung eines andern unter Wanderung eines H-Atomes.<sup>1)</sup> Ein so entstandenes polymeres Keton könnte, wie analog gebaute Polymerisationsprodukte, z. B. das Polystyrol, reversibel sein. 3. Die Abwandlungen 1 und 2 treten nacheinander oder gleichzeitig zwischen 2 Mol. auf unter Bildung einer OH-Gruppe und eines neuen 6-Ringes. Auf diese Art entsteht nach Ruzicka<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von  $\text{NaNH}_2$  auf Carvon das Biscarvon (I). 4. Die Doppelbindungen zweier Moleküle sättigen sich gegenseitig ab unter Entstehen eines Cyclobutanrings. Nach Ciamician und Silber<sup>3)</sup> lagern sich so bei Belichtung je 2 Mol. einiger kettenförmiger Ketone, die die Gruppe



enthalten unter Bildung eines 4-Ringes aneinander.

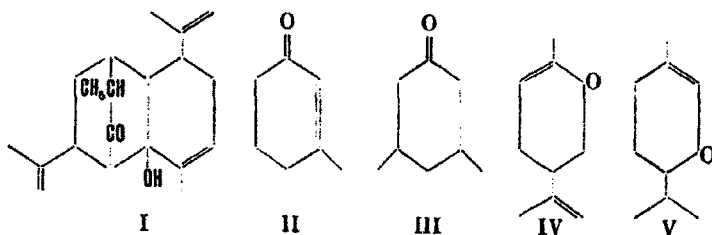
Während das 3-Methyl-cyclohexenon (II) und das 3,5-Dimethyl-cyclohexenon (III), ferner das Isophoron

<sup>1)</sup> Vgl. Jonescu, Chem. Zentralbl. II, 1932, 2164.

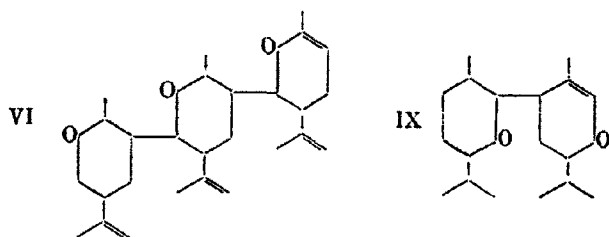
<sup>2)</sup> Helv. chim. 3, 781.

<sup>3)</sup> Ber. 42, 1888 (1909).

und Eucarvon bei Behandlung mit heißer alkoholischer Lauge nur irreversible Dimere gaben, konnten thermisch reversible Polymere bisher aus Carvon (IV) und Piperiton (V)



erhalten werden. Carvon geht bei mehrwöchiger Einwirkung alkoholischer Lauge bei Zimmertemperatur in ein festes harzartiges Polycarvon<sup>1)</sup> (VI) über, das sich durch Erhitzen in das Ausgangsketon spalten ließ. Bei Vornahme der gleichen Reaktion in der Wärme, oder bei mehrstündiger Behandlung des fertigen Polycarvons VI mit heißer alkoholischer Lauge entsteht neben einem viscosen, nicht krystallisierenden, vielleicht mit dem Bis-Carvon (I) von Ruzicka identischen Dimeren [C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (VII)] ein weiteres, damit isomeres in großen Tafeln krystallisierbares Dimeres (VIII) noch unbekannter Konstitution, das ebenso wie VII thermisch nicht mehr spaltbar war. Piperiton (V) konnte durch mehrstündige Behandlung mit heißer alkoholischer Lauge in ein gut krystallisierendes Bis-Piperiton (IX) übergeführt werden, das sich beim Erhitzen



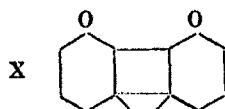
in das monomere Keton (IV) spaltete. Vielleicht ist der sterische Einfluß der der CO-Gruppe benachbarten Isopropylgruppe dafür verantwortlich zu machen, daß beim Piperiton (V) im Gegensatz zu den Ketonen II und III die Polymerisation re-

<sup>1)</sup> Ber. 65, 1919 (1932).



versibel nach Reaktionsweise 2, nicht aber irreversibel nach 3 erfolgt.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß das Piperiton (V) bei Bestrahlung in mehrere kristallisierte Dimere übergeht, deren Zustandekommen von der spektralen Zusammensetzung des einwirkenden Lichtes abhängt. Um festzustellen, ob diese Abwandlung eine allgemeine Eigenschaft verwandter cyclischer Ketone ist, wurden 2 einfache Vertreter dieser Körperklasse, das 3-Methyl-(II) und das 3,5-Dimethyl-cyclohexanon (III) mit einer Eintauchlampe der Firma Heraeus bestrahlt. In beiden Fällen wurden neben nicht kristallisierbaren, viscosen ungesättigten Dimeren, die nach ihrer Mol.-Refraktion noch beide Doppelbindungen enthielten also nach Bildungsweise 1 entstanden sind kristallisierte Dimere  $C_{14}H_{20}O_2$  (X) bzw.  $C_{16}H_{24}O_2$  (XI) erhalten. Das einfachste Homologe, das Cyclohexanon, gab dagegen, auch bei langer Belichtung, nur Spuren kristallisierter Körper, was vielleicht auf zu geringe Absorption zurückzuführen ist. Beide Dimere X und XI verhielten sich völlig gesättigt gegen Br und  $KMnO_4$ , XI bildete ein Disemicarbazon, während das fast unlösliche



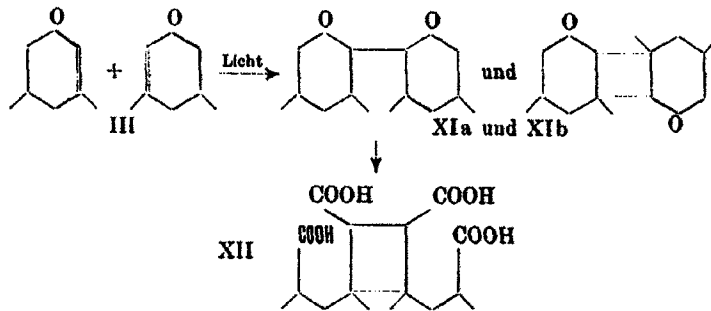
Semicarbazon von X nicht ganz den dem Disemicarbazon entsprechenden N-Gehalt besaß. Anscheinend verhinderte seine Schwerlöslichkeit den völligen Umsatz. Demnach enthalten die Dimere X und XI noch beide CO-Gruppen der Ausgangsketone.

Neben dem Hauptkörper XI wurde aus III in sehr geringer Menge ein ebenfalls kristallisiertes Isomeres XIb erhalten, dessen Entstehung wahrscheinlich durch die Einwirkung eines andern Spektralbezirks der Lampe auf einen andern Absorptionsstreifen des Ketons III verursacht ist.

Obgleich die oben erwähnten Eigenschaften der beiden Phothodimeren X und XI wahrscheinlich machten, daß diese Lichtreaktion auf dem Zustandekommen eines 4-Rings beruht, wurde zur völligen Klärung das dimere 3,5-Dimethyl-cyclohexanon XI einem oxydierenden Abbau mittels Chrom-

<sup>1)</sup> Ber. 63, 2788 (1930).

säure unterworfen. Hierbei wurde eine gesättigte Tetracarbonsäure  $C_{18}H_{24}O_8$  (XII), also von der gleichen C-Zahl wie der Ausgangskörper, erhalten, die das Vorhandensein des Cyclobutanringes bewies.



### Versuchsteil

#### Polycarvon (VI), $(C_{10}H_{14}O)_n$

Das nach einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> gewonnene Polycarvon zeigte die folgenden Konstanten:

$$d_{20} = 1,073; n_D = 1,516; [\alpha]_D = -35$$

Bei der Hydrierung nach Skita nahmen 5 g in 50 ccm Methanol 400 ccm Wasserstoff auf, also etwa 1 H pro Carvon-einheit. Das Hydro-polycarvon bildete ein gelbes, sprödes Harz, das sich durch Erhitzen nicht mehr depolymerisieren ließ, sondern sich weitgehend zersetzte.

#### Dicarvon (VII und VIII), $C_{20}H_{28}O_2$

50 ccm Carvon wurden mit einer Lösung von 25 g KOH in 150 ccm Methanol 19 Stunden zum Sieden erhitzt. Das viscose Reaktionsprodukt von der Dichte  $d_{20} = 1,046$  schied bei mehrwöchigem Stehen reichlich Krystalle aus, die aus Aceton in sehr großen Tafeln vom Schmp. 115—116° krystallisierten. Dasselbe Reaktionsprodukt wurde aus Polycarvon (VI) bei der gleichen Behandlung erhalten. Sowohl der nicht krystallisierende (VII) wie der krystallisierende Anteil (VIII) siedeten unter 15 mm Druck einheitlich bei 230°.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 300.

VII. 0,1335 g Subst.: 0,8900 g CO<sub>2</sub>, 0,1335 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 80,0	H 9,8
	Gef. „ 79,7	„ 9,5

VIII. 0,1360 g Subst.: 0,8980 g CO<sub>2</sub>, 0,1165 g H<sub>2</sub>O.

	Gef. C 79,85	H 9,6
--	--------------	-------

Dipiperiton (IX), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>

30 g Piperiton wurden mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Methanol 14 Stunden zum Sieden erhitzt. Das gut mit Wasser gewaschene viscose Reaktionsprodukt erstarrte in einer Kältemischung größtenteils krystallin. Aus heißem Methanol schied es sich in Platten und Prismen aus, die bei 105° schmolzen. Mit Brom in CHCl<sub>3</sub>-Lösung trat langsam Entfärbung ein, doch erfolgte sogleich HBr-Abspaltung.

0,1808 g Subst.: 0,3785 g CO<sub>2</sub>, 0,1242 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 79,0	H 10,5
	Gef. „ 79,3	„ 10,5

Phothodimeres 3-Methyl-cyclohexenon (X), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>

20 ccm Keton II wurden im Gemisch mit 80 ccm Methanol und 60 ccm Wasser, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben, 17 Stunden lang belichtet. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile wurden in heißem Methanol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich große, rhombische Platten aus, die bei 144–145° schmolzen.

0,1220 g Subst.: 0,3432 g CO<sub>2</sub>, 0,1029 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 76,4	H 9,1
	Gef. „ 76,5	„ 9,4

Das Semicarbazon schmolz bei 250° noch nicht und regenerierte bei Behandlung mit warmer wäßriger SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> den Ausgangskörper (X).

0,1270 g Subst.: 21,9 ccm N (17°, 734 mm).

Monosemicarbazon C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. N 15,1Disemicarbazon C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> „ „ 27,1 Gef. N 19,3

Die Mutterlauge von X bildete eine zähe ungesättigte Flüssigkeit der gleichen Formel C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Nach der Mol.-Refraktion waren noch beide Doppelbindungen vorhanden.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 1, S. 301.

$$d_{20} = 1,127; \quad n_D = 1,520.$$

0,1215 g Subst.: 0,3390 g CO<sub>2</sub>, 0,1010 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 76,1    H 9,3

Phothodimeres Dimethyl-cyclohexenon (XI), C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>

Das Ausgangsketon III wurde wie II nach der Acetessig-esterkondensation von Knoevenagel<sup>1)</sup> gewonnen. 30 ccm wurden im Gemisch mit 80 ccm Methanol und 30 ccm Wasser belichtet. Nach 5 Stunden begann die Ausscheidung von Krystallen. Der feste Körper krystallisierte aus der Lösung in heißem Methanol und aus seiner Schmelze in schönen Tafeln, die bei 161—162° schmolzen (Ausbeute 4 g in 19 Stunden).

0,1224 g Subst.: 0,3470 g CO<sub>2</sub>, 0,1110 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 77,4	H 9,7
	Gef. „ 77,3	„ 10,1

Das Semicarbazon ist in heißem Methanol schwer löslich, schmilzt noch nicht bei 250° und regeneriert bei Behandlung mit verdünnter warmer SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> den Ausgangsstoff XI.

0,1237 g Subst.: 24,9 ccm N (16°, 735 mm).

Disemicarbazon C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>    Ber. N 23,2    Gef. N 22,8

Aus der Mutterlauge der Krystalle XI konnte über das Semicarbazon, durch Zersetzung desselben mit warmer verdünnter SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, ein isomeres, in derben Prismen krystallisierendes Produkt (XIb) herausgearbeitet werden.

0,1115 g Subst.: 0,3165 g CO<sub>2</sub>, 0,0985 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 77,4    H 9,9

Semicarbazon: 0,1450 g Subst.: 29,35 ccm N (20°, 735 mm).

Gef. N 22,5

Die dann verbleibende Mutterlauge bildete eine zähe Flüssigkeit, die gegen Brom und KMnO<sub>4</sub> ungesättigt war und bei einem Druck von 17 mm bei 203—205° destillierte.

0,1215 g Subst.: 0,3425 g CO<sub>2</sub>, 0,1060 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 76,9    H 10,0

Oxydativer Abbau des phothodimeren Dimethyl-cyclohexenons (XI) zur Tetra-carbonsäure (XII)

1 g des dimeren Ketons (X) wurde, in 39 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 2,5 g CrO<sub>3</sub> (etwa 4 O pro Mol)

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 281, 94 u. 104 (1894).

in Eisessig versetzt, worauf langsam Erwärmung eintrat. Nach 8 stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, unter Zusatz von Wasser und öfterer Erneuerung desselben eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit wäßriger KOH erwärmt, filtriert, mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und erneut eingengt. Nach Entfernen neutraler Anteile mittels Äther wurde angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers schieden sich schwerlösliche rhombische Blättchen (XII) aus, die bei  $261^\circ$  unter Gasentwicklung (wohl Anhydridbildung) schmolzen. Aus Lauge-lösung wurden sie beim Ansäuern als Nadelchen ausgefällt.

5,090 mg Subst.: 10,450 mg  $\text{CO}_2$ , 3,130 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,0175 g Subst. in alkohol. Lösung neutralisierten 2,21 ccm 0,09 n-alkohol. KOH (Ind. Phenolphth.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$	Ber. C 55,8	H 6,4
	Gef. „ 56,0	„ 6,8
$\frac{\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8}{4}$	Äquivalentgewicht: Ber. 86 Gef. 88	

Freiburg i. B.

96-105

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer  
Chemisch-Technologischen Instituts

## Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte bei Aufbewahren im Licht

Von T. G. Kowalew und W. W. Ilarionow

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 2. Oktober 1933)

In einer von unseren sich mit dem Zusammenhang der Zusammensetzung der Stoffe und der Größe deren dielektrischen Konstante beschäftigenden Arbeiten, ist dieser Zusammenhang von uns in bezug auf paraffinhaltige Grosny-Naphthaprodukte besprochen worden.<sup>1)</sup>

In vorliegender Mitteilung wollen wir über die Veränderungen von  $D E$ -Größe, spez. Gewicht und Brechungsindex der in unserer erwähnten Arbeit ausführlich beschriebenen Destillate im Zusammenhang mit der Veränderung deren Zusammensetzung infolge von stattgefunder Autoxydationsvorgänge berichten.

