

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER



BAND 248



1 9 3 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDE HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 140

MIT 2 FIGUREN IM TEXT



1 9 8 4

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS 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. 18 B**

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt zu Band 140

(Neue Folge)

Heft 1—2

(9. Mai 1984)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen.	
F. Henrich mit M. Dannehl, Hans Haertlein und Wilh. Hoffmann: Über Derivate des p-Xylorcoins (β -Orcoins), ein Beitrag zur Kenntnis der Orceinfarbstoffe	1
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Kaiserlich Technischen Forschungsinstituts zu Osaka, Japan.	
Kazuya Murata: Synthesen von Thioharnstoffderivaten, I	8
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
P. Pfeiffer und P. Schneider: Trimethyl- <i>allo</i> -brasilin. 14. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage	9
P. Pfeiffer und Fr. Tappermann: Zur Kenntnis der Salze pyridinartiger Amine	29
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.	
Roderich Graf: Über eine neue Methode zur Reduktion von Nitrilen	39
T. S. Stevens, Glasgow: Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure	46
Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn.	
J. V. Dubský und J. Trtílek: Di- und Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren	47
Arno Müller, Genf: Die Viscosität der ätherischen Öle. I.	56
R. Stollé, M. Merkle und Fritz Hanusch: Über eine neue Methode zur Darstellung von Imidazoldihydriden . . .	59

Heft 3—4

(5. Juni 1934)

	Seite
O. Hinsberg, Freiburg i. B.: Über β -Isobutylsulfid . . .	65
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München. Hans Th. Bucherer und Hans Fischbeck: Hexahydro-diphenylamin und seine Derivate	69
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut Cluj (Rumänien). Stefan Secareanu und I. Lupas: Neue Untersuchungen über 2,4,6-Trinitrobenzalanine	90
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover. Günther Schiemann: Das Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen. 19. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen . . .	97
Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen. M. Busch, N. Patrascanu und Wilh. Weber: Über die Kupplung von <i>d</i> -Aminosäuren mit Diazoniumsalzen	117

Heft 5—7

(8. Juli 1934)

Mitteilungen aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München. Hans Th. Bucherer und Werner Brandt: Über Cyanhydrine	129
Hans Th. Bucherer und Hans Barsch: Über Oxynitrile ringförmiger Ketone	151
Mitteilung aus dem VI. Laboratorium der Drogomilowsky Werke in Moskau. W. N. Ufimzew und A. F. Kriwoschlikowa: Über die Sulfonierung des Naphthalins	172
Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn. J. V. Dabský und J. Trtílek: Komplexe Additionsverbindungen des Kupfernitrats und -sulfats mit Chinolin	185
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle. D. Vorländer und Hermann Schuster: Über die isomeren <i>p</i> -Aminoazoxybenzole	193

Heft 8—9

(24. Juli 1934)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau. Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Neue Acetyl- derivate der Harnsäure	209
Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien. Gunther Lock und Karl Schmidt: Über den 2,6-Di- methyl-benzaldehyd	229
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut Cluj (Klausenburg), Rumänien. Stefan Secareanu und I. Lupas: Neue Untersuchungen über Kondensationsprodukte der 2,4,6-Trinitrobenzal- aniline mit primären Aminen	238
Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Andhra-Uni- versität Waltair (Indien). K. Madhusudanan Pandalai und G. Gopalarao: Vergleich der Methoden zur quantitativen Bestim- mung von Nitriten und eine Schnellmethode zur Be- stimmung geringer Mengen von Nitriten	240
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald. Walter Hückel und Bruno Radszat: Zur Frage nach der Darstellung der Enolformen von Ketonen	247
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Tech- nischen Hochschule München. Hans Th. Bucherer und Kurt Dahlem: Über die α -Oxyhexahydrobenzoesäure	251

Heft 10—12

(11. September 1934)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. Heinrich Rheinboldt und Karl Schwenger: Über die Reduktion anorganischer Halide durch Magne- sium bei Gegenwart von Äther. Mit 2 Figuren	278
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Tech- nischen Hochschule zu München. Hans Th. Bucherer und Wilh. Steiner: Über Reak- tionen der α -Oxy- und α -Aminonitrile. Synthese von Hydantoinen (I. Mitteilung)	291
Autorenregister	317
Sachregister	320
Formelregister	386



Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen

Über Derivate des p-Xylorcins (β -Orcins),

ein Beitrag zur Kenntnis der Orcinfarbstoffe

Von F. Henrich mit M. Dannehl, Hans Haertlein
und Wilh. Hoffmann

(Eingegangen am 9. März 1934)

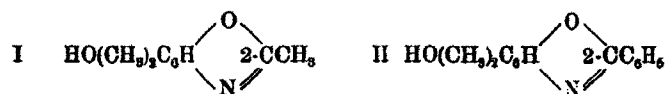


Durch das freundliche Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen, für das wir auch an dieser Stelle herzlichst danken möchten, sind wir in den Besitz von mehreren hundert Gramm p-Xylorcins gekommen. Wir konnten dadurch Arbeiten ergänzen, die schon früher begonnen worden waren, die aber wegen der geringen Mengen Material, das uns anfangs zur Verfügung stand, nicht wünschenswert zuverlässig durchgeführt werden konnten. Herr Haertlein mußte das p-Xylorcins noch selbst bereiten, Herrn Hoffmann standen etwa 30 g zur Verfügung. Herr Dannehl hat dann die endgültige Kontrolle, Erweiterung und Fertigstellung des experimentellen Teils durchgeführt.

Das p-Xylorcins (2,6-Dioxy-1,4-dimethyl-benzol) läßt sich in eine Anzahl analoger Derivate überführen, wie das Orcins. An diesen Derivaten wurden die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten geprüft, die von dem einen von uns seinerzeit beim Nitrosoorcins und seinen Derivaten aufgefunden worden¹⁾ waren. Das 3-Mononitroso-p-Xylorcins (bzw. eine desmotrope Form) entsteht als Kaliumsalz in guter Ausbeute ganz analog wie Nitrosoorcincalium, durch Einwirkung von Amylnitrit und Kaliumhydroxyd auf p-Xylorcins. Ähnlich wie das freie Nitrosoorcins konnte das freie Nitroso-p-Xylorcins in einer gelben und einer roten Modifikation erhalten werden. Hier waren aber

¹⁾ Vgl. F. Henrich, a. a. O.

krystallographische Unterschiede und ein Übergang der gelben in die rote Modifikation nicht festzustellen. — Das durch Reduktion leicht darstellbare Amino-p-Xylorcin gab bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid in stärkerer Hitze Benzoxazolderivate, bei denen das von F. Henrich aufgefundene Fluorescenzgesetz¹⁾ bestätigt werden konnte. Während das in 2-(μ -)Stellung methylierte Benzoxazol I



in alkalischer Lösung nicht fluorescierte, zeigte das analoge 2-(μ -)Phenyl-benzoxazol II darin noch etwas stärkere Fluorescenz als das Benzoxazol aus Orcein — mit nur einer Methylgruppe.

Analog wie Aminoorcein ging Amino-p-Xylorcin in schwach alkalischer wäßriger oder in alkoholischer Lösung durch Autoxydation allmählich in orceinartige Farbstoffe über. Auch diese Farbstoffe konnten bisher in keiner Weise umkristallisiert werden. Durch Alkohol ließen sie sich in einen leicht und einen schwer löslichen Teil überführen, die aber bei der Elementaranalyse Werte gaben, aus denen sich eine Formel nicht errechnen ließ.

Kaliumsalz des Mononitroso-p-Xylorcins. 18 g p-Xylorcin wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und ebenso wie eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Alkohol mit Eiswasser gut gekühlt. Dann wurden beide Lösungen gemischt und sogleich mit 16,2 g frisch destilliertem, eisgekühltem Amylnitrit unter gutem Umrühren versetzt, wobei die Reaktionsmasse weiter gut gekühlt blieb. Bald scheiden sich Krystalle des Kaliumsalzes von Mononitroso-p-Xylorcin ab, die sich rasch vermehren und die ganze Masse nach kurzer Zeit erstarren lassen. Nach 1stündigem Stehen wurde abgenutscht und erst mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther, zuletzt mit Äther allein gewaschen. Die Ausbeute betrug mehr als 95%.

¹⁾ Vgl. Ber. 54, 2492 (1921); 60, 2053 (1927) und die folgende Abhandlung.

Das Kaliumsalz bildet feine dunkelrotbraune Krystalle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und sich schwer, z. B. durch teilweises Verdunsten der alkoholischen Lösung, umkrystallisieren lassen:

0,907 g Kaliumsalz gaben nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure usw. 0,1928 g K_2SO_4 .

Ber. K 19,1 Gef. K 19,4

Säuert man eine konz. Lösung des Kaliumsalzes bei Zimmertemperatur mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich das freie Nitroso-p-Xylorcine in gelben amorphen Flocken ab. Eine stark verdünnte Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur versetzt, scheidet Krystalle ab, die teils rote, teils gelbe Farbe zeigen. Versetzt man eine verdünnte heiße Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger heißer verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten tiefrote rechteckige Krystalle ab. Wie beim Nitrosoorcine läßt sich also das Nitrosophenol sowohl in roter wie in gelber Form erhalten. Ob aber zwei Modifikationen oder kristallographische Erscheinungen vorliegen, das ließ sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Das freie Mononitroso-p-Xylorcine krystallisiert u. a. aus Chloroform in kleinen gelben Krystallen. Es löst sich in Wasser und die Lösung reagiert sauer. In Alkohol und Äther ist es leicht, in Eisessig ziemlich leicht löslich. Petroläther nimmt auch in der Hitze sehr wenig auf. Mit Methylalkohol und Salzsäure läßt es sich im Gegensatz zu Mononitrosoorcine nicht esterifizieren.

Die Analysen wurden z. T. von Herrn Dr. Haertlein, z. T. von Herrn Dr. Dannehl durchgeführt und gaben ein stimmendes Resultat.

0,1263 g Subst.: 0,2659 g CO_2 , 0,0573 g H_2O . — 0,0905 g Subst.: 6,8 ccm N_2 (21°, 740 mm).

$C_9H_9O_3N$	Ber. C 57,46	H 5,43	N 8,4
	Gef. „ 57,42	„ 5,25	„ 8,38

Die rote wie die gelbe Modifikation des 3-Nitroso-2,6-dioxy-1,4-dimethyl-benzols (oder eine tautomere Form desselben) bräunen sich in der Schmelzpunktskapillaren bei 151° und färben sich mit steigender Temperatur dunkler. Bei 157° sintern sie und zersetzen sich stürmisch bei 158°.

Reduktion des Nitroso-p-Xylorcins. 10 g des roten getrockneten Nitrosokörpers wurden allmählich in ein auf 40° vorgewärmtes Gemisch von 40 g Zinnchlorür in 100 g konz. Salzsäure eingetragen, wobei die Reduktion unter Entfärbung des Präparates eintrat. Nach dem Erkalten schied sich das Chlorhydrat des Amino-p-Xylorcins krystallisiert, aber zinnhaltig, ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure (1:1) konnte es zinnfrei erhalten werden.

4,297 mg Subst.: 7,956 mg CO₂, 2,42 mg H₂O (Hoffmann). —
0,1802 g Subst.: 8,4 ccm N₂ (16°, 727 mm) (Haertlein). — 0,171 g Subst.:
0,1828 g AgCl (M. Dannehl).

C ₈ H ₁₁ O ₂ N.HCl	Ber. C 50,7	H 6,3	N 7,4	Cl 18,72
	Gef. „ 50,5	„ 6,3	„ 7,3	„ 18,14

Farblose Nadelchen, die sich leicht in Wasser lösen. Die verdünnte wäßrige Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid- oder Bichromatlösung eine intensiv braungelbe Färbung. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, mit mehr Bichromatlösung versetzt, gibt eine dunkelbraungelbe Flüssigkeit, aus der sich mit Äther ein Körper extrahieren läßt, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit einigen Tropfen Alkalilauge, so färbt sie sich sehr rasch rötlich und oxydiert sich rasch zu einer intensiv roten Flüssigkeit.

Freies Amino-p-Xylorcin: 6 g salzsaures Salz wurden in Wasser gelöst und mit so viel einer 5 prozent. Natronlauge versetzt, bis der größte Teil der Salzsäure neutralisiert war. Aus der noch schwach sauren Lösung scheidet sich das freie Aminophenol ab, das gut abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator unter Lichtabschluß getrocknet wurde. Es bildet eine weiße Masse, die sich allmählich dunkler färbt. In Chloroform und Petroläther ist die Verbindung in der Kälte wie in der Wärme sehr schwer löslich. Kaltes Benzol löst schwer, heißes leichter und scheidet beim Erkalten den Körper in schönen farblosen Krystallen ab. Der Körper färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen über Rot allmählich dunkel und zersetzt sich bei 198° lebhaft. Methylalkohol verhält sich ähnlich. Die Lösung in Alkohol absorbiert allmählich Sauerstoff und färbt sich dunkel.

Die Autoxydation des freien Amino-p-Xylorcins in alkoholischer Lösung wird weiter unten abgehandelt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. 1–4 g salzsaures Amino-p-Xylorcins wurden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid erst $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß erhitzt, dann die Flüssigkeit vorsichtig abdestilliert. Die rückständige Masse wurde eine Zeitlang unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt dann der trockenen Destillation unterworfen. Bei 275–280° ging eine Masse über, die schneeweiß erstarrte und sich aus Petroläther umkrystallisieren ließ; Schmp. 101°.

0,1662 g Subst.: 9,7 ccm N₂ (18°, 729 mm).

C₁₂H₁₁O₂N Ber. N 6,4 Gef. N 6,57

Das 2-(μ)-Methyl-6-Acetyl-oxy-4,7-Xyloxazol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, ja meist sogar momentan löslich. Petroläther löst etwas schwerer, kann aber als Krystallisationsmittel dienen. Verseifung dieses Körpers: 1 g wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3 g methylalkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluß erhitzt, wobei keine Fluorescenz auftrat. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und das Phenol mit Kohlendioxyd aus der Lösung abgeschieden. Es war schneeweiß und ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt war 175–176°.

0,1108 g Subst.: 7,5 ccm N₂ (14°, 742 mm).

C₁₀H₁₁O₂N Ber. N 7,9 Gef. N 7,91

Das 2-(μ)-Methyl-6-oxy-4,7-Xyloxazol ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich. Kaltes Benzol löst schwer, heißes leicht und scheidet den Körper beim Erkalten krystallisiert ab. Ähnlich verhält sich Petroläther.

Benzoylierung des Amino-p-Xylorcins

3 g salzsaures Salz wurden mit überschüssigem Benzoylchlorid einige Zeit unter Rückfluß erhitzt, dann das überschüssige Benzoylchlorid abdestilliert. In der Fraktion 210° bis 360° wurde auch Benzoesäureanhydrid in erheblicher Menge nachgewiesen. Das über 360° übergehende wurde im Vakuum destilliert, wobei bei 260° unter 15 mm Druck eine weiß gefärbte Fraktion überging, die sich aus Petroläther von 70 bis

80° umkrystallisieren läßt; Schmp. 142—143°. Die Analyse stimmte auf ein Benzoyl-Phenyl-Xyloxazol.

0,1282 g Subst.: 4,7 ccm N₂ (19,5°, 747 mm).

C₁₅H₁₇O₂N Ber. N 4,1 Gef. N 4,2

Das 2-(μ)-Phenyl-6-Benzoyloxy-4,7-Xyl-oxazol löst sich in kaltem Alkohol schwer, in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten in lanzettförmigen Krystallen. Petroläther löst in der Kälte eine mäßige Menge, in der Hitze leichter. Die konzentrierte heiße Lösung scheidet beim Erkalten auch längliche Krystalle ab. Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton lösen bereits bei Zimmertemperatur leicht oder sehr leicht auf.

In Natronlauge von Zimmertemperatur ist der Körper unlöslich, geht aber beim Erhitzen allmählich in Lösung, die dann fluoresciert. Leicht verseift wird er durch alkoholische Kalilauge nach kurzem Kochen, wobei stark grüne Fluorescenz auftritt. Destilliert man nach Zusatz von Wasser den Alkohol ab und säuert an, so fällt — auch beim Einleiten von Kohlendioxyd — das weiße Oxy-Phenyl-Xyloxazol aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und krystallisierte aus Benzol-Petroläther (1:1) in weißen Krystallen, die bei 185° zu sintern beginnen und bei 187—188° schmelzen. Die Analyse stimmte auf das zu erwartende Verseifungsprodukt.

0,1013 g Subst.: 0,2790 g CO₂, 0,0507 g H₂O. — 0,1818, 0,0846 g Subst.: 9, 2,1 ccm N₂ (17, 18°, 788, 785 mm).

C₁₅H₁₅O₂N Ber. C 75,8 H 5,4 N 5,9
Gef. „ 75,1 „ 5,6 „ 5,9, 6,2

Das 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4,7-Xyloxazol ist in Chloroform und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so trübt sie sich und scheidet den Körper krystallisiert ab. Benzol löst in der Kälte ziemlich leicht. In Petroläther ist der Körper in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten aus.

Oxydation von Amino-p-Xylorcin

in alkoholischer Lösung durch den Luftsauerstoff

Freies Amino-p-Xylorcin ist im Gegensatz zum Amino-orcin in Alkohol schwer löslich. Die Oxydation zum Farb-

stoff ließ sich aber doch in 1 prozent. alkoholischer Lösung durchführen. Infolge der großen Alkoholmengen war der Nachweis von Ammoniak, wie er bei der Oxydation von Amino-orein leicht zu erbringen war, hier nicht möglich.

Zunächst wurden 4 g Amino-p-Xylorcin in 450 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und in einer Schale an der Luft stehen gelassen. Die gelbe Lösung vertieft bald ihre Farbe und zeigte schon nach 2 Stunden ein schönes Rot. Bald trübte sich die Lösung, ohne jedoch auch nach mehrtägigem Stehen einen Niederschlag abzuscheiden. Als sie 3 Wochen unter stetem Ersatz des verdampfenden Alkohols an der Luft gestanden hatte, war ein fester Körper niedergefallen, der dann abgesaugt wurde. Beim Einengen der Mutterlauge konnte noch erheblich mehr von diesem Körper gewonnen werden. Er löste sich mit tiefblauer Farbe, etwas violettstichig in Alkalilauge und schied sich beim Ansäuern in roten Flocken wieder ab.

Bei einem weiteren Oxydationsversuch mit 20 g freiem Amino-p-Xylorcin zeigte es sich, daß das Oxydationsprodukt teilweise in Alkohol leicht, teilweise sehr schwer löslich war. Der nach tagelanger Extraktion im Soxhlet zurückbleibende Teil war frei von Asche und wurde analysiert. Es ergaben sich folgende Resultate:

0,1498, 0,1275, 0,1370 g Subst.: 0,3590, 0,3223, 0,3465 g CO₂,
0,0718, 0,0613, 0,0667 g H₂O. — 0,1414, 0,1438 g Subst.: 10,4, 10,8 ccm
N (20,5, 21,5°. 734,5, 736,5 mm).

Gef. C 65,45, 68,94, 68,98 H 5,37, 5,88, 5,45 N 8,26, 8,43

Eine Formel ließ sich aus diesen Resultaten bisher nicht aufstellen. Die Untersuchung der Farbstoffe wird fortgesetzt, wenn mehr Material zur Verfügung steht.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Kaiserlich Technischen
Forschungsinstituts zu Osaka, Japan

Synthesen von Thioharnstoffderivaten I

Von Kazuya Murata

(Eingegangen am 8. November 1933)

Bei der Einwirkung von Grignardreagenzien auf Thioharnstoffe treten in der Kälte 2, in der Wärme 3 Mole der erstgenannten Stoffe in Reaktion. Verwendet man aber symmetrische disubstituierte Thioharnstoffe, so reagieren immer nur 2 Mole der Grignardverbindung.

Ich habe zuerst die Umsetzung von Thiocarbanilid mit Monochloressigester zu Thiocarbodiphenyl-diglycin-diäthylester sowie die Verseifung dieses Esters durchgeführt.

Die Reaktionen verlaufen nach folgendem Schema



Thiocarbo-diphenyl-diglycin-diäthylester. Man stellt unter Kühlung mit Eiswasser eine Grignardlösung aus 7 g Methyljodid, 1,2 g Magnesiumspänen und 10 g Äther her, trägt 2,8 g fein gepulvertes Thiocarbanilid ein und läßt unter guter Kühlung eine Lösung von 3,1 g Monochloressigester hinzutropfen. Dann kocht man 1 Stunde unter gutem Rühren, versetzt die rotbraune Masse nach dem Erkalten mit Salzsäure und erschöpft mit Äther. Der Abdampfrückstand kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 176°, Ausbeute 4,8 g.

Thiocarbodiphenylglycin, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})]_2\text{CS}$. Man erhitzt 2 g des Äthylesters 3 Stunden lang unter Rückflußkühlung mit 20 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure. Das Produkt kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln; Schmp. 144°, Ausbeute 1,2 g.

3,349 mg Subst.: 0,237 ccm N (25,8°, 759,6 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,08

Die Säure liefert mit Methanol und Schwefelsäure gekocht den Dimethylester; farblose Nadelchen, Schmp. 148°.

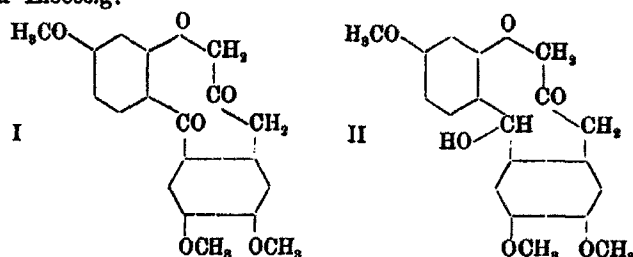
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Trimethyl-allo-brasilin**14. Mittellung zur Brasilin- und Hämatoxylinfrage¹⁾**

Von P. Pfeiffer und P. Schneider

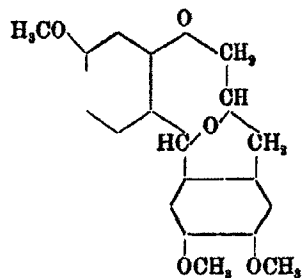
(Eingegangen am 13. März 1934)

In der vorletzten Mitteilung zur Brasilinchemie²⁾ haben wir die Konstitution des Trimethyl-brasilonols (II) festgelegt. Diese Verbindung entsteht aus dem Trimethyl-brasilon (I) durch katalytische Reduktion oder durch Reduktion mit Magnesium und Eisessig:



Ein von dem Trimethyl-brasilonol verschiedenes Reduktionsprodukt — das Trimethyl-allo-brasilin — bildet sich beim Behandeln des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam.³⁾ Es beansprucht deshalb besonderes Interesse, weil es die gleiche Zusammensetzung wie das Trimethyl-brasilin besitzt, sich aber von diesem durch seine Eigenschaften ganz charakteristisch unterscheidet. Auf Grund unserer Untersuchung kommt diesem Reduktionsprodukt, das in zwei stereoisomeren Formen auftritt, die wir als α - und β -Form unterscheiden, die Konstitutionsformel:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 133, 69 (1933).²⁾ Dies. Journ. [2] 137, 227 (1933).³⁾ Auf die bei dieser Reduktion entstehenden Nebenprodukte wird im experimentellen Teil kurz eingegangen.



zu. Es liegen also Verbindungen mit mehreren sauerstoffhaltigen, heterocyclischen Ringen vor. In einen sauerstoffhaltigen Neunerring sind durch eine O-Brücke ein sauerstoffhaltiger Siebener- und ein sauerstoffhaltiger Sechserring eingebaut.

α -Trimethyl-allo-brasilin¹⁾

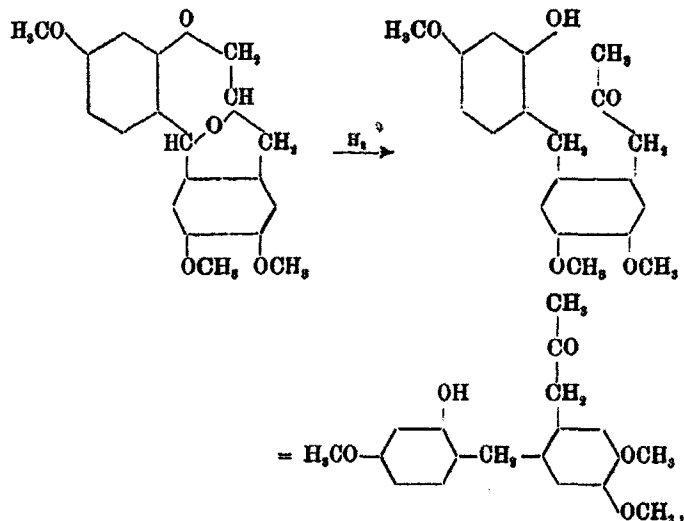
Diese Verbindung, das Hauptprodukt der Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam, krystallisiert in farblosen, asbestartigen Nadeln vom Schmp. 135—136°, die mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische rote Halochromie zeigen. Für die Konstitution der Verbindung ist von entscheidender Bedeutung, daß sie keine Ketogruppe besitzt — sie reagiert nicht mit Hydroxylamin — und, nach dem negativen Ausfall der Zerewitinoffprobe, auch keine Hydroxylgruppe. Danach muß ein ätherartiges Produkt vorliegen, in welchem die Haftstellen für den bei der Reduktion entstandenen Äther-Sauerstoff die Carbonyl-Kohlenstoffatome des Trimethyl-brasilons sind, unter der Voraussetzung natürlich, daß bei der Reduktion dieses Ketons keine Umlagerung eingetreten ist, vor allem keine Verlagerung der Benzolringe gegeneinander.

Daß eine solche Umlagerung nicht stattgefunden hat, ergibt sich einwandfrei aus der Überführung des Trimethyl-allo-brasilins in ein einfaches Diphenylmethanderivat, dessen Synthese glatt durchgeführt werden konnte.

Behandelt man das Trimethyl-allo-brasilin mit Palladium und Wasserstoff, so werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen

¹⁾ Vgl. hierzu die Angaben in der vorläufigen Mitteilung, Ber. 61, 1923 (1928).

und es bildet sich ein Produkt der Formel $C_{19}H_{22}O_5$, das bei 176° schmilzt. Da diese Verbindung eine freie Hydroxylgruppe und eine Ketogruppe enthält (vgl. weiter unten), während das Ausgangsprodukt nach der Zerewitinoffprobe zwei oxydische Sauerstoffatome besitzt, so müssen bei der Reduktion die beiden sauerstoffhaltigen Ringe gesprengt worden sein, der eine reaktiv — Ausbildung eines Hydroxyls —, der andere durch eine Pinakolinumlagerung — Ausbildung eines Carbonyls. Damit ergibt sich auf Grund unserer Formel des Trimethyl-*allo*-brasilins das folgende Reduktionsschema:

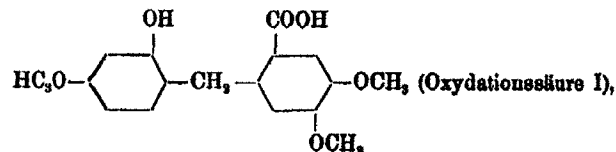


nach welchem bei der Reduktion ein Diphenylmethanderivat mit einem Hydroxyl, drei Methoxylen und einem Acetonrest entsteht.

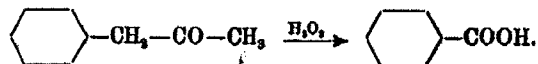
Die unerwartete reduktive Sprengung des einen sauerstoffhaltigen Rings durch Einlagerung von Wasserstoff ist wohl eine Folge der eigenartigen Spannungsverhältnisse in dem komplizierten Ringgefüge.

Das Vorhandensein eines freien Hydroxyls in unserem Reduktionsprodukt wird durch seine leichte Acetylierbarkeit mit Essigsäureanhydrid und seine Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat und Alkali bewiesen. Das Acetylderivat schmilzt bei 102° , der Methyläther bei 91° . Die angenommene Ketogruppe

folgt aus der Tatsache, daß sowohl der freie Oxykörper, wie auch sein Methyläther ein Oxim gibt (Schmp. 193° bzw. 118°). Daß diese Ketogruppe als Acetonylrest vorliegt, zeigt der Abbau des Reduktionsproduktes mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zur Carbonsäure:

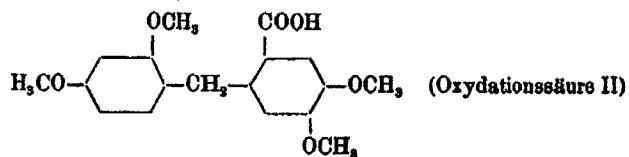


der ganz der Oxydation des Phenylacetons mit Wasserstoffsperoxyd zur Benzoesäure entspricht¹⁾:



Die Carbonsäure wurde durch ihr Acetylderivat vom Schmp. 99° und ihren Methylester vom Schmp. 159° näher charakterisiert.

Der Methyläther des Reduktionsproduktes geht mit Wasserstoffsperoxyd und Alkali in die Säure:



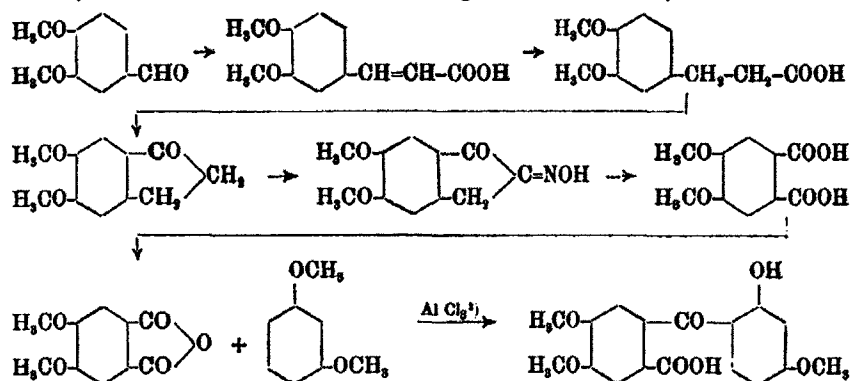
über, deren Methylester (erhalten mit Diazomethan) bei 118° bis 119° schmilzt.

Damit sind die funktionellen Gruppen im Hydrierungsprodukt einwandfrei festgelegt, zumal die Zeiselschen Methoxylbestimmungen der Methylester der beiden Oxydationssäuren I und II Werte lieferten, die gut auf die angegebenen Formeln stimmen.

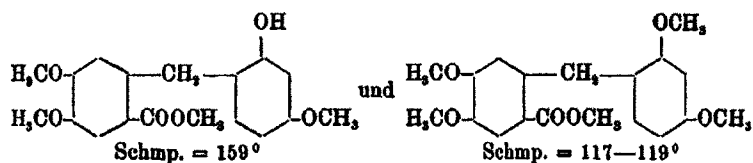
Der definitive Beweis aber für die Richtigkeit der aufgestellten Konstitutionsformeln der beiden Oxydationssäuren liegt darin, daß es uns gelungen ist, diese Säuren einwandfrei zu synthetisieren.

¹⁾ 1 g Phenylaceton wurde in 60 ccm 50prozent. methylalkoholischem Kali in der Siedehitze mit 4 ccm 30 prozent. Wasserstoffsperoxyd versetzt; es wurden 0,5 g reine Benzoesäure erhalten.

Bei der Synthese der Oxydationssäure I geht man vom Veratrumaldehyd aus und schlägt bis zur „Ketosaure“ den folgenden Weg ein, der auch von Perkin¹⁾ beschritten und von uns an einigen Stellen wesentlich verbessert worden ist (Einzelheiten befinden sich im experimentellen Teil):



Diese Ketosaure wurde in siedendem Eisessig mit Zinkstaub reduziert; sie ging so in das entsprechende Diphenylmethanderivat über, welches durch Methylierung mit Diazomethan die beiden Ester:



gab, die sich nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als völlig identisch mit den Methylestern der Oxydationssäuren I und II erwiesen.

Nachdem so die Konstitution des Trimethyl-*allo*-brasilins auf Grund seines chemischen Verhaltens und der Synthese seiner Abbausäuren²⁾ eindeutig festliegt, wollen wir noch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid besprechen.

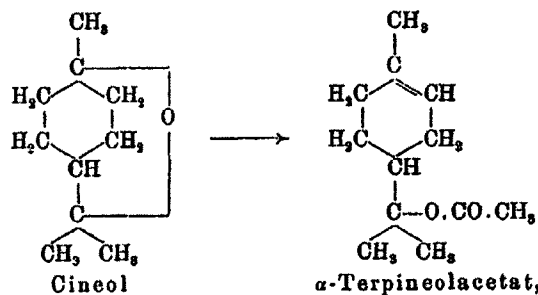
¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 91, 1079 (1907).

²⁾ Bei der AlCl_3 -Einwirkung wird ein Methoxyl entmethylert.

³⁾ Der Abbau des Trimethyl-*allo*-brasilins zu den einfachen Diphenylmethanderivaten schließt gleichzeitig auch den Abbau des Brasilins selbst zu diesen Verbindungen in sich, da sich das Trimethylbrasilin über das Trimethylbrasilin in das isomere Alloprodukt überführen läßt.

Erwärmen wir den Allo-Körper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und arbeiten dann das Reaktionsgemisch wie üblich mit Wasser auf, so erhalten wir unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Um ein Acetylderivat isolieren zu können, müssen wir im Reaktionsgemisch das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol zerstören, die Lösung eindampfen und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisieren. Es scheiden sich dann farblose, derbe Krystalle von der Formel $C_{31}H_{53}O_6 = (C_{19}H_{19}O_6).CO.CH_3$ aus, die bei 121° bis $122,5^\circ$ schmelzen und die gleiche Halochromie wie das Ausgangsprodukt zeigen. Schon beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Essigsäure werden sie hydrolysiert, wobei der Oxidokörper zurückgebildet wird. Von diesem unterscheidet sich das Acetylderivat ganz charakteristisch dadurch, daß es durch Kaliumpermanganat schlagartig oxydiert wird, während der Oxidokörper weit beständiger gegen Kaliumpermanganat ist. Das Acetylderivat enthält also im Gegensatz zum Oxyd wahrscheinlich eine Doppelbindung.¹⁾

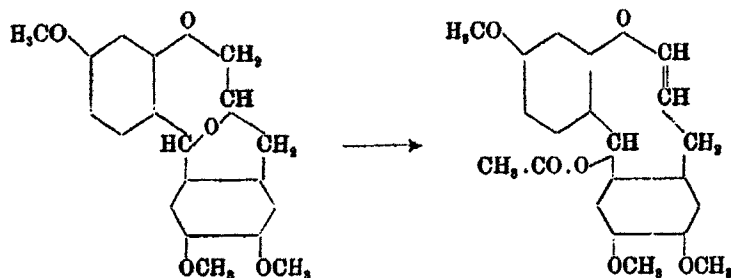
Damit kommt die Acetylierung unseres Oxyds in Parallele zur Acetylierung des Cineols mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure, die seinerzeit von Knoevenagel²⁾ beschrieben worden ist:



so daß wir die Acetylierung des Allokörpers folgendermaßen formulieren wollen:

¹⁾ Schon in der vorläufigen Mitteilung [Ber. 61, 1923 (1926)] ist das Acetylderivat des Trimethyl-*allo-brasilins* beschrieben worden; aus seiner Existenz wurde damals der irrtümliche Schluß gezogen, daß in dem Allokörper ein Hydroxyl vorhanden sei.

²⁾ Ann. Chem. 402, 140 (1913).



Die oben erwähnte Rückbildung des Oxidokörpers aus dem Acetylderivat beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure findet ihr Analogon in der von Wallach¹⁾ aufgefundenen Bildung von Cineol (neben Dipenten und Terpinolen) beim Kochen von α -Terpineolacetat mit verdünnter Schwefelsäure.

β -Trimethyl-*allo*-brasilin

Das β -Trimethyl-*allo*-brasilin $C_{19}H_{20}O_5$ entsteht neben der α -Form bei der Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natrium-amalgam. Es bildet farblose, derbe Prismen und schmilzt bei $143,5^\circ$, also höher als die in asbestartigen Nadeln krystallisierende α -Form vom Schmp. $135-136^\circ$. Unsere Auffassung, daß die β -Verbindung strukturidentisch mit der α -Verbindung ist, stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Die beiden isomeren Verbindungen geben mit konz. Schwefelsäure identische Halochromieerscheinungen.
2. Die β -Verbindung läßt sich ebenso wenig in ein Oxim überführen wie die α -Verbindung.
3. Mit Essigsäureanhydrid geht die β -Form (unter Ringsprengung) in ein Acetylderivat über, welches mit dem der α -Form identisch ist.
4. Beim Erwärmen mit Alkohol, dem einige Tropfen Natronlauge zugefügt sind, lagert sich die β -Form quantitativ in die α -Form um.

Nimmt man hinzu, daß sowohl die α - wie die β -Verbindung bei der Reduktion des Trimethylbrasilons entsteht, die Stellung des Brückensauerstoffs bei beiden Verbindungen

¹⁾ Ann. Chem. 275, 105 (1893).

also die gleiche sein muß, so dürfte ihre Strukturidentität feststehen. Wir müssen die beiden Verbindungen also als stereoisomer zueinander betrachten; das ist nach ihrer Konstitutionsformel ohne weiteres möglich, da zwei asymmetrische Ring-Kohlenstoffatome vorhanden sind, die das Auftreten einer cis-trans-Isomerie voraussehen lassen. Am Modell erkennt man leicht, daß in unserem Falle außer der cis- auch die trans-Form realisierbar sein muß.

Versuchsteil

1. Reduktion des Trimethyl-brasilons mit Natriumamalgam

Beim Behandeln von Trimethyl-brasilon mit Natriumamalgam entstehen mindestens 8 Reaktionsprodukte, unter denen sich als Hauptprodukt das α -Trimethyl-allo-brasilin befindet; es ist isomer mit dem Trimethylbrasilin.

Bevor wir auf diese interessante Verbindung eingehen, wollen wir zunächst die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches beschreiben; auch wollen wir diejenigen Produkte kurz charakterisieren, die in zu geringer Menge entstehen, um eine genaue Untersuchung durchführen zu können. Das α -Trimethyl-allo-brasilin und seine stereoisomere β -Form werden in besonderen Abschnitten besprochen.

15 g Trimethyl-brasilon wurden unter Erwärmen in 300 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol gelöst; dann wurden bei 60° unter kräftigem Rühren portionenweise 750 g 3 prozent. Natriumamalgam eingetragen. Sobald die Reaktion beendet war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen und mit Wasser auf 3 Liter verdünnt. Das Reduktionsprodukt schied sich nach und nach aus und konnte in folgenden Fraktionen abfiltriert werden:

Fraktion A	(10 g)	nach 2 Stunden
„ B	(1 g)	„ 5 „
„ C	(1 g)	„ 1 Tag
„ D	(0,2 g)	„ 3 Tagen

Nach dem Abfiltrieren der Fraktion D wurde die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa 150 ccm eingedampft; es schieden sich dann noch 3 g eines harzigen Produktes aus (Fraktion E). Die Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten war also geradezu quantitativ.