Die Untersuchung geschah in derselben Weise, wie in unseren vorigen Arbeiten.<sup>2)</sup>

Nachstehend unsere Untersuchungsergebnisse an der Einwirkung von Sonnenlicht unter freiem Luftzutritt innerhalb 3 Monaten ausgesetzten Proben (vgl. S. 307).

Zu Anschaulichkeitzwecken werden die zu untersuchenden Veränderungen weiter unten graphisch zur Ansicht gebracht. Auf die Abszissenachse sind die Probenentnahmzeiten und auf die Ordinaten die prozentualen Veränderungen gegenüber dem

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 137, 257 (1933).

<sup>2)</sup> A. a. O. 135, 305, 327 (1932).

		Petro- leum- destillat	Leichtes Solaröl- destillat	Schweres Solaröl- destillat	Spindelöl- destillat	Ma- schinenöl- destillat	Zylinder- öldestillat
Frisch . . . . .	$n_D^{18}$	2,020	2,035	2,148	2,244	2,332	2,478
Nach 1 Monat . . . . .	$n_D^{20}$	2,365	2,110	2,280	$^{24}$ 2,263	$^{24}$ 2,443	$^{24}$ 2,535
„ 2 „ . . . . .	$n_D^{30}$	2,187	2,359	2,481	2,470	2,602	$^{28}$ 2,987
„ 3 „ . . . . .	$n_D^{25}$	2,239	2,339	2,419	2,488	2,620	$^{30}$ 2,782

Veränderungen der Gewichte der Einwaagen in %

Nach 1 Monat . . . . .	-2,48	-3,16	+0,52	+0,38	-0,233	-0,394
„ 2 „ . . . . .	-2,11	-2,921	+0,641	+0,625	+0,143	+0,223
„ 3 „ . . . . .	-2,42	-2,72	+0,189	+0,226	+0,082	+0,101

anfänglichen Zustand aufgetragen, wobei aber für 100 die Werte des niedrigsten Destillats gesetzt wurden.<sup>1)</sup> Auf diese Weise lassen wir die Zunahme der Größe von dieser oder jener Konstante bei der Betrachtung verschiedener Destillate sowie die Veränderung dieser Konstante deutlich hervortreten (s. Fig. 1, 2, 3).

Aus diesen Ergebnissen erhellt, daß der *D E*-Wert stetig zunimmt mit einem auf den zweiten Monat fallenden Maximum. Die spez. Gewichte sowie die Lichtbrechungsindizes werden sehr wenig verändert.<sup>2)</sup> Es sei hier jedoch bemerkt, daß die *D E*-Größe tatsächlich noch mehr zunahm, da die Temperaturerhöhung bei den Bestimmungen im zweiten und dritten Monat mit zu berücksichtigen ist.

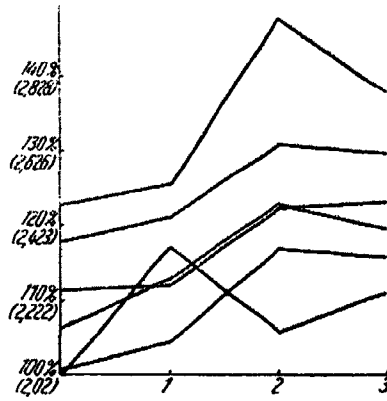


Fig. 1 (e)

<sup>1)</sup> In dem Diagramm der *D E* ist der Maßstab für die Ordinatenachse um das 5 fache verkleinert. Die spez. Gewichte für Zylinderöl wurden nicht bestimmt.

<sup>2)</sup> Die Brechungsindizes sind bei 20° und die spez. Gewichte bei den Temperaturen der entsprechenden *D E*-Bestimmungen ermittelt (nach dem System  $d_4^{20}$  bezeichnet).

All diese Daten zeugen davon, daß die Destillate in ihrer Gesamtmasse keine starken chemischen Umwandlungen erlitten.

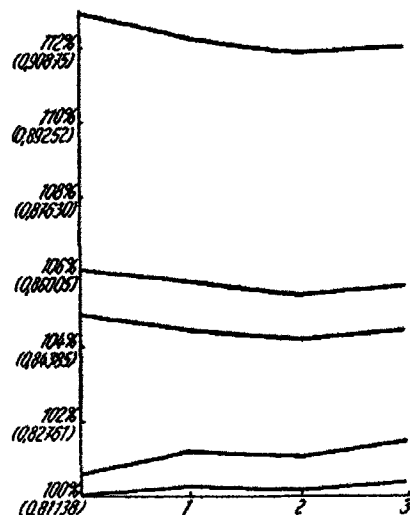


Fig. 2 (d)

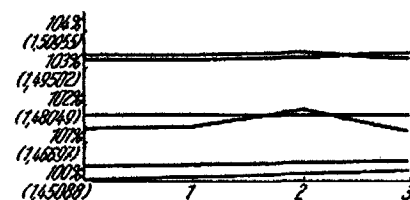


Fig. 3 (nD)

Wir dürfen nur von einer erfolgten Oxydation der am leichtesten oxydierbaren Teile sprechen, worauf die Zunahme der Gewichte der Einwaagen hinweist, deren Maximum (der Zunahme) mit dem der *DE*-Werte übereinstimmt, sowie einer die Autoxydation in der Regel begleitenden partiellen Polymerisation.<sup>1)</sup>

Nach Engler<sup>2)</sup> erfolgt die Anlagerung von Sauerstoff bei der Autoxydation der ungesättigten Stoffe an den Stellen der Doppelbindungen molar unter Bildung der Peroxyden.<sup>3)</sup>

Die Gegenwart von Molekeln mit durch Sauerstoff geschlossenen Ringen muß den *DE*-Wert des Stoffes jäh steigern, da solche Verbindungen je nach der Größe des Mole-

küls eine bis zu 35—40 erreichende  $\epsilon$  besitzen.<sup>4)</sup> Ringförmige Bindungen enthaltende Stoffe durch zwei Sauerstoffatome ge-

<sup>1)</sup> Engler u. Weissberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“ 179, Braunschweig (1904). Vgl. auch A. Eibner, „Über fette Öle usw.“ 41, München (1922).

<sup>2)</sup> Engler, Ber. 33, 1090 (1900). Vgl. auch Engler u. Weissberg, a. a. O. S. 78 u. ff. Eingehende Deutung vgl. z. B. bei Nicholas A. Milas, Chem. Zentralbl. II, 1929, 2144 u. a.

<sup>3)</sup> Haber zieht in letzter Zeit, Fälle von Oxydation einiger anorganischer Verbindungen betrachtend, die unmittelbare molare Addierung von Sauerstoff in Zweifel. Die Naturwissenschaften 19, 450 (1931).

<sup>4)</sup> Dobrosserdow, Ztschr. russ. chem. O. 43, 73 (1911).



geschlossener Ketten sind nicht untersucht, es ist jedoch auch für diese je nach Molekularzusammensetzung ebenfalls eine hohe  $\epsilon$  zu erwarten.

Es muß hier hinzugefügt werden, daß ungesättigte Verbindungen in diesen Naphthaprodukten in sehr beschränkter Menge enthalten sind, worauf die geringen Jodzahlen der Destillate hinweisen: 0,3 für die Fraktion 300—350° bis 3 für die Fraktionen, die dem von uns betrachteten Maschinenöl und Zylinderöl entsprechen.<sup>1)</sup> Die Jodzahl des Destillats, das unserem Verbindungen mit mittlerer Molekularzusammensetzung  $C_{30}$  enthaltenden Zylinderöl analog ist, weist auf einen annähernden Gehalt von ungesättigten Verbindungen, der 2,5—3% beträgt. Die Menge des zu addierenden Sauerstoffs muß bei vollkommener Absättigung mit dem der Doppelbindungen, die Addierungsbedingungen von Engler vorausgesetzt und prozentuell auf das Gewicht des Öls bezogen, ungefähr 0,3—0,4% ausmachen.

Die Zunahme der Einwaage des Zylinderöls beträgt in 3 Monaten 0,3%, wobei die Zunahme im dritten Monat um das Zweifache geringer ist als im zweiten, was unzweideutig davon zeugt, daß die Sättigung bereits erfolgt ist. Annähernd dieselben Verhältnisse werden auch bei den drei anderen Destillaten sowohl in bezug auf Veränderung des Gewichts der Einwaagen als auch der  $D E$ -Werte beobachtet, was durchaus charakteristisch für auf gleiche Weise sich abspielende Prozesse ist.

Indem wir nach der für Gemenge nicht assoziierter Flüssigkeiten die minimalste Differenz zwischen  $\epsilon$  „berechnet und gefunden“<sup>2)</sup> ergebenden Formel der Gewichtsprozent<sup>3)</sup> die annähernde Größe dieser Konstante für den Komplex der Sauerstoffverbindungen, die in der Menge von etwa 3% enthalten sind — die  $D E$ -Größe für die gesamte Masse nahezu unveränderlich voraussetzend, (worin wir nicht fehl gingen) — berechnen, erhalten wir

<sup>1)</sup> Vgl. Abhandlungen des wissenschaftlichen Instituts in Grosny. Einzelausgabe (1931) (russisch).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Dobrosserdow, „Untersuchung der Dielektrizitätskonstante flüssiger nicht assoziierter organischer Lösungsmittel“ S. 42. Kasan (1909) (russisch).

<sup>3)</sup> Bouty, Compt. rend. 114, 1421 (1892).

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon(100) - \varepsilon_1 \alpha}{100 - \alpha} = \frac{2,9 \cdot 100 - 2,4 \cdot 97}{8} = 16,$$

was den eventuellen Peroxyden mit dem Molekulargehalt von etwa  $C_{30}$  mit partiellem Gehalt von Produkten deren weiterer Umwandlung entspricht.

Eine später auftretende  $\varepsilon$ -Abnahme läßt sich leicht erklären durch tiefer eindringende innere Umgruppierung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, unter teilweiser Abgabe des addierten aktiven Sauerstoffs an andere ungesättigte Verbindungen, unter Bildung von Ketoxy- und Oxyverbindungen u. dgl. anderen Prozessen.<sup>1)</sup> In der Tat muß ja die Aufhebung der Sauerstoffringe zwangsläufig zur  $\varepsilon$ -Abnahme führen.

Es liegt auf der Hand, daß die Sauerstoffanlagerung nicht allein an der Stelle der Doppelbindungen erfolgen konnte, was z. B. aus Wegers<sup>2)</sup> Arbeit ersichtlich ist. Es darf jedoch beim Vorhandensein von Doppelbindungen, von viel leichter oxydierbaren Stellen, ein derartiger Prozeß wohl kaum in gewissermaßen großem Umfange im Vergleich mit dem Oxydationsprozeß an den Stellen der Doppelbindungen angenommen werden. Bei beträchtlicher Zunahme des spez. Gewichtes, bedeutendem Auftreten von Acidität, mit einer Gesamtmenge des addierten Sauerstoffs bis zu 9% sah Weger weder Aldehyd- noch besonders Peroxydreaktionen. Die ersten waren, nebenbei gesagt, auch bei uns in allen Fällen ebenfalls negativ.

<sup>1)</sup> Vgl. Eibner, a. a. O., S. 40.

<sup>2)</sup> Ber. 36, 307 (1903).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landw. Fachabt.  
der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd

## Über halogenierte Benzophenone

Von Josef Ganzmüller

(Eingegangen am 16. Oktober 1933)

Es wurde gefunden, daß para-Dichlorbenzol bei der Friedel-Craftschen Reaktion, in üblicher Weise durchgeführt, schlecht reagiert. Will man dihalogenierte Benzoylbenzoesäuren darstellen, so geht man nach dem Vorschlage von F. Ullmann<sup>1)</sup> bzw. von Royer<sup>2)</sup> von den korrespondierenden Dichlorphthalsäuren aus, die sich in normaler Weise mit Benzol kondensieren lassen. Man kann jedoch, wie ich feststellte, para-Dichlorbenzol mit Benzoylchlorid, bzw. mit halogenierten Benzoylchloriden glatt zur Kondensation bringen, wenn man die Friedel-Craftsche Reaktion bei höherer Temperatur über einen größeren Zeitraum erstreckt.

Da halogenierte Benzophenone als Ausgangsmaterial für halogenierte Fluorene und anderer Verbindungen von einigem Interesse sind, so sei die Darstellung einiger neuer Derivate wiedergegeben.

### Versuchsteil

#### 2-5-Dichlorbenzophenon

14,5 g para-Dichlorbenzol werden mit der gleichen Menge feinstpulverisierten Aluminiumchlorid gemischt. Durch den Rückflußkühler läßt man zu der in einem Schliffkolben befindlichen Mischung nach und nach 11,5 ccm Benzoylchlorid laufen. Unter geringer Selbsterwärmung tritt lebhafteste Chlorwasserstoffentwicklung ein. Über ganz kleiner freier Flamme wurde schließlich noch 3 Tage erhitzt. Man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, destilliert im Wasserdampfstrom, wobei zunächst nichtangegriffenes Dichlorbenzol und später auch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 381, 11 (1911).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 238, 356 (1887).

Benzoessäure übergetrieben werden. Das Rohprodukt stellt eine braune, harzige Masse dar, die einige Male mit Sodalösung ausgekocht wird. Das so erhaltene benzoefreie Rohketon von schwarzer, teiger Konsistenz wird erschöpfend mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten bordeauxroten Filtrate werden mit Tierkohle entfärbt. Nach Einengung des alkoholischen Extraktes scheidet sich beim Erkalten das Keton in feinen weißen Nadeln ab, die bei 85—86° C schmelzen.

0,0882 g Subst.: 0,1022 g AgCl.  
 $C_{13}H_9OCl_2$  Ber. Cl 28,26 Gef. Cl 28,65

#### 2'-2,5-Trichlorbenzophenon

In eine Mischung von 14,7 g p-Dichlorbenzol und 17,4 g o-Cl-Benzoylchlorid werden allmählich unter Umschütteln 14 g Aluminium eingetragen. Man erwärmt auf schwach siedendem Wasserbade etwa 3 Tage lang. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt wie schon oben mitgeteilt. Das Keton krystallisiert aus Alkohol in schönen farblosen Nadelchen, die bei 145—147° C schmelzen.

0,0781 g Subst.: 0,1880 g AgCl.  
 $C_{13}H_7OCl_3$  Ber. Cl 37,27 Gef. Cl 37,98

#### 2'-4'-2,5-Tetrachlorbenzophenon

10 g 2-4-Dichlorbenzoessäure wurden nach der H. Meyerschen<sup>1)</sup> Methode in das Säurechlorid überführt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids bzw. Zerstörung desselben mittels Ameisensäure fügt man 15 g p-Dichlorbenzol und die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzu. 15 Stunden läßt man nun die Reaktion bei normaler Zimmertemperatur vor sich gehen, hernach 1 Tag auf schwach siedendem Wasserbade und 6 weitere Tage auf kochendem Wasserbade. Der Kolben wird in ein Ölbad überführt, dessen Temperatur man langsam innerhalb eines Tages auf 150° C ansteigen läßt. Nach 3stündigem Verweilen auf dieser Temperatur ist die Reaktion praktisch zu Ende. Das Reaktionsprodukt wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Das aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln krystallisierende Keton zeigt einen Schmelzpunkt von 176° C.

0,0967 g Subst.: 0,1740 g AgCl.  
 $C_{13}H_6OCl_4$  Ber. Cl 44,33 Gef. Cl 44,50

<sup>1)</sup> Monath. Chem. 22, 427 (1901); 28, 160 (1907).





# Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 137 und 138

## Autorenregister

- Ahlberg, R.**, Beiträge zur Stereochemie des Schwefels. Stereoisomere Dipropyldisulfid- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicarbonsäuren 138, 128.
- Anna Rao, V. u. P. C. Guha**, Studien über die Waldensche Umkehrung. Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen 138, 167.
- Aspelund, Helge**, Über die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf substituierte Barbitursäuren 137, 1.
- v. Auwers, K. u. H. Müller**, Über Hydroxylaminderivate des Benzalacetophenons und des Dibenzoyl-methans 137, 57. — Hydroxylaminderivate des Benzalacetons, Äthyliden-acetophenons u. Benzoylacetons 137, 81. — Über Isoxazoline u. Isoxazole 137, 102.
- Beiser, W.**, s. H. Scheibler.
- Bras, G. J.**, s. O. A. Seide.
- Bruckner, Viktor**, Über das Pseudonitrosit des Asarons 138, 268.
- Budnitsky, S.**, s. J. Ssukne-witsch.
- Dilthey, W. u. W. Höschen**, Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalsen 138, 42. — Di-flavylenoxyde 138, 145.
- Enkvist, Terje**, Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure 137, 261.
- Erbe, S.**, s. R. Stollé.
- Frercks, W.**, s. H. Kleinfeller.
- Freytag, Hans**, Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. Über die Bildung der Photo-produkte von Pyridinabkömmlingen im spektral zerlegten UV-Licht 138, 264.
- Ganzmüller, Josef**, Über halogenierte Benzophenone 138, 311.
- Graf, Roderich**, Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe, II. 138, 231. — Über das 4-(N-Piperidyl)-pyridin 138, 239. — Über die 5-Chlor- und die 5,6-Dichlor-nicotinsäure 138, 244. — Über einige kernsubstituierte Pyridin- $\beta$ -carbonsäure-diäthylamide 138, 259. — Über die symmetrischen sekundären Hydrazide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren 138, 289. — Über die N-Methylol-

- amide einiger Pyridin- und Chinolinmonocarbonsäuren 138, 292.  
 Guha, P. O., s. V. Anna Rao.  
 Gulati, K. Ch., S. R. Seth u. K. Venkataraman, Antiseptica und Anthelmintica. 1-Alkyl-2-naphthole 137, 47.  
 Gulati, K. Ch. u. K. Venkataraman, Der Farbstoff des Akazienholzes 137, 53. — Über den Farbstoff des Akazienholzes (Nachtrag u. Berichtigung) 137, 294.  
 Helferich, Burekhardt u. Otto Lang und Ernst Schmitz-Hillebrecht, Glucosidische Azofarbstoffe 138, 275.  
 Heflerich, Burekhardt u. Otto Peters, Die Glucoside von p-Nitro-phenol u. p-Amino-phenol und ihre fermentative Spaltung 138, 281.  
 Hilpert, R., s. P. Pfeiffer.  
 Hinsberg, O., Über  $\gamma$ -Trimethyltrisulfid-perchlorat 138, 207. — Über das Trimethyltrisulfid vom Schmp. 247° 138, 214.  
 Höschen, W., s. W. Dilthey.  
 Hoyer, H., s. P. Pfeiffer.  
 Illarionow, W. W., s. T. G. Kowalew.  
 Jakobowitsch, A. J., s. S. M. Scherlin.  
 Jakobowitsch, A. J., Über negative Gruppen enthaltende Alkylarsonsäuren. Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methylarsonsäuren 138, 159.  
 Jeschke, J., s. H. Scheibler.  
 John, Hanns, Zur Kenntnis des Carvacrols, I. p-Aceto-carvacrol 137, 351. — Zur Kenntnis des Carvacrols, II. o-Aceto-carvacrol 137, 365.  
 Jung, G., s. E. Koenigs.  
 Kesting, W., Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten 138, 215.  
 Kleinfeller, H. u. W. Frercks, Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe 138, 184.  
 Koenigs, E. u. G. Jung, Über das 4,4'-Dipyridylamin u. seine Derivate 137, 141. — Über 3-Nitro-pyridyl-pyridiniumchlorid 137, 157.  
 Komppa, G. u. St. Weckman, Untersuchungen in der Thionaphthengruppe 138, 109.  
 Kopetz, Viktor, s. R. Graf.  
 Kowalew, T. G. u. W. W. Illarionow, Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten 137, 257. — Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Erdölprodukte bei Aufbewahren im Licht 138, 306.  
 Kramer, O., s. R. Stollé.  
 Krämer, Karl, s. Erwin Ott.  
 Lang, Otto, s. B. Helferich.  
 Laszlo, Paul, s. R. Graf.  
 Lauer, K., Das Quecksilber als Sulfurierungskatalysator 138, 81. — Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Versuch zur Theorie der Substitution im Anthracen 137, 161.  
 Lederer-Ponzer, Ernst, s. R. Graf.  
 Lock, Gunther, Über Azobenzoesäure-diäthylester 138, 51.  
 Macovski, E. u. E. Ramonteanu, Heterocyclische Acetylcholine 138, 92.  
 Macovski, E. u. A. Silberg, Mechanismus der Ch. Mayer-schen Triphenylpiperidonsynthese 137, 131.  
 Marzin, Adolf, Über Acridol 138, 99. — Zur Kenntnis der 2,5-Dibromtoluylsäure 138, 103. — Notiz über 2,4-Dioxy-isophthalsäure 138, 107.  
 Meerwein, H. u. H. Sönke, Untersuchungen über die Ringkettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen 137, 295.  
 Merkle, M., s. R. Stollé.  
 v. Müllenheim, S., s. P. Pfeiffer.  
 Müller, H., s. K. v. Auwers.

- Netz, A., s. R. Stollé.
- Ott, Erwin u. Karl Krämer, Über die Acetonverbindungen der Glycerinsäure-ester 137, 255.
- Peters, Otto, s. B. Helferich.
- Pfeiffer, P., R. Hilpert u. P. Schneider, Trimethyl-brasilonol u. seine Derivate 137, 227.
- Pfeiffer, P. u. H. Hoyer, Phenoxyacetramsäuren 138, 69.
- Pfeiffer, P. u. S. v. Müllenheim, Zur Theorie der Metallhydratationen 137, 9.
- Pfeiffer, P. u. W. Praetorius, Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden 137, 27.
- Porai-Koschitz, A., Zur Theorie der Färbeprozesse 137, 179.
- Praetorius, W., s. P. Pfeiffer.
- Purkert, Renato, s. R. Graf.
- Ramonteanu, E., s. E. Macovski.
- Rao, V. Anna, s. Anna Rao, V. Rothschild, S., s. R. Stollé.
- Rudler, Hedwig, s. R. Graf.
- Scheibler, H., J. Jeschke u. W. Beiser, Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfur-diacetat 137, 322.
- Scherlin, S. M., s. O. A. Seide.
- Scherlin, S. M. u. A. J. Jakubowitsch, Über Arsenderivate organischer Sulfide. Sekundäre Phenyl-( $\beta$ -alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus  $RA_2\begin{matrix} O \\ \diagup \\ C_6H_4S \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}R'$  u. deren Derivate 138, 23.
- Schick, O., s. R. Stollé.
- Schloemer, Alfons, Über den räumlichen Bau phosphoreszierender Gemische 137, 40.
- Schmitz-Hillebrecht, Ernst, s. B. Helferich.
- Schneider, P., s. P. Pfeiffer.
- Seide, O. A., S. M. Scherlin u. G. J. Bras, Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen. Die Umsetzung primärer aromatischer Hydrazine mit Schwermetallsalzen 138, 55. — Über den Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen. Einwirkung oxydierend wirkender Säuren auf primäre aromatische Hydrazine 138, 225.
- Seth, S. R., s. K. Ch. Gulati.
- Silberg, A., s. E. Macovski.
- Slotta, K. H. u. G. Szyszka, Über  $\beta$ -Phenyl-äthylamine. Neue Darstellung von Mescaline 137, 339.
- Sönke, H., s. H. Meerwein.
- Sauknewitsch, J. u. S. Budnitzky, Über die Konstitution des Tribromphenolbroms u. analoger Verbindungen 138, 18.
- Stollé, R., Über die Umsetzung von Diacyldihydrizidchloriden mit Stickstoffnatrium. (Nach Versuchen von O. Kramer, E. Schick u. H. Erbe) 137, 327. — Über Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid 138, 221.
- Szyszka, G., s. K. H. Slotta.
- Theyerl, Sr. Antonella, s. R. Graf.
- Treibs, W., Über das Cymorcin 138, 284. — Über die Polymerisation einiger  $\alpha, \beta$ -ungesättigter cyclischer Ketone durch Alkali u. durch Licht 138, 299.
- Vankataraman, K., s. K. Ch. Gulati.
- Weckman, St., s. G. Komppa.
- Zehenter, Josef, Über Paroxylylsulfon 137, 216.



## Sachregister

- 5-Acetamino-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 375.
- 3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 362.
- 3-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 375.
- 3-(5-)Acetamino-5-(3-)acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 360 (374).
- o-(p)Aceto-carvacrol (H. John) 137, 365 (351).
- Aceton-diessigsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 187.
- Acetonverbindung des Glycerinsäure-äthylesters (E. Ott u. K. Krämer) 137, 256.
- Acetonverbindung des Glycerinsäure-methylesters (E. Ott u. K. Krämer) 137, 256.
- Acetonyl-aceton-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 89.
- 2-Acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 354.
- $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -nitrodihydro-asaron (V. Bruckner) 138, 270, 273.
- $\beta$ -Acetoxy-propiofenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 125.
- Acetyl-aceton-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 89.
- 3-(5-)Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 370 (356).
- Acetyl-n-(iso-)butyryl-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 89.
- Acetylcholine — heterocyclische — (E. Maccovski u. E. Ramon-teanu) 138, 92.
- 5-Acetyl-7-methyl-4-isopropyl-[(4),(5)-benzolo-(1),(8)-oxazol] (H. John) 137, 361.
- 5-(3-)Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 353 bis 354 (368).
- Acetyl-propionyl-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 89.
- Acetyl-styryl-amin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 82.
- Acetyl-trichloroacetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 295, 309.
- Acridol (A. Marzin) 138, 99.
- Acridon (A. Marzin) 138, 99.
- Akazienholz — Der Farbstoff des — (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 58, 294.
- Alkylarsonsäuren — negative Gruppen enthaltende (A. J. Jakobowitsch) 138, 159.
- 1-Alkyl-2-naphthole (K. Ch. Gulati, S. R. Seth u. Venkataraman) 137, 47.
- cis-Allosantensäure (T. Enkvist) 137, 282, 282, 284.
- cis-Allosantensäureanhydrid (T. Enkvist) 137, 279.
- $\gamma$ -Amino-pyridin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 141.
- Amino-p-acetocarvacrol (H. John) 137, 353.
- 3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 362.
- 3-(5-)Amino-5-(3-)acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 359 (373).
- p-Amino-benzylmalonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 190.
- p-Amino-benzylmalonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 202.
- Amino-8-benz(i)thiazol-1,2 (B. Stollé und M. Merkle) 138, 222.
- Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (B. Stollé) 137, 927, 934; 138, 2, 9.
- 6-Amino-5-chlorpyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 257.



- Aminochlornicotinsäure (R. Graf) 138, 257.  
 $\beta$ -Amino-dihydroasaron (V. Bruckner) 138, 269, 272.  
 4-Amino-dipicolinsäure (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 142.  
 3-Amino-4,4'-dipyridylamin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 151.  
 p-Amino-hexahydrobenzylmalonester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 190.  
 p-Amino-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 203.  
 5-Aminonicotinsäure (R. Graf) 138, 248.  
 Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 2, 18.  
 Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol-p-nitrobenzenylazid (R. Stollé) 137, 366.  
 p-Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. V. Peters) 138, 282.  
 2-(3-Amino-pyridin (H. Freytag) 138, 267.  
 5-Amino-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 247.  
 3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 154.  
 Amino-1-tetrazole (R. Stollé) 138, 1.  
 Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 330; 138, 6.  
 Anisal-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 104.  
 Anisal-anishydrazidazid (R. Stollé) 138, 2.  
 Anisal-anishydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 15.  
 Anisal-anishydrazonhydrazid (R. Stollé) 136, 2, 16.  
 2-Anisoyl-2,4-dioxyphenylessigsäuremethylester (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 49.  
 Anthrachinon — Versuch zur Theorie der Substitution im — (K. Lauer) 137, 161.  
 Antiseptica u. Anthelmintica (K. Ch. Gulati, S. R. Seth u. K. Venkataraman) 137, 47.  
 Arsderivate organischer Sulfide (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 28.  
 Arson-essigsäure (A. J. Jakobowitsch) 138, 160.  
 Asaron-pseudonitrosit (V. Bruckner) 138, 265, 266, 270.  
 Asarylaldehyd (V. Bruckner) 136, 269.  
 Ascorbinsäure (E. Ott u. K. Krämer) 137, 255.  
 5-Äthyl-5-allyl-barbitursäure (H. Aspelund) 137, 7.  
 5-Äthyl-5-allyl-barbitursäures Natrium (H. Aspelund) 137, 8.  
 5-Äthyl-5-allyl-1,8-ditriphenylmethyl-barbitursäure (H. Aspelund) 137, 2.  
 Äthyl-arsinsäure (A. J. Jakobowitsch) 138, 161, 166.  
 Äthyl-arsonsäure (A. J. Jakobowitsch) 138, 161, 166.  
 Äthyl-( $\beta$ -äthyl-äthylsulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 87.  
 Äthylbarbitursäure (H. Aspelund) 137, 6.  
 Äthyl- $\beta$ -brom-äthylsulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 30.  
 5-Äthyl-dialursäure (H. Aspelund) 137, 6.  
 Äthyliden-acetophenon — Hydroxylaminderivate des — (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 81.  
 2-Äthyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.  
 Äthylxanthogen-propionsäure (R. Ahlberg) 138, 129.  
 Azobenzoesäure-diäthylester (G. Lock) 138, 51.  
 Azo-1,1'-o-chlorphenyl-5-5'-tetrazol (R. Stollé) 138, 10.  
 Azo-1-1'-diphenyl-5-5'-tetrazol (R. Stollé) 138, 5.  
 Azo-1-1'-di-(p-tolyl)-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 7.  
 Barbitursäuren — Über die Einwirkung von Triphenyl-methylperchlorat auf — (H. Aspelund) 137, 1.  
 Benzal-aceton — Hydroxylaminderivate des — (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 81.  
 Benzal-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 91.  
 Benzal-acetophenon — Über die Hydroxylaminderivate des — (K.