Fraktion A wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in 7 Teile zerlegt. Der Teil 1 war α -Trimethyl-*allo-brasilin* vom Schmp. 135—136° (5 g). Teil 2 bestand aus einem dunkeln Harz nebst farblosen Nadeln (1 g). Durch Alkohol konnte das Harz weggelöst werden. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied sich zunächst etwas α -Trimethyl-*allo-brasilin* aus; die Mutterlauge gab beim Fällen mit Wasser 0,5 g einer Verbindung vom Schmp. 110°. Die farblosen Nadeln wurden aus Eisessig umkrystallisiert. In ihnen lag das β -Pinakon der Reihe¹⁾ vom Schmp. 298° vor; eine weitere Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Das Gemisch der Teile 3 + 4 (feine Nadeln, 1,1 g) wurde durch Krystallisation aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol weiter fraktioniert. Es wurde aber ausschließlich eine Verbindung vom Schmp. 220° erhalten. Die Teile 5, 6 und 7 erweisen sich als ein Gemisch, in dem als Hauptprodukt das β -Trimethyl-*allo-brasilin* vom Schmp. 143,5° enthalten war; ihm waren Nadelchen vom Schmp. 220° beigemischt, die mit heißem Alkohol herausgelöst werden konnten.

Fraktion B bestand aus fast reinem α -Trimethyl-*allo-brasilin* (1 g).

Fraktion C bestand in der Hauptsache aus dem β -Trimethyl-*allo-brasilin* vom Schmp. 143,5°, dem kleine Nadeln beigemischt waren, die beim Behandeln des Gemisches mit Aceton bei Zimmertemperatur ungelöst blieben und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 165° zeigten (12 mg).

Fraktion D wurde durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig in 3 Fraktionen zerlegt; alle 3 bestanden aus dem α -Anhydrobrasilon vom Schmelzpunkt 198°. Die Mutterlauge dieser Fraktionen gab mit Wasser eine 4. Fraktion, die nach 4 maligem Umkrystallisieren den Schmp. 153° zeigte. Es lag Trimethyl-brasilonol vor.

Fraktion E gab bei der Krystallisation aus Alkohol mehrere Fraktionen von reinem Trimethyl-brasilonol vom Schmp. 153°. Die Mutterlauge wurden völlig eingedampft und die Rückstände mit trockenem Äther aufgenommen; aus

¹⁾ P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] 137, 239 (1933).

den ätherischen Lösungen ließen sich weitere Mengen der Verbindung vom Schmp. 153° isolieren. Insgesamt wurden aus der Fraktion E 2,5 g Trimethyl-brasilonol erhalten. Die restlichen Harze waren nicht zur Krystallisation zu bringen.

Von den 8 Reaktionsprodukten sind die folgenden 4 schon bekannt:

1. α -Trimethyl-anhydrobrasilon, $C_{19}H_{16}O_5$.¹⁾ Krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 198°, die sich in konz. Schwefelsäure orangefarben lösen. Ausbeute 1 g.

2. Trimethyl-brasilonol, $C_{19}H_{20}O_6$.²⁾ Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 153°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blau-roter Halochromie lösen. Ausbeute 2,5 g.

3. β -Trimethyl-brasilopinakon, $C_{38}H_{30}O_{12}$.³⁾ Farblose Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 298°, die eine orange, rasch in braun umschlagende Halochromie zeigen. Ausbeute 1 g.

4. α -Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$.⁴⁾ Aus Alkohol oder Eisessig: Asbestartige Nadeln vom Schmp. 135—136°, die sich in konz. Schwefelsäure kirschrot lösen. Ausbeute 5 g. Über diese Verbindung wird weiter unten ausführlich berichtet.

Noch nicht beschrieben sind die Verbindungen 5—8.

5. β -Trimethyl-allo-brasilin, $C_{19}H_{20}O_5$. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, die die gleiche Halochromie wie das α -Trimethyl-allo-brasilin zeigen. Schmelzpunkt 143,5°, Ausbeute etwa 1 g. Über diese Verbindung vgl. ebenfalls die späteren Angaben.

6. Verbindung $C_{19}H_{20}O_6$ vom Schmp. 110°. Aus 50proz. wäßrigem Alkohol: farblose Nadeln mit violetter Halochromie. Ausbeute 0,5 g.

¹⁾ St. v. Kostanecki u. V. Lampe, Ber. 35, 1667 (1902).

²⁾ P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] 137, 227 (1933).

³⁾ P. Pfeiffer, R. Hilpert u. P. Schneider, dies. Journ. [2] 137, 239 (1933).

⁴⁾ P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. 61, 1926 (1928); Verb. vom Schmp. 133—134°.

4,710 mg lufttrockene Subst. verloren im Hochvakuum bei 60°
0,188 mg H₂O.

Monohydrat	Ber. H ₂ O 5,0	Gef. H ₂ O 4,0
4,522 mg wasserfreie Subst.:	11,065 mg CO ₂ ,	2,470 mg H ₂ O.
$C_{19}H_{20}O_6$	Ber. C 66,28	H 5,84
	Gef. „ 66,74	„ 6,11

7. Verbindung $C_{19}H_{18}O_6$ vom Schmp. 165°. Aus Eisessig: farblose Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure orange-farben lösen. Ausbeute 12 mg. Gibt mit dem isomeren Trimethyl-*brasilin* eine starke Schmelzpunktsdepression. Trocknen bei 70°.

4,500 mg Subst.:	11,001 mg CO ₂ ,	2,05 mg H ₂ O.
$C_{19}H_{18}O_6$	Ber. C 66,67	H 5,80
	Gef. „ 66,67	„ 5,10

8. Verbindung $C_{19}H_{20}O_5$ vom Schmp. 220°. Aus Eisessig: Farblose Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure orange-farben lösen. Ausbeute etwa 1 g.

4,748 mg getrocknete Subst.:	12,080 mg CO ₂ ,	2,420 mg H ₂ O.
$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,51	H 6,12
	Gef. „ 69,39	„ 5,70

2. α -Trimethyl-*allo-brasilin*, $C_{19}H_{20}O_5$

Das Rohprodukt (vgl. unter 1.) kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, asbestartigen Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und ist unlöslich, auch beim Erwärmen, in wäßrigen Alkalien. Sie ist recht widerstandsfähig gegen Kaliumpermanganat, gegen Chromsäure und gegen 30 Prozent Wasserstoffsperoxyd in methylalkoholischem Kali. Brom gibt keine kristallisierten Verbindungen. Beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder dem Licht einer Quarzlampe findet keine Isomerisierung zur β -Form statt. Die Verbindung enthält keinen aktiven Wasserstoff; mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat entsteht kein Oxim.

4,980 mg Subst. (getrocknet bei 80° im Vakuum über P₂O₅): 12,700 mg CO₂, 2,720 mg H₂O.

$C_{19}H_{20}O_5$	Ber. C 69,47	H 6,15
	Gef. „ 69,55	„ 6,11

0,0907 g Subst. gaben nach Zerewitinoff bei 90° 0,2 cem Methan (0°, 760 mm).

Für 1 aktives Wasserstoffatom Ber. H 0,81 Gef. H 0,01

Acetylierung. Erhitzt man die Lösung des α -Trimethylallo-brasilins in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden lang auf dem Wasserbad und versetzt dann mit Wasser, so erhält man unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Ein Acetylderivat wird auf folgendem Wege erhalten: Man erhitzt die Verbindung mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang zum Sieden, zersetzt das überschüssige Anhydrid durch mehrfaches Abdampfen des Reaktionsgemisches mit Methylalkohol, digeriert den festen Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, um das Natriumacetat zu entfernen, und krystallisiert aus Alkohol um. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 121—122,5°, die mit dem Ausgangsprodukt eine starke Depression geben, aber die gleiche Halochromie wie dieses zeigen. Schon beim kurzen Erhitzen mit verdünnter Essigsäure wird das Acetylderivat zum Ausgangsprodukt hydrolysiert. Saures Kaliumpermanganat wird in Acetonlösung schlagartig reduziert. Bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat nimmt das Acetylderivat Wasserstoff auf; es gelang aber nicht den öligen Hydrokörper, der Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbte, in krystallisierter Form zu erhalten.

4,839 mg Subst. (getrocknet über P_2O_5 bei 80° im Vakuum): 12,050 mg CO_2 , 2,600 mg H_2O .

$C_{31}H_{41}O_6$	Ber. C 68,09	H 5,99
	Gef. „ 67,91	„ 6,01

3. β -Trimethylallo-brasilin, $C_{31}H_{40}O_6$

Über die Darstellung des Rohproduktes durch Reduktion des Trimethyl-brasilons vgl. die Angaben unter 1. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 143,5°. Die Halochromie entspricht ganz der des α -Isomeren. Es gelang nicht, mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat ein Oxim darzustellen.

4,580 mg Subst. (aus Alkohol): 11,550 mg CO₂, 2,640 mg H₂O. —
 4,762 mg Subst. (aus Eisessig): 12,100 mg CO₂, 2,700 mg H₂O.

C ₁₉ H ₂₀ O ₆	Ber. C 69,47	H 6,15
	Gef. „ 69,08, 69,80	„ 6,48, 6,94

Erhitzt man die Verbindung kurze Zeit mit Alkohol, der einige Tropfen verdünnte Natronlauge enthält, so lagert sie sich in die isomere α -Form um. Die α -Form erhält man auch dann, wenn man die Verbindung 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erwärmt und die Lösung des Acetylderivats vom Schmp. 121—122,5° mit Wasser aufarbeitet. Das Umlagerungsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184—185° und gab mit der α -Form keine Depression.

4,987 mg Subst.: 12,645 mg CO₂, 2,750 mg H₂O.
 C₁₉H₂₀O₆ Gef. C 69,43 H 6,20

4. Oxy-methyl-keton, C₁₉H₂₂O₆

Man schüttelt 3 g Palladium-Bariumsulfat in 30 ccm Eisessig 10 Minuten lang mit reinem Sauerstoff, dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Wasserstoff, gibt 3 g α -Trimethyl-*allo-brasilin* hinzu und schüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Aufnahme von etwa 240 ccm Wasserstoff; Versuchsdauer etwa 17 Stunden. Dann filtriert man vom Katalysator ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser auf 1 Liter. Nach 24 Stunden haben sich 0,8 g Reduktionsprodukt vom Schmp. 174—175° abgesetzt. Zieht man den Katalysator 3 mal mit je 100 ccm Aceton aus, so erhält man weitere 1,8 g krystallisiertes Reduktionsprodukt. Gesamtausbeute 87 % d. Th.

Größere Ansätze ließen sich nicht quantitativ reduzieren. Die geschilderte Vorbehandlung des Katalysators ist unbedingt erforderlich, wenn die Reduktion nicht vorzeitig zum Stillstand kommen soll. Man kann den vorbehandelten Katalysator zu etwa 14 Ansätzen benutzen.

Die Verbindung krystallisiert aus Benzol oder Eisessig in flachen, farblosen Nadeln vom Schmp. 176°, die keine Halochromie zeigen und auch keine FeCl₃-Reaktion geben. Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt entfärbt sie Kaliumpermanganat sofort. Sie ist spielend leicht löslich in wäßrigen

Laugen. Behandelt man sie mit Chromsäure in Eisessig oder Schwefelsäure, so findet nur eine langsame Oxydation statt.

4,548 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 11,500 mg CO₂, 2,770 mg H₂O.

C ₁₉ H ₂₃ O ₅	Ber. C 69,09	H 6,71
	Gef. „ 68,99	„ 6,82

Acetylderivat. Man erwärmt 20 mg Oxymethylketon und 0,2 g wasserfreies Natriumacetat 3 Minuten lang mit 0,5 g Essigsäureanhydrid zum Sieden, zersetzt das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus verdünntem Eisessig um. Farblose Nadeln vom Schmp. 102°, die keine Halochromie zeigen.

4,908 mg Subst. (bei 60° im Hochvakuum getrocknet): 12,160 mg CO₂, 2,860 mg H₂O.

C ₂₁ H ₂₄ O ₆	Ber. C 67,72	H 6,50
	Gef. „ 67,57	„ 6,50

Oxim. Darstellung wie üblich durch 2stündiges Erwärmen der Substanz in absolut-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Eisessig vom Schmp. 193°.

4,661 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 11,250 mg CO₂, 2,800 mg H₂O. — 4,184 mg Subst. (getrocknet wie oben): 0,149 ccm N (24,5°, 765 mm).

C ₁₉ H ₂₃ O ₅ N	Ber. C 66,05	H 6,72	N 4,05
	Gef. „ 65,83	„ 6,72	„ 4,11

Methyläther. Man löst das Oxymethylketon in verdünnter Natronlauge und behandelt die Lösung bei Wasserbadtemperatur mit überschüssigem Dimethylsulfat. Ausscheidung eines Öles, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Feine, farblose Nadeln aus verdünntem Eisessig vom Schmp. 91°, die keine Halochromie zeigen und in wäßrigen Alkalien unlöslich sind.

5,008 mg Subst. (getrocknet im Hochvakuum bei 60°): 12,730 mg CO₂, 3,110 mg H₂O. — 3,020 mg Subst. (getrocknet wie oben): 3,115 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

C ₂₀ H ₂₄ O ₅	Ber. C 69,73	H 7,03	OCH ₃ 36,05
	Gef. „ 69,33	„ 6,95	„ 35,50

Mit Diazomethan in ätherischer Lösung läßt sich die Methylierung nur schwierig durchführen. Immerhin gelang es den gleichen Methyläther vom Schmp. 91° zu isolieren.

Der Methyläther läßt sich auf die übliche Weise leicht in das zugehörige Oxim überführen. Feine, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 118°.

4,678 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,440 mg CO₂, 2,890 mg H₂O. — 4,872 mg Subst. (getrocknet wie oben): 0,157 ccm N (24°, 764 mm).

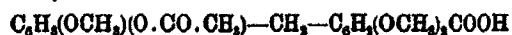
C ₇₀ H ₂₈ O ₆ N	Ber. C 66,81	H 7,02	N 3,72
	Gef. „ 66,70	„ 6,91	„ 3,89

5. Oxydationsäure des Oxymethylketons, C₁₇H₁₈O₆

Man löst 0,7 g des Oxymethylketons in 10 ccm 5prozent methylalkoholischem Kali und gibt in der Siedehitze 2 ccm 80 prozent. Wasserstoffsperoxyd hinzu. Man dampft nahezu zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an, äthert aus und entzieht dem Äther die gelösten sauren Bestandteile mit wäßrigem Bicarbonat. Die Bicarbonatlösung gibt mit konz. Salzsäure das gesuchte saure Oxydationsprodukt als festen, zum Teil krystallinischen Niederschlag.

Zur weiteren Reinigung erwärmt man die Rohsäure mit überschüssigem wäßrigem Bariumhydroxyd, filtriert und leitet in das klare Filtrat bis zur Sättigung Kohlendioxyd ein. Dann filtriert man vom BaCO₃-Niederschlag ab, dampft weitgehend ein und säuert das Filtrat an. Der Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 222—224°.

Die Oxydationsäure gibt keine FeCl₃-Reaktion und kein Oxim; in konz. Schwefelsäure löst sie sich farblos auf. Da ihre weitere Reinigung auf Schwierigkeiten stieß, so wurde sie in das Acetylderivat:



übergeführt. 50 mg der Säure wurden 3 Minuten lang mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert: Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 99°.

4,680 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 10,760 mg CO₂, 2,400 mg H₂O.

C ₁₉ H ₂₀ O ₇	Ber. C 63,82	H 5,80
	Gef. „ 63,88	„ 5,80

Der Methylester der Säure:

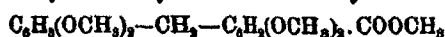


wurde folgendermaßen erhalten: 0,1 g der Säure wurden in die absolut ätherische Lösung von überschüssigem Diazomethan eingetragen. Die Säure ging sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßrigem Bicarbonat ausgeschüttelt und dann eingedunstet. Der krystallinische Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 159°.

4,659 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,085 mg CO₂, 2,580 mg H₂O. — 3,399 mg Subst. (getrocknet wie oben): 3,380 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

C ₁₃ H ₂₀ O ₆	Ber. C 65,03	H 6,07	OCH ₃ 37,35
	Gef. „ 64,89	„ 6,20	„ 38,15

Zum Methylmethylester der Oxydationssäure:



gelangt man auf folgende Weise: Man versetzt eine Lösung von 0,3 g des Methyläthers des Oxymethylketons C₁₉H₂₂O₅ in 20 ccm 5 prozent. methylalkoholischem Kali mit 2 ccm 30 prozent. Wasserstoffsperoxyd, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, äthert aus, läßt die ätherische Schicht verdunsten, behandelt den öligen Rückstand nochmals mit Wasserstoffsperoxyd und arbeitet wie oben auf. Dann säuert man die vereinigten alkalischen Schichten an, zieht mit Äther aus, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Natriumbicarbonat durch, säuert die Bicarbonatschicht an, äthert wiederum aus und läßt den Äther verdunsten. Es hinterbleibt ein helles Öl, das beim Trocknen über P₂O₅ im Vakuum zu feinen Blättchen erstarrt. In ihnen liegt die Methylosäure vor, die zur Veresterung mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt wird. Dann wird abgedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßrigem Alkali, dann mit Wasser durchgeschüttelt und eingedampft. Es hinterbleibt ein Öl, das aus Methylalkohol in rhombischen Blättchen vom Schmp. 118—119° krystallisiert.

4,675 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 11,275 mg CO₂, 2,720 mg H₂O. — 3,499 mg Subst. (getrocknet wie oben): 12,050 mg AgJ (Zeisel-Bestimmung).

$C_{10}H_{13}O_6$	Ber. C 65,88	H 6,41	OOH, 44,80
	Gef. „ 65,78	„ 6,51	„ 45,47

6. Synthese der Oxydationsäure des Oxymethylketons

a) 3,4-Dimethoxyzimtsäure. Darstellung nach Dutt¹⁾ durch Kondensation von Veratrumaldehyd mit Malonsäure in Pyridinlösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Fast quantitative Ausbeute; Schmp. 180°.

b) 3,4-Dimethoxyhydrozimtsäure. Reduktion der rohen Dimethoxyzimtsäure mit Natriumamalgam nach Tiemann und Nagai.²⁾ Ausbeute etwa 90% d. Th. Schmp. 95° unter vorhergehendem Erweichen.

c) 3,4-Dimethoxyhydrindon.³⁾ Die rohe Dihydrosäure wurde in Portionen von 30 g in Benzol in der Wärme gelöst; dann wurden in die mit einigen Tropfen Wasser versetzte Lösung in 2 Portionen 200 g Phosphorpentoxyd eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit Eis versetzt, die Benzolschicht abgetrennt, mit Natronlauge ausgeschüttelt und eingedampft. Die ursprüngliche wäßrige Schicht wurde 10 mal ausgeäthert; die Ätherauszüge wurden vereinigt, mit Natronlauge ausgeschüttelt und eingedampft. Die Benzol- und Ätherrückstände bestanden aus dem gewünschten Dimethoxyhydrindon vom Schmp. 110—115° (Lit. 115°), dessen Ausbeute aus nicht ersichtlichen Gründen stark schwankte. Zur Weiterverarbeitung war die Substanz rein genug.

d) 3,4-Dimethoxyisonitrosohydrindon (Perkin). 5 g Hydrindon wurden mit 15 ccm Methylalkohol und 7 g Amylnitrit versetzt; dann wurden vorsichtig 3 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Unter starker Wärmeentwicklung trat Lösung ein. Nach wenigen Minuten schied sich die Isonitrosoverbindung in reiner Form vom Schmp. 240° ab. Ausbeute bis 85% d. Th.

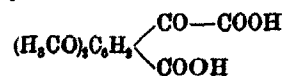
e) *m*-Hemipinsäure. Die Isonitrosoverbindung ließ sich, im Gegensatz zu den Angaben von Perkin, nicht in der Kälte

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1925, II, 1852.

²⁾ Ber. 11, 658 (1878).

³⁾ Vgl. hierzu Perkin, Journ. Chem. Soc., London 91, 1079 (1907).

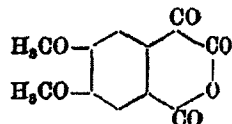
mit Kaliumpermanganat zur *m*-Hemipinsäure oxydieren. Dagegen gelang die Oxydation bei Wasserbadtemperatur unter Sodazusatz. Um ein genügend reines Produkt zu erzielen, mußte die Oxydation wiederholt werden. Ausbeute schlecht. Schmelzpunkt der Säure 180—182°. — Mehrfach bildete sich bei dem oxydativen Abbau des Isonitrosokörpers statt bzw. neben der *m*-Hemipinsäure die Ketosäure



vom Schmp. 148°¹⁾, die durch ihr bisher unbekanntes Anhydrid (erhalten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid) vom Schmp. 212—214° charakterisiert wurde.

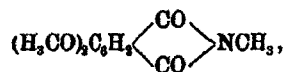
Analyse des Anhydrids:

4,813 mg Subst.: 9,830 mg CO₂, 1,510 mg H₂O.



Ber. C 55,93 H 3,41
Gef. „ 55,70 „ 3,51

f) *m*-Hemipinsäureanhydrid. 1stündiges Kochen der *m*-Hemipinsäure mit Essigsäureanhydrid.²⁾ Das Anhydrid schied sich beim Erkalten der Lösung in gelben, blättchenförmigen Nadeln vom Schmp. 175—177° ab (Lit. 175°); es ließ sich ohne Zersetzung sublimieren. Um sicher zu sein, daß das gesuchte Anhydrid vorlag, wurde eine Probe mit wäßrigem Methylamin auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand destilliert. Es entstand so das Methylimid



das in Übereinstimmung mit der Literatur aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 266—267° krystallisierte.

g) Benzophenonderivat.³⁾ In eine auf 150° erhitzte Lösung von 1,5 g *m*-Hemipinsäureanhydrid in 2 g Resorcindimethyläther wurden 3 g feingepulvertes Aluminiumchlorid ein-

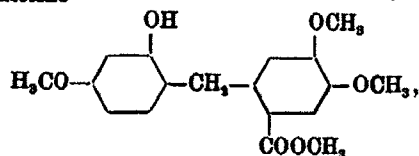
¹⁾ Harding u. Weizmann, Journ. Chem. Soc., London 97, 1129 (1910).

²⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc., London 109, 839 (1916).

³⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc., London 91, 1079 (1907).

getragen. Es setzte eine lebhafte Reaktion ein. Die Flamme wurde sofort entfernt, die feste Masse noch etwas mit einem Glasstabe durchgearbeitet und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich ein zähes Öl ab, welches in Eisessig gelöst wurde. Aus der Lösung krystallisierten etwa 0,3 g *m*-Hemipinsäureanhydrid aus, deren Mutterlauge mit Wasser gefällt wurde. Das abgeschiedene Öl wurde unter Zusatz von etwas Äther in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung zur Entfernung von Resorcindimethyläther ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert. Es setzte sich so das Kondensationsprodukt als gelbes Pulver ab, das nicht zur Krystallisation zu bringen war (vgl. auch Perkin); es wurde gleich weiter verarbeitet.

h) Diphenylmethanderivate. Das rohe Benzophenonderivat wurde 5 Stunden lang in siedendem Eisessig mit einem Überschuß von Zinkstaub reduziert; dann wurde die Lösung abgossen, der Rückstand mit Eisessig ausgekocht und die vereinigten Eisessiglösungen eingeengt. Auf Zusatz von Wasser setzte sich ein farbloses Produkt ab (0,2 g), das über Phosphorperoxyd getrocknet und dann in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen wurde. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein und das Reduktionsprodukt ging in Lösung. Diese wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, über Nacht stehen gelassen, mit wäßrigem Bicarbonat ausgeschüttelt (zur Entfernung unveresterter Säure) und ihr dann mit Natronlauge der phenolische Säureester entzogen. Die NaOH-Lösung gab beim Ansäuern einen krystallinischen Niederschlag vom Schmp. 153–157°, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde: flache, rhombisch begrenzte, farblose Blättchen und Stäbchen vom Schmp. 159°, die mit dem Oxysäuremethylester vom Schmp. 159°, erhalten durch Abbau des Trimethyl-*allo-brasilins*

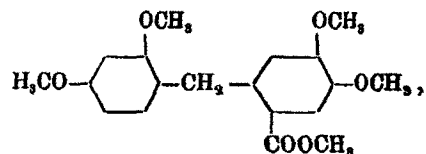


keine Depression gaben. Auch im Aussehen unter dem Mikroskop stimmten beide Substanzproben völlig überein.

4,688 mg Subst.: 11,170 mg CO₂, 2,800 mg H₂O.

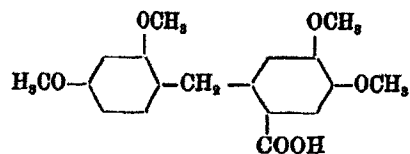
C ₁₈ H ₃₀ O ₆	Ber. C 65,08	H 6,07
	Gef. „ 64,98	„ 6,20

Die mit Natronlauge ausgezogene ätherische Lösung (vgl. oben) hinterließ beim Eindampfen ein helles Öl, das nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 117—119°. In diesen Krystallen lag der Methyläther des Oxysäuremethylesters vor:



der nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Aussehen völlig identisch mit dem durch Abbau des Trimethylallobrasilins erhaltenen Produkt gleicher Zusammensetzung war.

Wurde der Methylomethylester mit wäßriger Natronlauge unter Zusatz von Alkohol so lange erwärmt, bis Lösung eingetreten war und dann die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und kurz aufgekocht, so schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser feine Nadeln vom Schmp. 230—231° bildete. Hier lag die freie Säure



vor.

Bonn, Chemisches Institut, im März 1934.

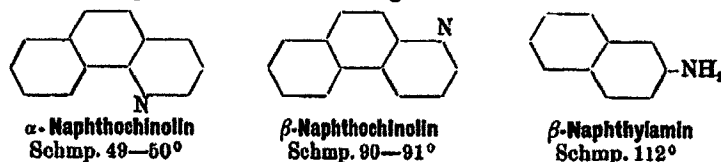
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Kenntnis der Salze pyridinartiger AmineVon P. Pfeiffer und Fr. Tappermann¹⁾

(Eingegangen am 15. März 1934)

Als wir beim Studium des Verhaltens des *o*-Phenanthrolins gegen Säuren auf merkwürdig stabile anomale Ammoniumsalze stießen, gingen wir zur Untersuchung des *m*-Phenanthrolins über und weiterhin, um die erhaltenen Resultate deuten zu können, zum Studium einiger Monamine, deren Salzbildung in wäßriger Lösung wir zunächst besprechen wollen.

Wir stellten uns die Frage, wieviele Mole einer Pyridinbase bzw. eines aromatischenamins in wäßriger Lösung von 1 Mol. einer starken Säure, wie Salzsäure und Salpetersäure, gebunden werden. Da wir zur Bestimmung dieser Molzahl Löslichkeitsbestimmungen machen wollten, so wählten wir Amine aus, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert sind und sich in reinem Wasser nur wenig lösen. Unsere Wahl fiel auf die folgenden drei Verbindungen:



Zunächst wurde die Löslichkeit dieser Amine in reinem Wasser bestimmt (L_1), dann ihre Löslichkeit in einer wäßrigen Säure (L_2). Die Differenz beider Werte $L_2 - L_1$ ergab mit einer für uns genügenden Genauigkeit diejenige Menge Amin, die von der gelösten Säure mit Beschlag belegt worden war.²⁾

¹⁾ Die Vorversuche zu dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. Quehl durchgeführt.

²⁾ Durch Nichtberücksichtigung der Volumenänderungen beim Auflösen der Basen, und der Zustandsänderungen der Lösungsmittel durch die aufgelösten Salze ergaben sich Ungenauigkeiten, die aber größenordnungsmäßig nicht ins Gewicht fallen.

Die Versuche ergaben, daß eine Salzsäure mit $\frac{1}{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung pro Mol 1,02 Mole α -Naphthochinolin, 1,12 Mole β -Naphthochinolin und 0,95 Mole β -Naphthylamin, und eine Salpetersäure mit 1,2 Molen HNO₃ in 25 ccm Lösung pro Mol 1,17 Mole β -Naphthochinolin in Lösung hält.

Verallgemeinern wir dieses Ergebnis, so folgt, daß bei den von uns gewählten Konzentrationen 1 Mol einer starken Säure in wäßriger Lösung rund 1 Mol einer Pyridinbase oder eines aromatischen Amins addiert, so daß die Säuren also geradezu quantitativ abgesättigt werden und in die Salze Am.HX bzw. deren Ionen Am.H⁺ und X⁻ übergehen. Trotz dieser quantitativen Salzbildung reagieren aber die an Aminen gesättigten Säurelösungen so stark sauer (z. B. gegen Lackmus), daß man ohne die Löslichkeitsbestimmungen glauben würde, es lägen im wesentlichen noch die freien Säuren vor. Man darf also aus der stark sauren Reaktion der wäßrigen Lösung eines Aminsalzes nicht ohne weiteres auf eine starke Dissoziation des Salzes in die Komponenten schließen.¹⁾ Der Grund ist der, daß ein Ion Am.H⁺, in welchem das Amin nur locker an H⁺ gebunden ist, sich in seinem Verhalten weitgehend dem Wasserstoffion anschließt, welches ja als H₂O.H⁺ = (OH₃)⁺ aufzufassen ist. Ob das H⁺-Ion locker an ein Amin oder aber an Wasser gebunden ist, ist für sein Verhalten gegen Indikatoren prinzipiell gleichgültig.²⁾ Es handelt sich jedesmal darum, daß der Ligand durch ein Farbstoffmolekül mit relativ großer Affinität zum H⁺ verdrängt wird.

Die Tatsache, daß man eine Pyridiniumsalzlösung mit Alkali wie eine freie Säure titrieren kann³⁾, beruht darauf, daß das (OH)-Ion mit fast gleicher Leichtigkeit aus dem Ion Py.H⁺ das Pyridin und aus dem Ion OH₂.H⁺ das Wasser verdrängt, entsprechend der Gleichung:

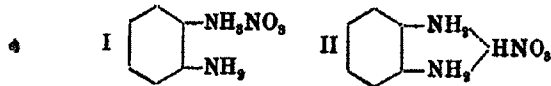


¹⁾ Eine geringe Dissoziation ist natürlich vorhanden.

²⁾ Je nach der Stärke der Bindung des Amins treten kleinere oder größere Unterschiede auf, die sich leicht übersehen lassen. So wird im NH₃.H⁺-Ion, in welchem das NH₃-Molekül sehr fest an das H⁺-Ion gebunden ist, das NH₃-Molekül kaum noch durch ein Farbstoffmolekül verdrängt (fast neutrale Reaktion).

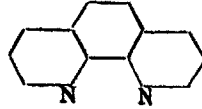
³⁾ Vgl. z. B. P. Pfeiffer u. Mitarbeiter, Ber. 47, 1580 (1914).

Im Anschluß an die oben genannten Monamine wurde auch das *o*-Phenylendiamin näher untersucht. 1 Mol gelöster Salpetersäure ($\frac{1,8}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung) hält 1,18 Mole *o*-Phenylendiamin in Lösung. Ob das in Lösung vorhandene Salz nach I oder II



formuliert werden muß, läßt sich nicht entscheiden.

Es sei nun das Verhalten des 2-säurigen Amins *o*-Phenanthrolin



gegen wäßrige Säuren geschildert. Unsere Versuche über die Fähigkeit der Salpetersäure und der β -Camphersulfonsäure *o*-Phenanthrolin in Lösung zu halten, ergaben das folgende Bild:

	Salpetersäure		
	$\frac{0,6}{1000}$ Mole in 25 ccm	$\frac{1,2}{1000}$ Mole in 25 ccm	$\frac{1,8}{1000}$ Mole in 25 ccm
Mole Phenanthrolin pro Mol Säure	2,24	2,34	2,37
	β -Camphersulfonsäure		
	$\frac{1}{2000}$ Mol in 25 ccm	$\frac{1}{1000}$ Mol in 25 ccm	$\frac{2}{1000}$ Mole in 25 ccm
Mole Phenanthrolin pro Mol Säure	2,01	2,18	2,18

Nehmen wir noch hinzu, daß sich der Salpetersäure und der β -Camphersulfonsäure ganz die Trichloressigsäure an die Seite stellt, so müssen wir den Schluß ziehen, daß ganz allgemein von starken einbasischen Säuren bei den von uns gewählten Konzentrationen pro Mol Säure 2 Mole Phenanthrolin gebunden werden, unabhängig von der Natur der negativen Reste, so daß in den Lösungen Salze des Typus $[\text{HAm}_2]\text{X}$ bzw. deren Ionen $[\text{HAm}_2]^+$ und X^- enthalten sind.

Der Überschuß an 2 Molen Phenanthrolin pro Mol Säure, der in den Löslichkeitsversuchen zutage tritt, ist sekundären Ursachen zuzuschreiben, die noch untersucht werden müssen.

Daß 1 Mol der 2-basischen Schwefelsäure in wäßriger Lösung 4,45 Mole Phenanthrolin aufzulösen vermag, und daß die schwache Essigsäure in wäßriger Lösung nur 1,65 Mole Phenanthrolin bindet (bei Konzentrationen, die den obigen entsprechen) ist nun ohne weiteres verständlich.

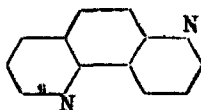
Einige kryoskopische Messungen ergänzen unsere Löslichkeitsbestimmungen aufs beste. Gibt man zu einer wäßrigen Salpetersäure ($^{0,6}/_{1000}$ Mole in 25 ccm Lösung) pro Mol HNO_3 1 Mol o-Phenanthrolin, so bleibt der Gefrierpunkt völlig unverändert; er ändert sich auch dann nicht, wenn ein zweites Molekül o-Phenanthrolin hinzugefügt wird.¹⁾ Daraus folgt, daß auf Zusatz von 1 und 2 Molen o-Phenanthrolin zu 1 Mol einer wäßrigen Salpetersäure keine Molekülvermehrung eintritt, die Phenanthrolinmoleküle also von den Wasserstoffionen geradezu restlos gebunden werden.

Wesentlich aber ist vor allem, daß es uns gelungen ist, ein anomales Ammoniumsalz der Formel $[\text{H Am}_2]\text{X}$ in kristallisierter Form zu isolieren. Aus einer wäßrigen Lösung, die auf 1 Mol HNO_3 2 Mole o-Phenanthrolin enthält, kristallisieren beim weitgehenden Eindampfen zentimeterlange, farblose, seiden-glänzende Nadeln aus, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen und der Formel



entsprechen. Beim Erwärmen wird das Salz wasserfrei; mit Kalilauge wird unverändertes o-Phenanthrolin zurückgebildet. Gegen Lackmus reagiert die wäßrige Lösung des Salzes stark sauer.

An das o-Phenanthrolin $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, schließt sich weitgehend das isomere m-Phenanthrolin:

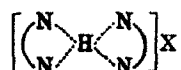


¹⁾ Δt bei Zusatz von 1 Mol Amin $+ 0,003^\circ$, bei Zusatz von 2 Molen Amin $\pm 0,000^\circ$.

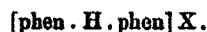
an. Salzsäure ($\frac{1}{1000}$ Mol HCl in 25 ccm) und Salpetersäure ($\frac{1.2}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm) beschlagnahmen pro Mol Säure 1,94 bzw. 1,95 Mole m-Phenanthrolin, so daß also auch beim m-Phenanthrolin anomale Salze der Formel $[\text{HAm}_2]\text{X}$ in Lösung bestehen. Diese Salze reagieren ebenso wie die des o-Phenanthrolins stark sauer gegen Lackmus, obgleich ja freie H-Ionen nur in minimaler Menge vorhanden sein können.

Während also die „einsäurigen“ Pyridinbasen, wie etwa die beiden Naphthochinoline, in Lösung nur Salze des normalen Typus $[\text{HAM}]\text{X}$ geben, leiten sich von den beiden Phenanthrolinen anomale Salze der Formel $[\text{HAM}_2]\text{X}$ ab, die noch dazu in Lösung sehr beständig sind. Dieser Unterschied ist nicht recht verständlich, zumal ja die beiden Naphthochinoline als die Grundkörper der Phenanthroline betrachtet werden müssen. Man sieht nicht ein, warum der Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom die Bildung anomaler Salze begünstigt.

Wäre die anomale Ammoniumsalzbildung nur beim o-Phenanthrolin vorhanden, so könnte man an die Entstehung von „Komplexsalzen“ des Typus:



mit koordinativ 4 wertigem Wasserstoffion denken. Eine solche Formulierung stößt aber beim m-Phenanthrolin auf große Schwierigkeiten. Man verzichtet also am besten vorläufig auf jede Erklärung der besonderen Neigung der Phenanthroline zur Bildung anomaler Salze und gibt diesen die einfache Koordinationsformel:



Versuchstell

1. Darstellung der Amine

α -Naphthochinolin. Darstellung nach A. Claus und P. Imhoff.¹⁾ Reinigung des rohen Amins durch Vakuumdestillation. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 49—50°.

¹⁾ Dies. Journ. 57, 68 (1898).

β -Naphthochinolin. Darstellung nach Chr. A. Knueppel.¹⁾ Reinigung des Rohproduktes durch Vakuumdestillation. Nach dem Umkrystallisieren des Destillats aus Petroläther: Farblose Krystalle vom Schmp. 90—91°.

o-Phenanthrolin. Man verfährt in Verbesserung der Vorschrift von W. Hieber und F. Mühlbauer²⁾ zweckmäßig folgendermaßen. Man gibt in einem Rundkolben zu 20 g o-Phenylendiamin und 100 g wasserfreiem Glycerin ein Gemisch von 55 g Arsensäure und 100 g konz. Schwefelsäure, versieht das Gefäß mit einem 50 cm langen Steigrohr und erhitzt das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln langsam bis zum Eintritt der Reaktion. Ist diese beendet, so wird noch 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man, stumpft bis zur schwach sauren Reaktion ab und filtriert siedend heiß von den ausgeschiedenen Harzmassen ab. Diese zieht man noch 3 mal mit heißem, schwach schwefelsaurem Wasser aus. Dann kocht man die vereinigten Filtrate einige Minuten mit Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit einer konz. wässrigen Sublimatlösung. Es scheidet sich so die HgCl_2 -Verbindung der Base aus, die abgesaugt, in Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von H_2SO_4 in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Nach dem Abfiltrieren des HgS -Niederschlags kocht man wieder mit Tierkohle und filtriert, wobei man meist ein fast farbloses Filtrat erhält. Es wird in einem Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht und mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Chloroformauszüge hinterlassen nach dem Verdampfen das rohe o-Phenanthrolin als hell-bräunlich gefärbte Krystallmasse. Ausbeute bis zu 17 g. Durch 2 maliges Umkrystallisieren aus viel Wasser erhält man das o-Phenanthrolin als völlig reines Monohydrat vom Schmp. 101—102°.

m-Phenanthrolin. Die Verbindung wurde nach den Angaben von C. R. Smith³⁾ in guter Ausbeute erhalten. Nach der Destillation wurde das Rohprodukt 2 mal aus Wasser um-

¹⁾ Ber. 29, 708 (1896).

²⁾ Ber. 61, 2150 (1928).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 400 (1930).

krystallisiert. — Farblose Krystalle des Dihydrats vom Schmelzpunkt 63,5—64,5°.

2. Di-o-phenanthrolin-mononitrat, $[\text{H phen}_2]\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$

Man gibt zu $\frac{1}{1000}$ Mol HNO_3 in wäßriger Lösung $\frac{22}{1000}$ Mole o-Phenanthrolinhydrat, erwärmt bis zur Lösung und dampft weitgehend zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheiden sich dann lange, farblose, seidenglänzende Nadeln aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Sie lösen sich spielend leicht in Wasser; die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer.

Hydrat.