- v. Auwers u. H. Müller) 137, 57.
- Benzal-acetophenon-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 71, 103.
- 3-( $\omega$ -Benzal)-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 371.
- Benzal-amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 14.
- Benzalanilin — Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (E. Macovski u. A. Silberg) 137, 137.
- Benzalbenzhydrazid-azid (R. Stollé) 138, 2.
- Benzal-p-bromacetophenon-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 103.
- Benzal-5-brom-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid (R. Graf) 138, 251.
- Benzanilidimidhydrazid (R. Stollé) 138, 3, 17.
- Benzo- u. Naphthochinon — Konstitution der Reaktionsprodukte (W. Kesting) 138, 215.
- Benzophenone (halogenierte) (J. Ganzmüller) 138, 311.
- Benzoyl-aceton — Hydroxylaminderivate des — (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 81, 115.
- Benzoyl-aceton-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 95.
- Benzoyl-aceton-monoxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 87, 99.
- Benzoyl-amidothionaphthen (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 115.
- Benzoyldiäthylmethyldiamin (R. Graf) 138, 298.
- 2-Benzoyl-2,4-dioxyphenylelessigsäure (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 49.
- Benzoyl-methyldiamin (R. Graf) 138, 298.
- o*-Benzoyl-*o*-oxyphenylelessigsäure (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 47.
- Benzotetrazol (R. Graf) 138, 245.
- Benzylbarbitursäure (H. Aspelund) 137, 7.
- 5-Benzyl-dialursäure (H. Aspelund) 137, 7.
- Benzyl-dioxim (syn-, anti-) (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 89.
- Benzylmalonsäure dimethylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 190.
- Bicyclo-(1,3,3)-nonadion-2,6-tetracarbonsäure-tetramethylester-1,3,5,7 (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 185.
- 3,5-Bis-[benzolazo]-brenzcatechin-1- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 275, 278.
- 3,3'-Bis- $\alpha, \beta$ -benz(i)thiazolyl (R. Stollé u. M. Merkle) 138, 221.
- Bis-3,3'-benz(i)thiazolyl-1,2-dihydrid (R. Stollé u. H. Merkle) 138, 221.
- Bis-3,3'-benz(i)thiazolyl-1,2-dihydrid-Silbersalz (R. Stollé u. M. Merkle) 138, 223.
- Bis-(3,5-dibrom-4-acetoxy-benzyl)-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 199.
- Bis-(3,5-dibrom-4-oxybenzyl)-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 200.
- Bis-Piperiton (W. Treibs) 138, 300.
- Brasilsäure (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 69.
- Brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 277.
- Brenzcatechin-3-(4-)sulfosäure (K. Lauer) 138, 90.
- $\omega$ -Bromacetophenon (A. J. Jakobowitsch) 138, 163.
- 5-Brom-3-acetyl-amino-pyridin (R. Graf) 138, 252.
- 5-Brom-3-amino-pyridin (R. Graf) 138, 245, 251, 252.
- 5-Brom-3-amino-pyridin-chloraurat (R. Graf) 138, 253.
- 5-Brom-3-amino-pyridin-pikrat (R. Graf) 138, 253.
- 5-Brom-3-carbäthoxy-amino-pyridin (R. Graf) 138, 251.
- 5-Brom-3-carbomethoxy-amino-pyridin (R. Graf) 138, 251.
- 5-Brom-2-methoxy-terephthalsäure (A. Marzin) 138, 105.
- 5-Brom-2-methoxy-p-toluylsäure (A. Marzin) 138, 104.
- 5-Brom-4-methyl-salicylsäure (A. Marzin) 138, 104.
- 5-Bromnicotinsäure (R. Graf) 138, 249.
- 5-Brom-2-oxyterephthalsäure (A. Marzin) 138, 105.

- p - Brom - phenylmercuriacetat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 67.
- $\alpha$ -Brom-propionsäure (R. Ahlberg) 138, 129.
- 5-Brom-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 138, 237.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 248.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-azid (R. Graf) 138, 251.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-chlorid (R. Graf) 138, 249.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 262.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäurehydrazid (R. Graf) 138, 250.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäuremethylester (R. Graf) 138, 249.
- 5-Brom-pyridin-3-carbonsäurephenylester (R. Graf) 138, 250.
- 5-Brom-3-pyridyl-carbaminsäure (R. Graf) 138, 252.
- 5-Brom-pyridyl-urethan (R. Graf) 138, 245.
- Bromsantensäure (T. Enkvist) 137, 269.
- 3-Brom-thionaphthen (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 113.
- 3-Brom-thionaphthen-pikrat (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 115.
- 2-Butoxy-chinolin-4-carbonsäureamid (R. Graf) 138, 295.
- 2-Butoxy-chinolin-4-carbonsäure-N-methylol-amid (R. Graf) 138, 296.
- 2-Butoxy-4-chinoloyl-diäthyl-äthylen-diamin (R. Graf) 138, 292.
- 2-Butoxy-4-chinoloyl-diäthyl-methylen-diamin (R. Graf) 138, 296.
- 2-Butoxy-cinchoninsäureamid (R. Graf) 138, 297.
- 2-Butoxycinchoninsäure-N-methylolamid (R. Graf) 138, 292.
- n-Buttersäure- $\beta$ -naphthylester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 49.
- 2-Butyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.
- 1-Butyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.
- 1-Butyryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.
- Cadmiumanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 25.
- Cadmium- $\alpha$ -( $\beta$ )-naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 24.
- Camphocarbonsäure (T. Enkvist) 137, 274.
- $\alpha$ -Campholid (T. Enkvist) 137, 273.
- n-Caprinsäure- $\beta$ -naphtholester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.
- 1-Capryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.
- Carbostyryl (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.
- Carvacrol — Zur Kenntnis des — (H. John) 137, 351, 365.
- Carvacrylacetat (H. John) 137, 351.
- Carvon (W. Treibs) 138, 300.
- Chinaldinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 98.
- Chinolinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 98.
- Chinolin-2-carbonsäure-N-methylolamid (R. Graf) 138, 295.
- $\alpha$ -Chinolyldiazin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.
- $\alpha$ -Chinolyldiazin — Oxydation mit Mercuriacetat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 67.
- Chloracridin (A. Marzin) 138, 102.
- 5-Chlor-6-aminonicotinsäure (R. Graf) 138, 246.
- o-Chloranilin (R. Stollé) 137, 334.
- 1-Chlor-3-äthoxy-2-äthoxy-methylpropen-1 (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 195.
- $\beta$ -Chlor-äthyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 159.
- o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 8.
- o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 8.
- 5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 245, 256.
- 5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 256.
- 5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 262.
- 5-Chlorbenzotriazol-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 245, 257.
- Chlorbenzyl-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 106.
- 1-Chlorbernsteinsäure (V. Anna Rao u. P. C. Guha) 138, 168.
- $\beta$ -Chlor-butyro-phenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 109, 128.

- $\beta$ -Chlor-butryrylchlorid (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 109.
- 5-Chlorcumalinsäuremethylester (R. Graf) 138, 246.
- 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2',2'-dicarbonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 197.
- 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2',2',2'',2''-tetracarbonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 197.
- 1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2',2',2'',2''-tetracarbonsäure-tetraäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 195.
- 4-Chlor-dipicolinsäure (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 142.
- Chloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 318.
- 5-Chlor-6-hydrazinonicotinsäure (R. Graf) 138, 245.
- 5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 256.
- 5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 255.
- 5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid (R. Graf) 138, 255.
- 5-(6)-Chlornicotinsäure (R. Graf) 138, 245.
- 5-Chlornicotinsäurechloridchlorhydrat (R. Graf) 138, 247.
- Chlor-nitro-methan (A. J. Jakubowitsch) 138, 162.
- 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure-methylester (R. Graf) 138, 246.
- o-Chlorphenyl-1-(o-Chlor-phenyl-5'-imino-tetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 333.
- o-Chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 2, 11.
- (o-Chlorphenyl-1'-tetrazolyl-amino-5)-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 333.
- 1-Chlorpropionsäure (V. Anna Rao u. P. C. Guha) 138, 168.
- $\beta$ -Chlor-propiofenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 106.
- $\gamma$ -Chlor-propyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 159.
- 5-Chlor-pyridin-3-aldehyd (R. Graf) 138, 236.
- 5-Chlor-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 138, 237.
- Crotonyl-benzol (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 83.
- Cyancampher (T. Enkvist) 137, 274.
- Cyansantonon (T. Enkvist) 137, 274, 287.
- Cymorcin (W. Treibs) 138, 284.
- Cymorcin-acetat (W. Treibs) 138, 286.
- Di-[ $\alpha$ -acetyl-benzyl]-hydroxylamin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 59, 72.
- 4,4-Di-(4'-acetoxy-flavyl)-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 156.
- Diacetylamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 10.
- Diacetylamino-1-phenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 3.
- Diacetyl-dimercapto-dimethylsulfid (O. Hinsberg) 138, 212.
- Diacetyl-paraoxyxylylsulfon (J. Zehnter) 137, 222.
- Diacidylhydrazidchloride — Umsetzung mit Stickstoffnatrium (R. Stollé) 137, 327.
- Diacridyl (A. Marzin) 138, 100.
- 5,5-Diallyl-barbitursäure (H. Aspelund) 137, 8.
- „Diamantoiden“ Stoffe — Versuche zum Aufbau von — (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 184.
- 3,3'-Diamino-4,4'-dipyridylamin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 152.
- Dianisal-anishydrazonhydrazid (R. Stollé) 138, 16.
- Diaquo-diäthylendiamin-cadmiumanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 26.
- Diaquo-diäthylendiamin-kupferanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 21.
- Diaquo-diäthylendiamin-kupferbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 19.
- Diaquo-diäthylendiamin-kupfer- $\alpha$ -( $\beta$ )-naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 19.
- Diaquo-diäthylendiamin-nickelanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 17.

- Diaquo-diäthylendiamin-nickelbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 16.  
 Diaquo-diäthylendiamin-nickel- $\alpha$ - $\beta$ -naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 14 (15).  
 Diaquo-diäthylendiamin-zinkacetat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 24.  
 Diaterpen (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 184.  
 5,5-Diäthyl-1,8-ditriphenylmethylbarbitursäure (H. Aspelund) 137, 2.  
 Diäthylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 226.  
 3,3-Diäthyl-propen(2)-1,1,8<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>-hexacarbonsäure-hexäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 196.  
 Dibenzhydrazidazid (R. Stollé) 137, 328.  
 Dibenzoflavylen (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 149.  
 N,N-Di- $\beta$ -benzoyl-äthyl)-hydroxylamin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 127.  
 N,N-Di- $\beta$ -benzoyl-äthyl)-hydroxylamin-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 107, 126.  
 Dibenzoyl-methan — Über die Hydroxylamin-derivate des — (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 57, 116.  
 Dibenzoyl-methan-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 64.  
 Dibenzoyl-methan-monoxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 64, 74.  
 Dibenzoylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 222.  
 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzyl-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 201.  
 1,2-Dibrombenzol-3-sulfonsäure (K. Lauer) 138, 90.  
 Dibrombernsteinsäure(meso,d,l) — Einwirkung von HgCl<sub>2</sub> auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 36.  
 2,6-Dibrom-4-chlorphenol-hypobromit (J. Sauknewitschu. S. Budnitzky) 138, 20.  
 Dibrom-cymocerin (W. Treibs) 138, 286.  
 Dibrom-nitro-methan (A. J. Jakubowitsch) 138, 162.  
 3,5-Dibrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol (J. Zehenter) 137, 223.  
 Dibromparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 223.  
 2,6-Dibrom-pyridin-4-aldehyd (R. Graf) 138, 238.  
 Di-(5-brom-8-pyridoyl)-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 250.  
 2,5-Dibromterephthalsäure (A. Marzin) 138, 103.  
 2,5-Dibromtoluylsäure — Zur Kenntnis der — (A. Marzin) 138, 103.  
 2,5-Dibrom-p-xylo (A. Marzin) 138, 103.  
 Dicarvon (W. Treibs) 138, 302.  
 Di-chinolinacetylcholin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 98.  
 Di-[2-(4-chinoloyl)-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 291.  
 Dichloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 298, 305.  
 Dichloracetyl-glykol-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 300, 313, 316.  
 Dichloramino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 10.  
 Dichloramino-1-phenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 4.  
 Dichloramino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 7.  
 Di-o-chlorbenzhydrazid-chlorid (R. Stollé) 137, 827.  
 1,2-Dichlorbenzol-3-(4-)sulfosäure (K. Lauer) 138, 89 (90).  
 2,5-Dichlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 311.  
 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 187, 195.  
 Dichloressigsäuremethylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 312.  
 5,8-Dichlornicotinsäure (R. Graf) 138, 245.  
 Dichlornitro-methyl-arsonsäuren — Versuche zur Darstellung von — (A. J. Jakubowitsch) 138, 159.  
 Dichlorpicolinsäurehydrazid (R. Graf) 138, 245.  
 5,6-Dichlor-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 262.