0,1590 g Subst. gaben bei 110° im Vakuum über P_2O_5 0,0062 g H_2O ab. — 4,965 mg Subst. verloren beim Erhitzen 0,198 mg H_2O .

$[\text{H phen}_2]\text{NO}_3, \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 4,08 Gef. H_2O 3,90, 3,98

Wasserfreies Salz.

4,748 mg Subst.: 11,790 mg CO_2 , 1,84 mg H_2O . — 4,364 mg Subst.: 0,620 ccm N (23,5°, 762 mm).

$[\text{H phen}_2]\text{NO}_3$ Ber. C 68,08 H 4,05 N 16,56
Gef. „ 67,72 „ 4,34 „ 16,40

$\text{HNO}_3 : \text{phen} = 1 : 2,04$

Nach einmaligem Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser seidenartige, zentimeterlange Nadeln, die folgende Analysenresultate gaben:

Hydrat.

0,2106 g Subst. verloren bei 80° im Vakuum über P_2O_5 0,0093 g H_2O .

Ber. H_2O 4,08 Gef. H_2O 4,41

Wasserfreies Salz.

3,956 mg Subst.: 9,895 mg CO_2 , 1,470 mg H_2O . — 9,616 mg Subst. 1,328 ccm N (20°, 777 mm).

Ber. C 68,08 H 4,05 N 16,56
Gef. „ 68,22 „ 4,16 „ 16,45

3. Löslichkeitsbestimmungen

Eine abgewogene Menge der Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden sollte, wurde in einem mit Glasschliff-Stopfen versehenen Erlenmeyerkölbchen von 50 ccm Inhalt mit 25 ccm Wasser bzw. 25 ccm der betreffenden wäßrigen Säure versetzt.

Die Säure war vorher so eingestellt worden, daß sie pro 25 ccm die gewünschte Molzahl Säure enthielt. Die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser und der betreffenden wäßrigen Säure wurden stets gleichzeitig ausgeführt, meist in je 2 Kölbchen, um so über die Genauigkeit der Bestimmungen orientiert zu sein. Da Vorversuche gezeigt hatten, daß 5stündige Versuchsdauer vollständig genügt, um Sättigung der Lösungen zu erzielen, so wurden die Kölbchen 5 Stunden hindurch auf einer Schüttelmaschine gut geschüttelt. Dann wurden die Lösungen durch Glassintertiegel, die vorher gewogen waren, filtriert und die Rückstände samt Tiegel zunächst über Chlorcalcium, dann im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet.¹⁾ Wir überzeugten uns natürlich, daß die Rückstände aus reinen Aminen bestanden, und daß sich bei den hydratisierten Aminen die Hydratstufe bei den Löslichkeitsbestimmungen nicht änderte.

a) α -Naphthochinolin + $\frac{1}{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 21° 4,6 bzw. 4,1 mg, im Durchschnitt also 4,4 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 21° 187,5 bzw. 188,8 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HCl 1,02 bzw. 1,03 Mole Amin zusätzlich gelöst.

b) β -Naphthochinolin + $\frac{1}{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 18° 4,6 bzw. 4,5 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 18° 204,4 bzw. 206,4 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HCl 1,12 bzw. 1,13 Mole Amin zusätzlich gelöst.

c) β -Naphthochinolin + $\frac{1,3}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 7,4 bzw. 7,1, also im Durchschnitt 7,3 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 22° 258,2 bzw. 258,2 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 1,17 bzw. 1,17 Mole Amin zusätzlich gelöst.

d) β -Naphthylamin + $\frac{1}{1000}$ Mol HCl in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 23° 23,8 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salzsäure lösten bei 23° 156,7 bzw. 160,5 mg Amin.

¹⁾ Beim Arbeiten mit hydratisierten Aminen mußte beim Ausrechnen der Löslichkeiten berücksichtigt werden, daß die nach dem Trocknen gewogenen Tiegelnrückstände wasserfrei waren.

Danach wurden von 1 Mol HCl 0,93 bzw. 0,96 Mole Amin zusätzlich gelöst.

e) o-Phenylendiamin + $\frac{1,8}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei $21,5^\circ$ 868,1 bzw. 868,5 mg Amin, also im Durchschnitt 865,8 mg. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei $21,5^\circ$ 1084,0 bzw. 1087,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 1,12 bzw. 1,14 Mole Amin zusätzlich gelöst.

f) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{0,0}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 79,9 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 25° 346,2 bzw. 345,5 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,24 bzw. 2,23 Mole HNO_3 zusätzlich gelöst.

g) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1,2}{1000}$ Mole HNO_3 in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 79,6 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 25° 634,3 bzw. 636,7 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,33 bzw. 2,34 Mole Amin zusätzlich gelöst.

h) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1,8}{1000}$ Mole Salpetersäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 27° 83,8 mg Amin. 25 ccm der angewandten Salpetersäure lösten bei 27° 922,5 bzw. 931,3 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol HNO_3 2,35 bzw. 2,38 Mole Amin zusätzlich gelöst.

i) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{2000}$ Mol β -d-Campher-sulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 275,9 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,01 Mole Amin zusätzlich gelöst.

k) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{1000}$ Mol β -d-Campher-sulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 508,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,18 Mole Amin zusätzlich gelöst.

l) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{2}{1000}$ Mole β -d-Campher-sulfonsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 941,2 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,18 Mole Amin zusätzlich gelöst.

m) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{1000}$ Mol Trichlor-essigsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 538,7 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 2,33 Mole Amin zusätzlich gelöst.

n) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{1000}$ Mol Essigsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 409,5 bzw. 399,1 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 1,68 bzw. 1,63 Mole Amin zusätzlich gelöst.

o) o-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{1000}$ Mol Schwefelsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 77,1 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 959,0 mg Amin. Danach wurden von 1 Mol Säure 4,45 Mole Amin zusätzlich gelöst.

p) m-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1}{1000}$ Mol Salzsäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 25° 11,7 bzw. 12,1 mg, also durchschnittlich 11,9 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten 431,2 bzw. 431,8 mg Amin. Daher wurden durch 1 Mol Säure 1,94 bzw. 1,94 Mole Amin zusätzlich gelöst.

q) m-Phenanthrolinhydrat + $\frac{1,3}{1000}$ Mole Salpetersäure in 25 ccm Lösung. 25 ccm H_2O lösten bei 22° 8,9 bzw. 9,9 mg, also durchschnittlich 9,4 mg Amin. 25 ccm der angewandten Säure lösten bei 22° 513,7 bzw. 517,4 mg Amin. Danach wurden durch 1 Mol Säure 1,94 bzw. 1,96 Mole Amin zusätzlich gelöst.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
in Prag

Über eine neue Methode zur Reduktion von Nitrilen

Von Roderich Graf

(Eingegangen 28. März 1934)

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, wie sich auf die reduzierend-hydrierende Wirkung der Chromosalze eine allgemein anwendbare Methode zur Hydrierung von Nitrilen zu den entsprechenden primären Aminen gründen läßt, die sich nicht allein bei aliphatischen und aromatischen Nitrilen bewährt, sondern auch bei solchen, wo bisher gebräuchliche Methoden versagten. Die Heranziehung der Chromosalze zu diesem Zweck lag nahe, als in der Literatur bereits eine Reihe erfolgreich durchgeführter Reduktionen organischer Verbindungen mittels dieser Salze beschrieben sind.¹⁾

Bei den ersten Reduktionsversuchen, ausgeführt an Benzotrinitril, zeigte sich, daß dieses Nitril selbst bei stundenlangem Kochen mit Chromochlorid in neutraler oder schwach salzsaurer Lösung unangegriffen bleibt bzw. teilweise verseift wird. Auch Versuche, durch langsames Zufließenlassen von Pottaschelösung oder Lauge zur kochenden wäßrigen Lösung des Chromosalzes und des Nitrils führten nicht zum gewünschten Ergebnis, vielmehr oxydierte sich das dabei ausfallende Chromhydroxyd zu Chromihydroxyd unter Freiwerden von Wasserstoff, der ohne das Nitril zu hydrieren entwich. Erst als durch Ersatz der wäßrigen Chromochloridlösung durch eine Suspension von

¹⁾ Berthelot, Ann. Chim. 9, 401 (1866); W. Traube u. Passarge, Ber. 49, 1892 (1916); W. Traube u. W. Lange, Ber. 58, 2774 (1925); J. B. Conant u. H. B. Cutter, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1016 (1926).

Chromoacetat in Alkohol die Zahl der flüssigen Phasen in dem heterogenen System auf eine reduziert wurde, ließ die Bildung von Benzylamin den sinnrichtigen Verlauf der Reaktion erkennen. Zur Erzielung einer praktisch befriedigenden Ausbeute erwies es sich nur noch als notwendig, das Gemisch während der ganzen Reaktionsdauer kräftig zu rühren. Die aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation isolierte Base erwies sich als ein Gemisch von Monobenzylamin mit geringen Mengen von Dibenzylamin.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen ließ sich Acetonitril zu Äthylamin reduzieren. Die Bildung von Diäthylamin konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Die dem Benzylamin analogen Pyridylaminomethane waren bisher unbekannt. Versuche von R. Camps¹⁾, durch Reduktion von 2-Cyanpyridin mittels Natriumamalgam zum 2-Pyridylmethylamin zu gelangen, schlugen fehl, vielmehr erfolgte die Wasserstoffanlagerung nach den Angaben dieses Autors in dem Sinne, daß die Cyangruppe als Blausäure abgespalten und Pyridin zurückgebildet wurde. Gleichzeitig trat auch Verseifung des Nitrils zu Picolinsäureamid und weiter zu Picolinsäure ein. Kein besseres Resultat zeigte ein Versuch mit Aluminiumamalgam am 4-Cyanpyridin. — Im Vorjahre berichteten J. B. Wibaut und J. Overhoff²⁾ über das 2,6-Dichlor-4-pyridylaminomethan, das sie durch Übertragung der Methode von Stephen³⁾ auf das 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin anstatt des zu erwartenden Aldimids erhalten hatten. 2-Cyanpyridin den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen, erhielten sie zum größten Teil unverändert zurück; der restliche Teil war verseift worden. Die Entstehung von 2-Pyridylaminomethan konnten sie nicht beobachten.

Bei der Übertragung der neuen Reduktionsmethode auf das 2-Cyanpyridin besaß das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung mit einem Überschuß von Chromosalz intensiven Pyridin- und Ammoniakgeruch. Die naheliegende Vermutung, daß sich analog der Angabe von Camps, die dieser Autor

¹⁾ Arch. Pharm. 240, 266 (1902).

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-bas 52, 55 (1933).

³⁾ Journ. Chem. Soc., London 129, 1874 (1925).

jedoch durch keinerlei nähere Identifizierung der Reaktionsprodukte belegt, der Cyanrest des 2-Cyanpyridins unter Bildung von Pyridin in Form von Blausäure bzw. Methylamin abgespalten habe, erwies sich als irrig. Bei der fraktionierten Destillation des Basengemisches wurde eine bei 124–128° siedende Pyridinbase erhalten, die sich mittels Kaliumpermanganat zu Picolinsäure oxydieren ließ und so als 2-Methylpyridin erkannt wurde, dessen Siedepunkt (132°) durch Feuchtigkeitsspuren herabgesetzt war. Dieses Ergebnis zeigte, daß die Reduktion des 2-Cyanpyridins unter Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen und Spaltung zu 2-Methylpyridin und Ammoniak weiter als beabsichtigt vorgeschritten war, so daß sich die Möglichkeit eröffnete, durch Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge des Chromosalzes (entsprechend 4 Wasserstoffatomen) die Reduktion in dem gewünschten Stadium festzuhalten. Bei Durchführung des Versuches mit den in diesem Sinne geänderten Mengenverhältnissen entstanden tatsächlich unbedeutende, nur durch den Geruch nachweisbare Mengen von Picolin. Das Hauptprodukt bildete jetzt das gesuchte 2-Pyridyl-aminomethan in befriedigender Ausbeute.

Die mit der theoretisch erforderlichen Menge Chromosalz durchgeführte Reduktion des 2,6-Dichlor-4-cyanpyridins ergab das bereits von Wibaut und Overhoff beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Sr. Antonella Theyerl)

Mono- und Di-benzylamin aus Benzotrill

Da die Arbeitsweise in allen Fällen nahezu die gleiche war, genügt es, sie an einem Beispiele näher zu beschreiben.

Aus 150 g Kaliumbichromat nach vorheriger Reduktion zu Chromchlorid mittels Alkohol und Salzsäure, sowie weiterer Reduktion durch Schütteln mit granuliertem Zink und Fällen der erhaltenen Chromochloridlösung mit konz. Natriumacetatlösung dargestelltes Chromoacetat wurde in einen mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen, weithalsigen Kolben eingefüllt, mit 500 ccm Alkohol überschichtet, 15 g Benzotrill zugesetzt und unter Durchleiten von Wasserstoff und lang-

samem Zutropfen einer Lösung von 80g Kaliumhydroxyd in 100ccm Wasser während 1 Stunde in gelindem Sieden erhalten. Das rote Chromoacetat war dann in grünes Chromhydroxyd übergegangen. Das Reaktionsgemisch wurde schwach angesäuert und mit Wasserdampf der Alkohol und unverändertes Benzonitril übergetrieben. Nun wurde mit konz. Kalilauge stark alkalisch gemacht und neuerdings mit Wasserdampf so lange destilliert, als das Destillat gegen Lackmus noch alkalisch reagierte. Die vereinigten Destillate wurden mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die grobblättrige Krystallmasse des Chlorhydrats wurde mit konz. Kalilauge zerlegt, die Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene Basengemisch mit einer kleinen Widmerkolonne im Vakuum fraktioniert. Dabei wurden 4g einer bei 65—66° und 10mm Hg, sowie nahezu 1g einer bei etwa 150° und 10mm Hg übergelenden Fraktion erhalten.

Die tiefersiedende Fraktion erwies sich als eine farblose, mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbare, mit Salzsäuregas dichte Nebel bildende Flüssigkeit. Diese Eigenschaften, sowie die des in quadratischen Tafeln krystallisierenden, unscharf bei 240—246° schmelzenden Chlorhydrats stimmen mit den für das Monobenzylamin angegebenen Merkmalen überein. Die Substanz wurde als Chlorhydrat analysiert.

0,1709 g Subst.: 0,1726 g AgCl. — 0,0860 g Subst.: 3,03 ccm N (19°, 734 mm).

$C_7H_9N.HCl$	Ber. Cl 24,64	N 9,73
	Gef. „ 24,98	„ 9,66

Der höher siedende Anteil war mit Alkohol und Äther mischbar, in Wasser nahezu unlöslich. Wie die Analyse des bei 249—253° schmelzenden, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer löslichen, in flachen, breiten Nadelchen krystallisierenden Chlorhydrats zeigte, lag Dibenzylamin vor.

0,0946 g Subst.: 0,0589 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N.HCl$	Ber. Cl 15,16	Gef. Cl 15,41
---------------------	---------------	---------------

Äthylamin aus Acetonitril

Aus 150 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 33 g Acetonitril, 90 g Kaliumhydroxyd, Reaktionsdauer 2 Stdn., Aufarbeitung wie oben, nur wurde das bei der zweiten Wasserdampfdestillation Übergehende in Salzsäure aufgefangen. Das durch Abdampfen der salzsauren Lösung erhaltene Chlorhydrat wurde durch Ausziehen mit wenig Alkohol vom beigemengten Salmiak getrennt. Beim Stehen des alkoholischen Auszuges in Eis schied sich noch eine kleine Menge Salmiaks aus, von dem abgesaugt wurde. Das alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Abdampfen eine strahlig-krystalline, an der Luft zerfließliche Krystallmasse in einer Ausbeute von 6 g. Die Chlorbestimmung ergab den für das Chlorhydrat des Äthylamins geforderten Wert.

0,1798 g Subst.: 0,3144 g AgCl.

$C_2H_5N.HCl$ Ber. Cl 43,49 Gef. Cl 43,28

Die Substanz wurde weiter als Chloroplatinat identifiziert.

0,1005 g Subst.: 0,0393 g Pt.

$(C_2H_5.NH_2)_2.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 39,04 Gef. Pt 39,10

2-Pyridyl-amino-methan aus 2-Cyanpyridin

Das für die Darstellung des 2-Cyanpyridins benötigte Picolin säureamid ließ sich ohne vorherige Isolierung des Methyl esters einfacher durch direkte Umsetzung des Esterifizierungsgemisches, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des Säurechlorhydrats mit den gleichen Gewichtsmengen konz. Schwefelsäure und Methylalkohol, mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak und Extraktion mittels Chloroform gewinnen.

Aus 50 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 6 g 2-Cyanpyridin, 800 com Alkohol, 25 g Kaliumhydroxyd. Im Verlaufe der Umsetzung bildete sich eine fast klare, blauviolette Lösung. Chromhydroxyd fiel erst aus, als nach dem Abdestillieren des Alkohols vor der weiteren Wasserdampfdestillation Kalilauge im Überschuß zugesetzt wurde. Die vereinigten alkalischen Destillate wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, das rückständige Chlorhydrat mit 50prozent. Kalilauge zerlegt und die in öligen Tropfen ausgeschiedene, nur sehr schwachen Pyridingeruch

zeigende Base in Äther aufgenommen. Der Rückstand der in üblicher Weise aufgearbeiteten ätherischen Lösung lieferte bei der Vakuumdestillation nach Abfangung eines kleinen, Pyridingeruch zeigenden Vorlaufes eine bei 78—80° und 12 mm übergehende, nahezu farblose Flüssigkeit, die selbst bei längerem Aufbewahren bei 0° nicht erstarrte. Ausbeute etwa 2,5 g. Die Substanz ist mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, besitzt piperidinähnlichen Geruch und vereinigt sich begierig mit Kohlendioxyd. Ihre wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und schmeckt brennend. Die angesäuerte Lösung der Base entwickelt bei Zusatz von Nitritlösung sofort stürmisch Stickstoff. Diese Eigenschaften, sowie das Analysenresultat zeigten, daß in der Substanz tatsächlich das von anderer Seite bisher erfolglos gesuchte 2-Pyridyl-amino-methan vorlag.

0,0243 g Subst.: 5,63 ccm N (21°, 732 mm).

$C_6H_7N_2$ Ber. N 25,92 Gef. N 25,68

2-Pyridyl-amino-methan-dichlorhydrat

Aus der Base durch Abdampfen mit Salzsäure. Schmp. 209—212° unter Dunkelfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser.

0,1392 g Subst.: 0,2170 g AgCl.

$C_6H_7N_2 \cdot 2HCl$ Ber. Cl 39,20 Gef. Cl 38,56

Liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches, in seideglänzenden, goldgelben Blättchen krystallisierendes Chloroplatinat.

2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan aus 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin

Aus 60 g Kaliumbichromat dargestelltes Chromoacetat, 12 g 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin, 350 ccm Alkohol, 23 g Kaliumhydroxyd. Die Erscheinungen bei der Reduktion waren die gleichen wie beim 2-Cyanpyridin. Das durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Destillate erhaltene Chlorhydrat lieferte bei der Zerlegung mit Lauge das bereits von Wibaut und Overhoff beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan. Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz bei 73°. Ausbeute 4,5 g.

0,0206 g Subst.: 2,34 ccm N (19°, 738 mm). — 0,1116 g Subst.: 0,1790 g AgCl.

$C_6H_6N_2Cl_2$	Ber. N 15,54	Cl 40,07
	Gef. „ 15,65	„ 39,66

Chlorhydrat. Die Auflösung der Base in wenig warmer, mäßig verdünnter Salzsäure erstarrte beim Abkühlen zu einem dichten Krystallbrei. Die aus wenig heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz beim Eintauchen in den auf 270° vorgeheizten Schmelzpunktsapparat bei 275–277° unter Aufschäumen und Zersetzung. Beim langsamen Erhitzen begann sie sich schon bei ungefähr 240° unter Dunkelfärbung zu zersetzen. Die Substanz enthält infolge der Abschwächung des basischen Charakters des Pyridinstickstoffes durch die beiden benachbarten Chloratome nur 1 Mol Chlorwasserstoff gebunden.

0,1784 g Subst.: 0,1179 g AgCl.

$C_6H_6N_2Cl_2 \cdot HCl$	Ber. Chlorhydrat-Cl 16,61
	Gef. „ 16,82

Die Substanz lieferte auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter Stickstoffentwicklung 2,6-Dichlor-4-pyridylmethanol als flockigen, gelben Niederschlag, das sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle und weiter aus verdünntem Alkohol in Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen Substanz¹⁾ erwies.

Benzoylderivat. Aus Äther rosettenartig angeordnete, spitze Nadelchen vom Schmp. 61–68°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, warmem Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0246 g Subst.: 2,19 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{12}H_{10}ON_2Cl_2$	Ber. N 9,97	Gef. N 10,08
------------------------	-------------	--------------

Die Übertragung der Methode auf andere Nitrile und die Untersuchung der mit ihrer Hilfe zugänglichen unsubstituierten Pyridylaminomethane bitte ich mir für einige Zeit zu überlassen.

¹⁾ R. Graf, dies. Journ. [2] 184, 184 (1932); vgl. auch Wibaut u. Overhoff, a. a. O.

Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure

Von T. S. Stevens

(Eingegangen 22. März 1934)

K. H. Slotta und G. Haberland¹⁾ haben neulich eine Synthese der Homopiperonylsäure beschrieben, offenbar ohne Kenntnis einer prinzipiell fast identischen Synthese, die ich vor einigen Jahren veröffentlicht habe.²⁾ Ich habe die Vorschrift der Breslauer Chemiker befolgt und mich leicht überzeugt, daß die Darstellung des Methylendioxymandelsäuremethylesters in dieser Weise besser gelingt, als die des Äthylesters nach G. Barger und A. J. Ewins³⁾; für die Reduktion dagegen ist mein Verfahren weit zweckmäßiger. Es ist daher sehr empfehlenswert, die beiden Synthesen zu kombinieren; die nötige Verseifung des nach Slotta und Haberland bereiteten Methylendioxymandelsäuremethylesters wird sofort und quantitativ durch kochende, 8prozent. Natronlauge bewirkt. Die Reduktion gelingt ebenso gut, wenn die Mandelsäure in warmem Eisessig-Chlorwasserstoff statt Eisessig-Bromwasserstoff gelöst und das Zink erst nach 20 Stunden zugesetzt wird.

Glasgow.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 139, 211 (1934).

²⁾ Journ. Chem. Soc., London 1927, 178.

³⁾ Journ. Chem. Soc., London 95, 554 (1909).

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen
Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn

Di- und Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren

Von J. V. Dubský und J. Trtílek

(Eingegangen am 26. März 1934)

P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim und K. Quehl¹⁾ haben in einer ihrer letzten Arbeiten Hexaquosalze organischer Sulfonsäuren zweiwertiger Metalle eingehend studiert, insbesondere der α - und β -Naphthalinsulfonsäuren. Von den Naphthalinsulfonaten wurden die Hexa-ammoniakate beim Mg, Cd, $[\text{UO}_2]$, die Tetra-ammoniakate beim Be, Zn und Hg dargestellt. Triäthylendiaminsalze konnten bei den Camphersulfonaten des Zn, Cd und Ni (mit 1 Mol. H_2O), Diäthylendiamin-diaquosalze beim Cu festgestellt werden. Es ist bemerkenswert, daß beim Kupfer keine Triäthylendiaminsalze existieren; dafür treten Diaquosalze auf.

Da Triäthylendiaminsalze beim Kupfernitrat, -sulfat, -bromid, -acetat und -rhodanid existieren und uns schon vor mehreren Jahren auch die Darstellung des Chlorids gelang (J. V. Dubský, V. Dostál²⁾, das Großmann-Schück³⁾ nicht erhalten konnten, so haben wir Herrn Prof. Pfeiffer die Vermutung ausgesprochen (Korrespondenz vom 11. 5. 1933), daß wir überzeugt sind, daß die Triäthylendiaminsalze auch bei den Sulfonaten existieren müssen. Herr Prof. Pfeiffer antwortete uns freundlichst, daß auch er von deren Existenz überzeugt sei und Anzeichen hierfür mehrfach beobachtet habe, sowie daß es ihn außerordent-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 186, 249 (1933).

²⁾ Publications de la faculté des Sciences de l'Université Masaryk 160, 1–20 (1932).

³⁾ Ztschr. anorg. Chem. 50, 15 (1906).

lich freuen würde, da er über die Sulfonate nicht weiter zu arbeiten gedenke, wenn wir diesbezüglich unser Glück versuchen würden.

Unsere Versuche bezogen sich auf die uns zur Verfügung stehenden Sulfonsäuren des Benzols, Toluols, Nitrotoluols und des Naphthalins. Das mit 6 Mol. Krystallwasser erhaltene lichtblaue Kupfersalz der Benzolsulfonsäure konnte nur in Diäthylendiaminaquosalze übergeführt werden, die 5 bzw. 2 oder 1 Mol. Wasser aufwiesen. Es sind dies stabile Präparate von violettblauer Farbe. Ein Triäthylendiaminsalz konnte nicht gefaßt werden.

Das hellblaue, mit 6 Mol. Wasser krystallisierende Kupfersalz der Toluolsulfonsäure ergab sowohl das lichtblau-violette Diäthylendiamin-diaquosalz, als auch das Triäthylendiaminsalz, das intensiv blauviolette Schuppen bildet und mit 6 Mol. Wasser krystallisiert und schon bei 95° in eigenem Krystallwasser schmilzt. Vollkommen reine Triäthylendiaminsalze zu erhalten ist recht schwierig, da sie labiler sind als die Diäthylendiaminsalze.

Das hellblaue Kupfersalz der Nitro-toluolsulfosäure krystallisiert nur mit 4 Mol. Wasser. Es bildet ein stabiles Diäthylendiaminaquosalz mit 4 Mol. Wasser (von violettblauer Farbe) und ein Triäthylendiaminsalz, das labil ist und 9 bzw. 6 Mol. Wasser aufweist. Die Farbe ist wieder dunkelblau mit violetter Nuance bzw. intensiv blauviolett.

Das Kupfersalz der Naphthalinsulfonsäure ist farblos, krystallisiert mit 6 Mol. Wasser. Das violettblaue, stabile Diäthylendiaminsalz ist wieder ein Diaquosalz; das Triäthylendiaminsalz ist labil, sehr schwierig in reinem Zustande zu fassen.

Die Existenz der Triäthylendiaminverbindungen der Kupfersalze der Sulfonsäure ist somit sichergestellt und ihre Labilität erklärt, warum die Darstellung bzw. Isolierung der reinen Verbindungen so schwierig sei. Die überschüssigen Wassermoleküle dieser Reihe sind wohl übereinstimmend mit Pfeiffer krystallstrukturchemisch zu erklären. Bemerkenswert ist die Farbe dieser Triäthylendiaminsalze: intensiv blau, stets mit bestimmter Nuance des violetten verbunden, während die Diäthylendiamin-diaquosalze ausgesprochen violettblau gefärbt

sind. Dem entspricht auch der von Pfeiffer u. S. v. Müllenheim mitgeteilte Farbentübergang der einzelnen Reihen¹⁾:

$[\text{Cu}(\text{OH})_2](\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$	α, β hell grünlichblau
$[\text{Cu en}(\text{OH})_2](\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$	kornblumenblau
$[\text{Cu en}_2(\text{OH})_2](\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$	dunkelviolet
$[\text{Cu A}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$	blau.

Auch das Sulfat $[\text{Cu en}_3]\text{SO}_4$ ist rein blau gefärbt.

Experimenteller Teil

Das Kupfersalz der Benzolsulfonsäure wurde dargestellt aus Kupferoxyd und Benzolsulfonsäure als lichtblaue, durchsichtige Krystalle.

0,1177 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0259 g H_2O . — 0,1177 g Subst.: 0,0194 g CuO .

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 485,8)	Ber. Cu 18,09	H_2O 22,24
	Gef. „ 18,16	„ 22,01

Versuche zur Bereitung der Substanz, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]_2\text{Cu} \cdot 3\text{en}$

a) 4,85 g des fein verriebenen Kupfersalzes der Benzolsulfonsäure wurden in etwa 4 ccm 50% Äthylendiamins gelöst. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine intensiv violettblaue Lösung, die der Krystallisation überlassen wurde. Nach 48 Stdn. erhielten wir große, dunkelviolet, glänzende Krystalle. Dieselben wurden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Sie sind leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol.

Bei 100—110° lösen sich die Krystalle in eigenem Krystallwasser auf, dann werden sie wieder fest und zersetzen sich bei etwa 255°.

0,1082 g Subst. verlieren bei 100° 0,0156 g H_2O . — 0,1082 g Subst.: 0,0148 g CuO . — 9,08 mg Subst.: 0,759 ccm N (20°, 787 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3]_2\text{Cu} \cdot 3\text{en} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cu 10,81	N 9,53	H_2O 15,81
	Gef. „ 10,93	„ 9,52	„ 14,42

Aus der Mutterlauge dieser Substanz krystallisierten über Nacht intensiv violettblaue Nadelchen des Dihydrats aus. Zersetzungspunkt bei etwa 260°.

0,1068 g Subst. verlieren bei 100° 0,0069 g H_2O . — 0,1068 g Subst.: 0,0156 g CuO . — 9,53 mg Subst.: 0,861 ccm N (18°, 784 mm).

¹⁾ Dies. Journ. [2] 187, 10 (1938).

$(C_6H_5SO_3)_2Cu \cdot 2en \cdot 2H_2O$	Ber. Cu 11,72	N 10,49	H ₂ O 6,74
	Gef. „ 11,72	„ 10,26	„ 6,49

b) Ein Teil der vorigen Lösung wurde mit Alkohol verdünnt und vorsichtig, unter ständigem Rühren mit Äther ausgefällt. Die sehr feinen, fadenartigen, blavioletten Nadelchen entsprechen dem Monohydrat und schmelzen bei etwa 260° zu einer dunkelblauen bis schwarzen Flüssigkeit.

0,1189 g Subst. verlieren bis 100° 0,0038 g H₂O. — 0,1189 g Subst.: 0,0180 g CuO. — 10,89 mg Subst.: 1,022 ccm N (20°, 741 mm).

$(C_6H_5 \cdot SO_3)_2 \cdot Cu \cdot 2en \cdot H_2O$ (Mol.-Gew. 515,7)

Ber. Cu 12,33	N 10,88	H ₂ O 3,49
Gef. „ 12,62	„ 10,66	„ 3,34

Das Kupfersalz der Toluolsulfonsäure wurde dargestellt aus dem Bariumsalz der Toluolsulfonsäure als eine blaßblaue, seidenglänzende, fein krystallisierte Verbindung. Umkrystallisiert aus Alkohol, erhält man lichtblaue, lange, durchsichtige Krystalle.

0,1033 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0215 g H₂O. — 0,1033 g Subst.: 0,0163 g CuO.

$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2 \cdot Cu \cdot 6H_2O$ Mol.-Gew. 514,2

Ber. Cu 12,36	H ₂ O 21,00	Gef. Cu 12,60	H ₂ O 20,81
---------------	------------------------	---------------	------------------------

Versuche zur Bereitung der Verbindung,

$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2 \cdot Cu \cdot 3en$

2,57 g des Kupfersalzes der Toluolsulfonsäure wurden fein zerrieben und mit überschüssigem Äthylendiamin übergossen.

Das lichtblaue Kupfersalz wandelt sich direkt in eine violettblaue, feinkörnige Verbindung um. Der entstandene dicke Brei wurde über Nacht sich selbst überlassen und alsdann abgesaugt, an der Luft auf der Tonplatte etwa 2 Tage getrocknet. Die Verbindung schmilzt in eigenem Krystallwasser bei 100° und zersetzt sich bei etwa 263°.

0,1131 g Subst. verlieren bei 100° 0,0186 g H₂O. — 0,1131 g Subst.: 0,0146 g CuO. — a) 10,33 mg Subst.: 1,005 ccm N (22°, 744 mm). — b) 9,60 mg Subst.: 0,957 ccm N (24°, 744 mm).

Cu : N = 1 : a) 4,85 b) 4,94

Es handelt sich wohl um eine nicht ganz reine Verbindung, und deshalb wurde sie später umkrystallisiert.

Nach dem Absaugen dieser unreinen ersten Fraktion krystallisierten aus der Mutterlauge nach einigen Tagen intensiv

blauviolett gefärbte, schuppenförmige Krystalle aus. Diese wurden gut abgesaugt, 2 Tage an der Luft getrocknet und analysiert bei gleichzeitiger Einwaage.

Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, weniger löslich in kaltem, dagegen leicht in heißem Alkohol. Bei etwa 95° schmelzen sie in eigenem Krystallwasser; die blauviolette Flüssigkeit siedet und wird wieder fest, um erst bei etwa 285° unter Zersetzung zu schmelzen. Nach längerer Zeit, auch in verschlossenem Röhrchen, ändert sich die intensiv blauviolette Farbe ins Violette. Für die Analyse wurden mit Hilfe der Lupe die schönsten Krystalle ausgesucht.

0,1166 g Subst. verlieren bei 100° 0,0220 g H₂O. — 0,1166 g Subst.: 0,0138 g CuO. — 11,68 mg Subst.: 1,171 ccm N (20°, 746 mm).

Cu : N = 1 : 5,71.

$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2 \text{Cu} \cdot 3 \text{en} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 694)

Ber. Cu 9,16	N 12,11	H ₂ O 15,55
Gef. „ 9,11	„ 11,46	„ 18,87 und 1 en

Beim Trocknen ändert sich die Farbe der Krystalle ins Blauviolett. Die Substanz verliert bis 100° wahrscheinlich 1 Mol. Äthylendiamin, behält aber 2 Mol. Krystallwasser.

Ein Teil der ersten Fraktion der unreinen, körnigen, violettblauen Substanz wurde aus siedendem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung glänzende, schuppenförmige, lichtblau-violette Krystalle aus, welche abgesaugt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Bei 270° verdunkeln sich die Schuppen und bei 290—294° schmelzen sie unter vollständiger Zersetzung. Diese Krystalle sind leicht in Wasser, wenig in kaltem und gut in heißem Alkohol löslich.

0,1051 g Subst. verlieren bei 110° 0,0067 g H₂O. — 0,1051 g Subst.: 0,0147 g CuO. — 8,87 mg Subst.: 0,755 ccm N (19°, 747 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3]_2 \cdot \text{Cu} \cdot 2 \text{en} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cu 11,90	N 9,96	H ₂ O 6,40
	Gef. „ 11,37	„ 9,74	„ 6,37

Das Kupfersalz der Nitro-toluolsulfonsäure wurde analog dargestellt wie das der Toluolsulfonsäure. Die Analyse des lichtblauen Salzes ergab:

0,1146 g Subst. verlieren bis 100° 0,0107 g H₂O. — 0,1146 g Subst.: 0,0160 g CuO. — 7,84 mg Subst.: 0,295 ccm N (24°, 743 mm).



Ber. Cu	11,18	N	4,98	H ₂ O	12,67
Gef. „	11,15	„	4,74	„	9,34

Das eine Mol. Krystallwasser konnte bei 100° nicht entfernt werden.

Versuch zur Bereitung der Verbindung,



1,42 g des obigen Kupfersalzes der Nitro-toluolsulfonsäure wurden fein verrieben und mit 1 cem der 50 procent. Lösung des Äthylendiamins übergossen. Das Kupfersalz löst sich nicht auf, wandelt sich jedoch direkt in einen intensiv violettblau gefärbten Brei um, der über Nacht sich selbst überlassen wurde. Die beim Absaugen erhaltene violettblaue sandige Substanz wurde an der Luft getrocknet; sie trocknet schwer und scheint schwach hygroskopisch zu sein. Die Einwaage für die Analyse wurde zu gleicher Zeit ausgeführt.

Die Verbindung ist leicht in Wasser, weniger in kaltem, gut in heißem Alkohol löslich. Zersetzung tritt bei 255° ein.

Nach längerem Stehen an der Luft, auch in verschlossenem Röhrchen, sind an den Rändern lichtere, violetter verfärbte Stellen wahrzunehmen, wahrscheinlich Anzeichen der beginnenden Zersetzung.

0,1220 g Subst. verlieren bis 100° 0,0246 g H₂O. — 0,1220 g Subst.: 0,0114 g CuO. — 10,20 mg Subst.: 1,220 cem N (24°, 742 mm).

$$\text{Cu} : \text{N} = 1 : 8,16$$



Ber. Cu	7,59	N	13,37	H ₂ O.en	19,33
Gef. „	7,46	„	13,42	„	20,16

Beim Trocknen ändert sich die intensiv violettblaue Farbe der Substanz, wird lichter, verliert das 3. Mol. des Äthylendiamins und behält nur 6 Mol. Wasser.

Nach dem Absaugen dieser Fraktion erhielten wir nach 3 Tagen aus der Mutterlauge violettblaue Nadelchen in sehr geringer Menge. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 260°.

2,86 mg Subst.: 0,358 cem N (20°, 742 mm) = 14,04 % N (Mol.-Gew. 99,7). ← 2,85 mg Subst. nach dem Trocknen: 0,250 cem N (20°, 737 mm) = 12,02 % N. — 2,85 mg Subst. verlieren bis 100° 0,40 mg H₂O.en = 17,02 % H₂O.en.

was übereinstimmt mit der Zusammensetzung der Hexamminverbindung; auch der Schmelzpunkt ist derselbe. Beim Trocknen verliert die Verbindung zum Teil das 3. Mol. des Äthylendiamins.

a) Ein Teil der ersten Krystallfraktion wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheiden sich glänzende violettblaue Schuppen aus, die nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol einen Tag am Ton an der Luft getrocknet wurden.

20,28 mg Subst. verlieren bei 100° 1,63 mg H₂O. — 20,28 mg Subst.: 2,87 mg CuO. — 8,80 mg Subst.: 0,916 ccm N (20°, 750 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3]_2 \text{Cu} \cdot 2 \text{en} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 687,6).

Ber. Cu	9,25	N	12,21	H ₂ O	10,47
Gef. „	9,34	„	11,97	„	8,04

b) Ein anderer Teil der ersten Krystallfraktion wurde aus heißer 50 Prozent. Äthylendiaminlösung umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich kleine, intensiv dunkelblaue Krystalle mit violetter Nuance aus.

Werden sie mit kaltem Alkohol gewaschen, so ändert sich die dunkle Farbe ins lichtviolettblaue.

Die Krystalle sind nicht beständig, nach einigen Tagen erscheinen an ihnen kleine Tröpfchen, wahrscheinlich des sich ausscheidenden Äthylendiamin. Zersetzungsp. bei 258°.

0,1025 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0239 g H₂O. — 0,0791 g Subst.: 0,0092 g CuO. — 11,33 mg Subst.: 1,407 ccm N (17,5°, 739 mm).

Nach dem Trocknen:

12,38 mg Subst.: 1,260 ccm N (15°, 738 mm).

Cu : N = 1 : 7,78

$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3]_3 \text{Cu} \cdot 3 \text{en} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 783,6).

Ber. Cu	8,11	N	14,30	H ₂ O	13,78	für 1 en	7,66
Gef. „	8,28	„	14,19	„	23,81	und en.	

Das Kupfersalz der β -Naphthalinsulfonsäure wurde aus dem Kaliumsalz der β -Naphthalinsulfonsäure und Kupferchlorid als beinahe farblose Blättchen mit bläulichem Seidenglanz dargestellt.

0,1366 g Subst. verlieren bei 100° 0,0181 g H₂O. — 0,1366 g Subst.: 0,0184 g CuO.