- Dichlorsaures Natrium (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 300.
- 4,4-Di-[7,4'-(3',4'-)diacetoxy-flavyl-]3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 157.
- Di-dichloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 313.
- Dielektrische Konstanten von Naphthaprodukten — Untersuchungen über die — (T. G. Kowalew u. W. W. Illarionow) 137, 257.
- Diflavyl (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 147.
- Difavylenoxyde (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 146.
- (4,4-Diflavyl-3,3-oxyd)-4,4-glykol (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 155.
- Dihydro-brasilinsäure (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 236.
- Di-jod-methyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 160.
- Diketo-aposantensäure-diäthylester (T. Enkvist) 137, 263, 279.
- $\alpha,\beta$ -Diketo-dihydro-asaron-glyoxim-peroxyd (V. Bruckner) 138, 271.
- Diketo-santensäure-diäthylester (T. Enkvist) 137, 263, 279.
- 1,2-Dimethylbenzol-3-(4)-sulfosäure (K. Lauer) 138, 89.
- 3,5-Dimethyl-cyclohexanon (W. Treibs) 138, 299, 304.
- 2,6-Dimethyl-dinicotinsäurediazid (R. Graf) 138, 261.
- 3,5-Dimethyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 130.
- Dimethylparaoxyzylylsulfon (J. Zehenter) 137, 225.
- 2,4-(2,6-)Dimethylpyridin (H. Freytag) 138, 266.
- 2,6-Dimethyl-pyridin-3,5-dicarbon-säure-tetraäthyldiamid (R. Graf) 138, 261.
- Di-monochloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.
- 3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 353, 359.
- 5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 373.
- Di-p-nitrobenzhydrazidazid (R. Stollé) 137, 385.
- Di-m-nitrobenz-hydrazidechlorid (R. Stollé) 137, 337.
- 3,3'-Dinitro-5,5'-dibrom-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs und G. Jung) 137, 151.
- 3,8'-Dinitro-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 149.
- Dinitro-methoxy-phenoxyessigsäure (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 236.
- Di-m-nitrophenyl-furodiazol (R. Stollé) 137, 337.
- Dinitro-phenyl-pyridinium-chlorid (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 158.
- 4,4'-Dinitrostilben-bromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 32.
- 4,4'-Dinitrostilbendibromid — Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 38.
- 2,4-Dinitrostilbendibromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 31.
- 2,4-Dinitrostilbendibromid — Einwirkung v.  $LiJ$  auf — Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 37, 38.
- 2,4-Dinitrostilbendichlorid — Einwirkung von  $LiBr$  auf — Einwirkung von Calciumbromid auf (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 37, 39.
- Dioxybenzolsulfosäure (K. Lauer) 138, 90.
- Dioxy-difavyl (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 149, 154.
- 4,4'-Dioxydiphenylsulfon (J. Zehenter) 137, 222.
- 3,4'-Dioxy-flaveniumchlorid (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 156.
- 2,4-Dioxy iso-phthalsäure (A. Marzin) 138, 107.
- 2,5-Dioxyterephthalsäure (A. Marzin) 138, 106.
- Dioxy-thymochinon (W. Treibs) 138, 288.
- Diphenyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- Diphenyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- Di-(2-phenyl-4-chinoloyl-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 291.
- Diphenylchlorarsin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 228.

- Diphenyl-disulfid-2,2'-diessigsäure (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 112, 125.
- 3,5-Diphenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 58.
- Diphenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 58, 63, 103, 106, 119.
- 1,5-Diphenyl-pyrazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 105.
- Di- $\alpha$ -Picolinacetylcholin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 97.
- Dipiperiton (W. Treibs) 138, 303.
- Dipropyldisulfid- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure (R. Ahlberg) 138, 130.
- Dipropyldisulfid- $\alpha - \alpha'$ -dicarbonsäure (R. Ahlberg) 138, 128.
- Di-pyridinacetylcholin-hexachloroplatinat (K. Lauer) 138, 98.
- Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 154.
- Di-3,4-pyrido-pyrazin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 155, 156.
- Di-[2-(3-, 4-)pyridoyl]-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 290.
- 4,4'-Dipyridyl-amin und seine Derivate (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 141.
- Disulfid-dipropionsäure (R. Ahlberg) 138, 129.
- 3,5-Disulfophthalsäure (K. Lauer) 138, 88.
- Dithio-dilactylsäure (R. Ahlberg) 138, 129.
- Di-thionaphthyl-(3,3')-keton (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 110.
- Dithio-naphthyl-(3,3')-methyl-äthyl-äther (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 111.
- Dithioxanthylen (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 149.
- Di-p-toluy-hydrasid azid (R. Stollé) 137, 329.
- Di-p-toluy-hydrasidchlorid (R. Stollé) 137, 328.
- Di-p-Tolylarsinchlorid (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 230.
- 4,4-Di-(7,8',4'-Triacetoxy-flavylen)-8,8-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 158.
- Erdölprodukte — Veränderungen der physikalischen Eigenschaften bei Aufbewahren im Licht (Kowalew u. Illarionow) 138, 306.
- Eucarvon (W. Treibs) 138, 300.
- Färbeprozesse — zur Theorie der — (B. Porai-Koschitz) 137, 179.
- Furfurol-diacetat — Über die Einwirkung von Benzopersäure auf — (H. Scheibler u. Mitarb.) 137, 322.
- Furyl-2-äthylamin (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 340.
- Glucoside von p-Nitro-phenol- und p-Amino-phenol und ihre fermentative Spaltung (B. Helferich u. O. Peters) 138, 281.
- Glucosidische Azofarbstoffe (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 275.
- 3- $\beta$ -d-Glucosido-4-oxy-azobenzol-4'-sulfosaures Natrium (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 275, 279.
- Glutacondianil (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 158.
- Glycerinsäure-ester — Über die Acetonverbindungen der — (E. Ott u. K. Krämer) 137, 255.
- Glykolchlorhydrinessigsäureester (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 95.
- Glykol-dimethyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 312.
- Glykoljodhydrinessigsäureester (K. Lauer) 138, 95.
- Glykol-mono-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 300, 313, 319.
- Glyoximperoxyd (V. Bruckner) 138, 269.
- Gossypetin (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 56.
- Halogenide — Ersatz von Brom durch Chlor in organischen — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 25.
- Hexahydro-benzylmalonester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 188.
- Hexahydro-benzylmalonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 188.
- Hexahydroflavon (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 56.

- Hexamethylen-tetramin (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 184.  
 1-Hexyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Miturb.) 137, 51.  
 Homocamphersäure (T. Enkvist) 137, 273.  
 Homopiperonylamin (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 340.  
 Homosantensäure (T. Enkvist) 137, 273, 286.  
 Homosantensäurediäthylester (T. Enkvist) 137, 289.  
 Homosantensäuremononitril (T. Enkvist) 137, 273, 287.  
 Homoveratrylamin (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 340.  
 Hydrazide — symmetrische sekundäre — einiger Pyridin- u. Chinolinmonocarbonsäuren (R. Graf) 138, 289.  
 Hydrazino — Einwirkung oxydierend wirkender Säuren auf primäre aromatische — (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 225.  
 Hydrazin — Oxydationsverlauf bei primären — (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 55.  
 Hydrazine — primäre aromatische — Umsetzung mit Schwermetallsalzen (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 55.  
 6-Hydrazino-5-chlornicotinsäure (R. Graf) 138, 245.  
 6-Hydrazino-5-chlornicotinsäurediäthylamid (R. Graf) 138, 263.  
 Hydrochinondi-p-carbonsäure (A. Marzin) 138, 106.  
 $\beta$ -Hydroxylamino-benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 59.  
 $\alpha$ -[ $\alpha$ -Hydroxylamino-benzyl]-acetophenon-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 75.  
 7-Hydroxy-3,3',4',5'-tetramethoxyflavon (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 53.  
 $\alpha$ -Jod-chinolin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.  
 5-Jod-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 253.  
 5-Jod-pyridin-3-carbonsäureamid (R. Graf) 138, 254.  
 5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 254.  
 5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 254.  
 5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-phenylester (R. Graf) 138, 253.  
 Isoamyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 36.  
 Isoamyl- $\beta$ -oxy-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 35.  
 Isophoron (W. Treibs) 138, 299.  
 Isopropylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 4.  
 Isosantensäure (T. Enkvist) 137, 279, 280.  
 Isosantensäure (T. Enkvist) 137, 263, 265.  
 Isoxazole (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 102.  
 Isoxazoline (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 102.  
 Makodylsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 164.  
 p-Keto-hexahydrobenzylmalonester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 188, 192.  
 p-Keto-hexahydrobenzylmalonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 205.  
 Konstitution und Reaktionsfähigkeit (K. Lauer) 137, 161.  
 Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten (W. Kesting) 138, 215.  
 Kupferanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 21.  
 Kupferbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 20.  
 Kupfer-naphthalinsulfonat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 10.  
 Kupfer- $\alpha$ ( $\beta$ )-naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 18.  
 Lotoflavin-trimethyläther (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 55.  
 Mescaline — Neue Darstellung von — (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 339.



- Mescaldehydchlorid (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 346.
- Meso-dibrombernsteinsäure — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf —. Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 36, 38.
- Metahemipinsäure (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Metallhydratationen — Zur Theorie der — (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 9.
- Methoxy-benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 105.
- 3-Methoxyflaveniumchlorid (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 47.
- 3-Methoxy-flavenium-perchlorat (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 47.
- 3-Methoxy-flaveniumsals (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 146.
- 4-Methoxy-3'- $\beta$ -D-glucosido-4'-oxyazobenzol (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 275, 279.
- 3-Methoxy-phenoxy-acetamid (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 71.
- 7-(3-Methoxy-phenoxy)-acetessigsäureester (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 69.
- 7-(3-Methoxy-phenoxy)-citramalsäure (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 69, 75.
- $\alpha$ -(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-asparaginsäure (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 74.
- 5-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-acetamid (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 74.
- 5-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-essigsäureäthylester (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 73.
- p-Methoxy-phenyl-äthylamin (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 340.
- 4-Methoxystilbendibromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 32. — Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 38.
- 4-Methoxyzimtsäuredibromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf —. Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 84, 88.
- Methylacridon (A. Marzin) 138, 102.
- Methyl-arsinsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- Methyl-arsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- 3-Methyl-cyclohexanon (W. Treibs) 138, 299.
- Methyl-dichlor-arsin (A. J. Jakubowitsch) 138, 166.
- Methyl-di-phenyl-pyrazolin (E. Maccovski u. A. Silberg) 137, 132.
- Methylendibenzamid (R. Graf) 138, 293.
- $\beta$ -Methylglutarsäurediäthylester (T. Enkvist) 137, 274.
- 8-Methyl-o-mercapto-phenyllessigsäure (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 112.
- 2-Methyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 49.
- 6-Methylnicotinsäuresäure (R. Graf) 138, 261.
- N-Methylolamide einiger Pyridin- u. Chinolinmonocarbonsäuren (R. Graf) 138, 292.
- 3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 82, 107, 121.
- 2-(3,4,)-Methylpyridin (H. Freytag) 138, 266.
- 6-Methyl-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 261.
- 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure-N-methylolamid (R. Graf) 138, 293.
- Methyl-thionaphthyl-keton (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 110.
- Monoäthylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 226.
- Monochloracetyl-diäthylenglykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.
- Monochloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 298.
- Monochloracetyl-glykol-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 319.
- Monochloracetyl-triäthylenglykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.
- Monochloressigsäuremethylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 319.
- Mono-dichloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 311.

- Monomethyl-paraoxyxylylsulfon (J. Zehner) 137, 225.  
 Mono-mono-chloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.  
 Mono-oxy-santensäure (T. Enkvist) 137, 263, 279.  
 Mono-trichloracetyl-trimethylen-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 320.  
 Mono-trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 321.  
 Myricetin (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 55.
- Natrium-malonester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 137.  
 Natriumphenyarsenit (A. J. Jakubowitsch) 138, 163.  
 Natriumsantonon (T. Enkvist) 137, 274.  
 Nickelanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 17.  
 Nickelbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 16.  
 Nickel- $\alpha$ -( $\beta$ -naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 13, 14.  
 6-Nitro-3-acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 368.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 357.  
 5-Nitro-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 372.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 358.  
 5-Nitro-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 372.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-benzyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 358.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 358.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 357.  
 3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 356.  
 5-Nitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 371.  
 $\beta$ -Nitro-asaron (V. Bruckner) 138, 269.  
 p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 12.  
 m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 15.  
 p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazid-azid (R. Stollé) 138, 12.  
 m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazid-azid (R. Stollé) 138, 15.  
 m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazid-chlorid (R. Stollé) 138, 14.  
 p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazid-chlorid (R. Stollé) 138, 11.  
 p-Nitro-benzylmalonester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 190.  
 p-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 202.  
 3-Nitro-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 148.  
 p-Nitrophenol- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. O. Peters) 138, 282.  
 p-Nitro-phenylmercuriacetat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 66.  
 p-Nitrophenyl-1'-(p-Nitrophenyl-5'-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 336.  
 m-Nitrophenyl-1'-(m-Nitrophenyl-5'-imino-tetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 338.  
 p-Nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 2.  
 m'-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-m-nitrophenyl-1-tetrazol (R. Stollé) 137, 338.  
 (p-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-p-nitrophenyl-1-tetrazol (R. Stollé) 137, 336.  
 5-[3-Nitro-4-pyridyl-amino]-penta-dienal (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 158.  
 3-Nitro-pyridyl-pyridiniumchlorid (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 157.  
 Nitrosocymorcin (W. Treibs) 138, 287.  
 4-Nitrostilbendibromid — Einwirkung von HgCl<sub>2</sub> auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 31.  
 4-Nitrostilbendibromid — Einwirkung von LiJ auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 37.

- 4-Nitrostilbendichlorid — Einwirkung von LiBr auf —. Einwirkung von Calciumbromid auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 87, 89.
- 3-Nitro-5,8',5'-tribrom-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 148.
- 4-Nitrozimtsäuredibromid — Einwirkung von HgCl<sub>2</sub> auf —. Einwirkung von NaJ auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 84, 88.
- Orthodichloressigsäure-äthylen-butylester** (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 800, 816.
- Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester** (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 800, 814.
- Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester** (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 810.
- β-Oxamino-butyrophenon-oxim** (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 92.
- Oxamino-oxim** (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 58.
- 2-Oxo-thionaphthen-2,3-dihydrid** (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 114.
- 3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol** (H. John) 137, 353, 868.
- β-Oxy-äthyl-arsonsäure** (A. J. Jakubowitsch) 138, 159.
- p-Oxy-beuzyliden-malonester** (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 190.
- 6-Oxy-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure-methylester** (R. Graf) 138, 258.
- Oxydationsverlauf bei primären Hydrazinen** (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 225.
- Oxyflaetin** (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 294.
- 3-Oxyflaveniumsalze** (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 145.
- p-Oxy-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester** (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 205.
- γ-Oxy-β-nitro-pyridin** (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 159.
- Oxyphenyl-paraoxytolylsulfon** (J. Zehenter) 137, 222.
- 4-Oxypyridin** (R. Graf) 138, 241.
- 5-Oxy-pyridin-3-carbonsäure** (R. Graf) 138, 254.
- 2-(3,-)Oxy-thionaphthen** (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 112, 115.
- Oxy-thymochinon** (W. Treibs) 138, 287.
- α-m-Oxytolylsulfon** (J. Zehenter) 137, 222.
- Paraoxyxylylsulfon** (J. Zehenter) 137, 225.
- Paraoxyxylylsulfonmonosulfosäure** (J. Zehenter) 137, 224.
- Pentaacetyloxyfisetin** (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 294.
- Pentahydroxyflavon** (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 53, 294.
- Pentahydroxyflavonpentacetat** (K. Ch. Gulati und Venkataraman) 137, 294.
- Pentahydroxyflavonpenta-methyläther** (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 294.
- Pentamethyloxyfisetin** (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 294.
- 1-Pentyl-2-naphthol** (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.
- γ-Phenoxy-acetessigester** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 76.
- γ-Phenoxy-citramalsäure** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 79.
- γ-Phenoxy-citramalsäure-dimethylester** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 79.
- α-Phenoxymethyl-asparaginsäure** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 78.
- 5-Phenoxymethyl-hydautoin-5-essigsäure** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 77.
- 5-Phenoxymethyl-hydantoin-5-essigsäure-äthylester** (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 138, 77.
- Phenyl-(β-alkyl-sulfid)-arsonsäuren des Typus**  $RA_2 \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ OH \end{matrix} \cdot C_2H_4S \cdot R'$  (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 23.