$[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3]_2 \text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 595,8)	Ber. Cu	10,85	H ₂ O	18,43
	Gef. „	10,76	„	18,25

Die letzten 2 Mol. Wasser kann man bei 100° nicht entfernen.

Versuche zur Bereitung der Verbindung,



1,46 g des oben beschriebenen Kupfersalzes wurden fein verrieben und mit überschüssiger 50 prozent. Äthylendiaminlösung übergossen und der intensiv blaugefärbte Brei über Nacht stehen gelassen. Die entstandene violettblaue Verbindung wurde abgesaugt und 2 Tage an der Luft getrocknet; sie zersetzt sich bei 260—265°.

0,1147 g Subst. verlieren bei 110° 0,0197 g H₂O. — 0,1147 g Subst.: 0,0127 g CuO. — 8,98 mg Subst.: 0,847 ccm N (23°, 743 mm).

Cu : N = 1 : 5,49

Man ersieht, daß es sich um das Hexamminsalz handelt, daß entweder teilweise schon zersetzt oder nicht völlig rein ist.



Ber. Cu	8,71	N	11,50	H ₂ O	9,86	für 1 en	3,22
Gef. „	8,85	„	10,69	„	17,17	und en.	

Diese Verbindung verliert beim Trocknen bis 100° 1 Mol. Äthylendiamin und weist eine lichtere Farbe auf.

Beim Umkrystallisieren der ersten Fraktion aus heißem Alkohol erhielten wir nach dem Erkalten violettblaue Nadelchen, die unter Zersetzung bei 278° schmelzen.

0,1070 g Subst. verlieren bis 100° 0,0029 g H₂O. — 0,1070 g Subst.: 0,0132 g CuO. — 10,95 mg Subst.: 0,825 ccm N (20°, 747 mm).

(C ₁₀ H ₇ ·SO ₃) ₃ ·Cu·2en·2H ₂ O	Ber. Cu	10,08	N	8,88	H ₂ O	5,68
	Gef. „	9,86	„	8,63	„	2,71

Etwa 1 g des Kupfersalzes der β-Naphthalinsulfonsäure wurde in überschüssiger heißer 50 prozent. Äthylendiaminlösung (etwa 2 ccm) gelöst. Beim Erkalten der Lösung haben sich kleine blaue Nadelchen ausgeschieden, die schnell mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Ein Teil der Kristalle wurde etwa 4 Tage an der Luft und der andere Teil im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet.

Die lufttrockne Verbindung ändert ihre blaue Farbe ins Violette, ihr Zersetzungspunkt ist nicht genau zu bestimmen, etwa 275°.

0,1129 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0194 g H₂O = 17,18% H₂O. —
 0,1129 g Subst.: 0,0129 g CuO = 9,19% Cu. — 7,98 mg Subst.: 0,628 ccm N
 (18,5°, 740 mm) = 9,66% N.

Cu : N = 1 : 4,80

Das im Exsiccator aufbewahrte Präparat behielt seine ursprüngliche Farbe. Zersetzungsp. ist bei etwa 260°.

0,1051 g Subst. verlieren bei 100° 0,0114 g H₂O und en = 10,85%
 H₂O und en. — 0,1051 g Subst.: 0,0119 g CuO = 9,04% Cu (Mol.-Gew.
 702,9). — 8,85 mg Subst.: 0,848 ccm N (17°, 734 mm) = 10,88% N (Mol.-
 Gew. 129,3).

Cu : N = 1 : 5,48

Bestimmung des Stickstoffs nach dem Trocknen bei 100°:

12,77 mg Subst.: 0,735 ccm N (17°, 740 mm) = 6,92% N (Mol.-
 Gew. 202,1).

Aus diesem Versuche ist ersichtlich, daß die erhaltene Hexamminverbindung an der Luft Äthylendiamin verliert und Wasser aufnimmt unter gleichzeitiger Farbenänderung ins Violette und teilweisem Übergang in das Tetramminsalz. Die im Exsiccator aufbewahrte Substanz ändert sich nicht, ist jedoch nicht rein. Sie hat sich wahrscheinlich schon beim Auswaschen mit Alkohol und Äther zersetzt.

28. 85

Die Viscosität der ätherischen Öle

I.

Von Arno Müller, Genf

(Eingegangen am 3. April 1934)

Viscositätsuntersuchungen an ätherischen Ölen¹⁾ sind vereinzelt schon früher, auf breiterer Basis aber erst in der letzten Zeit von mir ausgeführt worden. Ihr Wert für die Qualitätsbeurteilung derselben konnte jedoch noch nicht zweifelsfrei festgelegt werden, weil einerseits das untersuchte Material zu spärlich, andererseits aber eine für die Praxis in jeder Beziehung exakte und einfach auszuführende Bestimmungsmethode fehlte. Durch die Konstruktion des Höppler-Viscosimeters ist die letztere Schwierigkeit behoben.

Bekanntlich sind die meisten Viscosimeter nach der Poiseuillschen Capillarmethode konstruiert, die, ganz abgesehen von einigen bekannten aber ungenauen technischen Zähigkeitsmessern, auch in ihrer besten Ausführung erhebliche Fehlerquellen einschließen. Auf Grund von neuen sorgfältigen physikalischen Untersuchungen über den exzentrischen Fall von Kugeln gelang es F. Höppler²⁾, ein neues Viscosimeter zu

¹⁾ E. Dowzard, *Chemist and Druggist* 57, 169 (1900); Ber. von Schimmel & Co. 1901, 26; E. Quersigh u. D. Moreschini, *Rendiconti della Soc. chim. ital.*, fasc. XIII (1913); Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1913, 122; Arno Müller, *Chem. Techn. Wochenschr.* 1921, 346—349; de Jong u. van Harpen, *Berichten van de Afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut* 1923, Nr. 13; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 43, 687 (1924); *Chem. Zentralbl.* 1924, II, 2797; Ber. von Schimmel & Co., April 1901, 26; 1924, 19; 1925, 143; Arno Müller, „*Riechstoffindustrie*“ 5, 102, 126 (1930); Ber. von Schimmel & Co., 1931, 140; E. Gildemeister, „*Die ätherischen Öle*“, III. Aufl., Bd. I, S. 715 (1928); Arno Müller, *dis. Journ.* [2] 134, 158 (1932); Ber. von Schimmel & Co. 1933, 98.

²⁾ F. Höppler, *Ztschr. f. technische Physik* 14, 165 (1933); *Chem. Ztg.* 57, 62 (1933).

konstruieren, das bei hoher Genauigkeit¹⁾ einfach in der Handhabung und sehr angemessen im Preise ist. Im folgenden und in weiteren Abhandlungen wird zunächst über die genauen Viscositäten einwandfreier ätherischer Öle berichtet werden.

Für den exzentrischen Fall von Kugeln bei rein laminaren Strömungsverhältnissen in Flüssigkeiten gelten für das Höppler-Viscosimeter folgende Beziehungen:

$$\eta \text{ in cp (Centipoise)} = F_x \cdot (s_k - s_x) \cdot K.$$

K ist eine Kugelkonstante, die durch die Formel

$$K = \frac{\eta_w}{F_w \cdot (s_k - s_w)}$$

bestimmt ist.

Dies gilt für Messungen bei 20°. Sollen Messungen bei beliebigen Temperaturen ausgeführt werden, so modifiziert sich die Formel unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Kugelmetalls folgendermaßen:

$$\eta \text{ abs.} = F_x \frac{6G}{(D + D \cdot \alpha \cdot t)^3} - s_x \cdot F_w \frac{v}{\frac{6G}{(D + D \cdot \alpha \cdot t)^3} - s_w}.$$

In den vorgenannten Formeln bedeutet:

- s_k = spez. Gew. der Kugel,
- s_w = spez. Gew. des Wassers,
- F_x = Fallzeit der Kugel in der zu untersuchenden Flüssigkeit,
- F_w = Fallzeit der Kugel in Wasser,
- s_x = spez. Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit,
- G = Gewicht der Kugel in Gramm,
- D = Durchmesser der Kugel in Zentimetern,
- α = Ausdehnungskoeffizient des Kugelmetalles,
- t = Meßtemperatur,
- K = Kugelkonstante,
- η_w = absolute Zähigkeit des Wassers in Centipoise (bei 20° = 1,0046 cp).

Der von mir benutzte Apparat hat folgende Dimensionen:

- Fallrohr: Ganze Länge: 180 mm
- Fallstrecke: 50 mm
- Lichte Weite: 15,987 mm (Genauigkeit $\pm 0,002$ mm)
- Neigungswinkel: 10°

¹⁾ Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 0,1-0,5\%$.

Fallkugeln: Durchmesser Genauigkeit $\pm 0,002$ mm; Material: V₂A-Stahl;
Ausdehnungskoeffizient: $11,8 \cdot 10^{-6}$.

Kugel	Kugel- durchmesser	Kugelgewicht	Spez. Gew. der Kugel
A	15,90 mm	16,558 g	7,87
B	15,70 mm	15,941 g	7,87
C	15,00 mm	13,934 g	7,89
D	12,67 mm	8,407 g	7,89

Untersuchungsergebnisse

Ätherisches Öl	d_{20}°	Kugel	Fallzeit in Sek.	Temp. °	η in cp
Bergamotteöl, Reggio . . .	0,8762	A	89,0	20	1,96
Birkenknospenöl	0,9810	B	102,5	20	50,86
Citronellöl, Java (98% Citro- nellal, 98% Ges. Geraniol) .	0,8869	A	110,8	20	5,57
Cedernholzöl, amer.	0,9484	A	196,5	20	9,90
Geraniumöl, Bourbon	0,8900	A	99,3	20	4,99
Lavendelöl, franz. (37% Ester)	0,8867	A	67,0	20	3,37
Liebstocköl	1,0400	B	38,7	20	34,34
Nelkenöl, Madagascar (86% Eugenol, 7 Monate alt) . . .	1,0449	A	204,3	20	10,00
Mandarinöl, ital.	0,8524	A	20,0	20	1,01
Patchouliöl, Seychelles . . .	0,9591	A	430,0	20	21,39
Petitgrainöl, Paraguay (52% Ester als Linalylacetat) . . .	0,9900	A	59,3	20	2,98
Poleyöl, span.	0,9300	A	48,7	20	2,48
Rosmarinöl, span. (Altitude) .	0,8985	A	50,3	20	2,53
Rosmarinöl, dalmat.	0,9000	A	58,2	20	2,92
Salbeiöl, dalmat.	0,9100	A	66,0	20	3,31
Sandelholzöl, ostind.	0,9741	B	154,6	20	188,60
Spicöl, span.	0,9000	A	91,3	20	4,58
Vetyveröl, Bourbon (nicht ganz frisch)	0,9900	C	30,0	20	584,60
Vetyveröl, Bourbon (ältere Ware)	0,9990	C	38,0	20	676,40
Wintergreenöl, nat. (farblos) .	1,1810	A	68,7	20	3,31

Wie die bekannten physikalischen Kennzahlen, das sind Dichte, Refraktion und Polarisation, so werden auch die Viskositätswerte durch die nie konstante Natur der ätherischen Öle eine gewisse Variationsbreite aufweisen, die sich erfahrungsgemäß nur an einem sehr großen Untersuchungsmaterial genauer festlegen lassen.

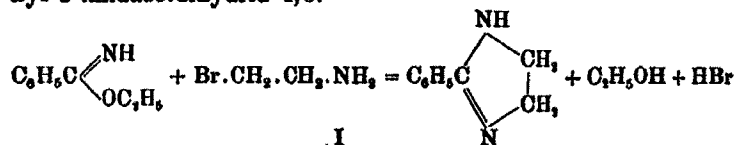
Meiner Firma Allondon S. A. in La Plaine bei Genf bin ich für die leihweise Überlassung der ätherischen Öle zum besten Dank verpflichtet.

Über eine neue Methode zur Darstellung von Imidazoldihydriden¹⁾

Von R. Stollé, M. Merkle und Fritz Hanusch

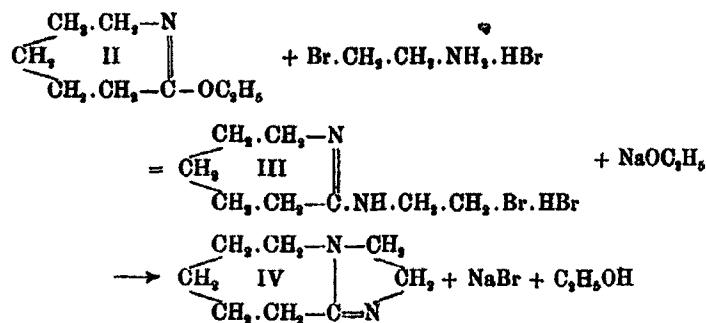
(Eingegangen am 10. April 1934)

Iminoäther liefern, unter geeigneten Bedingungen mit Bromäthylaminhydrobromid in Gegenwart von Natriumalkylat behandelt, Imidazoldihydride, so z. B. Benziminoäthyläther, Phenyl-2-imidazoldihydrid-4, 5.



Die Ausbeuten waren in diesem Falle verhältnismäßig schlecht.

Besonders glatt verlief dagegen die Reaktion bei Einwirkung von Bromäthylaminhydrobromid auf Äthoxy-2-[Δ^1 -homo-piperidein]²⁾.

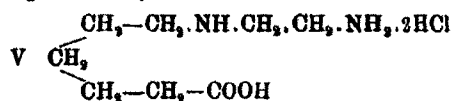


¹⁾ Ber. 21, 2333, 2337 (1888); Ber. 27, 2952 (1894); 28, 1665 (1895).

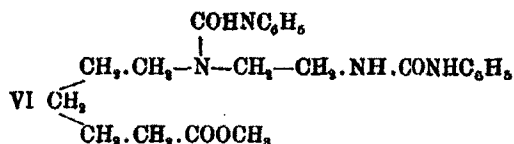
²⁾ Für die gütige Überlassung des Ausgangsmaterials sagen wir Herrn Prof. Dr. K. F. Schmidt vielen Dank.

Schwierigkeiten machte die Darstellung der N-substituierten Imidazoldihydride, die nur in Form ihrer Pikrate mehr oder weniger rein gefaßt werden konnten, analysenrein allein das Pikrat des Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrids.

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5-(IV) liefert bei der Aufspaltung, mit Salzsäure das Hydrochlorid von ϵ -Aminoäthylaminocaprinsäure,



die in Form des Methylesterhydrochlorids, des Pikrates und Phenylisocyanateinwirkungsproduktes des Esters



rein gefaßt wurden.

Versuchsteil

Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5 (I)

Zu einer Lösung von 7,4 g (50 MM) Benziminoäthyläther und 10,3 g (50 MM) Bromäthylaminhydrobromid¹⁾ wurde eine Lösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm absolutem, kaltem Alkohol gegeben. Das Gemisch wurde nach mehrtägigem Stehen in der Kälte mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure eben sauer gemacht, dann im Vakuum bei einer 25° nicht überschreitenden Badtemperatur eingedunstet. Die beim Behandeln des Rückstandes mit wenig absolutem kaltem Alkohol gewonnene, von ungelöstem Natriumbromid befreite Lösung wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gebrochen gefällt. Die über 200° schmelzenden Fällungen stellten, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 233° dar, die durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5²⁾ als solches gekennzeichnet wurden. Die Ausbeuten waren schlecht.

¹⁾ S. Gabriel, Ber. 50, 826 (1917).

²⁾ Aus Dibenzyläthylendiamin [Ber. 21, 2334 (1888)] dargestellt.

Die freie Base wurde dann durch Zerlegung des Pikrats mit Natronlauge und Ausäthern gewonnen und erwies sich in Eigenschaften und durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem auf anderem Wege erhaltenen Präparat identisch.

Werden molekulare Mengen von Benziminoäthyläther und Bromäthylaminhydrobromid in alkoholischer Lösung mit der doppelt molekularen Menge Natriumalkoholat zusammengebracht, so konnten in einem Falle Krystalle von Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5-bromhydrat erhalten werden.

Pikrat des Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrids-4,5

Zu einer Lösung von 7,5 g (50 MM) N-Methylbenziminomethyläther¹⁾ und 10,2 g (50 MM) bromwasserstoffsäurem Bromäthylamin²⁾ in 80 ccm abs. Methanol wurde unter Rühren eine Natriummethylatlösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm abs. Methanol getropft. Nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde wiederum eine Lösung von 1,2 g (50 MM) Natrium in 50 ccm abs. Methylalkohol hinzugegeben. Nach mehrstündigem Rühren zuerst bei Zimmertemperatur, dann in der Siedehitze wurde die gelbbraune Lösung solange nach und nach eingeengt, bis sie von ausgeschiedenem Natriumbromid befreit war.

Das beim Eindampfen verbleibende gelbbraune Öl (6,2 g) lieferte beim Versetzen mit ätherischer Pikrinsäurelösung eine gelbe Ausscheidung, die, aus Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver darstellt, das bei etwa 116° dickflüssig wird und bei etwa 130° klar geschmolzen ist.

3,525 mg Subst.: 6,360 mg CO₂, 1,310 mg H₂O. — 5,800 mg Subst.: 0,887 ccm N (18°, 755 mm).

C ₁₆ H ₁₅ O ₇ N ₅	Ber. C 49,86	H 3,89	N 18,00
	Gef. „ 49,22	„ 4,16	„ 17,82

Wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, kaum in Äther, leichter in Alkohol löslich.

Bei dem Versuch aus N-Phenylacetiminoäthyläther³⁾ mit bromwasserstoffsäurem Bromäthylamin⁴⁾ in entsprechender

¹⁾ G. D. Lander, Journ. Chem. Soc., London 83, 824 (1908).

²⁾ S. Gabriel, Ber. 50, 826 (1917).

³⁾ In Anlehnung an Vorschrift W. Lossen, Ann. Chem. 265, 188 (1891).

⁴⁾ A. a. O.

Arbeitsweise das Phenyl-1-methyl-2-imidazoldihydrid-4,5 darzustellen, wurden zwei Pikrate erhalten, von denen die Stickstoffbestimmung des bei 146° schmelzenden auf das erwartete Pikrat stimmte, während die Kohlenwasserstoffbestimmungen etwas abweichende Werte ergaben.

**Bromäthylamino-2- Δ^1 -homo-piperidein]-
hydrobromid (III)**

Die Lösung von 7,1 g (50 MM) Äthoxy-2- Δ^1 -homo-piperidein] (II)¹⁾ wurde mit 10,3 g (50 MM) Bromäthylamin-hydrobromid²⁾ in 30 ccm absolutem reinem Alkohol auf dem Wasserbad einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindunsten des Alkohols verbleibende Rückstand stellt, mit wenig Aceton gewaschen, sofort reines Produkt vom Schmelzpunkt 182° dar.

4,500 mg Subst.: 0,871 ccm N (20°, 756 mm). — 0,2121 g Subst.: 0,2639 g AgBr.

$C_8H_{16}N_2Br_2$	Ber. N 9,34	Br 53,28
	Gef. „ 9,55	„ 52,95

Leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester löslich. Reagiert gegen Lackmus neutral.

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5 (IV)

6,6 g (30 MM) Bromäthylamino-2- Δ^1 -homo-piperidein]-hydrobromid wurden in absolut alkoholischer Lösung mit 4,1 g (60 MM) Natriumalkoholat einige Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die von dem ausgeschiedenen Natriumbromid getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und, mit wenig Wasser versetzt, mehrmals mit Äther ausgezogen. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende farblose ölige Base geht bei 15 mm Druck zwischen 105—107° über, zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Sie wurde zur weiteren Kennzeichnung durch Versetzen mit der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure und Eindunsten im Vakuum in das Hydrobromid übergeführt. Dieses stellt,

¹⁾ O. Schattner: Über den Mechanismus der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

²⁾ Ber. 50, 826 (1917).

aus Aceton umkrystallisiert, farblose, sehr zerfließliche Krystalle vom Schmp. 172° und neutraler Reaktion dar.

3,950 mg Subst.: 6,29 mg CO_2 , 2,42 mg H_2O . — 5,190 mg Subst.: 0,560 ccm N (21° , 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{HBr}$	Ber. C 42,94	H 6,85	N 12,79
Gef. „	43,15	„ 6,85	„ 12,48

Leicht in Äther, Alkohol und Wasser löslich. Das durch Fällen der Base mit Pikrinsäurelösung gewonnene Pikrat stellt, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 166° dar.

Die Base liefert zwei harnsaure Salze. Eine Lösung von 1,39 g (10 MM) derselben in 5 ccm Wasser löst 0,84 g (5 MM) Harnsäure glatt auf. Das aus dieser Lösung durch Zusatz von viel Aceton ausgefällte, nicht umkrystallisierende Salz enthält auf 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Base.

3,800 mg Subst.: 0,804 ccm N (22° , 750 mm).

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$	Ber. N 25,11	Gef. N 24,16
--	--------------	--------------

Die wäßrige Lösung scheidet bei längerem Stehen das weniger lösliche Salz, das 1 Mol. Base auf 1 Mol. Harnsäure enthält, aus. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 250° .

4,165, 3,365 mg Subst.: 0,970, 0,794 ccm N (18° , 765 mm, 24° , 765 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$	Ber. N 27,45	Gef. N 27,50, 27,80
--	--------------	---------------------

Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5 wurde durch etwa 12 stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° im Einschlußrohr aufgespalten. Der beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibende Rückstand stellt einen hygroskopischen Krystallbrei von α -Aminoäthylaminocaprinsäure-hydrochlorid (V) dar.

Aus seiner wäßrigen Lösung wurde mit kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat in gelben Nadeln vom Schmp. 147° gewonnen.

3,440 mg Subst.: 4,780 mg CO_2 , 1,290 mg H_2O . — 3,840 mg Subst.: 0,498 ccm N (17° , 757 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$	Ber. C 37,97	H 3,82	N 17,73
Gef. „	37,90	„ 4,19	„ 17,48

Leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Wasser und Alkohol löslich; unlöslich in Äther.

Hydrochlorid des ϵ -Aminoäthylaminocaprinsäuremethylesters

Durch die am Rückflußkühler siedende Lösung von sorgfältig getrocknetem ϵ -Aminoäthylaminocaprinsäurehydrochlorid in absolutem Methanol wurde etwa 6 Stunden ein Strom trockenen Salzsäuregases geleitet. Das beim Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende wasserklare Harz liefert, aus Methanol umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 196°.

3,010 mg Subst.: 4,545 mg CO₂, 2,180 mg H₂O. — 0,980 mg Subst.: 0,637 ccm N (21°, 760 mm). — 0,3229 mg Subst.: 0,3607 g AgCl.

C ₉ H ₂₀ O ₄ N ₂ · 2HCl	Ber. C 41,38	H 8,43	N 10,78	Cl 27,21
	Gef. „ 41,18	„ 8,10	„ 10,60	„ 27,63

Leicht in Wasser, Methanol und Äthylalkohol, schwer in Aceton und Benzol löslich.

Die wäßrige Lösung des Methylester-hydrochlorids scheidet mit konz. wäßriger Pikrinsäurelösung das Pikrat ab. Aus verdünntem Methanol derbe gelbe Krystalle, die, nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°, den Schmp. 144° zeigen.

3,940 mg Subst.: 5,895 mg CO₂, 1,455 mg H₂O. — 3,925 mg Subst.: 0,568 ccm N (18°, 759 mm).

C ₁₁ H ₂₂ O ₄ N ₂	Ber. C 39,87	H 4,14	N 17,35
	Gef. „ 39,42	„ 4,18	„ 17,40

Kaum in Äther, gut in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, wenig in Wasser löslich.

Phenylharnstoffabkömmling des ϵ -Aminoäthylaminocaprinsäuremethylesters (VI)

Die eisgekühlte wäßrige Lösung von ϵ -Aminoäthylaminocaprinsäure-methylester-hydrochlorid wurde schwach alkalisch gemacht und mit der doppelt molekularen Menge Phenylisocyanat versetzt. Die nach etwa 12stündigem Stehen abgeschiedenen farblosen Krystalle wurden aus Methanol umkrystallisiert Schmp. 143°.

3,640 mg Subst.: 8,680 mg CO₂, 2,31 mg H₂O. — 4,428 mg Subst.: 0,492 ccm N (20°, 769 mm).

C ₂₃ H ₃₀ O ₄ N ₄	Ber. C 64,79	H 7,04	N 13,15
	Gef. „ 65,03	„ 7,10	„ 13,10

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Methanol und Äthylalkohol löslich.

Heidelberg.

Über β -Isobutylsulfid

Von O. Hinsberg

(Eingegangen am 12. März 1934)

Das Isobutylsulfid läßt sich ebenso wie *n*-Butylsulfid¹⁾ in eine *S*-isomere Verbindung umwandeln, wenn man es mit etwa 3 Vol. Überchlorsäure (70 Prozent.) während 20 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das dann entstandene Perchlorat $((C_4H_9)_2S)HClO_4$ wird leicht durch Umkrystallisieren in Nadeln vom Zersetzungsp. 143° erhalten.

Durch Behandeln dieses Perchlorats mit Alkali und darauf folgende Destillation kann man das β -Isobutylsulfid allerdings nur mit einer starken Beimengung von α -Sulfid herstellen. Ein solches Gemisch unterscheidet sich in Geruch und Siedepunkt nur wenig von der α -Verbindung.

Das basische Sulfid unterscheidet sich aber scharf von der isomeren neutralen Verbindung durch seine Fähigkeit beim Zusammenbringen mit Überchlorsäure bei niedriger Temperatur sofort in das Perchlorat vom Zersetzungsp. 143° überzugehen; α -Sulfid bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Dies Verhalten wurde dazu benutzt, um die Umlagerungsgeschwindigkeit $J\beta \rightarrow J\alpha$ in Methanollösung bei verschiedenen Temperaturen vergleichend festzustellen. Dabei hat sich ergeben, daß sie mit steigender Temperatur stark ansteigt, und daß die Temperatur, bei der die Umlagerungsgeschwindigkeit = 0, das β -Sulfid also stabil wird, unter 0° liegt.

Beschreibung der Versuche

β -Isobutylsulfid-Perchlorat, $[(\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}CH-CH_2)_2S]_2HClO_4$.

10 ccm Isobutylsulfid werden unter Zusatz von 25–30 ccm Überchlorsäure (70 Prozent.) während 20 Stunden auf dem

¹⁾ Ber. 62, 2166 (1929).

Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird im Scheidetrichter mit dem doppelten Volumen Chloroform durchgeschüttelt und das Ganze dann zur Entfernung der überschüssigen Säure zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die filtrierte bräunlich gefärbte Chloroformlösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die einige Male aus einer Mischung von 1 Vol. CH_3OH und 2 Vol. Benzol umkrystallisiert werden. Man erhält so farblose lange Nadeln vom Zersetzungsp. 143° , die in Methanol und Chloroform leicht, in Wasser und Benzol schwer löslich sind. Beim längeren Kochen mit Wasser tritt teilweise Hydrolyse ein. Die Oxydation mit H_2O_2 und Eisessig ergibt das Sulfon vom Schmp. 17° , das auch bei der Oxydation des α -Sulfids entsteht.

Ausbeute 4—5 g aus 10 com α -Sulfid.

4,185 mg Subst. (über H_2SO_4 getrocknet): 7,504 mg CO_2 , 3,43 mg H_2O . — 0,0979 g Subst. in Methanollösung mit JK gefällt: 0,0980 g KClO_4 .

$2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}, \text{HClO}_4$	Ber. C 48,91	H 9,30	HClO_4 25,61
	Gef. „ 48,91	„ 9,11	„ 26,66

Pikrat des β -Isobutylsulfids

1 Teil Perchlorat vom Zersetzungsp. 143° in Methanol gelöst, wird mit 1 Teil Natriumpikrat in warmem Wasser gelöst, versetzt. Das sich abscheidende, bald erstarrende Öl ergibt nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter CH_3OH gelbe Blättchen vom Schmp. 79° .

β -Isobutylsulfid und sein Übergang in die α -Verbindung

3 g Perchlorat werden in einem Fraktionskölbchen mit wässriger Pottaschelösung übergossen. Beim Erwärmen geht mit den Wasserdämpfen rasch ein farbloses Öl über, das im Scheidetrichter von Wasser getrennt, ganz kurz mit NaCl getrocknet und dann sogleich destilliert wird. Es geht bei 167° bis 168° (735 mm) ein farbloses nach α -Isobutylsulfid riechendes Öl über. Daß diese Flüssigkeit ein Gemisch von α - und β -Isobutylsulfid ist, zeigt folgender Versuch.

0,5 g des Öls werden sofort nach der Destillation, in 3 Vol. CHCl_3 gelöst, mit einem Überschuß von HClO_4 (70%) 3 Min.

lang geschüttelt. Die Chloroformlösung wird sodann durch zweimaliges Schütteln mit Wasser, gewaschen und hierauf verdunstet.

Es hinterbleiben farblose Krystalle, die die charakteristische Form des β -Perchlorats haben, eingebettet in ein farbloses, aus α -Sulfid bestehendes Öl. Das Gewicht der Krystalle beträgt etwa 10% des Gesamtgewichtes. Da das α -Sulfid beim Schütteln mit Chloroform und Überchlorsäure keine Spur von Perchlorat liefert, müssen die erhaltenen Krystalle von den im Destillat enthaltenen β -Sulfid stammen. Es haben sich demnach im Laufe der Herstellung des Destillats vom Sdp. 168° bis 170° etwa 98% β -Sulfid in α -Sulfid umgelagert.

Über den Verlauf der Umwandlung des basischen in neutrales Sulfid bei niederen Temperaturen (in Methanollösung) geben folgende Versuche Aufschluß.

1. 0,8 g Perchlorat vom Zersetzungsp. 143° werden in Methanol gelöst nach Zusatz von 1 ccm Kalilauge (10 Prozent) kurz zum Sieden erhitzt. Dann wird sofort abgekühlt, vom KClO_4 abfiltriert und das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von HClO_4 bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei wird die in dem Filtrat in kleinem Überschuß vorhandene Kalilauge als KClO_4 ausgefällt. Man filtriert, verdunstet die Lösung bis zum Verschwinden des Methanols und des α -Sulfids verrührt den aus β -Isobutylsulfid-Perchlorat bestehenden Rückstand mit wenig Wasser und sammelt auf dem Filter. Gef. 0,24 g Perchlorat¹⁾.

Es sind demnach 20% des angewandten Perchlorats während der angeführten Operationen in α -Sulfid umgewandelt worden. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß dieses in Methanollösung mit HClO_4 versetzt, unverändert bleibt.

2. 0,5 g Perchlorat werden in Methanol gelöst, mit 1,8 ccm KOH (10 Prozent) versetzt; hierauf wird kurz zum Sieden erwärmt, wieder abgekühlt und von dem entstandenen KClO_4 abfiltriert. Das Filtrat wird 4 Tage bei 0° aufbewahrt und sodann mit HClO_4 angesäuert. Aufarbeitung wie unter 1.

¹⁾ Die Menge des Perchlorats ist in Wirklichkeit etwas größer, da beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter ein kleiner Teil in Lösung geht. Die Differenz wurde bei diesen Versuchen, die ja ohnehin nur Annäherungswerte geben, vernachlässigt.

Zurückgewonnen 0,27 g Perchlorat. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß 20% des angewendeten Perchlorats bei den ersten unter Erwärmung vorgenommenen Operationen in α -Sulfid übergeführt wurden, ergibt sich, daß in der bei 0° verlaufenden Periode von 4 Tagen 32,5% des angewendeten Perchlorats in α -Sulfid umgewandelt worden sind.

3. Angewendet 0,5 g Perchlorat. Behandlung wie bei Versuch 2. Die alkoholische Lösung wird 4 Tage bei 6° aufbewahrt. Zurückgewonnen 0,16 g Perchlorat. Umgewandelt 60%.

4. Angewendet 0,5 g Perchlorat. Behandlung wie bei Versuch 2. Aufbewahrung 4 Tage bei 26°. Die Umwandlung in α -Sulfid ist vollständig.

4,895 mg Subst. (Mischung von α - und β -Sulfid): 11,8 mg CO_2 ,
5,45 mg H_2O . — 0,0299 g Subst.: 0,0482 g BaSO_4 .

$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	Ber. C 65,74	H 12,33	S 21,93
	Gef. „ 65,74	„ 12,35	„ 22,14

Freiburg i. B.

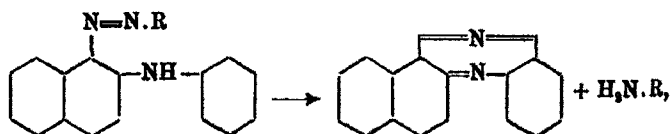
Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der
Technischen Hochschule München

Hexahydrodiphenylamin und seine Derivate

Von Hans Th. Bucherer und Hans Fischbeck

(Eingegangen am 15. März 1934)

Die Wirkung, die die Alkylierung und besonders die Arylierung der Farbstoffe auslöst, ist bekannt. Es liegt die Frage nahe, welche Farbe und welche Eigenschaften ein Fuchsin haben müßte, bei dem die substituierenden Phenyle (C_6H_5) durch Hexahydrophenyle (C_6H_{11}) ersetzt sind. Auch wäre festzustellen, welche Eigenschaften ein Methylenblau aufweisen wird, dessen vier Methyle durch zwei Cyclohexyle ersetzt sind. Auf dem Azofarbstoffgebiet handelt es sich nicht lediglich um die durch Substitution bewirkten Farbverschiebungen, sondern auch z. B. um die durch die Konfiguration bedingte Stabilität des Gesamtmoleküls, also beispielsweise um die Eigenschaften der Azofarbstoffe aus Cyclohexyl- β -Naphthylamin im Gegensatz zu solchen aus Phenyl- β -naphthylamin, die bekanntlich sich leicht zu Azinderivaten verkochen:

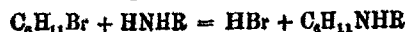


so daß Azofarbstoffe der Aryl- β -naphthylamine wegen ihrer Veränderlichkeit während des Färbeporganges technischer Anwendung meist nicht fähig sind.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, im Zusammenhang mit den oben erörterten Fragen leicht anwendbare Methoden zur Darstellung von hexahydrophenylierten Aminbasen auszuarbeiten, die die Ausgangsmaterialien für die oben genannten Untersuchungen bilden sollten. Als Ausgangsmaterial für die Cyclohexylbasen benutzten wir das Cyclo-

hexylbromid, das im Gegensatz zu den aliphatischen Halogenalkylen eine auffallende Reaktionsträgheit aufweist, die besonders deutlich in Erscheinung trat, als molekulare Mengen Cyclohexylbromid und Pyridin kondensiert werden sollten. Im Gegensatz dazu verläuft bekanntlich die Kondensation von Benzylchlorid mit Pyridin so energisch, daß u. U. eine fast momentane Vereinigung zum Benzyl-Pyridiniumchlorid stattfindet.

Erhitzt man Cyclohexylbromid, das verhältnismäßig leicht aus Cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$) erhältlich ist, mit aromatischen Aminen, so erhält man gemäß der Gleichung



die gewünschten Hexahydrodiphenylaminbasen, z. B. bei Anwendung von Anilin das Cyclohexylanilin. Dieses Amin wurde zuerst von Sabatier und Senderens¹⁾ bei der unmittelbaren Hydrierung von Anilin neben Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin erhalten und als eine etwas gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und geringer Löslichkeit in Wasser beschrieben. Später hat Fouqué²⁾ aus dem Gemisch der Aminbasen, die bei der Hydrierung von Anilin entstehen, zum ersten Mal Derivate des Cyclohexylanilins dargestellt. Auch von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation³⁾ sind diese Basen durch Kondensation von Cyclohexanol mit primären Aminen in Gegenwart von Chlorzink dargestellt worden, wobei an Stelle von Anilin dessen Homologe oder Substitutionsprodukte, und anstatt Cyclohexanol dessen höhere Homologe mit gleich gutem Erfolge verwendet werden können.

Die Versuche, die ohne Soda oder sonstige säurebindende Mittel durchgeführt wurden, ließen erkennen, daß die soeben formulierte Reaktion nicht quantitativ verläuft. Über die Ergebnisse bei Anwendung theoretischer Mengen Cyclohexylbromid (1 Mol.), Anilin (1 Mol.) und Soda ($\frac{1}{3}$ Mol.), vgl. Versuch 10.

Weitere Versuche sollten der Feststellung dienen, ob die Reaktion zwischen Cyclohexylbromid und den aromatischen Aminen katalytisch beschleunigt werden kann, z. B. durch metallisches Kupfer oder seine Salze. Die mit Kupferpulver

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1904, 884.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III, 1415.

³⁾ D.R.P. Nr. 382714.

angestellten Versuche (Nr. 11 und 12) ergaben jedoch keine günstigeren Resultate.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Fouqué¹⁾ hat ein Verfahren zur Trennung eines bei der Hydrierung von Anilin entstehenden Aminbasengemisches angegeben. Er trennt die primären und sekundären Basen zunächst durch fraktionierte Destillation ab und gewinnt dann aus den sekundären Basen das Cyclohexylanilin auf Grund seiner Fähigkeit, mit Schwefelsäure ein Sulfat zu bilden.

Wir lösten (Versuch 1 und 2) das Kondensationsprodukt (Bromhydrat) in Wasser und gewannen das Chlorhydrat der Base durch Aussalzen mit festem Kochsalz. In anderen Fällen (Versuch 5 und 6—8) wurde die Base, nach dem Lösen des Bromhydrats in Wasser, durch Alkali abgeschieden, dann in Benzol aufgenommen und aus der benzolischen Lösung das Chlorhydrat durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas ausgefällt. Ferner versuchten wir auch, die Trennung der unveränderten primären von den sekundären Aminbasen durch Behandeln mit Formaldehyd-Bisulfit herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurden erst zwei Vorversuche (Versuch 3 und 4) angestellt, bei denen Anilin und Monoäthylanilin²⁾ mit der berechneten Menge Formaldehyd-Bisulfit unter verschiedenen Bedingungen behandelt wurden. Da das sekundäre Amin nach der Abtrennung des Anilins mit 99% der angewandten Menge wiedergewonnen werden konnte, so ließ sich annehmen, daß sekundäre aromatische Amine mit Formaldehyd-Bisulfit im allgemeinen nicht reagieren. Demgemäß wurde der zweite Ansatz des Versuches 5 in entsprechender Weise aufgearbeitet.

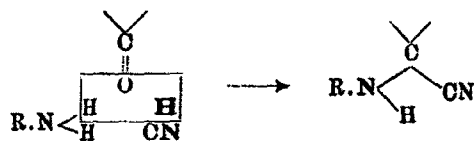
Ein zweites Verfahren, das auf die Darstellung von Nitrilen der aromatischen Cyclohexylaminocarbonsäuren abzielt, beruht auf folgendem: Kondensiert man Cyclohexanon mit Cyankalium und Salzen (Chlorhydraten) der aromatischen Amine³⁾, so erhält man Nitrile der Hexahydrodiphenylaminocarbonsäuren. Die Anwendung dieser Methode kann nun auf verschiedene Arten

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1918, 1151.

²⁾ Über das abweichende Verhalten von Monomethylanilin gegen Formaldehyd-Bisulfit vgl. Bucherer u. Schwalbe, Ber. 39, 2796 (1906).

³⁾ Bucherer u. Grolée, Ber. 39, 986 (1906).

erfolgen: Bringt man äquivalente Mengen Cyclohexanon, Cyankalium und Amin-Chlorhydrat in einem indifferenten Medium zusammen, so kondensieren sich diese 3 Bestandteile zu einem Nitril nach folgendem Reaktionsschema:



Bucherer und Grolée¹⁾ haben bei ihren Kondensationen mit Aldehyden und Ketonen festgestellt, daß, bei sonst gleicher Versuchsanordnung, Äther ein viel schlechteres Suspensionsmittel für das Cyankalium und das Aminchlorhydrat ist als Benzol und Ligroin, weshalb wir bei unseren Kondensationen (Versuch 13 und 14) stets Benzol angewandt haben.