- 3-Phenyl-5-anisyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 104.
- Phenylarsinoxyd (A. J. Jakubowitsch) 138, 163, 166.
- Phenyl-arsinsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- Phenyl-arsinsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161.
- Phenylarsinsaures Phenylhydrazin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 229.
- Phenylarsonsäure (A. J. Jakubowitsch) 138, 161, 163, 166.
- Phenylaronsaures Phenylhydrazin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 228.
- $\beta$ -Phenyläthylamine (K. H. Slotta u. G. Szyska) 137, 339.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 30.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin (S. M. Scherlin und A. J. Jakubowitsch) 138, 32.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-arsonsäure (S. M. Scherlin und A. J. Jakubowitsch) 138, 33.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 35.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 34.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 36.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 39.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 39.
- Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 38.
- $\beta$ -Phenyl-benzal-acetophenon-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 105.
- Phenyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 37.
- Phenyldichlorarsin (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 32, 165, 228.
- Phenylhydrazin, Oxydation mit Chlorsäure (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.
- Phenylhydrazin, Oxydation mit Jodsäure (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.
- Phenylhydrazin-arsonat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.
- 2-Phenyl-2'-isopropyl-6'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 137, 376.
- 3-Phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 112, 124.
- Phenylmercuriacetat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 66.
- 3-Phenyl-5-methylisoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 110, 112, 122.
- 1-Phenyl-1-phenyl-amino-butanon-3 (E. Macovski u. A. Silberg) 137, 132.
- Phloroglucinäther (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 137, 186.
- Phosphoreszierende Gemische — Über den räumlichen Bau — (A. Schloemer) 137, 40.
- Photoprodukte von Pyridinabkömmlingen — Bildung im spektral zerlegten UV-Licht (H. Freytag) 138, 264.
- $\alpha$ -Picolinacetyloholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 97.
- 4-(N-Piperidyl)-picolinsäure (R. Graf) 138, 239.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin (R. Graf) 138, 239, 242.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure (R. Graf) 138, 240.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-chlorhydrat (R. Graf) 138, 241.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-jodhydrat (R. Graf) 138, 242.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 242.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-chloraurat (R. Graf) 138, 243.
- 4-Piperidyl-pyridinium-dichlorhydrat (R. Graf) 138, 239.
- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-jodmethylat (R. Graf) 138, 243.

- 4-(N-Piperidyl)-pyridin-pikrat (R. Graf) 138, 248.  
 Piperiton (W. Treibs) 138, 300.  
 Polycarvon (W. Treibs) 138, 300, 302.  
 Polymerisation einiger  $\alpha, \beta$ -ungesättigter cyclischer Ketone durch Alkali u. durch Licht (W. Treibs) 138, 299.  
 Propenyl-phenyl-ke-ton (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 83.  
 1-Propionyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 48.  
 1-Propyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 401.  
 2-Propyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.  
 Propyl-phenyl-ke-ton- $\beta$ -formhydroxamsäure (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 95.  
 Pyrazolin-carbonamid (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 106.  
 Pyreniumsälze — Zur Kenntnis der Oxydation von — (W. Dilthey u. W. Hörschen) 138, 42.  
 Pyridinacetylcholinchlorid (K. Lauer) 138, 95.  
 Pyridinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 97.  
 Pyridin- $\beta$ -carbonsäure-diäthylamide — Über einige kernsubstituierte — (R. Graf) 138, 259.  
 Pyridin-2-(3-)carbonsäure-N-methylolamid (R. Graf) 138, 293 (294).  
 Pyridin-3,5-dicarbon-säure-tetraäthyl-diamid (R. Graf) 138, 260.  
 2,3,4,5-Pyridin-tetracarbonsäure (H. Freytag) 138, 267.  
 N- $\gamma$ -Pyridyl- $\gamma$ -pyridon (R. Graf) 138, 239.  
 4'-Pyridyl-3,4-pyrido-triazol (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 152.  
 Pyroarsensäure (Seide, Scherlin u. Brae) 138, 228.  
 Quecksilber als Sulfurierungskatalysator (K. Lauer) 138, 81.  
 Quecksilberdiphenyl (Seide, Scherlin u. Brae) 138, 67.  
 Quercetagein-hexamethyläther (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 55.  
 Ring-Kettenta-omerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen — Untersuchungen über die — (H. Merwein u. H. Sönke) 137, 295.  
 Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe (R. Graf) 138, 231.  
 Santen (T. Enkvist) 137, 261.  
 $\alpha$ -Santenol (T. Enkvist) 137, 261.  
 Santenon (T. Enkvist) 137, 262.  
 Santenon u. Santensäure — Über die Konstitution von — (T. Enkvist) 137, 261.  
 Santenonalkohol (T. Enkvist) 137, 276, 292.  
 Santenoncarbonsäure (T. Enkvist) 137, 274, 288.  
 Santenoncarbonsäure-äthylester (T. Enkvist) 137, 275, 289.  
 Santensäure (T. Enkvist) 137, 262.  
 Santensäureanhydrid (T. Enkvist) 137, 273, 286.  
 Santolid (T. Enkvist) 137, 273.  
 Scutellarsin-6,4'-dimethyläther (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 55.  
 Silbersalz des Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrids (R. Stollé u. M. Merkle) 138, 223.  
 Stereochemie des Schwefels (R. Ahlberg) 138, 128.  
 Stereoisomere Dipropyldisulfid- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäuren (R. Ahlberg) 138, 128.  
 Stilbendibromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 80.  
 Stilbendibromid — Einwirkung von LiJ auf —. Einwirkung von NaJ auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 37, 38.  
 Stilbendichlorid — Einwirkung von LiBr auf —. Einwirkung von NaJ auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 37, 38.  
 $\alpha$ -Sulfid-dibuttersäure (R. Ahlfeld) 138, 128.  
 3-Sulfophthalsäure (K. Lauer) 138, 88.  
 4-Sulfophthalsäureanhydrid (K. Lauer) 138, 88.  
 Sulfurierungskatalysator — Quecksilber als — (K. Lauer) 138, 81.

- 3,5,3',5'-Tetrabrom-dipyridyl-amin (G. Koenigs u. G. Jung) 137, 144.
- 2'-4'-2,5-Tetrachlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 312.
- Tetracetyl-p-Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich und O. Peters) 138, 282.
- Tetracetyl-brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 276.
- Tetracetyl-p-nitrophenol- $\beta$ -d-Glucosid (B. Helferich u. O. Peters) 138, 281.
- Tetrahydroxyflavon (K. Ch. Gulati u. K. Venkataraman) 137, 56.
- Tetrajod-dimethyl-arsensäure (A. J. Jakobowitsch) 138, 162.
- Tetraphenylacetazotrien (R. Stollé) 138, 2.
- Thionaphthen-3-aldehyd (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 120.
- Thionaphthen-3-carbonsäure (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 110.
- Thionaphthen-3-carbonsäureamid (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 118.
- Thionaphthen-3-carbonsäure-anilid (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 118.
- Thionaphthyl-3-carbonsäure-chlorid (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 118.
- Thionaphthengruppe — Untersuchungen in der — (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 109.
- Thionaphthyl-3-magnesiumbromid (G. Komppa u. St. Weckman) 138, 110.
- p-Tolyldichlorarsin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 230.
- Triäthoxy-benzaldehyd (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 348.
- 3,4,5-Triäthoxybenzoesäure (K. H. Slotta und G. Szyszka) 137, 347.
- 1,2,3-Triäthoxy-benzol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 349.
- 3,4,5-Triäthoxy-benzoylchlorid (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 348.
- 3,4,5-(2,3,4-)Triäthoxy- $\omega$ -nitrostyrol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 348.
- $\beta$ -[3,4,5-(2,3,4-)Triäthoxy-phenyl]-äthylamin (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 347.
- $\beta$ -[2,3,4-(3,4,5-)Triäthoxy-phenyl]-äthylamin-hydrochlorid (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 350.
- Triäthylendiamin-cadmiumbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 25.
- Triäthylendiamin-cadmium- $\beta$ -naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 25.
- Triäthylendiamin-nickelanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 18.
- Triäthylendiamin-nickelbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 17.
- Triäthylendiamin-nickel- $\alpha$ -( $\beta$ )naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 14 (15).
- Triäthylendiamin-zinkbenzoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 23.
- Triäthylendiamin-zink- $\alpha$ -( $\beta$ )naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 22 (23).
- 2,4,6-Tribromanilin (J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky) 138, 21.
- 2,4,6-Tribromphenol (J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky) 138, 22.
- Tribromphenolbrom und analoge Verbindungen — Über die Konstitution des — (J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky) 138, 18.
- 2,4,6-Tribromphenolhypochlorit (J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky) 138, 21.
- 3,5,6-Tribrom-2-oxy-1,4-dimethylbenzol (J. Zehenter) 137, 223.
- Trichlor-acetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 295, 308.
- Trichloracetyl-glykol-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 309.
- Trichloracetyl-trimethylenglykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 303, 305.
- 2,4,6-Trichloranilin (J. Ssuknewitsch u. S. Budnitzky) 138, 22.

- 2', 2, 5 - Trichlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 312.
- Trichloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 295, 309.
- Trichlor-nitrosobutan (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 186.
- 2, 3, 4-Trichlor-pyridin (R. Graf) 138, 235.
- 4, 5, 6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd (R. Graf) 138, 233.
- 4, 5, 6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 138, 234.
- 4, 5, 6-Trichlor-pyridin-2-methanol (R. Graf) 138, 235.
- 2, 3, 4-Trimethoxy-benzaldehyd (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 247.
- 2, 4, 5-Trimethoxy-benzaldehyd (V. Bruckner) 138, 269.
- 3, 4, 5-Trimethoxy-benzoesäure (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 343.
- 1, 2, 3-Trimethoxy-benzol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 346.
- 2, 4, 5-Trimethoxy-nitrobenzol (V. Bruckner) 138, 268, 269, 271.
- 3, 4, 5-(2, 3, 4-)Trimethoxy- $\omega$ -nitrostyrol (K. H. Slotta und G. Szyszka) 137, 346.
- Trimethoxy-phenyl-äthylamine (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 340.
- 2, 4, 5-Trimethoxy-propenyl-benzol (V. Bruckner) 136, 263.
- Trimethyl-brasilon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-brasilon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 228, 235.
- Trimethyl-brasilonol u. seine Derivate (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 227.
- Trimethyl-brasilonol — Oxydativer Abbau des — (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 243.
- Trimethyl-brasilonol-methyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- $\alpha$ -( $\beta$ -)Trimethylbrasilopinakon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 229, 238.
- Trimethyl-brom-brasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-brom-brasilon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-brom-brasilonol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-brom-brasilonol-methyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-brom-desoxybrasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethyl-desoxybrasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.
- Trimethylentrisulfid (O. Hinsberg) 138, 214.
- $\gamma$ -Trimethylentrisulfid-perchlorat (O. Hinsberg) 138, 210.
- $\gamma$ -Trimethylentrisulfid-pikrat (O. Hinsberg) 138, 211.
- 2, 4, 6-Trimethyl-pyridin (H. Freytag) 138, 266.
- 3, 7, 4'-Trioxy-flavenium-chlorid (W. Dilthey u. W. Höschel) 138, 157.
- Triphenylarsin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 223.
- 3, 5, 5-Triphenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 105.
- Triphenyl-methyl-perchlorat — Einwirkung auf Barbitursäuren (H. Aspelund) 137, 1.
- Triphenylpiperidonsynthese — Mechanismus der Ch. Mayerschen — (E. Macovski u. A. Silberg) 137, 131.
- Tri-p-tolylarsin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 230.
- Tri-(4-pyridyl-amid) der phosphorigen Säure (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 145/146.
- p-Tolylaldazin (R. Stollé) 137, 328.
- Tolylsäure (A. Marzin) 138, 103.
- p-Tolylalamino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 6.
- p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 6.
- [(p-Tolylimino-äthoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 332.
- [(p-Tolyl-imino-methoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 332.
- p-Tolyl-1'-(tetrazolylamino-5')-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 330.

- p-Tolyl-1'-(tolyl-5-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazol-dihydrid - 4,5 (R. Stollé) 137, 330.
- Ultraviolette Strahlen — Einwirkung auf Pyridin (H. Freytag) 138, 264.
- n-Valeriansäure- $\beta$ -naphtholester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.
- 1-Valeryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.
- Veronalnatrium (H. Aspelund) 137, 5.
- Waldensche Umkehrungen — Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei — (V. Anna Rao u. P. C. Guha) 138, 167.
- o-Xylol-3-sulfosäure (K. Lauer) 138, 89.
- Zimtaldehyd-phenylhydrazon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 105.
- Zinkanisat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 28.
- Zink- $\alpha$ -( $\beta$ )-naphthoat (P. Pfeiffer u. S. v. Müllenheim) 137, 22.
- Zimtsäuredibromid — Einwirkung von  $HgCl_2$  auf —. Einwirkung von  $NaJ$  auf — (P. Pfeiffer u. W. Praetorius) 137, 33, 38.







## Formelregister

### C<sub>3</sub>-Gruppe

$C_2H_3O_2Cl_2$  Dichloressigsäure-methylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 313.

### C<sub>4</sub>-Gruppe

$C_4H_5O_3Cl_2$  Trichlor-acetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 309.

$C_4H_5O_3Cl_2$  Mono-dichloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 311.

$C_4H_7O_2Cl$  Glykolchlorhydrinessigsäureester (K. Lauer) 138, 95.

$C_4H_7O_2J$  Glykoljodhydrinessigsäureester (K. Lauer) 138, 95.

$C_4H_7O_2Cl$  Mono-monochloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.

$C_4H_9BrS$  Äthyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 30.

### C<sub>5</sub>-Gruppe

$C_5H_7NCl_3$  2,3,4-Trichlor-pyridin (R. Graf) 138, 236.