Da in der Technik die Amine nicht immer in Form ihrer Chlorhydrate zur Verfügung stehen, mußte untersucht werden, ob sich gleich gute Ausbeuten erzielen lassen, wenn man molekulare Mengen Keton, Cyankalium und Amin in ein Suspensionsmittel einträgt und trocknes Salzsäuregas einleitet (Versuch 15). Wir erhielten jedoch bei diesem Verfahren keine gute Ausbeute, da eine Kontrolle über die Menge der eingeleiteten Salzsäure nur schwer möglich ist. Es empfiehlt sich also, durch Lösen der Amine in Benzol und Einleiten von Salzsäuregas, die Chlorhydrate der Amine herzustellen und diese dann nach der ersteren Methode zu kondensieren.

Eine dritte Möglichkeit, zu den Nitrilen der Hexahydrodiphenylamincarbonsäuren zu gelangen, besteht darin, zunächst aus dem Keton mit Blausäure das Oxynitril der α -Oxyhexamethencarbonsäure herzustellen und dieses dann mit aromatischen Aminen zu kondensieren. Für die Darstellung dieses Oxynitrils waren verschiedene Methoden bekannt. Bucherer²⁾ gewann das Nitril aus Cyclohexanon und naszierender Blausäure, gab aber an³⁾, daß die Ausbeute, die bei einem der Versuche 90% d. Th. betrug, sehr von Zufälligkeiten abhängig ist; bei scheinbar gleicher Arbeitsweise waren die Ausbeuten

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 27, 1230 (1894).

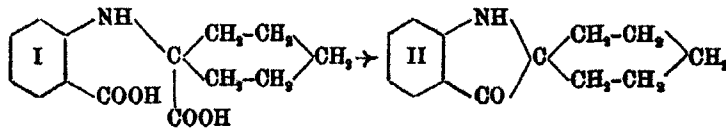
³⁾ Dissertation Leipzig 1894, S. 22.

mitunter sehr verschieden¹⁾. Tarbouriech²⁾ stellte aus dem Keton und sehr konz. Cyankaliumlösung ein Kaliumderivat des Oxynitrils her, ein Verfahren, das aber auch erhebliche Mängel aufzuweisen scheint; Auwers und Krollpfeiffer³⁾ teilen nämlich mit, daß sie mit diesem Verfahren keinen Erfolg gehabt hätten, und geben deshalb der Methode von Ullée⁴⁾ (Versetzen eines Gemisches von Keton und überschüssiger Blausäure mit 1—2 Tropfen konz. Cyankaliumlösung) den Vorzug. In sehr guter und stets gleicher Ausbeute erhielten wir das Oxynitril, indem wir die Bisulfitverbindung des Cyclohexanons mit konz. Cyankaliumlösung umsetzten⁵⁾.

Wird nun dieses Oxynitril mit einem aromatischen Amin z. B. Anilin kondensiert, so scheidet sich, wenn man das Gemisch mehrere Tage bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temperatur, etwa 30—40°, stehen läßt, das gewünschte Nitril der Hexahydrodiphenylamincarbonensäure gut kristallisiert ab.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man weder ein Suspensionsmittel noch die Chlorhydrate der Amine benötigt, da man die Arylamine selbst anwenden kann. Sekundäre Amine kondensieren sich mit dem Oxynitril nicht, so daß es möglich erscheint, das Oxynitril zur Trennung primärer und sekundärer Amine zu benutzen (Versuch 19).

Nachdem (vgl. Versuche 17—28) festgestellt worden war, daß sich die aromatischen Mono- und Diamine gut mit dem α -Oxyhexamethencarbonensäurenitril kondensieren lassen, wurde auch untersucht, wie das Oxynitril mit Aminocarbonsäuren reagiert. Zu diesem Zweck wurde das Oxynitril mit Anthranilsäure kondensiert (Versuch 29). Diese Säure sollte mit dem Oxynitril ein Kondensationsprodukt liefern, das über die Dicarbonsäure von der Konstitution I durch Ringschluß zu einem Indoxylderivat gemäß Formel II führen könnte:



¹⁾ Vgl. Näheres auch in der nachfolgenden Arbeit von Bucherer u. Dahlem.

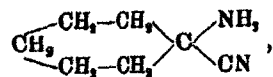
²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, 1869.

³⁾ Ber. 48, 1889 (1915).

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1909, 1598.

⁵⁾ Vgl. D.R.P. 141 509, Bucherer.

Um die Untersuchung über die Kondensationsfähigkeit des Oxynitrils abzurunden und festzustellen, ob das Oxynitril sich auch mit anorganischen Ammoniumsalzen kondensieren läßt, wurde abschließend ein Versuch mit Ammoniumcarbonat angestellt (Versuch 30). Bereits vorher hatten wir, im bewußten Gegensatz zu den Angaben von Zelinski und Stadnikoff¹⁾, die aus Cyclohexanon, Cyankalium und Ammoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung die Aminohexahydrobenzoesäure hergestellt hatten ohne jedoch das Nitril zu isolieren, versucht, Cyclohexanon mit Cyankalium und Ammoniumchlorid zu kondensieren. Das Verfahren, das keine leicht isolierbaren Körper gab, wurde aufgegeben zugunsten des Versuchs, unmittelbar das Oxynitril mit Ammoniak zu kondensieren²⁾. Hierbei entstand jedoch nicht das erwartete ölförmige oder niedrigschmelzende Nitril von der Konstitution



sondern ein hochschmelzender Körper, dessen Konstitution erst später ermittelt wurde³⁾.

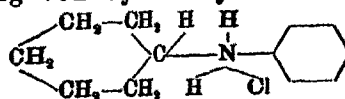
Experimenteller Teil

I. Darstellung von Hexahydrodiphenylaminbasen durch Kondensation des Cyclohexylbromids mit Arylaminen

A. Ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln

Versuch 1

Darstellung von Cyclohexylanilinchlorhydrat,



Wir kondensierten 16,3 g Cyclohexylbromid und 9,3 g Anilin und erhielten, nachdem wir das Gemisch ungefähr

¹⁾ Ber. 39, 1722 (1906).

²⁾ Wir wählten freilich statt des freien, leicht flüchtigen Ammoniaks ein Ammoniumsalz, und zwar das Ammoniumcarbonat, da wir eine Erschwerung der Kondensation durch die Kohlensäure des Carbonats nicht glaubten befürchten zu müssen, im Gegensatz zur Salzsäure des Chlorids und sogar zur Essigsäure des Acetats, die, wie wir feststellen konnten, die beabsichtigte Kondensation hindern bzw. außerordentlich erschweren.

³⁾ Vgl. eine demnächst folgende Arbeit von Bucherer u. Steiner in dies. Journ.

35 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 160° erhitzt hatten, beim Erkalten ein grob krystallines Reaktionsprodukt. Dieses wurde in heißem Wasser gelöst, von geringen Mengen unveränderten Cyclohexylbromids und einer Verunreinigung durch Filtration getrennt und aus dieser Lösung mit festem Kochsalz das Chlorhydrat ausgefällt. Es zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einer kalt gesättigten Kochsalzlösung den Schmp. 201°, während Fouqué¹⁾ den Schmelzpunkt 198° angibt.

Zur Gewinnung größerer Mengen dieses Präparats wurden nochmals 81,5 g Cyclohexylbromid und 46,5 g Anilin kondensiert und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Alkohol, worin das Bromhydrat in der Wärme leicht löslich ist, extrahiert. Nach dem Reinigen und Umkrystallisieren zeigte das Produkt den gleichen Schmelzpunkt. Mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt, gibt das Cyclohexylanilin einen in Benzol mit gelbroter Farbe löslichen Farbstoff²⁾, der sich von dem gelben Farbstoff des Anilins deutlich unterscheidet.

Versuch 2

Darstellung von Cyclohexyl-p-toluidinchlorhydrat, $C_6H_{11} \cdot N(H_2Cl) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (4)

Es wurden 16,3 g Cyclohexylbromid und 10,7 g p-Toluidin 40 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 160° erhitzt. Aufarbeitung wie bei Versuch 1. Nach dem Umkrystallisieren aus gesättigter Kochsalzlösung zeigte es den Schmp. 205°.

0,1906 g Subst.: 9,7 ccm N (14°, 746 mm).

$C_{12}H_{19}NHCl$ Ber. N 6,2 Gef. N 6,3

Versuch 3

12,1 g Monoäthylanilin wurden mit 15 g Formaldehydbisulfidlösung 54 Stunden bei etwa 15° geschüttelt. Nach dieser Zeit war noch keine Veränderung bemerkbar im Unterschied von Anilin, das bei Zimmertemperatur nahezu quantitativ mit Formaldehydbisulfid reagiert³⁾. Die Menge des unverändert

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III, 1415.

²⁾ Über die Untersuchungen auf dem Farbstoffgebiet soll später gesondert berichtet werden.

³⁾ Vgl. Bucherer u. Schwalbe, Ber. 39, 2796 (1906).

gebliebenen Äthylanilin betrug 99,2% der angewandten Substanz; es war also keine Umsetzung erfolgt.

Versuch 4

Trennung von Anilin und Monoäthylanilin durch Überführung des ersteren in die Formaldehydbisulfitverbindung

Zu 0,1 Mol. = 26,8 g Formaldehydbisulfitlösung gaben wir 9,3 g Anilin und 12,1 g Monoäthylanilin, erhitzen das Gemisch 2 Stunden lang auf 80–100°, kühlen etwas ab, überschichteten es mit Benzol und erhitzen es noch 1 Stunde zum Sieden. Darauf wurde die Flüssigkeit auf 60° unter Schütteln abgekühlt und nun ruhig erkalten gelassen. Danach trennten wir die benzolische Schicht ab, schüttelten sie mit Salzsäure aus und dampften ein. Die Ausbeute an Monoäthylanilinchlorhydrat betrug 15,6 g = 98,9% der angewandten Menge.

Versuch 5a

Darstellung von Cyclohexyl-o-toluidinchlorhydrat

Unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei Versuch 2 wurden 16,3 g Cyclohexylbromid und 10,7 g o-Toluidin kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde wie folgt aufgearbeitet: Es wurde mit Wasser ausgekocht, schwach alkalisch gemacht und durch Wasserdampfdestillation das unveränderte Toluidin abgetrieben. Aus dem Rückstand wurde das Cyclohexyl-o-toluidin in Benzol aufgenommen und daraus durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorhydrat der Base abgeschieden, das nach dem Umkrystallisieren aus Kochsalzlösung den Schmp. 126° zeigte.

Versuch 5b

Bei diesem Versuch wurde die Trennung der Basen, auf Grund der Ergebnisse der Versuche 3 und 4, mittels Formaldehydbisulfits durchgeführt. Das Reaktionsprodukt, das wie bei Versuch 5a gewonnen war, wurde mit Wasser ausgekocht, das unveränderte Cyclohexylbromid abgedampft und die Lösung durch Filtration gereinigt. Dann wurde schwach alkalisch gemacht, eine molekulare Menge Formaldehydbisulfit zugegeben und dieses Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Beim Erkalten schied sich ein dickflüssiges Öl ab, von dem die wäßrige Lösung getrennt wurde; diese wurde mit Benzol überschichtet und nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Sodann wurde unter Umschütteln auf etwa 60° abgekühlt, um zu vermeiden, daß das in Lösung befindliche Toluidin-formaldehydbisulfid teilweise dissoziiert und dadurch Toluidin in das Benzol geht, in dem das Cyclohexyl-o-toluidin enthalten ist. Nach dem Erkalten wurde die benzolische Schicht abgetrennt, das Benzol abdestilliert, der Rückstand ebenso wie das vorher bereits abgeschiedene Öl in verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus den vereinigten salzsauren Lösungen das Chlorhydrat des Cyclohexyl-o-toluidins mit festem Kochsalz ausgesalzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Kochsalzlösung ergab es denselben Schmp. 128° , wie das auf die erst erwähnte Art hergestellte Präparat.

0,1882 g Subst.: 10 ccm N (16° , 758 mm).

$C_{13}H_{19}NHCl$ Ber. N 6,2 Gef. N 6,5

Versuch 6

Darstellung von Cyclohexyl- β -naphthylaminchlorhydrat,

$C_6H_{11} \cdot N(H,Cl) \cdot C_{10}H_7 (\beta)$

16,3 g Cyclohexylbromid und 14,3 g β -Naphthylamin wurden im Ölbad etwa 90 Stunden bei 140° erhitzt, dann wurde das entstandene Bromhydrat in Wasser gelöst, die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit verdünnter Salzsäure als Chlorhydrat abgeschieden. Aus ganz schwacher Salzsäure umkrystallisiert, besaß der Körper den Schmp. 261° und lieferte, mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt, einen in Benzol mit violetter Farbe löslichen Farbstoff.

Versuch 7

Darstellung von Cyclohexyl- α -naphthylaminchlorhydrat

Es wurden 16,3 g Cyclohexylbromid mit 14,3 g α -Naphthylamin am Rückflußkühler 40 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht und der Rückstand,

mit Benzol und Soda verrieben, am Rückflußkühler extrahiert. Nachdem dann mit Wasser versetzt worden war, um das gebildete Bromnatrium und die überschüssige Soda zu lösen, wurde die benzolische Lösung abgetrennt, durch Destillation getrocknet und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Chlorhydrat des Cyclohexyl- α -naphthylamins abgeschieden, das, aus Kochsalzlösung umkrystallisiert, den Schmp. 187° gab.

0,1862 g Subst.: 8,9 ccm N (14,5°, 769 mm).

$C_{10}H_{10}NHCl$ Ber. N 5,4 Gef. N 5,7

Versuch 8

Darstellung von Cyclohexyl-p-phenylendiamin- chlorhydrat,

$C_6H_{11}NH.C_6H_4.NH_2.HCl$

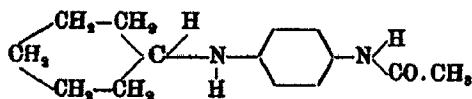
16,3 g Cyclohexylbromid und 10,8 g p-Phenylendiamin wurden im Ölbad am Rückflußkühler 15 Stunden auf 190° erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit viel Wasser ausgekocht. Sodann wurde aus der Lösung die Base mit Natronlauge abgeschieden, in Benzol aufgenommen und durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. Zur Reinigung dieses Chlorhydrats, das noch etwas Phenylendiaminchlorhydrat enthält, wurde das Gemisch der salzsauren Salze mit wenig Wasser verrieben. Hierbei geht das Phenylendiaminchlorhydrat in Lösung, während das salzsaure Salz des Cyclohexyl-p-phenylendiamins ungelöst bleibt, das aus Kochsalzlösung umkrystallisiert wurde; Schmp. 267°.

0,1683 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{12}H_{18}N_2.HCl$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,6

Versuch 9

Darstellung von Cyclohexyl-monoaceto-p-phenylen- diamin,



Wir erhitzen 16,3 g Cyclohexylbromid und 15 g Monoaceto-p-phenylendiamin im Ölbad am Rückflußkühler 18 Stdn. auf 185°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch

mit angesäuertem Wasser ausgekocht, wodurch das unveränderte Aceto-p-phenylendiamin in Lösung ging. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und gab den Schmelzpunkt 811°.

0,1878 g Subst.: 16 ccm N (18,5°, 759 mm).

$C_{16}H_{10}N_2O$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,3

B. Kondensationen mit Cyclohexylbromid unter Zusatz von Soda zur Bindung der Bromwasserstoffsäure

Versuch 10

16,3 g Cyclohexylbromid, 9,3 g Anilin und 5,3 g Soda wurden im ganzen 80 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 160° erhitzt; nach und nach wurde nochmals die gleiche Menge Cyclohexylbromid und auch Soda, wie anfangs, zugesetzt. Überraschenderweise konnte auch dann noch Anilin mit Hilfe der Diazotierungsprobe deutlich nachgewiesen werden, so daß der Versuch abgebrochen wurde.

C. Kondensationen unter Zusatz von Kupfer als Katalysator

Versuch 11

Bei diesem Versuch wurden 16,3 g Cyclohexylbromid, 9,3 g Anilin, 5,3 g Soda und 0,5 g Kupferpulver in Form von Naturkupfer C am Rückflußkühler im Ölbad ungefähr 32 Stunden lang auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht, aus der Lösung schieden sich beim Erkalten drusenförmig angeordnete Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 186° zeigten. Es ist dies wahrscheinlich das Bromhydrat des Cyclohexylanilins, für das Fouqué¹⁾ den Schmp. 186° angibt.

Ein Versuch mit 16,3 g Cyclohexylbromid und 9,3 g Anilin unter Zusatz von 0,5 g Kupfer ohne Soda zeitigte keine besonderen Resultate.

Von einem gewissen Interesse, und zwar wegen der dabei beobachteten Nebenreaktionen, ist der folgende

Versuch 12

Wir kondensierten 16,3 g Cyclohexylbromid und 9,3 g Anilin unter Zugabe von 5,3 g Soda und 0,5 g Kupferpulver in 20 ccm

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1921, III, 1415.

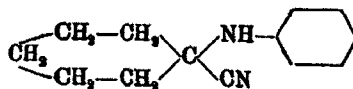
Nitrobenzol, als indifferentem Medium, sonst aber unter den gleichen Versuchsbedingungen wie im Versuch 11. Das Gemisch wurde 16 Stunden am Rückflußkühler bis zur Siedetemperatur des Nitrobenzols erhitzt. Zur Aufarbeitung säuerten wir das Reaktionsprodukt, um die Cyclohexylanilinbase zurückzuhalten, schwach mit verdünnter Salzsäure an und unterwarfen es der Wasserdampfdestillation, wobei unverändertes Nitrobenzol überging. Nachdem wir das Destillat jedoch über Nacht stehengelassen hatten, war ein rotgefärbter Körper auskristallisiert, der als Azobenzol identifiziert wurde. Es muß dahingestellt bleiben, ob das Azobenzol durch Reduktion des Nitrobenzols oder durch Oxydation des Anilins entstanden ist. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation schieden sich beim Erkalten kleine warzenförmig gruppierte Nadeln aus, die isoliert wurden und beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz einen blautichig-roten Farbstoff gaben. Mit ihm wurde ein Stück Baumwolle angefärbt, das nach genügendem Auswaschen einen blauen, dem Benzidin-R-Salz-Farbstoff völlig gleichen Farbton liefert. Zweifellos ist also Benzidin entstanden, vermutlich durch unmittelbare Oxydation des Anilins.

II. Darstellung der Nitrile von Hexahydrodiphenylamin-carbonsäuren aus den Bestandteilen Cyclohexanon, Blausäure und Arylaminen

A. Durch Kondensation des Cyclohexanons mit Cyankalium und den Chlorhydraten aromatischer Amine

Versuch 13

Darstellung des Nitrils der Cyclohexylanilincarbonsäure



9,8 g Cyclohexanon, 6,5 g Cyankalium und 13 g Anilinchlorhydrat, beide Salze fein gepulvert, wurden mit Benzol überschichtet und einige Tage sich selbst überlassen. Bereits nach 3 Tagen war das Reaktionsgemisch mit neugebildeten Krystallen durchsetzt, die teils aus dem gebildeten Nitril, teils

aus Kaliumchlorid bestanden, auch war die Nitrilbildung daran zu erkennen, daß ein Tropfen der benzolischen Lösung beim Verdunsten einen krystallinen Rückstand hinterließ.

Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit Wasser und Benzol versetzt, um sowohl die anorganischen wie die organischen Körper zu lösen. Darauf wurde die benzolische Lösung abgetrennt und das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Erkalten schied sich das Nitril aus, das, aus warmem Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 73° ergab; Ausbeute $78,5\%$ d. Th.

Mit dem so hergestellten Anilinohexahydrobenzoesäurenitril wurden nachstehende Versuche ausgeführt.

20 g des Nitrils wurden mit 40 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte zum Amid verseift. Nachdem die Reaktion beendet war — man erkennt dies daran, daß sich ein Tropfen der konz. schwefelsauren Lösung in Wasser klar löst —, wurde das Gemisch mit Eis verdünnt und das Amid mit Natronlauge abgeschieden. Aus Benzol umkrystallisiert besaß es den Schmp. 148° .



0,1803 g Subst.: 20,5 ccm N (17° , 753 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ Ber. N 12,8 Gef. N 13,1

Das Säureamid ist ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren und gibt, mit diazotiertem p-Nitranilin gekoppelt, einen in Benzol löslichen gelbstichigroten Farbstoff. Um das Säureamid, das gegen kochende verdünnte Mineralsäuren auffallend beständig ist, zur Carbonsäure zu verseifen, wurde ein kleiner Teil des Amids in 25 prozent. Schwefelsäure gelöst, und in die zum Sieden erhitzte heiße Lösung das $1\frac{1}{2}$ —2fache der theoretischen Menge Nitrit gegeben. Dabei entstand ein krystalliner Niederschlag, der in konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit gelber Farbe löslich ist (vermutlich ein Nitrosamin).

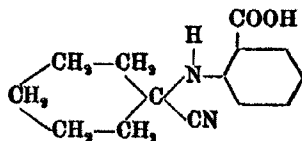
Behufs Verseifung des Amids zur Carbonsäure erhitzen wir eine Probe des Amids nunmehr mit stärkerer 50 prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang zum Sieden und erhielten beim Erkalten einen wasserlöslichen Krystallbrei (vermutlich das Sulfat der Cyclohexylanilincarbonensäure), den wir in Wasser

lösten, um daraus mittels Acetats die freie Säure auszufällen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 158° gab.

Versuche zur Decarboxylierung zum Cyclohexylanilin sind in Aussicht genommen.

Versuch 14

Darstellung des Nitrils der Carboxy-cyclohexyl-aminobenzoessäure



Es wurden 9,8 g Cyclohexanon, 6,5 g Cyankalium und 13,7 g Anthranilsäure, mit Benzol überschichtet 4 Tage stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser versetzt und die benzolische Schicht abgetrennt. Aus der wäßrigen Lösung schied sich nach Zugabe von Salzsäure das Nitril aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 168° besitzt. Ein Teil des Nitrils wurde durch Stehen mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zum Amid versetzt; dieses zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 218°.

0,1573 g Subst.: 14,6 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O_2$ Ber. N 10,7 Gef. N 10,9

B. Darstellung eines Nitrils durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in das Gemisch aus Cyclohexanon, Cyankalium und aromatischem Amin

Versuch 15

9,8 g Cyclohexanon, 9,3 g Anilin und 6,5 g fein gepulvertes Cyankalium wurden in Benzol suspendiert. Darauf wurde sehr langsam trocknes Salzsäuregas unter Eiskühlung eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert, die benzolische Lösung eingedampft, die beim Erkalten gebildeten Krystalle abgesaugt und nach dem Umkrystallisieren aus warmem Ligroin durch den Schmp. 73° als Cyclohexylanilincarbonäurenitril identifiziert. Die Ausbeute betrug jedoch nur 7,8 g = 39% der Theorie.

**C. Synthese der Nitrile durch vorherige Vereinigung
der Bestandteile Cyclohexanon und Blausäure zum Oxynitril
(Nitril der α -Oxyhexamethencarbonsäure)
und dessen weitere Kondensation mit aromatischen Aminen**

Versuch 16

Darstellung des α -Oxyhexamethencarbonsäurenitrils

Das von uns für die weiteren Versuche benötigte Oxynitril stellten wir auf folgende Weise her:

Zu 124 ccm einer 42 prozent. Bisulfitlösung fügten wir die äquivalente Menge, 49 g, Cyclohexanon, worauf sich die weiße Bisulfitverbindung zum größten Teil abschied. Nach Zugabe von 83 g Cyankalium in 50 g Wasser geht die Bisulfitverbindung allmählich in Lösung und das Reaktionsprodukt erwärmt sich gelinde. Nach Beendigung der Reaktion wird das ölförmig ausgeschiedene Oxynitril in Äther aufgenommen und dann dieser abdestilliert; Ausbeute etwa 96% d. Th.

Versuch 17

Darstellung des Nitrils der Cyclohexylanilincarbonsäure

12,5 g Oxynitril und 9,3 g Anilin wurden mehrere Tage, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, stehen gelassen, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Kondensation eintritt. Als sich nach 4 Tagen noch keine merkliche Veränderung zeigte, wurde die Reaktion durch Erwärmung beschleunigt, jedoch vorsichtig, um eine Zersetzung des Nitrils, die bereits bei etwa 80° eintritt, zu vermeiden. Nach 10 Stunden erstarrte die Masse beim Erkalten krystallinisch. Das Reaktionsgemisch wurde nun durch verdünnte Salzsäure von dem nicht in Reaktion getretenen Anilin befreit und das zurückbleibende Nitril aus Alkohol umkrystallisiert. In seinem Schmelzpunkt (73°) stimmt es mit dem von Ulée¹⁾ aufgefundenen und von uns auf andere Weise (vgl. Versuch 13) dargestellten überein. Auch zeigte das durch Verseifung des Nitrils mit konz. Schwefelsäure erhaltene Amid den richtigen Schmp. 148° (vgl. S. 81).

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1538.

Versuch 18

Im Anschluß an die soeben beschriebene Nitrildarstellung wurde versucht, ob die Kondensation des Oxynitrils mit Anilin in Gegenwart von Anilinchlorhydrat etwa in anderem Sinne verläuft. Nachdem das Gemisch etwa 3 Tage auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde es mit warmem Ligroin ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierte in Würfeln ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 73° besaß, also das Cyclohexylanilincarbonsäurenitril war. Das Oxynitril hatte also trotz der Gegenwart von Anilinchlorhydrat in der üblichen Weise mit Anilin reagiert. Der mit Ligroin nicht in Lösung gegangene Teil erwies sich als Anilinchlorhydrat vom Schmp. 192° .

Versuch 19

Um festzustellen, ob sich das Oxynitril mit sekundären Aminen kondensiert, wurden 12,5 g Oxynitril, gemischt mit 12,1 g Monoäthylanilin, 8 Tage bei einer Temperatur von $30-40^{\circ}$ stehen gelassen. Als sich nach dieser Zeit noch keine Veränderung bemerkbar gemacht hatte, wurde zur Klarstellung der Frage, ob das Oxynitril bereits reagiert hatte oder noch unverbraucht vorhanden war, etwas weniger als die molekulare Menge Anilin zugesetzt (9 g) und weiter auf dem Dampfbade erwärmt. Schon am nächsten Tage war die Masse von Krystallen durchsetzt. Bei der Aufarbeitung erhielten wir 80% d. Th. an Cyclohexylanilincarbonsäurenitril, während das Monoäthylanilin fast quantitativ zurückgewonnen wurde. Eine Kondensation zwischen Oxynitril und sekundärem Amin hatte also nicht stattgefunden, sondern das Oxynitril hat ausschließlich mit dem primären Amin reagiert, eine Tatsache, die zur analytischen Untersuchung und Trennung derartiger Gemische verwendbar erscheint, zumal die durch Kondensation mit aromatischen primären Aminen entstehenden Nitrile sich auf Grund ihrer Unlöslichkeit in verdünnter Mineralsäure leicht vollkommen von den löslichen Chlorhydraten der sekundären Amine scheiden lassen.

Versuch 20

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-o-toluidin-carbonsäure,



12,5 g Oxynitril und 10,7 g o-Toluidin wurden bei gewöhnlicher Temperatur 3 Wochen stehen gelassen, ohne daß eine vollständige Umsetzung erfolgte. Nachdem das Gemisch dann einen weiteren Tag auf dem Dampfbad erwärmt worden war, bildete sich ein dickliches Öl, das nach Zugabe von verdünnter Salzsäure krystallin erstarrte. Das Nitril wurde abgesaugt; aus Alkohol umkrystallisiert besitzt es den Schmp. 76°.

Ein Teil des Nitrils wurde mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure zum Amid verseift, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 224° zeigt.

Versuch 21

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-p-toluidin-carbonsäure

Wir kondensierten 12,5 g Oxynitril und 10,6 g p-Toluidin, indem wir das Gemisch 2 Tage auf dem Dampfbad erwärmten. Beim Erkalten erstarrte das Kondensationsprodukt. Zur Entfernung von etwa noch anhaftendem p-Toluidin wurde das Nitril mit verdünnter Salzsäure behandelt und darauf aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 79°.

Versuch 22

Darstellung des Nitrils der Mono-cyclohexyl-p-phenylendiamincarbonensäure,



12,5 g Oxynitril und 10,8 g p-Phenylendiamin wurden 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Als das Gemisch nach dieser Zeit noch keine Veränderung zeigte, wurde es auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, worauf es nach 8 Stunden beim Erkalten erstarrte. Das Kondensationsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, um unverändertes p-Phenylendiamin herauszulösen. Das Nitril läßt sich durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser reinigen; Schmp. 200°.

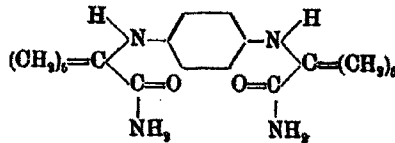
Eine Probe des Nitrils wurde mit konz. Schwefelsäure zum Amid verseift, das, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 263° zeigte.

0,1742 g Subst.: 29,1 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{17}H_{17}N_3$ Ber. N 19,5 Gef. N 19,4

Versuch 23

Darstellung des Nitrils
der Di-cyclohexyl-p-phenylendiamin-dicarbonensäure
und des entsprechenden Diamids,



Ein Gemisch von Oxynitril und p-Phenylendiamin im Verhältnis 2:1 reagierte bei Zimmertemperatur nicht. Nachdem es 2 Tage auf dem Wasserbad einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt worden war, erstarrte es krystallinisch. Das Kondensationsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, zum Umkrystallisieren in möglichst wenig Pyridin gelöst und mit Ligroin ausgefällt; Schmp. 169°.

Ein Teil des Nitrils wurde mit konz. Schwefelsäure zum Diamid verseift. Dieses wurde zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Acetat ausgefällt; Schmp. 280°.

0,1872 g Subst.: 25,5 ccm N (14,5°, 748 mm).

$C_{20}H_{20}N_4O_2$ Ber. N 15,8 Gef. N 15,8

Versuch 24

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-
monoaceto-p-phenylendiamincarbonensäure,

$C_6H_{10}:C(CN).NH.C_6H_4.N^*H.CO.CH_3$

12,5 g Oxynitril und 15 g Monoaceto-p-phenylendiamin wurden durch 2 tages gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 143°.

0,1748 g Subst.: 24,8 ccm N (15,5°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$ Ber. N 16,8 Gef. N 16,6

Versuch 25

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-m-toluylen-
diamincarbonsäure,



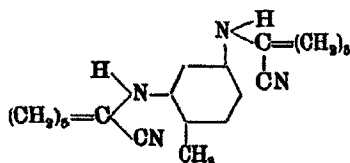
12,5 g Oxynitril und 12,2 g m-Toluyldiamin wurden einen Tag auf dem Dampfbad erwärmt, wonach das Gemisch erstarrte. Das Nitril wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure gereinigt und gab, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 130°.

0,1468 g Subst.: 28,3 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 18,3 Gef. N 18,4

Versuch 26

Darstellung des Dinitrils der Di-cyclohexyl-
m-toluyldiamin-dicarbonsäure,



Es wurden 25 g Oxynitril und 12,2 g m-Toluyldiamin im molekularen Verhältnis 2:1 in der Weise kondensiert, daß wir, nachdem das Gemisch 3 Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte und dadurch inhomogen, erstarrt war, den Ansatz, mit Cyclohexanon überschichtet, noch einen Tag auf das Dampfbad stellten, wonach er beim Erkalten homogen krystallisierte.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure gereinigt und zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 116°. Die Ausbeute betrug 78% d. Th. 2 g Nitril wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte zum Diamid verseift, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207° lag.

0,1908 g Subst.: 24,8 ccm N (18,5°, 751 mm).

$C_{21}H_{28}N_4O_2$ Ber. N 15,0 Gef. N 15,2

Versuch 27

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-
 α -naphthylaminocarbonsäure,

12,5 g Oxynitril und 14,3 g α -Naphthylamin wurden durch 2 tages Erwärmen des Ansatzes auf dem Wasserbade kondensiert. Das Nitril wurde durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt 135°.

Das aus dem Nitril erhaltliche Amid wies nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 143° auf.

0,1902 g Subst.: 16,8 cem N (16°, 754 mm).

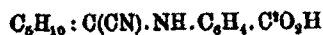
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,7

Versuch 28

Darstellung des Nitrils der Cyclohexyl-
 β -naphthylaminocarbonsäure

Wir kondensierten 12,5 g Oxynitril mit 14,3 g β -Naphthylamin, indem wir das Gemisch 2 Tage auf dem Dampfbad erwärmten. Reinigung wie oben; Schmp. 122°.

Versuch 29

Darstellung des Nitrils der Carboxy-cyclohexyl-
aminobenzoessäure,

12,5 g Oxynitril und 13,7 g Anthranilsäure wurden einen Tag lang auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Erkalten erstarrte die Masse krystallin. Das Reaktionsprodukt wurde in Soda gelöst und mit Salzsäure, in der die Anthranilsäure leicht löslich ist, das unlösliche Nitril abgeschieden. Dieses weist nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmelzpunkt (168°) auf, wie das aus Cyclohexanon, Cyankalium und Anthranilsäure gemäß Versuch 14 hergestellte Nitril.

Ebenso zeigt das durch Verseifung des Nitrils gewonnene Amid den gleichen Schmelzpunkt (218°) wie das in Versuch 14 beschriebene.

Versuch 30

Versuch zur Darstellung des Nitrils der Amino-
hexahydrobenzoesäure

12,5 g Oxynitril und 11,4 g fein gepulvertes Ammoniumcarbonat wurden bei Wasserbadtemperatur kondensiert; sodann entfernten wir mit Äther, worin das entstandene Reaktionsprodukt so gut wie unlöslich ist, das unveränderte Oxynitril und mit Wasser das nicht in Reaktion getretene Ammoniumcarbonat. Das Reaktionsprodukt wies, aus Alkohol umkrystallisiert, den auffallend hohen Schmp. 215° auf. Auch der niedrige Stickstoffgehalt (15% statt 22,5%) ließ erkennen, daß das Reaktionsprodukt nicht die erwartete Konstitution besaß.

0,1663 g Subst.: 21,4 ccm N (15°, 768 mm).

$C_7H_{11}N_2$ Ber. N 22,5 Gef. N 15,0

Da ein Versuch, das „Nitril“ mit konz. Schwefelsäure zum Amid zu verseifen, nur harzige Produkte ergab, wurde bei einem zweiten Ansatz versucht, aus dem Nitril durch Kochen mit 50prozent. Schwefelsäure die Carbonsäure herzustellen. Hierbei wurde ein in Wasser äußerst leicht löslicher Körper erhalten, der als das Sulfat der Aminocarbonsäure vom Schmelzpunkt 208° identifiziert wurde.

Über die Konstitution des Produktes vom Schmp. 215° ist Näheres aus der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer und Steiner zu ersehen.

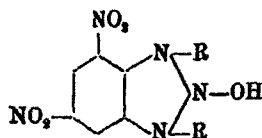
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut Cluj (Rumänien)

Neue Untersuchungen über 2, 4, 6 - Trinitrobenzalaniline

Von Stefan Secareanu und I. Lupas

(Eingegangen am 21. März 1934)

In zwei früheren Veröffentlichungen¹⁾ zeigte einer von uns, daß die Azomethinderivate des 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyds einiger entsprechender aromatischer Amine sich in Gegenwart von Eisessig sich mit Leichtigkeit, mit den entsprechenden Aminen kondensieren, um Dihydro-benzotriazol-derivate zu bilden, deren wahrscheinliche allgemeine Formel durch das Schema:



ausgedrückt werden könnte, worin R den Kohlenwasserstoffrest des verwendetenamins vorstellt. Um zu dieser Art von Substanzen zu kommen, muß man zwangsläufig annehmen, daß die Carbonylgruppe, beziehungsweise das gesamte $-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ -System des ursprünglichen Azomethinderivates unter diesen Bedingungen vollkommen herausgespalten und durch einen Anilinrest substituiert wird.

Dieses, von mir schon früher untersuchte²⁾ und auf Grund einer Polaritätstheorie erklärte Phänomen³⁾, wurde später auch von einem anderen Autor⁴⁾, besonders am Trinitrobenzaldehyd

¹⁾ Secareanu, Bull. Soc. chim. France 58, 1016—1032 (1933).

²⁾ Secareanu, Ber. 64, 837 (1931).

³⁾ D. Radulescu u. Alexa, Ztschr. physik. Chem. (B) 8, 382—402. Beiträge zur Struktur der Absorptions-Resonatoren der Organischen Verbindungen.

⁴⁾ Lock, Ber. 66, 1759 (1933).

untersucht. Dabei wurde endgültig festgestellt, daß sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrobenzaldehyd oder von Anilin auf Trinitrobenzalanilin, Ameisensäure und symmetrisches Trinitrobenzol bilden. Im Einklang mit der oben angeführten Theorie zeigen diese Versuche, daß die Carbonyl-elimination nur in alkalischem Medium stattfindet; dennoch tritt sie bei den im Folgenden beschriebenen Fälle ein, obwohl die Reaktion in Eisessigsäure vor sich geht. Die Erklärung dieses Widerspruchs ist einfach, wenn wir in Betracht ziehen, daß ein Überschuß des aromatischen Amins nötig ist, um überhaupt die oben erwähnten Substanzen zu bekommen. Das aromatische Amin wird durch die Essigsäure nur teilweise gebunden, so daß trotz des sauren Mediums die von der Theorie geforderten Bedingungen nur scheinbar verändert sind.

Im Interesse der Genauigkeit werde ich hier zeigen, daß jene Theorie, vor der Carbonyl-elimination die Bildung eines Additionsproduktes bei den Nitrogruppen von der Form $-\text{NO}_2 \cdot 2x$ vorsieht, worin x ein Aminmolekül vorstellt, und daß die Polarität des Stickstoffatoms dieses Systems stark negativ ist. Diese Komplexe der Nitrogruppen mit Aminen, und mit basischen Substanzen überhaupt, sind intensiv farbig. Sie ändern grundlegend die Polarität der Kohlenstoffatome des polynitrierten Benzolkerns, wodurch das Kohlenstoffatom, von dem das Carbonyl oder die Gruppe $-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ abgetrennt wurde, stark positiv polar wird; daher können die an dieses Kohlenstoffatom gebundenen Systeme leicht eliminiert oder unter besonderen Bedingungen sogar substituiert werden.

Die von der oben erwähnten theoretischen Voraussetzung geforderte Existenz des farbigen Komplexes wurde in allen untersuchten Fällen durch die intensive Farbbildung bestätigt, die bei Zugabe eines Überschusses von Anilin zu der essigsäuren Lösung des Azomethinderivates sofort eintrat. Die Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Tatsachen ist demnach nur eine scheinbare.

Die Bildung der oben erwähnten Verbindungen wurde bisher von uns nur mit Anilin, p-Toluidin, β -Naphthylamin, p-Bromanilin- und m-Brom-p-Toluidin studiert. Insbesondere dienten uns die beiden letztgenannten Fälle, dank ihres Bromgehaltes, zur genaueren Bestimmung der Struktur der erhaltenen Substanzen.

Neben anderen Untersuchungen schien es jedoch nötig zu erforschen, wie groß die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion sei, die bei gewöhnlichen primären Arylaminen so glatt und charakteristisch verläuft.