$C_5H_7O_3Cl_3$  Mono-trichloracetyl-trimethylenglykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 320.

$C_5H_9O_3Cl_2$  Dichloracetyl-glykol-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 316.

Ortho-dichloressigsäure-äthylmethyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 315.

$C_5H_9O_3Cl$  Monochloracetyl-glykol-methyläther (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 319.

### C<sub>6</sub>-Gruppe

$C_6H_5O_3N$  5-Oxy-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 255.

$C_6H_5O_3N_2$  5-Amino-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 248.

$C_6H_7O_4Cl_2$  Di-monochloracetyl-glykol (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 317.

$C_6H_{10}O_3S_2$  Diacetyl-dimercapto-dimethylsulfid (O. Hinsberg) 138, 213.

— 6 IV —

$C_6H_7ONCl_2$  4,5,6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd (R. Graf) 138, 234.

$C_6H_7O_3N_2Cl$  5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 256.

$C_6H_7ONCl$  5-Chlor-pyridin-3-aldehyd (R. Graf) 138, 237.

$C_6H_7ONCl_2$  4,5,6-Trichlor-pyridin-2-methanol (R. Graf) 138, 235.

- $C_6H_4O_4NBr$  5-Brom-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 248.  
 $C_6H_4O_4NJ$  5-Jod-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 253.  
 $C_6H_4O_4N_2J$  5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-amid (R. Graf) 138, 254.  
 $C_6H_4O_4N_2Cl$  6-Amino-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 258.  
 $C_6H_4O_4N_2Cl$  5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 256.  
 $C_6H_4ON_2Br$  5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid (R. Graf) 138, 250.  
 $C_6H_4ON_2Cl$  5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid (R. Graf) 138, 256.  
 $C_6H_{11}O_4N_2As$  Phenylhydrazin-arsonat (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 227.  
 $C_6H_{10}O_4SAs$  Äthyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsensäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 37.

## — 6 V —

- $C_6H_4ONClBr$  5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-chlorid (R. Graf) 138, 249.

**C<sub>7</sub>-Gruppe**

- $C_7H_{12}O_4$  Acetonverbindung des Glycerinsäure-methylesters (E. Ott u. K. Krämer) 137, 256.

## — 7 III —

- $C_7H_5N_4Cl$  o-Chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 11.  
 $C_7H_5O_2N_4$  Amino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 13.  
 $C_7H_5N_4Cl$  Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 9.  
 $C_7H_8O_2N_2$  Pyridin-2-carbonsäure-N-methylol-amid (R. Graf) 138, 293.  
 $C_7H_{11}O_3Cl_3$  Mono-trichloroacetyl-dioxy-tetramethyl-methan (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 321.  
 $C_7H_{10}SBr$  Isoamyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 36.  
 $C_7H_{10}OS$  Isoamyl- $\beta$ -oxy-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 35.

## — 7 IV —

- $C_7H_4O_4N_2Cl$  5-Chlor-benzotriazol-3-carbonsäure (R. Graf) 138, 257.  
 $C_7H_4O_4NBr$  5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 250.  
 $C_7H_4O_4NJ$  5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 254.  
 $C_7H_4ON_2Br$  5-Brom-3-acetyl-amino-pyridin (R. Graf) 138, 252.  
 $C_7H_4O_4N_2Cl$  6-Amino-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 258.  
 $C_7H_7O_4N_2Br$  5-Brom-3-carbomethoxy-amino-pyridin (R. Graf) 138, 251.  
 $C_7H_5O_4NCl$  6-Oxy-5-chlor-pyridin-3-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 258.

**C<sub>8</sub>-Gruppe**

- $C_8H_6O_4$  2,5-Dioxyterephthalsäure (A. Marzin) 138, 106.  
 $C_8H_5N_4$  Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 7.  
 $C_8H_{14}O_4$  Acetonverbindung des Glycerinsäure-äthylesters (E. Ott u. K. Krämer) 137, 256.

## — 8 III —

- $C_8H_6O_2Br$  5-Brom-2-oxyterephthalsäure (A. Marzin) 138, 105.  
 $C_8H_7O_2Br$  5-Brom-4-methyl-salicylsäure (A. Marzin) 138, 104.  
 $C_8H_8SBr$  Phenyl- $\beta$ -brom-äthyl-sulfid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 88.  
 $C_8H_{10}O_2N_2$  6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure-N-methyloyl-amid (R. Graf) 138, 294.  
 $C_8H_{11}O_2Cl$  1-Chlor-2,2-diäthyl-äthylen-2<sup>o</sup>,2<sup>o</sup>-dicarbonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 197.  
 $C_8H_{11}O_2Cl_2$  Ortho-dichlorsäure-äthylen-n-butylester (H. Meerwein u. H. Sönke) 137, 315.

## — 8 IV —

- $C_8H_7O_2N_4Cl$  5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 256.  
 $C_8H_8O_2NJ$  5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 254.  
 $C_8H_9O_2N_2Br$  5-Brom-3-carbäthoxy-amino-pyridin (R. Graf) 138, 251.  
 $C_8H_9O_2SN_2.H_2O$  1,2-Dimethylbenzol-3-sulfosaures Na (K. Lauer) 138, 89.  
 $C_8H_{10}O_2N_3Cl$  5-Chlor-6-hydrazino-pyridin-3-carbonsäure-äthylester (R. Graf) 138, 255.

 $C_9$ -Gruppe

- $C_9H_{12}O_3$  cis-Allosantensäureanhydrid (T. Enkvist) 137, 284.  
 $C_9H_{13}O_4$  Isosantensäure (T. Enkvist) 137, 265, 280.  
 $C_9H_{14}O_4$  cis-Allosantensäure (T. Enkvist) 137, 282.  
 trans-Santensäure (T. Enkvist) 137, 283.  
 $C_9H_{14}O_5$  Mono-oxy-santensäure (T. Enkvist) 137, 280.  
 $C_9H_{16}O$  Santenonalkohol (T. Enkvist) 137, 292.

## — 9 III —

- $C_9H_7O_2Br$  5-Brom-2-methoxy-p-toluylsäure (A. Marzin) 138, 104.  
 5-Brom-2-methoxy-terephthalsäure (A. Marzin) 138, 105.  
 $C_9H_9ON$  3-Phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 125.  
 $C_9H_{11}O_5N$  2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol (V. Bruckner) 138, 271.

## — 9 IV —

- $C_9H_9O_2N_2S_3.H_2O$   $\gamma$ -Trimethyltrisulfid-pikrat (O. Hinsberg) 138, 211.  
 $C_9H_{11}O_2NCl$  Pyridinacetylcholinchlorid (K. Lauer) 138, 95.  
 $C_9H_{13}O_2NJ$  Pyridinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 97.

 $C_{10}$ -Gruppe

- $C_{10}H_8N_4$  Di-3,4-pyrido-pyrazin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 156.  
 $C_{10}H_7N_6$  4'-Pyridyl-3,4-pyrido-triazol (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 152.  
 $C_{10}H_9N_4$  Di-3,4-pyrido-dihydro-pyrazin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 155.  
 $C_{10}H_9N_6$  3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyrido-triazol (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 154.  
 $C_{10}H_9N_5$  Dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 146.

- $C_{10}H_{10}N_4$  3-Amino-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 151.  
 $C_{10}H_{11}N_6$  Isopropylidenamino-1-phenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 4.  
 3,3'-Diamino-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 153.  
 $C_{10}H_{12}O_3$  Oxy-thymochinon (W. Treibs) 138, 287.  
 $(C_{10}H_{14}O)_n$  Polycarvon (W. Treibs) 138, 302.  
 $C_{10}H_{14}O_3$  Santenoncarbonsäure (T. Enkvist) 137, 289.  
 $C_{10}H_{14}N_2$  4-(N-Piperidyl)-pyridin (R. Graf) 138, 242.  
 $C_{10}H_{16}O_4$  Homosantensäure (T. Enkvist) 137, 287.

## — 10 III —

- $C_{10}H_8N_4Br_4$  3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 147.  
 $C_{10}H_7O_4N_2$  3,3'-Dinitro-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 150.  
 $C_{10}H_9O_3N_4$  3-Nitro-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 148.  
 $C_{10}H_9O_3N_2$  5-[3-Nitro-4-pyridyl-amino]-penta-dienal (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 160.  
 $C_{10}H_{11}OCl$   $\beta$ -Chlor-butyrophenon (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 129.  
 $C_{10}H_{11}ON$  3-Methyl-5-phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 122.  
 3-Phenyl-5-methyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 122.  
 $C_{10}H_{11}O_2Cl$  1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2<sup>3</sup>,2<sup>3</sup>,2<sup>3'</sup>,2<sup>3'</sup>-tetracarbonsäure (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 197.  
 $C_{10}H_{11}O_2N_2$  Benzoyl-aceton-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 98.  
 $C_{10}H_{13}O_2Br_2$  Dibrom-cymorein (W. Treibs) 138, 287.  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  Nitrosocymorein (W. Treibs) 138, 287.  
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$   $\beta$ -Oxamino-butyrophenon-oxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 93.  
 $C_{10}H_{15}O_2N$  Homosantensäuremononitril (F. Enkvist) 137, 287.

## — 10 IV —

- $C_{10}H_8O_2N_4Br_3$  3-Nitro-5,3',5'-tribrom-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 149.  
 $C_{10}H_8O_4N_2Br_2$  3,3'-Dinitro-5,5'-dibrom-4,4'-dipyridyl-amin (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 151.  
 $C_{10}H_9O_3N_2Cl$  3-Nitro-4-pyridyl-pyridinium-chlorid (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 159.  
 $C_{10}H_{13}ON_2Cl_2$  5,6-Dichlor-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 262.  
 $C_{10}H_{13}ON_2Cl$  5-Chlor-benzotetrazol-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 263.  
 $C_{10}H_{13}ON_2Br$  5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 138, 262.  
 $C_{10}H_{14}O_2NCl$   $\alpha$ -Picolinacetylcholinchlorid (K. Lauer) 138, 96.  
 $C_{10}H_{14}O_2NJ$   $\alpha$ -Picolinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramon-teanu) 138, 97.  
 $C_{10}H_{16}O_2SAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfid)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 31.  
 $C_{10}H_{16}O_2SAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 34.

## — 10 V —

- $C_{10}H_{14}O_2ClSAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-sulfon)-arsinchlorid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 188, 35.  
 $(C_{10}H_{14}N_3 \cdot H)$ . AuCl, 4-(N-Piperidyl)-pyridin-chloraurat (R. Graf) 188, 248.

 $C_{11}$ -Gruppe

- $C_{11}H_{10}O_2N_2$  Chinolin-2-carbonsäure-N-methylol-amid (R. Graf) 188, 295.  
 $C_{11}H_{11}O_2N_5$  Diaethylamino-1-phenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 188, 4.  
 $C_{11}H_{18}O_2N \cdot H_2O$  Propyl-phenyl-keton- $\beta$ -formhydroxamsäure (K. v. Auwers u. H. Müller) 187, 96.  
 $C_{11}H_{15}O_2N$  2,3,4-Trimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 187, 347.  
 $C_{11}H_{14}O_2N_3$  4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure (R. Graf) 188, 241.  
 $C_{11}H_{16}ON_3$  6-Methyl-pyridin-3-carbonsäure-diäthylamid (R. Graf) 188, 261.  
 $C_{11}H_{17}N_3J$  4-(N-Piperidyl)-pyridin-jodmethylat (R. Graf) 188, 248.

## — 11 IV —

- $C_{11}H_{10}O_2N_2Cl$  Diaethylamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 188, 10.  
 $C_{11}H_{17}S_2As$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-jod-arsin (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 188, 32.

## — 11 V —

- $C_{11}H_{15}O_2SAsJ$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-äthyl-methyl-sulfonium-jodid)-arsonsäure (S. Scherlin u. A. Jakubowitsch) 188, 38.

 $C_{12}$ -Gruppe

- $C_{12}H_{16}O_2$  5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 354.  
 3-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 369.  
 $C_{12}H_{16}O_3$  Cymorcin-acetat (W. Treibs) 188, 286.  
 $C_{12}H_{16}O_7$  Brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 187, 278.  
 $C_{12}H_{18}O_3$  Santenoncarbonsäureäthylester (T. Enkvist) 187, 289.

## — 12 III —

- $C_{12}H_8N_2Cl_2$  4,5,6-Trichlor-pyridin-2-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 188, 235.  
 $C_{12}H_{10}O_2N_4$  Di-[2-(3,4-)pyridoyl]-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 188, 240.  
 $C_{12}H_{10}N_2Cl$  5-Chlor-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 188, 237.  
 $C_{12}H_{10}N_2Br$  5-Brom-pyridin-3-aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) 188, 238.  
 $C_{12}H_{14}O_2N_3$   $\alpha$ - $\beta$ -Diketo-dihydro-asaron-glyoximperoxyd (V. Bruckner) 188, 271.  
 $C_{12}H_{14}O_2N_3$  3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 359.  
 5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 378.

- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N** 3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 367.  
5-Nitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 372.
- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N**  $\beta$ -Nitro-asaron (V. Bruckner) 138, 272.
- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** 4-(N-Piperidyl)-pyridin-2-carbonsäure-methylester (R. Graf) 138, 242.
- C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N** 3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 360.  
5-Amino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 374.
- C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N**  $\beta$ -Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. O. Peters) 138, 283.
- C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N · HCl**  $\beta$ -Amino-dihydro-asaron-chlorhydrat (V. Bruckner) 138, 273.

## — 12 IV —

- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NBr** 5-Brom-pyridin-3-carbonsäure-phenylester (R. Graf) 137, 250.
- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NJ** 5-Jod-pyridin-3-carbonsäure-phenylester (R. Graf) 138, 254.
- C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** Di-(5-brom-3-pyridoyl)-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 250.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As** Phenylarsinsäures Phenylhydrazin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 230.
- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As** Phenylarsonsäures Phenylhydrazin (Seide, Scherlin u. Bras) 138, 229.

**C<sub>13</sub>-Gruppe**

- C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>** 1-Propionyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 48.
- C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>** Benzanilidimidhydrazid (R. Stollé) 138, 17.
- C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O** 1-Propyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 49.
- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>** 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 348.

## — 13 III —

- C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>4</sub>** 2'-4'-2,5-Tetrachlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 312.
- C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>3</sub>** 2'-2,5-Trichlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 312.
- C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>** 2,5-Dichlorbenzophenon (J. Ganzmüller) 138, 312.
- C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N** 5-Acetyl-7-methyl-4-isopropyl-[(4)-(5)-benzolo-(1)-(8)-oxazol] (H. John) 137, 361.
- C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** 5-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-acetamid (P. Pfeiffer) 138, 74.
- C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N** 3-Nitro-5-acetyl-2-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 358.