Zu diesem Zwecke untersuchten wir nun auch die entsprechenden Derivate des m-Nitranilins, der p- und o-Aminobenzoesäuren, des p-Phenetidins und der aliphatischen Amine: Benzylamin und Äthylamin.

Es wurde regelmäßig so verfahren, daß zunächst in der Kälte Trinitrobenzaldehyd mit dem entsprechenden Amin¹⁾ zu dem Azomethinderivat kondensiert wurde. Dieses wird dann mit dem gleichen Amin im Überschuß in Eisessiglösung durch Kochen weiter umgesetzt.

So erhielten wir die entsprechenden Azomethinderivate des m-Nitro-anilins, der Anthranilsäure, der p-Aminobenzoesäure und des p-Phenetidins. Dagegen liefert o-Nitroanilin weder ein Azomethinderivat noch, im Überschuß angewendet, bei 3stündigem Erhitzen ein Dihydrobenzotriazol; der unveränderte Aldehyd wird zurückerhalten. Diese Tatsache stimmt mit meiner Beobachtung überein, daß auch das Trinitrobenzal-m-Nitranilin verhältnismäßig wenig stabil ist, da es zum großen Teil durch kurzes Kochen in 50 Prozent wäßrigem Alkohol aufgespalten wird.

Benzylamin liefert in der Kälte kein Azomethinderivat; doch dürfte es intermediär, wenn auch mit recht geringer Ausbeute, bei der Umsetzung des Trinitroaldehyds mit einem Überschuß von Benzylamin in der Hitze entstehen, denn man erhält das entsprechende Dihydrobenzotriazol neben viel Harz.

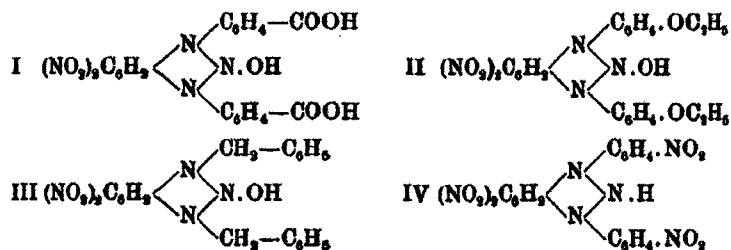
Äthylamin reagiert dagegen fast gar nicht in dem gewünschten Sinne. Als Ergebnis der heftigen Reaktion erhält man Harze und sehr kleine Quantitäten einer krystallinischen Substanz, die das entsprechende Dihydrobenzotriazol zu sein scheint. Über die Trinitrobenzal-p-aminobenzoesäure sei nur gesagt, daß diese bereits bekannte Substanz²⁾ bei 204° und nicht bei 147° schmilzt.

Die Kondensation der Azomethinderivate mit den verschiedenen Aminen führte in allen Fällen zu demselben Substanz-

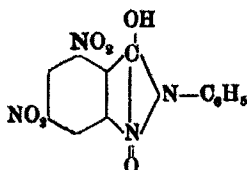
¹⁾ Secareanu, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 591 (1932).

²⁾ Lowy u. Balz, Journ. Amer. chem. Soc. 43, II, 341—346 (1921).

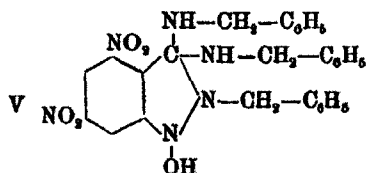
typus, wie beim Anilin. Mit m-Nitroanilin erhält man jedoch eine um ein Sauerstoffatom ärmere Verbindung. Diese neuen Derivate sind demnach:



Mit Benzylamin erhält man außerdem mit bemerkenswerter Ausbeute eine fast weiße Substanz von der Bruttoformel $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_9$. Ziehen wir die Tatsache in Betracht, daß 2,4,6-Trinitrobenzalanilin durch einfache Isomerisierung¹⁾ in 4,6-Dinitro- N_1 -oxo-2-phenyl-indazol:



übergehen kann, so dürfte diese Substanz als 4,6-Dinitro- N_1 -oxy-2-benzyl-3-bis-nitrobenzylamin-indazol aufzufassen sein:



Zusammenfassend kann man sagen, daß die beschriebene Reaktion für Trinitrobenzaldervative charakteristisch und dann allgemein ist, wenn die Möglichkeit der Bildung von Azomethinderivaten besteht. Für die aliphatischen Amine kann sie versagen und findet um so weniger statt je stärker basisch das Alkylamin ist.

Auf einige neue mit diesen Substanzen zusammenhängende Untersuchungen werden wir zurückkommen.

¹⁾ Secareanu u. Lupas. Bull. Soc. Chim. France 53, 1436 (1933).

Beschreibung der Versuche

2, 4, 6-Trinitrobenzal-m-nitro-anilin,



2 g Trinitrobenzaldehyd werden mit 3,3 g m-Nitranilin gemischt und mit 20 ccm Eisessig vermischt. Um die Lösung der Substanzen zu erleichtern, wird schwach erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Tags darauf wird der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 2,75 g. Gelbe Krystalle aus Alkohol, Schmp. 160—161°.

6,205 mg Subst.: 1,0829 ccm N (20°, 728 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_5$ Ber. N 19,89 Gef. N 19,61

2, 4, 6-Trinitrobenzal-anthranilsäure,

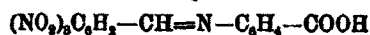


Wird wie oben erwähnt erhalten, indem man von 1 g Aldehyd, 10 ccm Essigsäure und 1,5 g Anthranilsäure ausgeht. Die Substanz bildet sich leicht und ist orangefarbig. Ausbeute 1,25 g; Schmp. 143° (aus Benzol).

7,242 mg Subst.: 0,9604 ccm N (15°, 747 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ Ber. N 15,55 Gef. N 15,45

2, 4, 6-Trinitrobenzal-p-amino-benzoesäure,



Darstellung wie oben aus 4 g Aldehyd, 3 g p-Aminobenzoesäure und 40 ccm Essigsäure. Nach 3—4 Stunden wird filtriert. Ausbeute 5,3 g. Orangefarbige Krystalle aus Alkohol. Schmp. 204°.

8,240 mg Subst.: 1,1368 ccm N (19°, 733 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ Ber. N 15,55 Gef. N 15,55

2, 4, 6-Trinitrobenzal-p-phenetidin,



Darstellung wie oben aus 1 g Aldehyd, 10 ccm Essigsäure und 1 g p-Phenetidin. Die gelbe Substanz fällt sofort aus. Ausbeute 1,5 g. Schmp. 185° (aus Alkohol).

5,585 mg Subst.: 0,8088 ccm N (24°, 729 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_4$ Ber. N 15,55 Gef. N 15,86

4,6-Dinitro-1,3-m-nitrophenyl-
dihydrobenzotriazol (IV)

2,5 g Trinitrobenzal-m-nitroanilin werden in 20 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 2,5 g m-Nitranilin kocht man 15 Minuten lang. Die sich ausscheidenden Krystalle werden nach einigen Stunden filtriert. Ausbeute 1,7 g. Umkrystallisierung aus Alkohol oder Essigsäure. Schmp. 263°. Substanz von gelblich-rötlicher Farbe.

5,203 mg Subst.: 9,146 mg CO₂, 1,388 mg H₂O. — 5,388 mg Subst.: 1,029 ccm N (16°, 727 mm).

C ₁₆ H ₁₁ O ₈ N ₇	Ber. C 47,68	H 2,48	N 21,68
	Gef. „ 47,95	„ 2,96	„ 21,78

4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-phenyl-o-carboxy-
dihydrobenzotriazol (I)

0,5 g Trinitrobenzal-anthraailsäure wird 10 Minuten lang mit 1 g Anthranilsäure und 5 ccm Eisessig gekocht. Die ausgefallene krystallinische Masse wird filtriert und mit Nitrobenzol gereinigt. Ausbeute 0,2 g. Schmelzpunkt über 280°. Eine gelbe, in Alkohol leicht, in Benzol sehr schwer lösliche Substanz. In Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich.

3,378 mg Subst.: 8,212 mg CO₂, 1,002 mg H₂O. — 3,222 mg Subst.: 1,0888 ccm N (15°, 746 mm).

C ₂₀ H ₁₃ O ₉ N ₅	Ber. C 51,40	H 2,78	N 14,99
	Gef. „ 51,18	„ 2,54	„ 14,70

4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-phenyl-p-carboxy-
dihydrobenzotriazol (I)

5 g Trinitrobenzal-p-aminobenzoesäure werden mit 5 g p-Aminobenzoesäure und 50 ccm Eisessig gemischt. Man kocht 10 Minuten lang und filtriert nach dem Erkalten. Die ausgefallene ziegelrote Masse wäscht man mit Alkohol. Ausbeute 4,2 g. Reinigung aus Alkohol und nachträgliche Konzentrierung der alkoholischen Lösung. Schwer löslich in sämtlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin. In Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich. Schmelzpunkt über 340°.

6,076 mg Subst.: 11,5 mg CO₂, 1,702 mg H₂O. — 7,02 mg Subst.: 0,981 ccm N (18°, 726 mm).

C ₂₀ H ₁₃ O ₉ N ₅	Ber. C 51,4	H 2,78	N 14,99
	Gef. „ 51,62	„ 3,11	„ 14,87

4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-phenyl-p-äthoxy-
dihydrobenzotriazol (II)

1 g Trinitrobenzal-p-Phenetidin, 10 ccm Eisessig und 1,5 g p-Phenetidin werden 5 Min. lang gekocht, dann abgekühlt und filtriert. Waschen mit Essigsäure und dann mit Alkohol. Ausbeute 1,2 g. Reinigung aus Alkohol. Schmp. 197°. Eine gelbe, in der Hitze in Essigsäure oder Alkohol lösliche Substanz.

6,088 mg Subst.: 0,888 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N_5$ Ber. N 14,99 Gef. N 15,14

4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-Benzyl-dihydrobenzotriazol (III)

2 g Trinitrobenzaldehyd werden in 10 ccm Eisessig suspendiert, dann gibt man 3—4 ccm Benzylamin in kleinen Portionen zu und kocht 5 Minuten lang. Man läßt abkühlen, gibt 10 ccm Alkohol dazu und filtriert nach einigen Stunden die ausgefallene krystallinische Substanz. Ausbeute 0,7 g. Die erhaltene Substanz wird in 50 ccm Alkohol gekocht, wobei nur das Triazol gelöst wird. Auf dem Filter bleibt 0,3 g unlösliche, fast weiße Substanz zurück, die nach der weiter unten stehenden Vorschrift behandelt wird. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten 0,4 g einer gelbgoldenen in schönen langen Nadeln krystallisierten Substanz aus, die nochmals mittels Alkohols gereinigt wird. Schmp. 224°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4,687 mg Subst.: 10,4 mg CO_2 , 1,721 mg H_2O . — 7,728 mg Subst.: 1,176 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{10}H_{11}O_5N_5$ Ber. C 58,97 H 4,17 N 17,20
Gef. „ 59,18 „ 4,08 „ 17,14

Die Verbindung $C_{23}H_{24}O_9N_5$

Die weiße Substanz wird aus viel Alkohol umkrystallisiert, woraus sie beim Erkalten und Umrühren in langen Nadeln ausfällt. Schmelzpunkt über 300°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol, aus dem das Produkt amorph und mit paraffinähnlichem Aussehen ausfällt.

5,05 mg Subst.: 10,09 mg CO_2 , 1,705 mg H_2O . — 6,424 mg Subst.: 1,0339 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{23}H_{24}O_9N_5$ Ber. C 54,54 H 3,90 N 18,18
Gef. „ 54,46 „ 3,75 „ 18,03

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen
Hochschule Hannover

Das Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen

19. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen¹⁾

Von Günther Schiemann

(Eingegangen am 12. April 1934)

Zur Gewinnung von kernfluorierten aromatischen Verbindungen hat sich das von G. Balz und G. Schiemann²⁾ vor nun 7 Jahren gefundene Borfluoridverfahren bisher am besten bewährt. Die unmittelbare Substitution aromatischer Verbindungen durch elementares Fluor scheitert an der besonders ausgeprägten Oxydationswirkung dieses Elementes³⁾. So haben zwar W. D. Bancroft und S. F. Wearty jr.⁴⁾ die äußerst heftige Reaktion von Fluor mit Benzol, wie sie früher beschrieben worden war⁵⁾, mildern können durch Ausschluß von Feuchtigkeit, Verdünnen mit Stickstoff und durch Arbeiten bei tieferer Temperatur (7°), und W. Bockemüller⁶⁾ hat interessante Versuche über die Einwirkung von Bleifluorid und von Fluor auf organische Verbindungen beschrieben. Aber man kommt, wie in neuester Zeit auch S. A. Bingelow, J. H. Pearson, L. B. Cook und W. P. Miller jr.⁷⁾ zeigten, durch solche unmittelbare Fluorierung von aromatischen Substanzen meist nur zu Substanzgemischen, nicht aber in brauchbarer Ausbeute zu einheitlichen Fluorverbindungen. O. Dimroth und W. Bockemüller⁸⁾ erhielten z. B. p-Fluor-acetanilid in nur 10prozent. Ausbeute aus Acetanilid durch Einwirkung von PbF_4 . Auch die Einwirkung von Flußsäure, die man früher mit einigem Erfolg zur Umsetzung mit Diazoniumsalzen brachte, führt sonst nur in Einzelfällen⁹⁾ zu befriedigendem Ergebnis. Hinzu kommt,

daß das Arbeiten mit elementarem Fluor und auch wasserfreier Flußsäure den sonst gebräuchlichen Methoden des organischen Chemikers ferner liegt und die dazu nötigen Metall-, besonders Platingeräte die Arbeit wesentlich verteuern.

Die von Anfang an von uns erkannten Vorzüge des Borfluoridverfahrens haben es schnell eingeführt. Vielleicht wäre es an der Zeit, daß eine Darstellungsvorschrift für eine einfache aromatische Fluorverbindung wie Fluorbenzol, ein Fluortoluol oder die unten beschriebene Fluorbenzoesäure in die Praktikumsbücher von Gattermann-Wieland, Fischer-Helfferich, Orthner-Reichel usw. aufgenommen wird.

Wir haben bei der Anwendung des Borfluoridverfahrens in den vergangenen Jahren mancherlei Erfahrungen gesammelt, die eine Zusammenstellung in der vorliegenden Form rechtfertigen. Die trockne Zersetzung von Aryldiazoniumborfluoriden verläuft nach der Gleichung



Sie zeichnen sich vor anderen Diazoniumsalzen durch besondere Vorzüge aus, die bereits von ihren Entdeckern E. Wilke-Dörfurt und G. Balz¹⁰⁾ erkannt wurden. Sie sind infolge ihrer Schwerlöslichkeit bequem und in guter Ausbeute isolierbar, lassen sich leicht trocknen und sind so beständig, daß sie beispielsweise auch als „Echtsalze“ in der Naphthol-AS-Färberei verwendbar sind. In neuester Zeit beschrieben H. L. Haller und P. S. Schaffer¹¹⁾ ihre Umsetzung mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, durch die die Acetoxygruppe in den Arylkern eingeführt werden kann. Da die Diazoniumborfluoride gegen Schlag und Stoß, auch gegen gelindes Erwärmen unempfindlich sind, lassen sie sich selbst in großen Mengen gefahrlos handhaben. Einzelne können sogar aus warmem Wasser, die meisten aus Aceton umkrystallisiert werden; nur wenige zersetzen sich ohne ersichtlichen Grund nach einiger Zeit von selbst. Geringfügige Selbstersetzung tritt allgemein durch Licht, insbesondere Sonnenbestrahlung ein.

Zu ihrer Darstellung diazotiert man im allgemeinen das Amin in salzsaurer, möglichst konz. Lösung und fällt die klare, nötigenfalls filtrierte Diazoniumsalzlösung mit überschüssiger konzentrierter, d. h. etwa 40prozent. Borfluorwasserstoffsäure. Der Gehalt der im Handel befindlichen Säure an Kieselfluorwasserstoffsäure stört im allgemeinen die präparative Dar-



stellung der Fluorverbindungen nicht. Dagegen sollen die Ausgangsamine möglichst rein sein. Die Ausbeuten an den Diazoniumborfluoriden werden durch ihre Löslichkeit bestimmt. Diese ist am geringsten bei p-substituierten, am größten bei o-substituierten Aryl-diazonium-borfluoriden. Weiterhin sind die Ausbeuten an Fluorverbindungen abhängig vom Zersetzungspunkt der Diazoniumsalze. Je tiefer er liegt, desto glatter verläuft im allgemeinen ihre trockne Zersetzung. Die folgenden tabellarischen Übersichten zeigen diese Zusammenhänge.

Nicht nur Fluorbenzol und andere einfach fluorierte aromatische Verbindungen wie die Fluortoluole, Fluornaphthaline und Fluordiphenyle, sondern auch größere Ringsysteme wie das von A. Lüttringhaus und H. Neresheimer¹⁹⁾ beschriebene Fluorbenzanthron lassen sich leicht gewinnen:

Tabelle I

Fluorverbindung (I)	Diazonium- borfluorid (II)	Zersp. II	Ausb.		Kp. oder Fp. von I
			II	I	
Fluorbenzol	Phenyl-	122°	70	80	Kp. 85° ¹⁹⁾
o-Fluortoluol	o-Toluy-	108	82	90	Kp. ¹⁷ 19° ¹⁴⁾
m-Fluortoluol	m-Toluy-	108	78	87	Kp. 116° ¹⁴⁾
p-Fluortoluol	p-Toluy-	110	67	97	Kp. 117° ¹⁵⁾
4-Fluor-1,3-xylol	2,4-Xyl-yl-	108	81	100	Kp. ¹⁶ 143° ¹⁶⁾
1-Fluornaphthalin	1-Naphthyl-	113	91	98	Kp. ¹¹ 80° ¹⁷⁾
2-Fluornaphthalin	2-Naphthyl-	108	90	89	Fp. 60° ¹⁷⁾
2-Fluordiphenyl	2-Diphenyl-yl-	81	85	89	Fp. 70° ¹⁸⁾
3-Fluordiphenyl	3-Diphenyl-yl-	91	85	50	Fp. 80° ¹⁸⁾
4-Fluordiphenyl	4-Diphenyl-yl-	116	88	85	Fp. 75° ¹⁸⁾
Bz-1-Fluorbenz- anthron	Bz-1-Benzan- thronyl-	150	100	60	Fp. 195° ¹⁹⁾

In Tab. II wurden mehrfach fluorierte und gemischt halogenierte Verbindungen zusammengestellt. Während o-Difluorbenzol aus o-Fluoranilin in nur mäßiger Ausbeute gewonnen wird, aber nach früheren Verfahren gar nicht zugänglich war, gibt das Borfluoridverfahren bei anderen Halogenanilinen, z. B. auch p-Fluoranilin und den von E. C. Kleiderer und R. Adams²⁰⁾ beschriebenen Fluor-chlor-jod-toluidin und Fluor-jod-xylidin befriedigende Ergebnisse; ebenso konnten o- und m-Fluor-jodbenzol, von denen letzteres neu ist, aus den entsprechenden Jodanilinen gewonnen werden, wie früher bereits Fluorbrombenzole aus Bromanilinen²¹⁾ erhalten wurden. Auch 1,2,4-

Trifluorbenzol konnte sowohl aus 2,4-Difluor-, wie aus 2,5-Difluor-anilin dargestellt werden, worüber in diesem Zusammenhange berichtet sei, obwohl die bisher dabei erzielten Ausbeuten bei Durchführung der Versuche in größerem Maßstabe sich noch erhöhen lassen werden. Bemerkenswert ist, daß stets zur Diazoniumgruppe o-ständiges Halogen, nicht nur Fluor, die Ausbeute an Diazoniumborfluorid, vor allem aber bei seiner Zersetzung wesentlich beeinträchtigt.

Tabelle II

Fluorverbindung (I)	Diazoniumborfluorid (II)	Zersp. II	Ausb.		Kp. oder Fp. von I
			II	I	
o-Difluorbenzol	o-Fluorphenyl-	159°	45	30	Kp. ₇₅₁ 91/2° ²⁹⁾
p-Difluorbenzol	p-Fluorphenyl-	155	63	61	Kp. 88° ²⁹⁾
1,2,4-Trifluorbenzol	2,4-Difluorphenyl-	145	42	17	Kp. 88° ²⁹⁾
	2,5-Difluorphenyl-	150	29	55	
o-Fluorbrombenzol	o-Bromphenyl-	182	40	55	Kp. ₇₅₆ 168°
m-Fluorbrombenzol	m-Bromphenyl-	141	86	78	Kp. ₇₆₄ 150° ²⁴⁾
p-Fluorbrombenzol	p-Bromphenyl-	133	64	75	Kp. ₇₄₆ 151°
o-Fluorjodbenzol	o-Jodphenyl-	89	75	44	Kp. ₁₄ 78,6° ²⁶⁾
m-Fluorjodbenzol	m-Jodphenyl-	105	98	68	Kp. ₁₆ 77,6°
2,5-Difluortoluol	4-Fluor-2-toluy-	115	62	80	Kp. ₇₇₅ 117° ²⁹⁾
4-Fluor-3-jodtoluol	2-Jod-4-toluy-	110	70	70	Kp. ₉₀ 123/5° ²⁷⁾
2,4-Difluor-5-chlor-3-jodtoluol	3-Fluor-6-chlor-2-jod-4-toluy-	218	65	85	Kp. 244/6° ²⁸⁾
1-Fluor-6-brom-2,4-xylo	6-Brom-2,4-xylyl-	161	60	100	Kp. ₁₁ 87/9° ²⁹⁾
4,6-Difluor-5-jod-1,3-dimethylbenzol	5-Fluor-6-jod-2,4-xylyl-	235	65	75	Fp. 42/3° ²⁸⁾
1,4-Difluornaphthalin	4-Fluor-1-naphthyl-	187	47	66	Fp. 31,5° ²⁰⁾
1-Fluor-4-brom-naphthalin	4-Brom-1-naphthyl-	152	97	66	Fp. 37° ²¹⁾
2-Fluor-1-brom-naphthalin	1-Brom-2-naphthyl-	99		23	Fp. 49° ²²⁾
2,4,4'-Trifluordiphenyl	4,4'-Difluor-3-diphenyl-	88	95	85	Fp. 83/4° ²³⁾
2,4,4',5-Tetrafluordiphenyl	2,4,4'-Trifluor-5-diphenyl-	102	83	90	Fp. 139° ²³⁾
4,4',6-Trifluor-3,3'-ditolyl	4,4'-Difluor-3,3'-ditolyl-6-	94	52	52	Kp. ₁₃ 140° ²⁴⁾

Daß auch gleichzeitig 2 Fluoratome durch Zersetzung von Tetrazoniumborfluoriden eingeführt werden können, wurde bereits früher öfters gezeigt. Man sieht an den Beispielen der Tab. III, daß besonders dann, wenn die zwei diazotierten Aminogruppen an verschiedenen Kernen sitzen, das Verfahren durchaus befriedigende Ausbeuten liefert.

Tabelle III

Fluorverbindung (I)	Tetraazonium- borfluorid (II)	Zersp. II	Ausb.		Kp. oder Fp. von I
			II	I	
m-Difluorbenzol	m-Phenylen-	206°	88	44	Kp. 72,82/3° ³⁶⁾
p-Difluorbenzol	p-Phenylen-	186	82	38	Kp. 88° ³⁶⁾
1,5-Difluornaphthalin	1,5-Naphthylen-	180	92	54	Fp. 70,5° ³⁶⁾
2,2'-Difluordiphenyl	2,2'-Diphenylen-	134	84	70	Fp. 117,5° ³⁷⁾
3,3'-Difluordiphenyl	3,3'-Diphenylen-	106	98	50	Kp. 14 180° ³⁷⁾
4,4'-Difluordiphenyl	4,4'-Diphenylen-	138	95	85	Fp. 95° ³⁸⁾
4,4'-Difluor-3,3'-di- tolyl	3,3'-Ditolylen-4,4'-	127	64-70		Fp. 59° ³⁹⁾

Auf weitere Stoffgruppen, die durch das Borfluoridverfahren zugänglich sind, soll später (S. 104ff.) eingegangen werden.

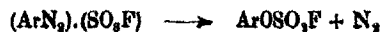
Um möglichst gute Ausbeuten an Diazoniumborfluoriden zu erreichen, wird bei tiefer Temperatur unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung und nicht zu schnell diazotiert, die Borfluorwasserstoffsäure vor dem Zugabe gekühlt und nach der Ausscheidung des Salzes, die meist sogleich erfolgt und gelegentlich durch Anreiben der Gefäße mit dem Glasstabe eingeleitet wird, einige Zeit (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde) kalt stehen gelassen. Sowohl beim Diazotieren wie beim Eingießen der Borfluorwasserstoffsäure wird möglichst gut gerührt. Die Konzentration soll so gewählt werden, daß beim Auskrystallisieren des Diazoniumborfluorides ein steifer Brei entsteht. Dieser wird gut abgesaugt. Darauf wird nacheinander mit wenig halbkonzentrierter Borfluorwasserstoffsäure, reinem Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen. Das Trocknen erfolgt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Zur Zersetzung sollen nur völlig trockne Präparate verwendet werden, um Phenolbildung zu verhindern.

Unlängst wurde ein amerikanisches Patent⁴⁰⁾ erteilt, nach dem die Fällung der Diazoniumborfluoride anstatt mit Borfluorwasserstoffsäure mit Natriumborfluorid vorgenommen wird, doch wirkt dieses natürlich in der stark sauren Diazotierlösung nicht besser als die freie Säure.

Bereits früher wurde darauf hingewiesen⁴¹⁾, daß ganz entsprechend der Zersetzungsgleichung der Diazoniumborfluoride auch andere komplexe Diazoniumsalze zerfallen. So läßt sich Phenyl-diazonium-hexachlorzinnanz (C₆H₅)₂SnCl₆ aus diazotiertem Anilin mit Zinnchlorwasserstoffsäure in gleicher Weise wie Phenyl-diazoniumborfluorid erhalten und gibt bei der trocknen Zersetzung neben Zinntetrachlorid und Stickstoff Chlorbenzol. Die „schwache Verpuffung“, die P. Griess⁴²⁾ erwähnt,

beobachteten wir dabei nicht. Von H. W. Schwechten wurde inzwischen ein Verfahren zur Darstellung von aromatischen Chlor- und Bromverbindungen beschrieben, das auf der trocknen Zersetzung von Diazonium-quecksilber-komplexsalzen beruht und bei dessen Auffindung der Autor durch die Erfolge des Borfluoridverfahrens geleitet wurde⁴³). Zur Gewinnung von Fluorverbindungen haben sich jedoch bisher andere fluorhaltige Komplexsalze nicht in gleicher Weise bewährt wie die Borfluoride.

Aussichtsvoll erscheinen immerhin gewisse Diazoniumsalze von Fluorphosphorsäuren, die von W. Lange⁴⁴) eingehend bearbeitet worden sind. Des gleichen Forschers Fluorsulfonate geben bei der trocknen Zersetzung allerdings Aryl-fluorsulfonate⁴⁵), d. h. das komplexe Anion tritt als Ganzes an den Arylkern, wenn der Stickstoff bei der Zersetzung entweicht⁴⁶):



Diazoniumsalze der Titanfluorwasserstoffsäure, die zum Vergleich mit den Borfluoriden dargestellt wurden, ergaben vorläufig ebenfalls keine so günstigen Ergebnisse wie die Borfluoride.

Die Zersetzung der Diazoniumborfluoride kann man im Destillierkolben aus Glas vornehmen. Wir wählen im allgemeinen Si-Neutralglas, das die Temperaturunterschiede während des Erwärmens bzw. Kühlens gut aushält, und füllen die Kugel des Kolbens zu Beginn bis zu $\frac{9}{10}$ ihres Inhalts mit dem trocknen Salze an, da es nach dem Einleiten der Zersetzung zusammensinkt. Je nach dem Siedepunkte der darzustellenden Fluorverbindung wird die Höhe des Ansatzrohres verschieden gewählt und jeweils folgendermaßen verfahren:

Für um 100° siedende Flüssigkeiten (Fluorbenzol, Fluorolnole, die unten beschriebenen Fluorjodbenzole u. ä.) wird ein Schlangenkühler an den Zersetzungskolben angeschlossen, durch den das Kühlwasser schnell hindurchläuft und dessen unteres Ende in eine nicht zu große leere Saugflasche hineinreicht, die mit Eis-Kochsalz-Mischung gut gekühlt wird. An diese schließt sich eine weitere leere Vorlage, am besten eine Gaswaschflasche, und eine zweite Waschflasche mit Wasser an zur Absorption eines Teiles des entweichenden Bortrifluorides sowie als Blasenähler zur Kontrolle der Zersetzungsgeschwindigkeit. Auch diese beiden Waschflaschen werden mit Eis gekühlt.

Früher legten wir zum Auffangen des Bortrifluorides Natronlauge vor. Aber diese hat wie Soda den Nachteil, daß sich die Vorlagen leicht verstopfen. Dieses kann auch in der Waschflasche mit Wasser eintreten, wenn sich viel Borsäure oder bei hohem Gehalt der Borfluor-

wasserstoffsäure an Kieselfluorwasserstoffsäure Kieselsäure abscheidet. In diesem Falle empfiehlt sich schnelles Durchschneiden der Schlauchverbindung vor den Waschflaschen. Man läßt dann das Bortrifluorid mit dem Stickstoff einfach entweichen und vermeidet dadurch zu hohen Überdruck in der Zersetzungsapparatur.

Für höhersiedende Flüssigkeiten (α -Fluornaphthalin, Fluorbenzoesäureäthylester usw.) wird über das Ansatzrohr des Zersetzungskolbens ein zweiter, nicht zu großer Destillierkolben übergeschoben, der durch darüberlaufendes Wasser gekühlt wird. Diese Vorlage wird wiederum mit Waschflaschen verbunden.

Für feste, auch sublimierende Substanzen (β -Fluornaphthalin, Fluordiphenyle usw.) verwendet man einen Zersetzungskolben mit weitem Ansatzrohr von etwa 2 cm Durchmesser und verfährt im übrigen ebenso.

Alle Gefäße werden durch Korke oder Glasschliffe dicht verschlossen. Auch die Schlauchverbindungen sollen gut schließen, damit nichts von der Fluorverbindung entweicht und keine Belästigung durch Borfluoriddämpfe stattfindet; um diese ganz auszuschließen, arbeitet man zweckmäßig unter dem Abzuge. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wird so geregelt, daß die Gasblasen in den Waschflaschen eben noch zählbar sind. Wird schnellere Zersetzung gewünscht, die sich im allgemeinen, besonders bei tiefsiedenden Fluorverbindungen nicht empfiehlt, so schaltet man noch eine bis drei weitere, leere, gekühlte Vorlagen zwischen. Zu langsame Zersetzung erhöht die Gefahr der Polymerisation, da ja Bortrifluorid ein gutes Polymerisationsmittel ist.

Zunächst wird vorsichtig der obere Rand der Kolbenfüllung mit freier Brennerflamme erwärmt, bis die Reaktion an einem Punkte eingeleitet ist. Dann schreitet die Zersetzung meist ohne weitere Wärmezufuhr fort. Wird sie zu heftig, so kann man sie durch vorübergehende Kühlung des Zersetzungskolbens hemmen, verläuft sie zu träge, dann wird weiter erwärmt; dies wird zu Ende der Zersetzung stets getan, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Schließlich schneidet man zweckmäßig die Schlauchverbindung vor der zweiten Waschflasche durch, um den Überdruck in der Apparatur auszugleichen und ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit zur

Fluorverbindung zu vermeiden. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit wird zur Entfernung von Feuchtigkeit und gelöstem Bortrifluorid am besten mit trockenem Kalium- oder Natriumcarbonat einige Zeit stehen gelassen und destilliert. Ist die Hauptmenge des Rohprodukts im Zersetzungskolben als Rückstand verblieben, was bei hochsiedenden oder festen Fluorverbindungen oft der Fall ist, dann empfiehlt sich meist Wasserdampfdestillation. Auch Aufnehmen mit Alkohol oder ähnlichem Lösungsmittel ist gelegentlich gut, dagegen Ausäthern oft schädlich, da der Äther schwer wieder abzutrennen ist. Im übrigen ist die Handhabung der aromatischen Fluorverbindungen die gleiche wie die der entsprechenden fluorfreien Stoffe.

Einige Diazoniumborfluoride zersetzen sich beim Erwärmen zu heftig, besonders die aus Nitranilinen gewonnenen. Um auch ihre Zersetzung für die Darstellung der entsprechenden substituierten, z. B. nitrierten Fluorverbindungen nutzbar zu machen, hat sich in einzelnen Fällen bewährt, die Diazoniumsalze vor der Zersetzung mit einer indifferenten Substanz wie Sand oder Soda zu verwischen. Andere haben mit Erfolg Alkaliborfluorid zugemischt⁴⁾, und E. C. Kleiderer und R. Adams⁴⁾ erzielten gleiche Erfolge wie wir bei der „Sandzersetzung“, indem sie bei vermindertem Druck arbeiteten. Wir versuchten auch, die Zersetzung durch Eintragen des Diazoniumborfluorids in einen hochsiedenden und auf etwas über die Zersetzungstemperatur erwärmten Stoff wie Fluoren oder Chinolin vorzunehmen, doch waren diese Versuche bisher nicht erfolgreich.

Nachstehende Tab. IV gibt einen Überblick über die bei „Sandzersetzen“ bzw. „Vakuumzersetzen“ erzielten Ausbeuten.

Da freie Oxy- oder Carboxylgruppen die Ausscheidung der Diazoniumborfluoride verhindern, müssen sie vor dem Diazotieren „geschützt“ werden. So kann man zur Darstellung von Fluorphenolen am besten von Anisidinen oder Phenetidinen ausgehen. Die früher⁵⁷⁾ angegebene Verseifung der Fluoranisole oder -phenetole, über deren Darstellung Tab. V Auskunft gibt, konnte durch Anwendung von mehr Jodwasserstoffsäure fast quantitativ gestaltet werden. Auch aus den Fluoranilinen lassen sich die Fluorphenole natürlich im allgemeinen gut gewinnen, aber hierzu sei bemerkt, daß es früher I. J. Rinke⁵⁸⁾ nicht gelang, o-Fluorphenol aus o-Fluoranilin darzustellen.

Tabelle IV

Fluorverbindung (I)	Diazonium- borfluorid (II)	Zersp. II	Ausb.		Kp. oder Fp. von I
			II	I	
o-Fluornitrobenzol	o-Nitrophenyl-	185°	74	18	Kp. ₁₁ 87° ⁴⁹⁾
m-Fluornitrobenzol	m-Nitrophenyl-	178	79	58	Kp. ₁₉ 86° ⁵⁰⁾
p-Fluornitrobenzol	p-Nitrophenyl-	156	96	47	Kp. ₂₈ 97° ⁹⁾
2-Fluor-3-nitrotoluol	6-Nitro-2-toluy-	148	50	28	Kp. ₁₃ 110/11° ⁵¹⁾
1-Fluor-2,4-dimethyl- 5-nitrobenzol	2,4-Dimethyl-5-ni- trophenyl-	180	58	58	Kp. ₃₀ 188° ⁵²⁾
4,4'-Difluor-2-nitro- diphenyl	2-Nitro-4,4'-diphe- nylen-	128	95	10	Fp. 94,6° ⁵³⁾
4,4'-Difluor-6-nitro- 3,8'-ditolyl	6-Nitro-3,8'-dito- lylen-4,4'-	98	98	10	Fp. 89,5° ⁵⁴⁾
2-Fluor-5-chlor-4-ni- trotoluol	4-Chlor-5-nitro-2- toluy-	158	61	50	Kp. ₇₀ 247° ⁵⁵⁾ Fp. 19°
3,5-Dimethyl-2-fluor- 1-brom-6-nitrobenzol	2,4-Dimethyl-6- brom-5-nitrophe- nyl-	195	67	45	Fp. 51° ⁴⁸⁾
p-Fluor-N-dimethyl- anilin	p-Dimethylamino- phenyl-	151	56	17	Fp. 35° ⁶⁰⁾
p-Fluor-N-diäthyl- anilin	p-Diäthylamino- phenyl-	118	83	20	Kp. ₁₂ 92,5° ⁶⁰⁾

Tabelle V

Fluorverbindung (I)	Diazonium- borfluorid (II)	Zersp. II	Ausb.		Kp. oder Fp. von I
			II	I	
o-Fluoranisol	o-Anisyl-	125°	52	67	Kp. ₁₇ 64° ⁵⁷⁾
m-Fluoranisol	m-Anisyl-	68	100	69	Kp. ₁₅ 51° ⁵⁸⁾
p-Fluoranisol	p-Anisyl-	189	85	67	Kp. ₁₉ 57°
2-Fluor-4-bromanisol	2-Methoxy-5-brom- phenyl-	156	92	54	Fp. 16° ⁶⁰⁾
2-Fluor-4-nitroanisol	2-Methoxy-5-nitro- phenyl-	173	85	13	Fp. 104,8° ⁶¹⁾
6-Fluor-1,2-kresol- methyläther	2-Methoxy-3-toluy-	88	68	62	Kp. ₁₉ 59° ⁶²⁾
2-Fluor-1,4-kresol- methyläther	2-Methoxy-5-toluy-	122	82	48	Kp. ₁₉ 72° ⁶³⁾
1-Fluor-2,4-dimethyl- 6-brom-5-methoxy- benzol	2,4-Dimethyl-6- brom-5-methoxy- phenyl-	105	70	80	Kp. ₁₆ 125° ⁶²⁾
3-Fluor-4-methoxy- diphenyläther	4-Methoxy-1-phen- oxy-3-phenyl-	145	100		schlecht ⁶⁴⁾
o-Fluorphenetol	o-Äthoxyphenyl-	135	69	85	Kp. ₁₁ 64° ⁶⁵⁾
m-Fluorphenetol	m-Äthoxyphenyl-	70	75	47	Kp. ₁₅ 65° ⁶⁵⁾
p-Fluorphenetol	p-Äthoxyphenyl-	105	75	50	Kp. ₁₈ 71° ⁶⁵⁾
2-Fluor-4-nitro-phe- netol	2-Äthoxy-5-nitro- phenyl-	179	90	6	Fp. 77° ⁶⁰⁾

Mit dem in die Tab. V mit aufgenommenen Fluor-methoxy-diphenyl-äther sei ein Grenzfall für die Anwendbarkeit des Borfluoridverfahrens

erwähnt. Ferner soll noch hinzugefügt werden, daß einige der hier angeführten Diazoniumborfluoride unterhalb ihres Zersetzungspunktes einen scharfen Schmelzpunkt haben.

Zur Gewinnung der Fluorbenzoesäuren kann man von den entsprechenden Aminbenzoesäureestern ausgehen, deren salzsaure oder schwefelsaure Salze diazotiert werden. Für p-Fluorbenzoesäure wurde kürzlich von uns dieses Verfahren beschrieben⁶⁷⁾, aber auch die o- und m-Säuren lassen sich so in guter Ausbeute darstellen. Beim Zersetzen der Diazoniumborfluoride der Amino-estersalze kann man zwar auf die Fluorbenzoesäureester hinarbeiten. Aber ein Teil des primären Zersetzungsprodukts wird — wohl durch das Bortrifluorid — stets verseift, so daß man am besten das Rohprodukt der Zersetzung durch wäßriges oder alkoholisches Alkali verseift und so unmittelbar die Fluorbenzoesäuren gewinnt. In Tab. VI sind die bisher auf diese Weise erhaltenen Säureester bzw. Säuren zusammengestellt. Die von F. F. Blicke und F. D. Smith⁶⁸⁾ über den Diäthylester vom Sdp₂₅ 165—70° erhaltene 4-Fluor-o-phthalsäure vom Schmp. 147/8° stellt das erste Beispiel dieser Anwendungsart des Borfluoridverfahrens dar.