## — 13 IV —

- C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br** Benzal-5-brom-pyridin-3-carbonsäure-hydrazid (R. Graf) 138, 251.
- C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NJ** Chinolinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 98.
- C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>SA<sub>3</sub>** Phenyl-( $\beta$ -äthyl-isoamyl-sulfon)-arsonsäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakubowitsch) 138, 87.

**C<sub>14</sub>-Gruppe**

- C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>** Benzaldehydazid-azid (R. Stollé) 138, 8.  
**C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>** n-Buttersäure-β-naphthylester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.  
 1-Butyryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.  
**C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O** 1-Butyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.  
**C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** 3-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 870.  
 5-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 856.  
**C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>** 3-Methyl-cyclohexanon (Phothodimere) (W. Treibs) 138, 303.  
**C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>** 3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 364.  
**C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>** p-Keto-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 205.

## — 14 III —

- C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>10</sub>** Di-m-nitrophenyl-furodiazol (R. Stollé) 137, 387.  
 Di-p-(m)-nitrobenzhydrazidazid (R. Stollé) 137, 335 (337).  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>** Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid (R. Stollé) 137, 333.  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub>** m-Nitrobenzalamino-1-m-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 15.  
 p-Nitrobenzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 13.  
 m-Nitrobenzal m-nitrobenzhydrazidazid (R. Stollé) 138, 15.  
 p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidazid (R. Stollé) 138, 12.  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>11</sub>** (m'-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-m-nitrophenyl-1-tetrazol (R. Stollé) 137, 337.  
 (p-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-p-nitrophenyl-1-tetrazol (R. Stollé) 137, 336.  
 m-Nitrophenyl-1'-(m-Nitrophenyl-5-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 338.  
 p-Nitrophenyl-1'-(p-Nitrophenyl-5-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 336.  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>** o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 8.  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>** o-Chlorbenzalamino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 9.  
**C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>** o-Chlorphenyl-1-(o-Chlorphenyl-5'-imino-tetrazolyl-1')-5-tetrazoldihydrid-4,5 (R. Stollé) 137, 333.  
 (o-Chlorphenyl-1'-tetrazolyl-amino-5')-1-chlorphenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 333.  
**C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>** Benzalamino-1-p-nitrophenyl-5-tetrazol (R. Stollé) 138, 14.  
**C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** 2-Butoxy-chinolin-4-carbonsäure-amid (R. Graf) 138, 296.  
 2-Butoxy-cinchoninsäureamid (R. Graf) 138, 297.  
**C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N** 3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 857.  
 5-Nitro-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 872.

- $C_{14}H_{19}O_2N$  6-Nitro-3-acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 363.
- $C_{14}H_{19}O_2N$  3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 361.  
5-Acetamino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 375.
- $C_{14}H_{19}O_4N$  p-Amino-benzylmalonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Freroks) 138, 203.  
3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 358.  
5-Nitro-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 373.
- $C_{14}H_{19}O_3N$  3,4,5-Triäthoxy- $\omega$ -nitrostyrol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 348.  
2,3,4-Triäthoxy- $\omega$ -nitrostyrol (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 349.
- $C_{14}H_{19}O_7N$   $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -nitro-dihydro-asaron (V. Bruckner) 138, 273.
- $C_{14}H_{21}O_3N$  3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 362.

## — 14 IV —

- $C_{14}H_8N_2S_2Ag_2$  Silbersalz des Bis-3,3'-benz(1)thiazolylen-1,2-dihydrids (R. Stollé u. M. Merkle) 138, 223.
- $C_{14}H_9O_4N_2Cl$  m-Nitrobenzal-m-nitrobenzhydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 14.  
p-Nitrobenzal-p-nitrobenzhydrazidchlorid (R. Stollé) 138, 12.
- $C_{14}H_{15}O_3SAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfid)-arsensäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 40.
- $C_{14}H_{15}O_4SAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsensäure (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 38.
- $C_{14}H_{15}O_2NJ$  Chinaldinacetylcholinjodid (E. Macovski u. E. Ramon-teanu) 138, 93.
- $C_{14}H_{21}O_3NCl$   $\beta$ -[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin-hydrochlorid (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 349.  
 $\beta$ -[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin-hydrochlorid (K. H. Slotta u. G. Szyszka) 137, 350.

## — 14 V —

- $C_{14}H_{14}O_3SCLAs$  Phenyl-( $\beta$ -äthyl-phenyl-sulfon)-arsinchlorid (S. M. Scherlin u. A. J. Jakobowitsch) 138, 39.

 $C_{15}$ -Gruppe

- $C_{15}H_{16}O_2$  n-Valeriansäure- $\beta$ -naphtholester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.  
1-Valeryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.
- $C_{15}H_{18}O$  1-Pentyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.

## — 15 III —

- $C_{15}H_{11}N_3Cl_2$  Methylester der Säure  $C_{14}H_9N_3Cl_2$  (R. Stollé) 137, 334.
- $C_{15}H_{15}N_3P$  Tri-(4-pyridyl-amid) der phosphorigen Säure (E. Koenigs u. G. Jung) 137, 147.



- $C_{15}H_{15}O_2N_2$  2-Butoxy-cbinolin-4-carbonsäure-N-methylol-amid (R. Graf) 188, 296.  
 $C_{15}H_{15}O_2N_2$  5-(3-Methoxy-phenoxy-methyl)-hydantoin-5-essigsäureäthylester (P. Pfeiffer u. H. Hoyer) 188, 78.  
 $C_{15}H_{22}O_2N_2$  Pyridin-3,5-dicarbonsäure-tetraäthyl-diamid (R. Graf) 188, 261.

## — 15 IV —

- $C_{15}H_{11}ONS$  Thionaphthen-3-carbonsäure-anilid (G. Komppa u. St. Weckman) 188, 118.

 $C_{16}$ -Gruppe

- $C_{16}H_{14}N_2$  Di-p-tolyl-hydrazid-azid (R. Stollé) 187, 329.  
 $C_{16}H_{14}N_{10}$  Azo-1-1'-di-(p-tolyl-5-tetrazol) (R. Stollé) 188, 8.  
 $C_{16}H_{15}N_5$  p-Tolylal-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 188, 6.  
 $C_{16}H_{15}N_5$  p-Tolyl-1'-(p-tolyl-5'-iminotetrazolyl-1')-5-tetrazol-dihydrid-4,5 (R. Stollé) 187, 330.  
 p-Tolyl-1'-(tetrazolylamino-5')-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 187, 330.  
 $C_{16}H_{18}O_2$  n-Caprinsäure- $\beta$ -naphtholester (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 187, 51.  
 $C_{16}H_{22}O$  1-Capryl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 187, 51.  
 $C_{16}H_{24}O_2$  1-Hexyl-2-naphthol (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 187, 51.  
 $C_{16}H_{24}O_2$  Dimethyl-cyclohexanon (Phothodimeres) (W. Treibs) 188, 304.

## — 16 III —

- $C_{16}H_{15}N_5Cl_2$  Äthylester der Säure  $C_{14}H_9N_5Cl_2$  (R. Stollé) 187, 335.  
 $C_{16}H_{14}N_7Cl_2$  Di-p-tolyl-hydrazidchlorid (R. Stollé) 187, 329.  
 $C_{16}H_{15}N_7Cl$  p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid (R. Stollé) 188, 6.  
 $C_{16}H_{17}ON$  1-Phenyl-1-phenyl-amino-butanon-3 (E. Macovski u. A. Silberg) 187, 132.  
 $C_{16}H_{15}O_2N_4$  Anisal-anishydrazonhydrazid (R. Stollé) 188, 16.  
 $C_{16}H_{18}O_4S$  Paraoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 187, 220.  
 $C_{16}H_{18}O_4S_2$  Paraoxyxylylsulfonmonosulfosäure (J. Zehenter) 187, 224.  
 $C_{16}H_{21}O_4N$  5-Acetamino-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 375.  
 $C_{16}H_{23}O_4N$  3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 362.  
 3-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 376.

## — 16 IV —

- $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$  Anisal-anishydrazidchlorid (R. Stollé) 188, 15.  
 $C_{16}H_{16}O_4SBr_2$  Dibromparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 187, 223.

 $C_{17}$ -Gruppe

- $C_{17}H_{20}O_4S$  Monomethyl-paraoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 187, 223.  
 $C_{17}H_{26}O_4N$  3-Nitro-5-acetyl-2-isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 187, 358.

$C_{17}H_{19}O_3N_3$  2,6-Dimethyl-pyridin-3,5-carbonsäure-tetraäthyldiamid (R. Graf) 188, 262.

**C<sub>18</sub>-Gruppe**

$C_{18}H_{19}O_3N$  N,N-Di-( $\beta$ -benzoyl-äthyl)-hydroxylamin (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 127.

$C_{18}H_{20}ON_6$  [(p-Tolylimino-äthoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (R. Stollé) 137, 332.

$C_{18}H_{21}O_3N_3$  N,N-Di-( $\beta$ -benzoyl-äthyl)-hydroxylamin-dioxim (K. v. Auwers u. H. Müller) 137, 126.

$C_{18}H_{23}O_4S$  Dimethylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 226.  
Monoäthylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 226.

— 18 V —

$C_{18}H_{21}O_4N_2PtCl_6$  Di-pyridinacetylcholin-hexachloroplatinat (K. Lauer) 138, 96.

**C<sub>19</sub>-Gruppe**

$C_{19}H_{18}O_6$  Trimethyl-brasilon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 238, 235.

$C_{19}H_{20}O_6$  3( $\omega$ -Benzal)-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 371.

$C_{19}H_{20}O_4$  Trimethyl-desoxybrasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{20}O_6$  Trimethyl-brasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{20}O_6$  Trimethyl-brasilonol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235, 241.

— 19 III —

$C_{19}H_{17}O_6Br$  Trimethyl-brom-brasilon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{19}O_6Br$  Trimethyl-brom-desoxybrasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{19}O_6Br$  Trimethyl-brom-brasilin (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{19}O_6Br$  Trimethyl-brom-brasilonol (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.

$C_{19}H_{21}O_4N$  3-Nitro-5-acetyl-2-benzyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John) 137, 359.

$C_{19}H_{23}O_6N_2$  4-Methoxy-3'- $\beta$ -d-glucosido-4'-oxy-azobenzol (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 279.

$C_{19}H_{27}O_3N_2$  2-Butoxy-4-chinoloyl-diäthyl-methylen-diamin (R. Graf) 138, 297.

**C<sub>20</sub>-Gruppe**

$C_{20}H_{14}O_8$  2-Methyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 49.

$C_{20}H_{23}O_6$  Trimethyl-brasilonol-methyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235, 247.

$C_{20}H_{24}O_{11}$  Tetracetyl-brenzcatechin- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 277.

$C_{20}H_{28}O_2$  Dicarvon (W. Treibs) 138, 302.

$C_{20}H_{33}O_2$  Dipiperiton (W. Treibs) 138, 303.

— 20 III —

$C_{20}H_{14}O_4N_4$  Di-[2-(4)chinoloyl]-hydrazin (R. Graf) 138, 291.

$C_{20}H_{19}O_3N$  2-Phenyl-2'-isopropyl-6'-oxy-5'-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 137, 376.

- $C_{30}H_{31}O_6Br$  Trimethyl-brom-brasilonol-methyläther (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 235.  
 $C_{30}H_{28}O_6S$  Diacetyl-paraoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 222.  
 $C_{30}H_{28}O_{10}N$  Tetracetyl-p-Aminophenol- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. O. Peters) 138, 282.  
 $C_{30}H_{28}O_4S$  Diäthylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 226.

— 20 V —

- $C_{30}H_{28}O_4N_4PtCl_6$  Di- $\alpha$ -Picolinacetylcholin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 97.

**C<sub>21</sub>-Gruppe**

- $C_{21}H_{16}O_2$  2-Äthyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 50.

— 21 III —

- $C_{21}H_{20}O_6Br$  Bis-(3,5-dibrom-4-oxybenzyl)-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 200.

**C<sub>22</sub>-Gruppe**

- $C_{22}H_{18}O_2$  2-Propyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.

**C<sub>23</sub>-Gruppe**

- $C_{23}H_{20}O_2$  2-Butyl- $\beta$ -naphthoflavon (K. Ch. Gulati u. Mitarb.) 137, 51.

**C<sub>24</sub>-Gruppe**

- $C_{24}H_{18}O_{12}N_4$  Asaron-pseudonitrosit (V. Bruckner) 138, 271.  
 $C_{24}H_{24}O_4N_4$  Dianisal-anisylhydrasonhydrazid (R. Stollé) 138, 16.  
 $C_{24}H_{24}O_7N_4$  3,5-Bis-[benzolazo]-brenzcatechin-1- $\beta$ -d-glucosid (B. Helferich u. Mitarb.) 138, 278.

**C<sub>25</sub>-Gruppe**

- $C_{25}H_{24}O_6Br$  Bis-(3,5-dibrom-4-acetoxy-benzyl)-malonsäure-diäthylester (H. Kleinfeller u. W. Frercks) 138, 200.

**C<sub>26</sub>-Gruppe**

- $C_{26}H_{28}O_4N_2PtCl_6$  Di-chinolinacetylcholin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramonteanu) 138, 98.

**C<sub>30</sub>-Gruppe**

- $C_{30}H_{18}O_8$  4,4-Diflavylen-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 152.  
 $C_{30}H_{20}O_4 + \frac{1}{2}C_6H_6$  3,3-Dioxy-4,4-diflavylen (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 155.  
 $C_{30}H_{20}O_5$  (4,4-Diflavylen-3,3-oxyd)-4,4-glykol (W. Dilthey u. W. Höschen) 138, 156.

— 30 III —

- $C_{30}H_{26}O_6S$  Dibenzoylparaoxyxylylsulfon (J. Zehenter) 137, 222.

**C<sub>32</sub>-Gruppe**

**C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>** Di-(2-phenyl-4-chinoloyl)-hydrazin (Symm.) (R. Graf) 138, 291.

**C<sub>34</sub>-Gruppe**

**C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub>** 4,4-Di-(4'-acetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschel) 138, 156.

**C<sub>36</sub>-Gruppe**

**C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>O<sub>11</sub>** 4,4-Di-(7,4'-diacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschel) 138, 157.

4,4-Di-(3',4'-diacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschel) 138, 158.

**C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>O<sub>12</sub>**  $\alpha$ -( $\beta$ -)Trimethyl-brasil-pinakon (P. Pfeiffer u. Mitarb.) 137, 238.

**C<sub>42</sub>-Gruppe**

**C<sub>42</sub>H<sub>41</sub>O<sub>16</sub>** 4,4-Di-(7,3',4'-Triacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (W. Dilthey u. W. Höschel) 138, 158.