Tabelle VI

Fluorverbindung	Esterdiazoniumborfluorid (II)	Zersp. II	Ausbeute			Kp. Ester	Fp. Säure
			II	Ester	Säure		
o-Fluorbenzoesäure-äthylester	o-Carbäthoxyphenyl-	106°	90	87	45	Kp. ₁₃ 102°	125°
p-Fluorbenzoesäure-äthylester	p-Carbäthoxyphenyl-	94°	96	89	73	Kp. ₂₅ 105°	186°
4-Fluor-o-phthalsäure-diäthylester	3,4-Dicarbäthoxyphenyl-	125°	98	50	—	Kp. ₂₅ 165 bis 170°	148°

Der Mißerfolg von A. Kailan und W. Antropp⁶⁹⁾, denen die unmittelbare Darstellung von o-Fluorbenzoesäure aus Anthranilsäure nicht gelang, beruht darauf, daß beim Diazotieren dieser sich Diazobenzolcarbonsäure bildet, die beim Versuch ihrer trocknen Zersetzung natürlich explodiert. Auch wir hatten mehrmals Explosionen dieser Art, als wir Estersalz diazotierten, das nicht über den freien Ester gereinigt war, so daß das erhaltene Borfluorid etwas Diazocarbonensäure enthielt.

Früher wurden die Fluorbenzoesäuren stets durch Oxydation, meist der Fluortoluole mit Kaliumpermanganat dargestellt. Aber diese verläuft besonders beim o-Fluortoluol mit sehr schlechter Ausbeute; man könnte dies auf den Einfluß

des Fluors zurückführen, das bei den Oxydationen vielleicht abgespalten wird und seinerseits zerstörend auf den Benzolkern wirkt⁷⁰⁾. Chlorierung der Toluole im Sonnenlicht führt durchaus leicht zu Fluorbenzotrchloriden und damit zu den fluorierten Benzoesäuren, worüber demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden soll.

Wenn auch die Arbeit an der Ausgestaltung des Borfluoridverfahrens solange nicht abgeschlossen sein wird, wie man es überhaupt anwendet, so glauben wir doch im voranstehenden die bisherigen Ausführungsformen so geschildert zu haben, daß sie allgemein benutzt werden können. Die dabei vorgenommene Sichtung des vorhandenen Versuchsmaterials dürfte manchem willkommen sein.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Skita danken für die Mittel seines Instituts, sowie Frl. L. Gallenkamp für freundliche Unterstützung bei verschiedenen Versuchen. Das Werk Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.-G. überließ uns bereitwilligst Ausgangsmaterial, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil

Darstellung von o-Fluor-jodbenzol²⁶⁾

Das o-Jodanilin wurde nach A. v. Bayer⁷¹⁾ durch Reduktion von o-Jodnitrobenzol erhalten. Bei der Darstellung des letzteren aus o-Nitranilin ergab seine Vorschrift keine befriedigende Ausbeute. Es schied sich viel Jod aus; dagegen ließ sich nach der älteren Angabe Ullmanns⁷²⁾ gut arbeiten.

40,8 g o-Jodanilin vom Schmp. 58/59° wurden in konz. salzsaurer Lösung diazotiert, wobei sich das o-Jodphenyldiazoniumchlorid unter Entstehen eines dünnen, gelben Krystallbreies zum Teil abschied. Durch Versetzen mit 55 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure wurden 49 g o-Jodphenyldiazoniumborfluorid gewonnen, entsprechend einer Rohausbeute von 80%, das nach Trocken im Vakuumexsiccator hellrosa bis grauweißes Salz vom Zersp. 88/89° ergab, d. h. 75 Prozent Ausbeute. Es ist durch vorheriges Filtrieren der Diazoniumchloridlösung in schönen, farblosen Krystallen zu bekommen.

Die trockne Zersetzung von 44 g Diazoniumborfluorid erforderte wenig Erwärmen, verlief sehr ruhig und dauerte etwa

15 Minuten. Sie lieferte nach Wasserdampfdestillation des Rohprodukts der Zersetzung ein dunkelrotes, schweres Öl, dessen Menge durch Ausäthern des Wasserdampfdestillats noch etwas vermehrt wurde und das nach eintägigem Stehen über trockenem Kaliumcarbonat 18 g o-Fluorjodbenzol vom Sdp.₁₄ 72,2 bis 74°, besonders 73,6° als fast farblos übergehende, bald rötlich werdende Flüssigkeit lieferte, entsprechend einer Ausbeute von 44%, bezogen auf Diazoniumborfluorid.

m-Fluor-jodbenzol

In gleicher Weise wurden aus 39 g m-Jodanilin vom Sdp.₁₈ 153—54°, das wie die o-Verbindung aus m-Nitranilin erhalten wurde, 66,7 g rohes m-Jodphenyl-diazonium-borfluorid entsprechend 56 g trocknes Salz vom Zersp. 104/106° dargestellt, wobei die Ausbeute fast 98% betrug. Die Zersetzung von 55 g dieses Salzes lieferte 26 g m-Fluor-jodbenzol vom Sdp.₁₉ 77,4—77,8, d. h. 68 Prozent Ausbeute.

1, 2, 4-Trifluorbenzol

a) Aus 2,4-Difluor-nitrobenzol⁷³⁾

(Mitarbeitet von R. Pillarsky und W. Winkelmüller)

Ein Gemisch von 10 g m-Difluorbenzol, 10 g Eisessig und 20 ccm rauchende Salpetersäure (d = 1,50) wurde 3 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 50° erwärmt, über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und auf Wasser gegossen. Außer 11 g 2,4-Difluor-nitrobenzol vom Sdp.₇₅₅ 205° enthielt das Reaktionsprodukt noch 1 g Ausgangstoff, was einer Nitrierausbeute von 79% entspricht.

Die Reduktion von 12 g dieses 2,4-Difluor-nitrobenzols mit 55 g Zinnchlorür und 70 ccm Salzsäure ergab nach 4 stündigem Erwärmen 7 g 2,4-Difluoranilin⁷³⁾ vom Sdp. 170°, entsprechend einer 78,5 Prozent Ausbeute.

Aus 7 g dieses Anilins wurden 4 g 2,4-Difluorphenyl-diazonium-borfluorid vom Zersp. 145° entsprechend einer Ausbeute von 42% erhalten, deren trockne Zersetzung nur 0,5 g (= 17%) 1,2,4-Trifluorbenzol vom Sdp.₇₅₉ 88° lieferte. Es stellt eine wasserklare Flüssigkeit von benzolähnlichen Eigenschaften dar. Sein Geruch ist ähnlich dem von Fluorbenzol, nur noch

schärfer stechend als der der Difluorbenzole. Im zugeschmolzenen Rohr hält es sich gut, im offenen oder nur leicht verschlossenen Gefäß war es ähnlich dem o-Difluorbenzol nach kurzer Zeit (2—3 Tagen) zersetzt.

Vielleicht hängt diese geringe Haltbarkeit an der Luft, die durch die Flüchtigkeit allein nicht erklärt werden kann, mit der beobachteten Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit zusammen. Auch bereits gegen geringe Überhitzung ist Trifluorbenzol empfindlich. Das ist wohl auch der Grund dafür, daß F. Swarts¹⁴⁾ seine Darstellung nach den alten Verfahren nicht gelang, obwohl er die Ausgangsaniline in Händen hatte.

b) Aus 2,5-Difluor-nitrobenzol

(Mitbearbeitet von R. Pillarsky)

40 g p-Difluorbenzol wurden unter Eiskühlung mit 20 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1,50$) tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde nach 1-stündigem Stehen im Eis langsam auf Raumtemperatur gebracht, auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Gasentwicklung erwärmt und auf Eis gegossen. So wurden 18 g 2,5-Difluor-nitrobenzol vom Sdp. $89—90^{\circ}$ als klare gelbe Flüssigkeit, entsprechend einer Ausbeute von 32% erhalten. Eine Dinitroverbindung konnte nicht gefaßt werden. Die Reduktion der 18 g Difluor-nitrobenzol mit 77 g Zinnchlorür und 100 ccm konz. Salzsäure ergab 8 g 2,5-Difluoranilin¹⁵⁾ ¹⁶⁾ vom Sdp.₇₆₃ $176—178^{\circ}$, entsprechend 55prozent. Ausbeute.

Die Benzoylverbindung schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° .

0,1301 g Subst.: 0,3239 g CO₂, 0,0488 g H₂O. — 759,5 mg Subst.: 6,19 ccm n/20-HCl.¹⁶⁾

C ₁₅ H ₉ ONF ₂ (233)	Ber. C 67,0	H 3,9	N 6,0
	Gef. „ 67,9	„ 4,2	„ 5,7

Das aus 6 g 2,5-Difluoranilin erhaltene 2,5-Difluor-phenyldiazonium-borfluorid vom Zersp. 150° , von dem infolge seiner Löslichkeit nur 3 g (entsprechend 29%) erhalten wurden, ergab bei der trocknen Zersetzung 1 g 1,2,4-Trifluorbenzol vom Siedepunkt₇₆₃ $88—89^{\circ}$, entsprechend einer Ausbeute von 55%, bezogen auf Diazoniumsalz.

Chlorbenzol aus Phenyldiazonium-hexachlorozinnsalz¹⁷⁾

Zur klaren Diazoniumchloridlösung aus 20 g Anilin, 40 ccm konz. Salzsäure und 15 g Natriumnitrit in 55 ccm Wasser

wurde eine Lösung von Zinnchlorwasserstoffsäure, hergestellt nach K. Seubert⁷⁶⁾ aus 30 g Zinntetrachlorid, hinzugefügt, der entstandene dicke Brei nach kurzem Stehen abgesaugt und das rein weiße Phenyl-diazonium-hexachlorozinnsalz mit zinnchlorwasserstoffsauerm Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die 79 g Salz, die nach 2-tägigem Stehen im Vakuumexsiccator schwach rosa gefärbt (nun 70 g) waren, entsprachen einer Ausbeute von 68%. Gegen Schlag und Stoß ist dieses Diazoniumchlorozinnsalz wie die Diazoniumborfluoride unempfindlich. Es läßt sich wie diese durch gelindes Erwärmen zersetzen. Sein im Schmelzpunktsröhrchen bestimmter Zersetzungspunkt liegt um 110°. Die Zersetzung geht auch freiwillig bei längerem Stehen, insbesondere bei Lichteinwirkung vor sich. Ein 1 Monat altes Präparat ergab bei der Analyse merklich zu niedrigen Stickstoffwert:

0,4765 g Subst.: 34,4 ccm N (24°, 759 mm).

$(C_6H_5N_3)_2(SnCl_6)$ (541,5) Ber. N 10,4 Gef. N 8,3

Die trockne Zersetzung von 30 g des Salzes verlief gleich der von Diazoniumborfluoriden ruhig; sie begann, als ein Thermometer im Salz 65° zeigte, und ließ sich leicht regeln. Die Hauptmenge des entstandenen Chlorbenzols tropfte wasserklar in die Vorlage. Ein im Zersetzungskolben verbleibender Rest konnte durch Aufnehmen mit Äther und Destillation nur noch zum Teil gewonnen werden, vielleicht störte die polymerisierende Wirkung des Zinntetrachlorids. Die erhaltenen 4 g vom Siedepunkt 132° entsprachen einer Ausbeute von 65%.

Bemerkung über Versuche zur Zersetzung von Diazoniumborfluoriden in indifferenten Flüssigkeiten

(Mitarbeitet von T. B. Miao)

Beim allmählichen Eintragen trockner Diazoniumborfluoride in geschmolzene und etwas über den Zersetzungspunkt der Salze erwärmte organische Substanzen wie Diphenyl, Fluoren, Phenol oder Chinolin trat meist anfangs Gasentwicklung durch entweichenden Stickstoff und Bortrifluorid auf, die nach dem Eintragen der letzten Portion meist aufhörte. Bisher gelang jedoch bei den einfachen Nitrophenyl-diazoniumborfluoriden (vgl. Tab. IV) nicht, die Dunkelfärbung der Verdünnungsmittel

zu verhindern und die Aufarbeitung reiner Fluorverbindungen aus dem Reaktionsgemisch in besserer Ausbeute als bei der Sandzersetzung durchzuführen.

Zur Darstellung der Fluorphenole
o-Fluorphenol aus o-Fluoranisol⁶⁷⁾
 (Mitbearbeitet von W. Winkelmüller)

Eine Mischung von 41 g o-Fluoranisol, 90 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1,96$) und 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in 700 ccm Wasser und Abstumpfen der Säure mit Kali wurde die noch saure Lösung ausgeäthert. Nach Entfärben der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfitlösung wurde das Fluorphenol durch dreimalige Ausschüttelung in konz. (15 Prozent.) Natronlauge aufgenommen und aus der mit Salzsäure angesäuerten Phenolatlösung erneut ausgeäthert. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers wurden 30 g o-Fluorphenol vom Sdp.₁₀ 46° vollständig farblos gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von über 82%.

Zur Darstellung der Fluorbenzoesäuren
o-Fluorbenzoesäure⁷¹⁾

(Zum Teil mitbearbeitet von H. G. Baumgarten)

Aus 40 g Anthranilsäure wurden durch 6stündiges Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol (hergestellt durch 4stündiges Einleiten trockner Salzsäure in wasserfreien Alkohol bei guter Außenkühlung) auf dem Wasserbade 87 g alkoholhaltiges Anthranilsäure-äthylester-chlorhydrat entsprechend 47 g trocknes Salz vom Schmp. 168° erhalten. Ausbeute 79%⁷⁰⁾.

Bequemer und in fast quantitativer Ausbeute wurden 70 g Anthranilsäure durch 2stündiges Kochen unter Rückfluß mit einem Gemisch von 150 ccm wasserfreiem Alkohol, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm 25 Prozent. Oleum verestert. Der schwefelsaure Ester schied sich manchmal erst nach Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator aus. Um unveresterte Säure sicher aus dem Salze zu entfernen (vgl. S. 106), wurde es unter Äther mit Soda oder konz. Natronlauge zersetzt, die ätherische Lösung des Anthranilsäureesters gewaschen und dieser nach Abdampfen des Äthers destilliert. Sdp.₁₁ 138—135°.

Nach Diazotieren von 45 g salzsaurem Ester in konz. salzsaurer Lösung ergaben sich mit Borfluorwasserstoffsäure 33 g

exsiccatorrocknes *o*-Carbäthoxy-phenyl-diazoniumborfluorid vom Zersp. 105—106° (56% d. Th.). Analysiert wurde ein Präparat, das 1 Woche vorher dargestellt war.

0,3476 g Subst.: 23,3 ccm N (21°, 760 mm).

(C₆H₅O₂N₂).BF₄ (264) Ber. N 10,6 Gef. N 10,9

In einem anderen Versuch wurden aus 192 g Antranilsäure-äthylester etwa 200 g Ester-diazoniumsalz erhalten entsprechend einer Ausbeute von etwa 90%.

Die trockne Zersetzung von 24 g dieses Salzes dauerte etwa 20 Minuten und lieferte 13,3 g *o*-Fluorbenzoesäure-äthylester vom Sdp.₁₃ 102—103°, entsprechend einer Ausbeute von 87%, bezogen auf Diazoniumsalz. Als Nebenprodukt bei der Zersetzung wurde als Sublimat im Vorlagekolben und bei der ersten Destillation des Esters als Rückstand etwa 1 g *o*-Fluorbenzoesäure vom Schmp 122—125° erhalten. Der Rückstand der Zersetzung kann auch mit Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Äthers durch 1stündiges Kochen mit alkoholischem Kali (enthaltend etwa 20 ccm Alkohol und 9 g Kali in 25 ccm Wasser) vollständig verseift werden. Mit Salzsäure ließ sich der Hauptteil der *o*-Fluorbenzoesäure aus der erkalteten Lösung ausscheiden. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert. Anstatt die Säure aus Wasser umzukristallisieren, nimmt man besser etwa 10prozent. Salzsäure. Aus 130 g Ester-diazoniumsalz wurden so 50 g *o*-Fluorbenzoesäure vom Schmp. 125/126° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von etwa 45%.

Literaturhinweise

1. Als 18. Mitteilung soll gelten: G. Schiemann und W. Winkel-müller, *Organic Syntheses* XIII, S. 52 (1933); 17. Mitteilung: G. Schiemann u. T. B. Misu, *Ber.* 66, 1179 (1933).
2. Mitteilung I: *Ber.* 60, 1186 (1927).
3. So kann man natürlich auch von aromatisch gebundenem Fluor keinen besonderen Schutz des Kernes gegen Oxydation erwarten. Vgl. F. Fichter u. J. Rosenzweig, *Helv. chim. Acta* 16, 1134 (1933).
4. W. D. Bancroft u. S. F. Wheary, jr., *Proced. National Acad. Sciences, U. S. A.* 17, 183—186 (1931); *Chem. Zentralbl.* 1931, II, 3602. Sie erhielten z. B. Difluor-tetrachlor-benzol aus Hexachlor-benzol und Trifluor-trichlor-benzol aus symm. Trichlorbenzol. Vgl. auch S. F. Wheary jr., *Chem. Zentralbl.* 1932, I, 2022.
5. H. Moissan, *Le Fluor et ses composés* (1900), S. 241.

6. O. Dimroth u. W. Bockemüller, Ber. 64, 516 (1931); W. Bockemüller, Ber. 64, 522 (1931); Ann. Chem. 506, 20 (1933); in letzterer Arbeit findet man die Literatur über die Einwirkung von Fluor auf organische Verbindungen wohl vollständig.
7. Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4614 (1933); Chem. Zentralbl. 1934, I, 364.
8. Ber. 64, 522 (1931).
9. O. Dimroth u. V. Hilcken erhielten Fluorchinizarin durch Einleiten von Flußsäure in die Eisessiglösung von Chinizarinchinon, Ber. 54, 3056 (1921). Hierher gehören auch Arbeiten über fluorierte Zuckerderivate, z. B. Hexacetyl-fluorlactose von C. S. Hudson u. J. M. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1270 (1915); D. H. Brauns, ebenda 45, 833 (1923); auch Bureau Standards Journ. Res. 6, 449 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 417; vgl. z. B. B. Helferich u. R. Gootz, Ber. 62, 2507 (1929).
10. E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Ber. 60, 115 (1927); Ztschr. angew. Chem. 37, 712 (1924); G. Balz, Diss. Stuttgart 1926.
11. H. L. Haller u. P. S. Schaffer, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4954 (1933); Chem. Zentralbl. 1934, I, 1188.
12. A. Lüttringhaus u. H. Neresheimer, Ann. Chem. 473, 286 (1929).
13. Für die Darstellung größerer Mengen Fluorbenzol stellten D. T. Flood, W. W. Hartmann u. J. R. Byers genau nach unseren früheren Angaben (Mitt. I) eine gute Vorschrift in Organic Syntheses XIII, S. 47 (1933) zusammen. Dort werden 50—56% Ausbeute, bezogen auf Anilin, angegeben, was ungefähr mit den obigen Zahlen übereinstimmt.
14. Die in Mitt. III, Ber. 62, 1798 (1929) angegebenen Ausbeuten wurden durch Versuche von W. Roselius zum Teil erhöht. Anstatt m-Fluor-toluidin muß a. a. O., 13. Zeile von unten m-Toluidin stehen.
15. Über die Nitrierung vgl. Y. Désirant, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences 42, 295 (1933); Chem. Zentralbl. 1933, II, 2986.
16. Die Ausbeute an Diazoniumborfluorid muß sich erhöhen lassen.
17. Vgl. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. VI: Ann. Chem. 487, 257 (1931).
18. G. Schiemann u. W. Roselius, Mit. IV: Ber. 62, 1809, 1811 (1929).
19. Zu diesem Schmelzpunkt sowie den tief liegenden Schmelzpunkten der anderen einfachen Fluorverbindungen vgl. W. u. L. Klemm u. G. Schiemann, Mitt. XV: Ztschr. physik. Chem. A, 165, 884 (1933).
20. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4219 (1933); Chem. Zentralbl. 1933, II, 8698.
21. G. Schiemann u. R. Pillarsky, Mitt. VIII: Ber. 64, 1344 (1931)
G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. IX: Ztschr. phys. Chem. A, 156, 418 (1931).
22. G. Schiemann u. R. Pillarsky, Mitt. V: Ber. 62, 3040, 3042; (1929); mit weiterem Studium des o-Difluorbenzols sind wir zur Zeit beschäftigt.

23. Die bei der erstmaligen Darstellung erzielten Ausbeuten dürften sich verbessern lassen.
24. Außer Zitat 21 vgl. für o-Fluorbrombenzol auch: E. Bergmann u. S. Sándor, Ztschr. physik. Chem. B, 10, 120 (1930).
25. I. J. Rinkes stellte o-Fluorjodbenzol erstmalig aus o-Fluoranilin dar: Chem. Weekblad 16, 211 (1919).
26. G. Schiemann, Mitt. III: Ber. 62, 1804 (1929).
27. R. W. Stoughton u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4426 (1932); Chem. Zentralbl. 1933, I, 1616.
28. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4223, 4224 (1933).
29. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1575 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 47.
30. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. VI: Ann. Chem. 487, 284 (1931).
31. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt besser durch Bromierung von 1-Fluornaphthalin; vgl. Mitt. VI: S. 286.
32. N. Nakata, Ber. 64, 2067/68 (1931) gibt nur Gesamtausbeute 4 g aus 20 g salzsaurem Brom-naphthalin an, d. h. 23%.
33. G. Schiemann u. E. Bolstad, Mitt. II: Ber. 61, 1409 (1928); G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. IV: Ber. 62, 1818 (1929); Mitt. VII: Ber. 64, 1939 (1931).
34. G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. X: Ber. 65, 744 (1932).
35. G. Schiemann u. R. Pillarsky, Mitt. V: Ber. 62, 3939 (1929). Die dort für das Borfluorid angegebene N-Analyse muß heißen:
 0,4020 g Subst.: 59,5 ccm N (22°, 747 mm).
 $C_6H_7N_2B_2F_6$ (396) Ber. Diazo-N 9,5 Gef. N 16,8
36. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. VI: Ann. Chem. 487, 275, 285 (1931); N. Nakata, Ber. 65, 2067 (1931) gibt für den Zersetzungsp. 190° an.
37. G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. X: Ber. 65, 741/42 (1932).
38. Die Darstellung dieser oft von uns und anderer Seite dargestellten Verbindung wurde besonders von G. Schiemann u. E. Bolstad, Mitt. II: Ber. 61, 1406 (1928) beschrieben.
39. G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. VII: Ber. 64, 1939 (1931).
40. A.P. 1916327, ausgeg. 4. VII. 1933; Chem. Zentralbl. 1933, II, 2456; E. J. du Pont de Nemours u. Co., übertragen von F. M. Meigs, Wilmington mit der Priorität vom 15. VI. 1931. Hierzu sei bemerkt, daß das Borfluoridverfahren, das den Gegenstand dieses Patentes bildet, von uns Anfangs 1927 gefunden und durch Mitt. I am 6. IV. 1927 veröffentlicht wurde; vgl. Zitat 1.
41. G. Schiemann, Vortrag auf der Naturforscher-Versammlung Hamburg 1928; Chem. Ztg. 52, 754 (1928); Ztschr. angew. Chem. 41, 1109 (1928); Naturw. 16, 986 (1928). Vgl. auch die Ausführungen von G. Balz u. G. Schiemann, Mitt. I, S. 1160/61.
42. P. Griess, Ber. 15, 965 (1885); vgl. auch Ann. Chem. 137, 52 (1866).

43. H. W. Schwechten, Ber. 65, 1605 (1932).
44. W. Lange, Ber. 61, 799 (1928); 62, 798 (1929); W. Lange u. G. v. Krueger, Ber. 65, 1253 (1932).
45. W. Lange u. E. Müller, Ber. 63, 2658 (1930); vgl. auch Ber. 60, 982 (1927).
46. Der von W. Lange und E. Müller geäußerten Auffassung, der Grund für die Explosivität der Diazonium-perchlorate sei in der intermediären Bildung von Arylperchloraten zu suchen, möchten wir uns nicht anschließen. Gerade bei der Ähnlichkeit der Borfluoride mit den Perchloraten trifft wohl die von G. Balz und G. Schiemann in der Mitt. I geäußerte Auffassung das Richtige; danach ist die Entstehungsmöglichkeit von Chlorheptoxyd für die besondere Brisanz der Diazonium-perchlorate verantwortlich.
47. BaSO₄-Zumischung: R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, Chem. Zentralbl. 1930, II, 729.
48. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1577 (1931), vgl. auch Zitat 54.
49. G. Balz u. G. Schiemann, Mitt. I: Ber. 60, 1189/90 (1927); G. Schiemann u. R. Pillarsky, Mitt. V: Ber. 62, 3040/41 (1929). Die vermerkten Ausbeuten wurden inzwischen durch Herrn W. Roselius erzielt.
50. Bei der Vakuumzersetzung geben Kleiderer u. Adams 50% Ausbeute an; als Zersp. 170—175°. Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2975 (1932).
51. J. von Braun u. W. Rudolph, Ber. 64, 2471 (1931). Sie führten übrigens die Diazotierung in Eisessig mit Amylnitrit nach A. Hantzsch u. H. Jochem, Ber. 34, 3337 (1901) aus und ließen dann ein Gemisch von Borfluorwasserstoffsäure und Eisessig zulaufen. Im übrigen arbeiteten sie nach unserem Verfahren.
52. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2980 (1932).
53. Auf diesem Wege wurde die Verbindung, die durch Nitrierung von 4,4'-Difluordiphenyl besser zugänglich ist, von R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, Journ. Chem. Soc., London 1930, 1158, sowie von G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. VII: Ber. 64, 1886 (1931) dargestellt, um die Stellung der Nitrogruppe zu beweisen.
54. Ebenfalls zum Konstitutionsbeweise: G. Schiemann u. W. Roselius, Mitt. VII: Ber. 64, 1840 (1931).
55. E. C. Kleiderer u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4222 (1933).
56. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. XIV: Ber. 66, 731/732 (1933).
57. G. Schiemann u. S. Kühne, Mitt. IX: Ztschr. physik. Chem. A. 156, 414 (1931).
58. I. J. Rinkes, Chem. Zentralbl. 1919, I, 820.
59. Vgl. auch B. C. Becker u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2973 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 1444. Das Diazoniumbor-

- fluorid schmilzt vor der Zersetzung bei 97°, das p-Anisyl-diazoniumborfluorid bei 100°.
60. Nach unveröffentlichten Versuchen von W. Winkel Müller.
 61. Zum Vergleich mit der Nitrierung: G. Schiemann u. T. B. Miao, Mitt. XVII: Ber. 66, 1184 (1933).
 62. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. XIII: Dies. Journ. [2] 135, 115/16 (1932).
 63. G. Schiemann, W. Rosellius u. W. Winkel Müller, Mitt. IX: Ztschr. physik. Chem. A. 156, 415 (1931); Mitt. XIII: Dies. Journ. [2] 135, 112 (1933). Das Diazoniumborfluorid schmilzt vor der Zersetzung bei 116°.
 64. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. XIII: Dies. Journ. [2] 135, 122 (1932).
 65. G. Schiemann u. S. Kühne, Mitt. IX: Ztschr. physik. Chem. A. 156, 416/417 (1931). Die o- und p-Äthoxy-phenyl-diazoniumborfluoride schmelzen vor der Zersetzung: o-: 105°, p-: 84°.
 66. G. Schiemann u. W. Winkel Müller, Mitt. XVII: Ber. 66, 1184/85 (1933).
 67. Organic Syntheses XIII, Mitt. XVIII: vgl. Zitat 1.
 68. F. F. Blicke u. F. D. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1865 (1929). Im Referat Chem. Zentralbl. 1929, II, 879 ist irrtümlicherweise angegeben, daß die Zersetzung mit NaOH erfolgt sei.
 69. A. Kailan u. W. Antropp, Monatsh. Chem. 52, 297 (1929).
 70. Vgl. G. Schiemann, Chem. Ztg. 54, 270 (1930); Ann. Chem. 487, 286 (1931); Ber. 64, 1642, 1644 (1931); K. Lehmstedt, Ber. 65, 885 (1932) und das oben im Zitat 3 Gesagte.
 71. Ber. 38, 2761 (1905).
 72. Ber. 29, 1880 (1896).
 73. F. Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 35, 155 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 207.
 74. F. Swarts, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences 4, 176, 177 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 320.
 75. F. Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 33, 299, 300 (1914).
 76. N-Analyse nach L. Orthner u. L. Reichel, Organ. chem. Praktikum, 1929, S. 240.
 77. Die Literatur über Fluorbenzoesäuren ist sehr zahlreich.
 78. Th. Curtius u. A. Rissom, Dies. Journ. [2] 81, 542/43 (1910).

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über die Kupplung von d-Aminosäuren mit Diazoniumsalzen

Von M. Busch, N. Patrascanu und Wilh. Weber

(Eingegangen am 19. April 1934)

Während die farbgebende Komponente bei der Ehrlich-
schen Diazoreaktion bisher nicht eindeutig bestimmt ist, konnte
Herm. Pauly¹⁾ feststellen, daß von den bekannten Eiweiß-
bausteinen das Tyrosin und das Histidin mit Diazobenzol-
sulfosäure Azofarbstoffe liefern, also Aminocarbonsäuren, in
deren Molekel ein kupplungsfähiger Kern sich vorfindet. Bei
allen anderen α -Aminosäuren entstehen nach Pauly mit Di-
azobenzolsulfosäure und Diazobenzolarsinsäure²⁾ citronen- bis
goldgelbe Lösungen, deren Farbe beim Verdünnen oder An-
säuern jedoch verschwindet. Letztgenannte Reaktion haben
wir näher verfolgt, wobei mit der Möglichkeit gerechnet wurde,
hier praktisch wertvolle Hinweise für die qualitative und quanti-
tative Bestimmung der Aminosäuren zu finden. Da für die
Isolierung des Kupplungsproduktes die Sulfosäuren sich im
allgemeinen weniger eignen, haben wir als Diazokomponenten
vorerst Benzoldiazoniumchlorid sowie das aktivere p-Nitrobenzol-
diazoniumchlorid gewählt.

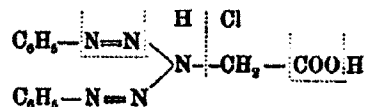
Bei den Versuchen mit Glykokoll und Benzoldiazonium-
chlorid ließ sich aus dem Reaktionsprodukt eine farblose Säure
isolieren, die beim Erhitzen verpufft und als Bis-(benzol-
diaz)-glykokoll (Diphenyl-pentazdien-essigsäure)



¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 42, 512 (1904).

²⁾ Ebenda 94, 287 (1915).

erkannt wurde. Die Säure wird von Laugen wie von Ammoniak mit hellgelber Farbe aufgenommen. Diese Lösungen sind ziemlich beständig, erst gegen Siedetemperatur macht sich eine Stickstoffentwicklung bemerkbar, dagegen setzt in konz. Salzsäure, besonders in alkoholischer, eine stürmische Zersetzung ein; das entweichende Gas besteht aus Stickstoff und Kohlendioxyd, in der Lösung findet man Diazoaminobenzol. Das Bis-(benzoldiazo)-glykokoll erleidet also bei dem Vorgang eine Aufspaltung folgender Art:



Intermediär entsteht hierbei Bis-(benzoldiazo)-methylamin ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N})_2\text{NCH}_3$, das, wie wir uns überzeugen konnten, in Salzsäure einen ähnlich lebhaften Zerfall wie das Glykokoll-derivat erleidet. Auch hier wurde Diazoaminobenzol als Spaltprodukt in der Reaktionsflüssigkeit gefunden, während die Methylgruppe in Form von Methylchlorid entweicht. Bemerkenswert ist, daß die widerstandsfähige Essigsäure in der vorliegenden Kombination so leicht die Carboxylgruppe abgibt.

Zu einem überraschenden Ergebnis führten die ersten Versuche mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Sowohl aus Glykokoll wie aus Alanin und Leucin erhielten wir als Hauptprodukt der Reaktion eine Substanz, die von siedender Lauge mit schön violetter Farbe aufgenommen wird und dunkle, grün glänzende, schwer lösliche Alkalisalze bildet; sie erwies sich identisch mit p-Dinitro-diazoaminobenzol. Die erwartete Bis-diazo-Verbindung der Aminosäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2$)N.CHR.COOH läßt sich dem Kupplungsprodukt durch Ammoniak entziehen; die Ausbeute hängt wesentlich von den Reaktionsbedingungen ab.

Die naheliegende Vermutung, daß das Dinitrodiazoaminobenzol der partiellen Aufspaltung des primär entstehenden Kupplungsproduktes, der Bis-diazoaminosäure, entstammt, trifft nicht zu, denn die letztgenannte Säure ist im sauren wie im alkalischen Medium bei der niedrigen Temperatur des Kupplungsprozesses vollkommen beständig; ihre Zerlegung erfolgt erst in konz. Salzsäure beim Erwärmen und führt auch nicht zu der Diazoaminoverbindung, da diese durch konz. Mineral-

säure selbst zerlegt wird. Das Dinitrodiazoaminobenzol verdankt seine Entstehung vielmehr einer partiellen Hydrolyse des Nitrobenzoldiazoniumsalzes, d. h. in der wäßrigen Lösung des Salzes stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Die Hydrolyse erreicht nur einen ganz geringen Betrag, doch läßt sich beim Lösen des ganz reinen Diazoniumchlorids in Eiswasser sofort salpetrige Säure nachweisen. Das entstandene Nitroanilin kann sich nun mit Diazoniumsalz zum Dinitrodiazoaminobenzol vereinigen. Dieser Vorgang muß nach vorstehender Gleichung begünstigt werden, wenn man die salpetrige Säure ständig entfernt. Dies geschieht durch die Aminosäure, die hier gleichsam als HNO_3 -Acceptor wirkt, indem sie selbst unter Stickstoffabgabe in die entsprechende Oxyssäure übergeht; tatsächlich beobachtet man, daß der Kupplungsprozeß auch bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur unter Stickstoffentwicklung einsetzt. Sehr deutlich tritt der fragliche Reaktionsverlauf in Erscheinung, wenn man in die Lösung des Diazoniumsalzes Glykokoll einträgt; sofort perlt Stickstoff aus der Lösung heraus, die Flüssigkeit trübt sich und ist nach Verlauf einiger Stunden mit einem citronengelben Niederschlag erfüllt, der aus reinem Dinitrodiazoaminobenzol besteht; eine Kupplung mit der Aminosäure tritt nicht ein. Die Rolle, welche die primäre Aminogruppe der Carbonsäure hier spielt, gibt nunmehr auch die Erklärung, warum Pauly (a. a. O.) bei den Kupplungen mit Tyrosin und Histidin eine reichliche Stickstoffentwicklung nicht vermeiden konnte und die Ausbeute an Azofarbstoff kaum 20% der verlangten erreichte. Wir haben bei der Kupplung des Tyrosins mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid die gleiche Erfahrung gemacht.

H. Th. Bucherer und S. Wolff¹⁾ haben schon vor längerer Zeit die Hydrolyse des Nitrobenzoldiazoniumchlorids verfolgt und festgestellt, daß das Diazoniumsalz in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoncarbonat fast quantitativ Dinitrodiazoaminobenzol liefert. Offen blieb die Frage, ob der Weg zur Diazoaminoverbindung über ein Zwischenprodukt aus Diazoniumsalz und Ammoniak — etwa Bis-(nitrobenzoldiazo)-imid —

¹⁾ Ber. 42, 881 (1909).

führt¹⁾ oder ob durch das Ammoniak die sapetrigen Säure aufgenommen und damit die Bildung von Nitroanilin und der Diazoaminoverbindung herbeigeführt wird. Bei der Aminosäure ist die Frage nunmehr zugunsten des zweiten Weges entschieden.

Obwohl beim Benzoldiazoniumchlorid das Bis-(benzoldiazo)-glykokoll als Hauptprodukt der Reaktion auftritt, so haben wir im Prinzip doch die gleichen Vorgänge wie bei dem Nitrodiazoniumsalz; darauf deutet schon der Umstand hin, daß auch hier sich der Kupplungsprozeß stets unter Austritt von Stickstoff vollzieht. Der Unterschied in dem Endergebnis der beiden Ansätze wird offenbar nur dadurch bewirkt, daß die Hydrolyse des Benzoldiazoniumchlorids weniger leicht bzw. zu einem geringeren Betrage erfolgt als die des Nitroderivats.

Glykokolläthylester lieferte bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid im wesentlichen das oben beschriebene Bis-(benzoldiazo)-glykokoll; der Ester wurde also verseift, obwohl die Reaktion sich in schwach alkalischer Lösung bei 0° vollzog. Dagegen nahm der Ester im Zusammenwirken mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid nur einen Diazorest auf, es resultierte Nitrobenzoldiazo-glykokolläthylester (Nitrophenyltriazen-glykokollester) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$; eine Verseifung des Esters trat hier merkwürdigerweise nicht ein.

Sarkosin gibt in ziemlich glatt verlaufender Reaktion mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid das erwartete Nitrobenzoldiazosarkosin $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$. Die sekundäre Aminogruppe tritt in diesem Falle also nicht als HNO_2 -Acceptor auf.

Beschreibung der Versuche

Glykokoll und Benzoldiazoniumchlorid

Zur wäßrigen Lösung von 2 g Glykokoll gibt man 80 ccm n/1-Natronlauge (3 Mol.), kühlt auf 0° ab und läßt nun unter Turbinieren eine Lösung von 7,5 g (2 Mol.) reines Benzoldiazoniumchlorid²⁾ in 70 ccm Eiswasser langsam einfließen; trotz

¹⁾ Vgl. E. Bamberger, Ber. 27, 2600 (1894).

²⁾ Wir haben zunächst mit ganz reinem, festen Diazoniumsalz gearbeitet, um die stark saure Lösung der in Wasser bereiteten Salze zu vermeiden, doch wurden späterhin auch letztere verwendet.

guter Kühlung ist Stickstoffentwicklung dabei nicht zu vermeiden. Obwohl die zur Neutralisation der Aminosäure und der Salzsäure erforderliche Menge Lauge zugegen war, zeigt die Flüssigkeit gegen Ende der Operation schwach saure Reaktion, offenbar bedingt durch partielle Bildung von Isodiazotat. Der in geringer Menge ausgefallene braungelbe Niederschlag ist so zersetzlich, daß er verworfen wurde. Aus dem Filtrat wird durch Salzsäure das Hauptprodukt der Reaktion als hellgelber Niederschlag gefällt, der behufs Vorreinigung in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Säure fast farblos wieder gefällt wird. Das Produkt, das durch seine Leichtlöslichkeit in verdünntem Ammoniak wie in Ammoncarbonatlösung als Carbonsäure erkenntlich ist, wird mit Ausnahme von Petroläther von allen organischen Solventien ziemlich leicht aufgenommen. Die Lösung in Alkohol ist gelb, die in Benzol fast farblos. Zum Umkrystallisieren verwendet man zweckmäßig Benzol, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist; man erhält die Substanz dabei in farblosen Nadeln, die gegen 124° lebhaft verpuffen. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Säure schwach gelblich, doch läßt sie sich monatelang aufbewahren, ohne daß eine merkliche Zersetzung erfolgt. Ausbeute: 45—48%. Die Analyse ergab die für Bis-(benzoldiazo)-glykokoll ($C_6H_5 \cdot N=N_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH$) berechneten Zahlen.

0,1084 g Subst.: 0,2368 g CO_2 , 0,0467 g H_2O . — 0,0738 g Subst.: 16,1 ccm N (17,5°, 732 mm).

$C_{14}H_{15}O_3N_5$	Ber. C 59,30	H 4,59	N 24,73
	Gef. „ 59,57	„ 4,82	„ 24,78

Das Bis-(benzoldiazo)-glykokoll ist relativ beständig. Die in alkalischem Medium gelben Lösungen beginnen erst bei höheren Temperaturen (über 60°) Stickstoff zu entwickeln, dagegen tritt in konz. Salzsäure Zersetzung ein. Übergießt man die Substanz mit alkoholischer Salzsäure, so läßt sich, nachdem die stürmische Gasentwicklung (Stickstoff und Kohlendioxyd) beendet ist, aus der Flüssigkeit durch Äther ein krystallines Salz fällen, das sich leicht in Wasser löst. Die entsprechende Base fiel als krystallin erstarrendes Öl an, das sich gut aus Ligroin umkrystallisieren ließ und sich identisch erwies mit Diazoaminobenzol (Mischschmp. 98°).

Ganz analog verhielt sich das aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin leicht zu bereitende Bisbenzoldiazomethylamin ($C_6H_5N_2NCH_3$), auch hier erfolgt in alkoholischer Salzsäure eine lebhafte Stickstoffentwicklung und durch Äther wird salzsaures Diazoaminobenzol ausgefällt.

Die bei der Zersetzung des Bis-(benzoldiazo)-glykokolls und des Bis-(benzoldiazo)-methylamins resultierenden Lösungen wurden behufs Nachweis vom Methylalkohol mit Wasser verdünnt, neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Der zuerst übergehende Anteil wurde in bekannter Weise mit Permanganat oxydiert und mit Morphinschwefelsäure auf Formaldehyd geprüft. Das Ergebnis war negativ. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Methylgruppe bei der stürmischen Zersetzung der Diazoverbindungen in alkoholischer Salzsäure mit den übrigen Gasen als Methylchlorid flüchtig gegangen ist. Wir haben auf den Nachweis des Methylchlorids verzichtet, nachdem das bei der Zerlegung der Pentazdiene sich ergebende Diazoaminobenzol, wie eingangs dargelegt, nur unter Abspaltung der Methylgruppe in der einen oder anderen Form sich bilden kann.

Glykokoll und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Die wäßrige Lösung von Glykokoll wurde mit n/1-Natronlauge (3 Mol.) versetzt, unter 0° abgekühlt und nunmehr die Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (2 Mol.) in Eiswasser unter Turbinieren eingetropft. Die Flüssigkeit erfüllt sich dabei mit einem voluminösen, braungelben Niederschlag. Nachdem das Diazoniumsalz eingetragen ist, läßt man die Flüssigkeit noch einige Zeit stehen, digeriert mit verdünntem Ammoniak und fällt den gelösten Anteil mit verdünnter Salzsäure aus. Aus der filtrierten ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit wird durch Salzsäure der Rest der entstandenen Säure als citronengelber Niederschlag abgeschieden. Zum Umkrystallisieren der so gewonnenen Säure eignet sich Dioxan, in dem sie ziemlich leicht löslich ist; auf Zusatz von Wasser beginnt das Bis-(nitrobenzoldiazo)-glykokoll in gelben bis braungelben Nadeln auszukrystallisieren, die bei $166-167^\circ$ verpuffen. Löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol und fast unlöslich in Petroläther. Die Säure zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen

Mineralsäure wie gegen Lauge sogar in der Wärme. Eine mit reichlich Salzsäure versetzte Lösung konnte bis zum Sieden erhitzt werden, ohne daß eine merkliche Spaltung der Molekel festzustellen war. Die Lösungen in verdünnten Laugen und Ammoniak sind gelb, in konzentrierterer Lauge (10%ig) gehen die Alkalisalze erst beim Erwärmen in Lösung, wobei die Nitrogruppe in Mitwirkung tritt und die Lösungen mißfarbig rot erscheinen; beim Erkalten fallen die Salze in dunkel rot-brauen Flocken aus.

0,0728 g Subst.: 0,121 g CO₂, 0,0211 g H₂O. — 3,488 mg Subst.:
0,796 ccm N (17°, 733 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₆ N ₇	Ber. C 45,00	H 2,95	N 26,27
	Gef. „ 45,93	„ 3,24	„ 26,29

Der in Ammoniak unlösliche Teil des Kupplungsproduktes kristallisiert aus Aceton und Alkohol in gelbbraunen Nadeln, die bei 226° u. Zers. schmelzen; das Produkt löst sich in siedender Lauge mit violetter, permanganatähnlicher Farbe; aus diesen Lösungen fallen in kaltem Wasser die schwer löslichen Alkalisalze in haarfeinen, verfilzten Nadeln an, die im durchfallenden Licht violett, im auffallenden glänzend dunkelgrün erscheinen. Die Verbindung erwies sich identisch mit p-Dinitrodiazoaminobenzol (Mischschmelzpunkt).

0,0913 g Subst.: 17,80 ccm N (22°, 736 mm).

C ₁₇ H ₉ O ₄ N ₅	Ber. N 24,40	Gef. N 24,53
--	--------------	--------------

Die Ausbeute an Bis-(nitrobenzoldiazo)-glykokoll betrug 26% der berechneten, während Dinitrodiazoaminobenzol zu 20% vom Gewicht des angewandten Diazoniumsalzes gewonnen wurde. Beschränkt man bei der Kupplung die Menge der Lauge auf 2 Mol., so ging die Ausbeute an Bis-(nitrobenzoldiazo)-glykokoll auf 5% und bei 1 Mol. auf 2—3% zurück, während der Anteil des Reaktionsproduktes an Dinitrodiazoaminobenzol von 57% auf 40% vom Gewicht des Diazoniumsalzes sank. Bei einem größeren Überschuß an Lauge (5 bis 6 Mol.) entsteht Bis-(nitrobenzoldiazo)-glykokoll nicht mehr; Nitrobenzoldiazoniumsalz wird bekanntlich schon in sehr verdünnter Lauge in Isodiazotat umgewandelt, das mit Aminosäure nicht oder nur schwer kuppelt.

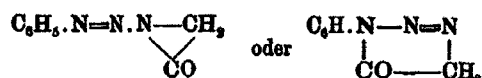
Bringt man Glykokoll mit 2 Mol. reinem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ohne Lauge in wäßriger Lösung zusammen, so beginnt die zunächst vollkommen klare, wasserhelle Flüssigkeit sich unter Trübung gelb zu färben, gleichzeitig setzt eine geringe Stickstoffentwicklung ein. Bei Zimmertemperatur wird die Reaktion etwas lebhafter und nach einigen Stunden hat sich ein voluminöser, citronengelber Niederschlag abgeschieden, der als fast reines Dinitrodiazoaminobenzol erkannt wurde. Die Ausbeute an Diazoniumverbindung betrug nach 6 Stunden bei Zimmertemperatur 7% vom Gewicht des angewandten Diazoniumsalzes. Der Prozeß geht tagelang weiter, wobei eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist, nach 50 Stunden hatte die Menge der Diazoniumverbindung 15% erreicht. Um den Prozeß zu beenden, wurde die Reaktionsflüssigkeit nunmehr auf 70° erwärmt, wobei die Stickstoffentwicklung wieder lebhafter einsetzte und wieder 7% Diazoaminoverbindung zur Abscheidung kamen. Das Filtrat wurde schließlich noch 1 Stunde lang auf 80° erwärmt und dabei weitere 7% gewonnen, insgesamt also etwa 30%; das letzte Produkt war dunkler, d. h. braungelb gefärbt. Die Reaktionsflüssigkeit erhielt aber auch jetzt noch erhebliche Mengen des auffallend beständigen Diazoniumsalzes und bei weiterer Zugabe von Glykokoll setzte die Bildung der Diazoaminoverbindung wieder ein; aus der — einige Zeit bei 60 bis 70° gehaltenen — Flüssigkeit konnten weitere 20% an Dinitrodiazoaminobenzol gewonnen werden.

Glykokolläthylester und Benzoldiazoniumchlorid

2 g Glykokollesterhydrochlorid wurden in Wasser aufgenommen und 4,1 g (2 Mol.) Diazoniumsalz in Eiswasser gelöst, hinzugegeben und dann unter guter Kühlung und Rühren der Flüssigkeit 48 ccm n/1-Natronlauge (3 Mol.) eingetropt, wobei eine ständige Gasentwicklung nicht zu vermeiden ist. Der ausfallende, gelbe Niederschlag wurde, nachdem die Gasentwicklung beendet war, abfiltriert; er zersetzte sich dabei trotz der beobachteten niedrigen Temperatur zu einer harzigen Masse, weshalb er verworfen wurde. Das Filtrat lieferte auf Zusatz von Essigsäure einen voluminösen gelben Niederschlag, dessen Menge nach dem Trocknen auf Ton etwa 1,7 g betrug.

Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisierten zunächst orangefarbene Nadeln aus, während nach deren Entfernung das Hauptprodukt der Reaktion durch Wasser als hellgelber Niederschlag ausgefällt wird; getrocknet und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung aus Benzol umkrystallisiert, wird das Produkt in farblosen Nadeln erhalten, die sich leicht in verdünntem Ammoniak lösen und bei 124° verpuffen.

Diese Substanz erwies sich identisch mit dem oben beschriebenen Bis-(benzoldiazo)-glykokoll; der Ester war also bei dem Prozeß verseift worden. — Die oben erwähnten orangefarbenen Nadeln, die nur in sehr geringer Menge entstanden waren, schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134° u. Zers. Von wäßrigem Ammoniak wird die Substanz langsam mit gelber Farbe aufgenommen. Nach dem Stickstoffgehalt zu urteilen, dürfte in der Substanz vielleicht ein inneres Anhydrid des Monodiazoderivats des Glykokolls



vorliegen.

Zugunsten dieser Annahme läßt sich anführen, daß der Glykokollester im Gegensatz zur Säure nur einen Diazorest aufnimmt (vgl. unten).

3,047, 4,574 mg Subst.: 0,7056 (18°, 734 mm), 1,065 (18°, 732 mm) ccm N.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2$ Ber. N 26,08 Gef. N 26,24, 26,30

Glykokolläthylester und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Um der Verseifung des Esters vorzubeugen, wurde die Kupplung in Gegenwart von Natriumacetat vorgenommen. 3 g salzsaurer Glykokollester wurden mit 3 Mol. Acetat in reichlich Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung von 8 g Diazoniumchlorid mit der üblichen Vorsicht hinzugegeben, so daß die Temperatur nicht wesentlich über 0° stieg. Nach einigen Stunden wurde der entstandene gelbliche Niederschlag filtriert und aus Aceton oder Alkohol unter Zugabe von Wasser zum Krystallisieren gebracht. Man erhält ein gelbliches Krystallpulver oder zu Drusen vereinigte hellgelbe, spießige Krystalle (Ausbeute 3,4 g = 63% der berechneten) die in reinem

Zustand bei 99° schmelzen. Aus Ligroin fallen fast farblose Nadeln an. Die Analyse ergab, daß der Ester nur einen Diazorest aufgenommen hat, es ist also der Nitrobenzoldiazo-glykokoll-ester $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ entstanden.

0,1803 g Subst.: 0,2278 g CO_2 , 0,0576 g H_2O . — 3,835 mg Subst.: 0,792 ccm N (18°, 728 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber. C 47,62	H 4,76	N 22,22
	Gef. „ 47,66	„ 4,94	„ 22,74

Der Ester ist naturgemäß in Ammoniak unlöslich, von verdünnten Laugen wird er bei mäßigem Erwärmen (40°) unter Verseifung gelöst. Die entstandene Säure wurde durch Salzsäure ausgefällt und der entstandene Niederschlag mit verdünntem Ammoniak digeriert, wobei er bis auf geringe Anteile in Lösung ging. Die mit Schwefelsäure wieder ausgefallte Säure ist leicht löslich in Aceton und wird aus dieser Lösung durch Wasser, namentlich bei Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure, in schwach gelben Nadeln oder Prismen gewonnen, die nach wiederholtem Umkrystallisieren sich leicht in verdünntem Ammoniak lösen und bei 163° unter Aufschäumen schmelzen. Der Stickstoffbestimmung zufolge dürfte diese Säure das erwartete p-Nitrobenzoldiazo-glykokoll $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ sein.

3,379, 4,061 mg Subst.: 0,742, 0,899 ccm N (18°, 723 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$	Ber. N 25,00	Gef. N 24,56, 24,71
--	--------------	---------------------

Alanin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Die Kupplung wurde analog dem beim Glykokoll angewandten Verfahren vorgenommen. Das Reaktionsprodukt bestand aus Dinitrodiazoaminobenzol und einer geringen Menge einer Säure, die der Masse durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak entzogen wurde. Dieser ammoniakalische Auszug lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure einen gelblichen Niederschlag, der durch nochmaliges Lösen in ganz verdünnter Ammoniaklösung und Wiederausfällen fast farblos anfiel. Die Säure löst sich relativ leicht in kaltem Dioxan und konnte durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus dieser Lösung in glänzenden, verfilzten Nadelchen erhalten werden, die bei 115 bis 116° u. Zers. (Aufschäumen) schmelzen. Die Analyse er-

gab einen Stickstoffgehalt von 23,36% N, während für das erwartete Bis-(nitrobenzoldiazo)-alanin 25,32% und für Mononitrobenzoldiazo-alanin sich 23,53% N berechnen. Als einige Tage später Kontrollanalysen ausgeführt wurden, ergab sich ein Stickstoffgehalt von 21,91 und 21,14%, obwohl an der Substanz eine Veränderung nicht zu beobachten und auch der Schmelzpunkt der gleiche geblieben war.

Nun wurde versucht, das Präparat aus einem anderen Lösungsmittel umzukristallisieren; da es in Alkohol zu leicht löslich ist, wurde Benzol gewählt, nachdem sich gezeigt hatte, daß man behufs Lösung der Substanz bis nahe zum Siedepunkt des Benzols erwärmen kann, ohne daß eine Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Beim Erkalten der Lösung setzte sich die Säure in kugeligen Krystalldrusen ab; sie schmelzen bei 117° unter Aufschäumen, der Schmelzpunkt hatte sich also nur unwesentlich geändert. Der Stickstoffgehalt wurde zu 21,30% gefunden. Eine Aufklärung über die Konstitution dieses Alaninderivates muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Sarkosin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

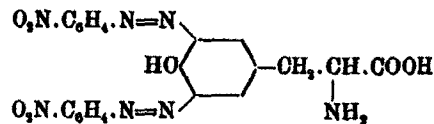
In die wäßrige Lösung von Sarkosin mit der äquimolekularen Menge n/1-Natronlauge läßt man die Diazoniumsalzlösung (1 Mol.) langsam unter Eiskühlung und gutem Rühren einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in Eiswasser gestanden hat, wurde das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgezogen und die aufgenommene Säure durch Salzsäure ausgefällt. Die so erhaltene Säure ist das bei dem Kupplungsprozeß allein zu erwartende p-Nitrobenzoldiazo-sarkosin $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$. Die Substanz löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol und fällt auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen in farblosen Nadeln an. Aus der ammoniakalischen Lösungen kann man durch vorsichtigen Zusatz von Säure das neue Sarkosinderivat gleich in Krystallnadeln gewinnen. Schmp. 107—108°. Ausbeute 45% der berechneten.

0,1095 g Subst.: 22,7 ccm N (19°, 741 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. N 23,53 Gef. N 23,63

Tyrosin und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Tyrosin wurde unter Zusatz von n/1-Natronlauge (3 Mol.) in Wasser gelöst und bei 0° die für 2 Mol. berechnete Menge Diazoniumsalz in wäßriger Lösung eingetropt. Die Flüssigkeit nahm gegen Ende der Operation saure Reaktion an und ein brauner Niederschlag fiel aus. Darauf wurde Lauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt, wobei der Niederschlag zum größten Teil in Lösung ging. Nach einigen Stunden wurde die filtrierte Flüssigkeit angesäuert, der entstandene gelatinöse Niederschlag wieder mit Ammoniak aufgenommen und die Lösung mit Essigsäure angesäuert; der braune Azofarbstoff wurde jetzt in filtrierbarer Form erhalten. Rohausbeute 45% der berechneten. Die Substanz ist in Dioxan und Aceton ziemlich löslich, erheblich schwerer in Alkohol. Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraun. Aus keinem Lösungsmittel ließ sich ein gut krystallisiertes Präparat gewinnen; am besten erwies sich noch die Lösung in Aceton-Alkohol, aus der beim Verdunsten des Acetons ein mikrokrystallines braunes Pulver vom Schmp. 175° anfiel, das zur Analyse diente. Der Stickstoffgehalt deutet auf Bis-(nitrobenzolato)-tyrosin



hin.

2,558 mg Subst. : 0,4528 ccm N (19°, 739 mm).

C₂₁H₁₇O₇N₇ Ber. N 20,46 Gef. N 20,12

Herrn Dr. W. Renner sei auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung bei einigen Versuchen bestens gedankt.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Über Cyanhydrine

Von Hans Th. Bucherer und Werner Brandt

(Eingegangen am 15. März 1934)

Theoretischer Teil

Die vorliegende Arbeit behandelt einige Reaktionen des Cyclohexanons, Cyclohexanoncyanhydrins und analoger Cyanhydrine sowie der α -Oxyhexahydrobenzoesäure.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Ultee¹⁾ haben wir gefunden, daß α -Oxyhexahydrobenzoesäurenitril bei 20 mm Druck nicht unzersetzt destillierbar ist, sondern daß teilweise unter HCN-Abspaltung das Keton zurückgebildet wird. Die Verseifung zur entsprechenden Oxyssäure verläuft unter gewissen Bedingungen glatt und in guter Ausbeute. Bei anders geleiteter Verseifung entsteht aus Cyclohexanoncyanhydrin ein wohldefinierter Körper²⁾, Schmp. 195°, dessen Konstitutionsaufklärung nicht gelungen war.

Es ist bekannt, daß z. B. Acetoncyanhydrin schon in wäßriger Lösung leicht unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in Diacetoncyanhydrin übergeht (vgl. Tiemann³⁾). Die Bruttoformel des Körpers vom Schmp. 195° ist nach der Analyse gleichfalls $2 \times$ Cyanhydrin—HCN; der Körper ist also derselbe, den Ultee⁴⁾ 1905 aus Keton und Cyanhydrin durch Einleiten von HCl-Gas und Erwärmen auf dem Wasserbad erhalten und als 1-Oxy-1'-Cyandihexahydrophenyläther bezeichnet hat.

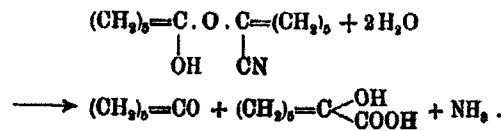
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 1588.

²⁾ Auwers u. Krollpfeiffer, Ber. 48, 1889 (1915); vgl. auch die nachfolgende Arbeit von Bucherer u. Barsch, dies. Journ. [2] 140, 154 (1934).

³⁾ Ber. 14, 1971 (1881).

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 260; Chem. Zentralbl. 1909, II, 971.

Beim längeren Kochen mit 96 procent. HCl liefert er 1 Mol. Oxysäure und 1 Mol. Keton. Bei dem langen Kochen verharzt das Keton jedoch und ist als solches nicht auffindbar:



Bei der Darstellung des Körpers vom Schmp. 195° (vgl. S. 137) entstehen nebenher wechselnde Mengen Oxysäure und Oxysäureamid, die auch Bucherer und Barsch (a. a. O.) als Komplexverbindung vom Schmp. 85° erhalten haben. Durch Soda wird diese in ihre Bestandteile gespalten (vgl. S. 137).

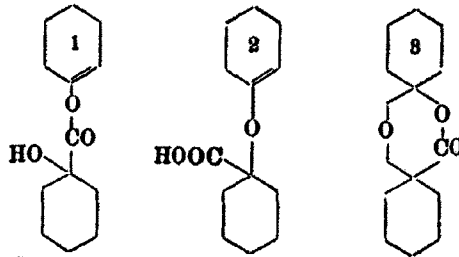
Beim Eindampfen von Oxysäure mit wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad zur Trockne entsteht durch teilweise NH₃-Abspaltung ein Gemisch von Ammonsalz und Oxysäure. Aus diesem Gemisch kann das Ammonsalz durch geeignete Lösungsmittel extrahiert werden; Schmelzpunkt im geschlossenen Rohr 178—198°. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei 100° sublimiert es unter teilweiser Dissoziation. Beim Kochen mit Toluol oder Xylol entweicht sämtliches NH₃. Durch Erhitzen des Ammonsalzes auf 150—160° erhielten wir unter Abspaltung von H₂O und NH₃ und teilweiser Sublimation einen Rückstand, der neben Oxysäure und harzigen Bestandteilen Oxysäureamid vom Schmp. 126 bis 128°, vgl. Tarbouriech¹⁾ (Schmp. 124°), enthält. Bucherer und Barsch haben aus dem früher schon erwähnten Körper vom Schmp. 85° einen solchen vom Schmp. 130° isoliert, der wohl das Amid gewesen sein dürfte.

Das bei der Verseifung des Oxynitri¹⁾ zur Oxysäure manchmal unbeabsichtigt und in großen Mengen entstehende Öl, das auch schon Bucherer²⁾ bei dieser Gelegenheit erhalten und beschrieben hat, konnte durch Kondensation von Keton und Oxysäure dargestellt werden; Bruttoformel: C₁₃H₂₀O₃.

Es wären für die Konstitution dieses Körpers folgende Formeln in Betracht zu ziehen:

¹⁾ Compt. rend. 149, 604—606 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 1869.

²⁾ Ber. 27, 1231 (1894).



Bei der Verseifung liefert der Körper äquimolekulare Mengen von Oxysäure und Keton. Für eine esterartige Bindung (Formel I und III) spricht die Unlöslichkeit in Natronlauge.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxysäure erhielten Bucherer und Barsch (a. a. O.) einen Körper vom Schmp. 153°. Bei der Wiederholung des Versuches unter gleichen und anderen Bedingungen erhielten wir den nämlichen Körper (Schmp. 155 bis 158°), der der Analyse nach (Bruttoformel: $C_{14}H_{23}O_6$) die Laktidsäure ist. Nebenbei entsteht viel harziges Produkt, aus dem das Säurechlorid — wenn überhaupt entstanden — nicht isoliert und nachgewiesen werden konnte.

Bei der Einwirkung von PBr_3 auf Oxysäure wurde die Entstehung des Oxysäurebromids bzw. des Br-Säurebromids erwartet. Aus dem Reaktionsprodukt konnte jedoch neben Ausgangsmaterial und Harz nur ein ranzig riechendes, mit Wasserdampf träge übergehendes Öl von gelblicher Farbe isoliert werden. Es ist beim längeren Kochen in Sodalösung oder Natronlauge nicht sonderlich leicht, aber vollständig löslich. Die sodaalkalische Lösung reduziert Kaliumpermanganat augenblicklich¹⁾.

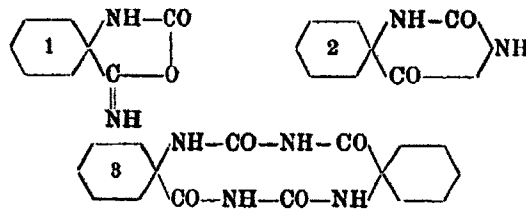
Nach den Angaben von Bucherer und Barsch sind Lösungen von Ammoniak auf Oxynitril bei niedriger und mittlerer Temperatur ohne Einwirkung.

Wir erhielten nach dem Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Oxynitril auf Zugabe von konz. HCl einen kristallinen Niederschlag, der der Analyse nach Aminonitrilchlorhydrat ist und der bei der Verseifung die erwartete Aminosäure lieferte.

Die Konstitution des bei der Einwirkung von Ammoncarbonat auf Oxynitril entstehenden Körpers vom Schmp. 215°

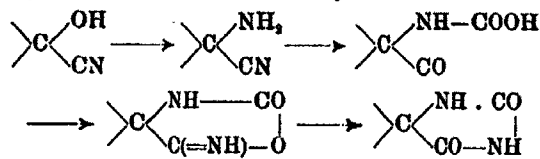
¹⁾ Näheres vgl. in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

war bisher noch nicht geklärt. Nach der Analyse des Körpers mit der Bruttoformel $C_8H_{12}N_2O_2$ kommen die folgenden Konstitutionsformeln in Frage:



Am besten im Einklange mit dem Verhalten des Körpers steht die zweite Formel, obwohl die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast die Zahl 307,0 ergibt; berechnet für das einfache Mol. 168,16.

Danach ist der Körper vom Schmp. 215° ein Hydantoin, und die Synthese durchläuft die folgenden Phasen:



Auf Grund dieses Reaktionsschemas wird es verständlich, warum Ammonchlorid und Ammonacetat, wie Bucherer und Barsch gefunden haben, den Körper vom Schmp. 215° nicht liefern können.

Die Reaktion Ammoncarbonat + Ketocyanhydrin haben wir auch auf das m-Methylcyclohexanoncyanhydrin und Acetoncyanhydrin übertragen. Dagegen stießen wir bei den Aldehydcyanhydrinen — Acetaldehyd und Benzaldehyd wurden zunächst in den Kreis der Untersuchung gezogen — auf gewisse Schwierigkeiten¹⁾.

Die aus der Verseifung des Körpers vom Schmp. 215° sowie aus anderen, später beschriebenen Versuchen stammende Aminosäure zeigt stets den gleichen Schmelzpunkt (im geschlossenen Rohr) 320° . Mischung ergab keine Depression. Zelinsky und Stadnikoff²⁾ geben den Schmp. $334\text{—}335^\circ$ (im geschlossenen

¹⁾ Näheres vgl. in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer und Steiner, vgl. dies. Journ., noch im Satz.

²⁾ Ber. 39, 1722 (1906).

Rohr) an. Zur Identifizierung unserer Aminosäure wurde das Cu-Salz und das Pikrat dargestellt, die genau die gleichen Eigenschaften, wie in der Literatur beschrieben (a. a. O.), besaßen. Bei der Diazotierung der Aminosäure entsteht die α -Oxysäure vom Schmp. 108°, nebenher jedoch ein Öl, das in seinen Eigenschaften dem auf S. 180 beschriebenen Reaktionsprodukt nahesteht.

Während die Verseifung des obenerwähnten α -Aminohexahydrobenzoesäurenitrils zur Aminosäure keine Schwierigkeiten bietet, liegt der Fall bei substituierten Aminonitrilen, wie sie Bucherer und Fischbeck durch Kondensation von Oxynitril mit aromatischen Monaminen erhalten haben, wesentlich anders. Bei der Verseifung des Kondensationsproduktes aus Anilin + Oxynitril konnten Bucherer und Fischbeck das Amid und die Säure isolieren. Durch Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril + β -Naphthylamin, Schmp. 117°, mit hochprozentiger H_2SO_4 erhielten wir einen Körper vom Schmp. 184–187°. Nach der Analyse ist der Körper das Amid. Er bildet mit kalter rauchender HCl ein Chlorhydrat vom Schmp. 222°. Eine Verseifung zur Säure unter verschieden gewählten Bedingungen ergab nur Harz.

Die Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril und Phenylhydrazin zum Amid ist nur innerhalb eng begrenzter Bedingungen zu erreichen, da man leicht entweder nur Ausgangsmaterial oder nur harzige Produkte erhält. Eine Verseifung mit 20prozent. HCl in der Hitze lieferte einen mit Wasserdampf flüchtigen, fäkalartig riechenden Körper vom Schmp. 116°, dessen Entstehung wahrscheinlich erleichtert wird durch den Umstand, daß das Phenylhydrazinonitril zu den wirklichen Hydrazoverbindungen rechnet, deren Überführbarkeit in Carbazol neuerdings durch die Untersuchungen von Bucherer und seinen Mitarbeitern¹⁾ bekannt geworden ist. Als Indolderivat besitzt es alle charakteristischen Merkmale: Geruch, Flüchtigkeit im Wasserdampfstrom, Röten eines mit HCl befeuchteten Fichtenspanns. Sein Schmelzpunkt liegt 2° höher wie bei dem von Baeyer²⁾ aus dem entsprechenden Phenylhydrazon

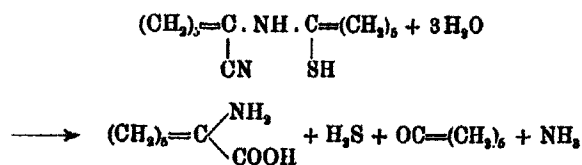
¹⁾ Dies. Journ. 77, 403 (1908).

²⁾ Ann. Chem. 278, 88 (1894).

dargestellten Tetrahydrocarbazol. Das Indolderivat entsteht auch bei der zuvor erwähnten Verseifung des Kondensationsproduktes mit 90prozent. H_2SO_4 stets in geringer Menge.

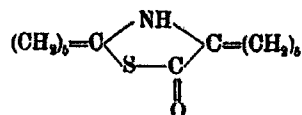
Obschon die Frage, ob das Phenylhydrazinonitril symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut ist, durch die eben erwähnte Tetrahydrocarbazolbildung im Sinne der symmetrischen Konfiguration geklärt schien, wurde es trotzdem durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd auf sein chemisches Verhalten untersucht. Es wurde dabei jedoch Benzalphenylhydrazon erhalten. Wahrscheinlich also erleidet das Kondensationsprodukt eine vollkommene Spaltung in seine Bausteine. Als wir die Einwirkung von Ammonsulfid auf das α -Oxyhexahydrobenzoesäurenitril untersuchten, erhielten wir einen Körper vom Schmp. 225° , dem nach den Analysen die Bruttoformel $C_{13}H_{23}N_2S$ zukommt. Ein Vergleich der beiderseitigen Bruttoformeln ergibt, daß man den neuen Körper aus dem oben erwähnten vom Schmp. 195° ableiten kann, indem man den Brückensauerstoff durch NH und die Hydroxylgruppe durch SH ersetzt. Der Reaktionsvorgang mußte demnach ein analoger sein wie bei dem Körper vom Schmp. 195° und unter HCN-Abspaltung verlaufen.

Die Verseifung mit verdünnten Säuren lieferte unter H_2S -Abspaltung die der folgenden Umsetzung entsprechenden Produkte:

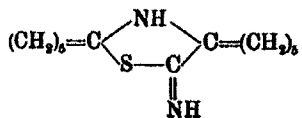


Die Kondensation mit Ammonsulfid liefert gute Ausbeuten, ist aber, bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, an einen langen Zeitraum gebunden. Allgemein angewandt wurde ein Schwefelammonium, das möglichst frisch hergestellt und nur ganz schwach gelb gefärbt war. Frisch hergestelltes farbloses Ammonsulfhydrat gibt neben wenig normalem Produkt ein gelbes Öl mit einem Übelkeit erregenden Geruch. Im Gegensatz hierzu gibt Ammonsulfhydrat, das schon deutlich gelb gefärbt ist, gute Ausbeuten. Das Kondensationsprodukt

bildet mit rauchender HCl ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 270—271° (u. Zers.). In Wasser ist der Körper vom Schmp. 225° unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Von Alkalien wird er selbst durch Kochen nicht verändert. Der Körper ist ferner in verdünnter H₂SO₄ in der Wärme löslich und fällt beim Erkalten unverändert zum Teil wieder aus. Löst man den Körper in konz. H₂SO₄ in der Wärme, so erhält man beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser einen Körper vom Schmp. 105°, der nach der Analyse der Formel



entspricht und im Gegensatz zum Ausgangskörper in Äther leicht löslich ist. Möglicherweise besitzt auch das Ausgangsmaterial vom Schmp. 225° eine ähnliche Konstitution:



Der Körper vom Schmp. 105° wurde bei Wiederholungen mehrmals nur rein zufällig erhalten.

Es ist uns gelungen, der Verbindung vom Schmp. 225° analoge Körper zu erhalten, indem wir diese Reaktion auf das m-Methylcyclohexanon-, Aceton- und Methyläthylketon-Cyanhydrin übertrugen. Bei Diäthylketoncyanhydrin gelang es zwar, eine Reaktion herbeizuführen, doch reichte die dargestellte Menge, die aus dem Reaktionsprodukt schwer zu isolieren ist, nicht für eine Analyse. Acetaldehyd- und Benzaldehydcyanhydrin lieferten stets nur harzige Produkte. Bei dem Versuche, Methylamin bzw. Anilin in Gemeinschaft mit H₂S auf Cyclohexanoncyanhydrin einwirken zu lassen, entstand in letzterem Falle Anilinohexahydrobenzoesäurenitril vom Schmelzpunkt 73°, im ersteren dagegen ein S-haltiger Körper vom Schmp. 220°; mit dem Körper vom Schmp. 225° gemischt, ergab er keine Schmp.-Depression.

Praktischer Teil

Die Darstellung der Bisulfitverbindung des Cyclohexanons und die Darstellung des α -Oxyhexahydrobenzoesäurenitrils aus der Bisulfitverbindung erfolgten in üblicher Weise. Die Ausbeute an abgeschiedener Bisulfitverbindung betrug 94% und an Nitril 86,2%. Die Bisulfitverbindung und das Cyanhydrin des *m*-Methylcyclohexanons wurden in analoger Weise dargestellt, und wir erhielten dabei an Bisulfitverbindung 89,6% und an Cyanhydrin 67%.

1a. Versuch, Cyclohexanoncyanhydrin durch Vakuumdestillation zu reinigen

Angewandte Substanzmenge 46 g.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 100°	bis 81°	32 mm	I. nicht einheitlich Vorlauf einige Tropfen.
116—140°	81°	49/47 mm	II. 40,6 g.

Die II. Fraktion wurde nochmals destilliert.

Angewandte Substanzmenge 40,6 g.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 70°	37—51°	27/29 mm	I. 3,9 g
70—74°	51—55°	27/29 mm	II. 25,2 g
			Kolbenrückstand 5,8 g
			34,4 g

Der Verlust erklärt sich durch unvollkommene Verdichtung und durch HCN-Abspaltung. Der Geruch des Ketons (Sdp.₇₆₀ 155°) wird bei der 2. Destillation intensiver, während der Blausäuregeruch abnimmt.

1b. Verseifung des Cyclohexanoncyanhydrins zur α -Oxyhexahydrobenzoesäure

31,2 g Cyanhydrin ($\frac{1}{4}$ Mol.) werden mit 80 ccm 37prozent. HCl bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die homogene Flüssigkeit ist nach dieser Zeit vollständig krystallinisch erstarrt¹⁾ und wird nun 5 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Sie verflüssigt sich dabei und scheidet an der Oberfläche ein Öl

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Barsch, a. a. O., S. 163.

ab. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Krystalle mit der hinreichenden Menge kalten Wassers in Lösung gebracht. Die Lösung wird 2 mal ausgeäthert, der Äther mit Na_2SO_4 getrocknet und auf dem Wasserbad verjagt. Der noch flüssige Rückstand wird im Vakuumexsiccator getrocknet. Er erstarrt zu fettglänzenden, schuppenförmigen Krystallen. Diese werden aus 180 ccm Benzol umkrystallisiert; Ausbeute 36 g (83%), Schmp. 108°.

2. Nebenprodukte bei der Darstellung der Verbindung vom Schmp. 195° aus Cyclohexanocyanhydrin und konz. HCl

Dadurch, daß wir, nach der Einwirkung der konz. Salzsäure auf das Oxynitril bei Zimmertemperatur, behufs Gewinnung der Nebenprodukte einen etwas anderen Weg einschlugen wie Bucherer und Barsch, glückte es uns, rascher zum Ziele zu gelangen und vor allem das Säureamid abzutrennen.

Die salzsaure Mutterlauge und das Waschwasser wurden vereinigt, mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt (vgl. S. 130) und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde gepulvert und 3 mal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht. Beim Erkalten der vereinigten Benzolmengen schieden sich 2,8 g (19,6%) Oxysäureamid vom Schmp. 122—126°¹⁾ aus. Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 5,65 g Oxysäure vom Schmp. 108°.

Gesamtausbeute:

Verbindung vom Schmp. 195° ²⁾	2,95 g = 26,5 %
Oxysäureamid	2,8 g = 19,6 %
Oxysäure	5,65 g = 39,2 %
	86,3 %

Analyse der Verbindung vom Schmp. 195°

0,1812 g Subst.: 0,4638 g CO_2 , 0,1548 g H_2O . — 0,1802 g Subst.: 9,3 ccm N (16°, 756 mm).

Ber. C 70,0	H 9,5	N 6,3	O 14,35
Gef. „ 69,83	„ 9,56	„ 6,06	„ 14,55

¹⁾ Die reine Substanz schmilzt nach Bucherer u. Dahlem (vgl. die folgende Veröffentlichung) bei 130°.

²⁾ Über die Konstitution der Verbindung vgl. besonders auch die nachfolgende Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem.

3. Darstellung des Ammonsalzes¹⁾ der α -Oxyhexahydrobenzoesäure

14,4 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Oxysäure werden in 10 ccm H_2O und 20 ccm NH_4OH (25 Prozent.) gelöst. Die auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampfte Reaktionsmasse wird gepulvert und im Exsiccator getrocknet (15,57 g). Das rohe Ammonsalz wird mit 150 ccm 90prozent. Alkohol übergossen, rasch zum Sieden erhitzt (unter Vermeidung allzulangen Kochens, vgl. S. 130) und durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten krystallisieren farblose Blättchen, die abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute an reinem Ammonsalz 8,6 g (53% berechnet auf Oxysäure); Schmelzpunkt (im geschlossenen Rohr) 178—198°.

NH_3 -Bestimmung: Angewandt 1,04 g Ammonsalz; vorgelegt 25 ccm n/1 HCl; davon wurden durch NH_3 verbraucht 6,48 ccm.

Ber. HH_3 10,54 Gef. NH_3 10,61

4. Darstellung des Amids der α -Oxyhexahydrobenzoesäure durch Erhitzen des Ammonsalzes

4,03 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) rohes Ammonsalz (vgl. oben) werden 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Es entweichen NH_3 und H_2O ; es sublimiert etwas Oxysäure und Ammonsalz. Die dunkelbraune Masse wird mit überschüssiger Soda auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zerkleinert und mit 30 ccm siedendem Benzol 3 mal extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Nadeln oder Blättchen aus. Ausbeute: 1,95 g (48,5%); Schmp. 128° (gereinigt 130°).

0,1922 g Subst.: 17,1 ccm N (21°, 752 mm).

Ber. N 9,79 Gef. N 10,22

Beim Eindampfen der benzolischen Lösung hinterbleibt 0,17 g Harz. Der bei der benzolischen Extraktion ungelöste Rückstand ergibt nach dem Ansäuern und Ausäthern 1,66 g Oxysäure (37%).

¹⁾ Vgl. hierzu Bucherer u. Barsch, a. a. O., sowie Bucherer u. Dahlem, a. a. O.

5. Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Cyclohexanon und α -Oxyhexahydrobenzoesäure mittels konz. HCl

14,4 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Oxysäure und 9,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Keton werden mit 100 cem 36 procent. HCl unter Rückfluß 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung, auf der ein dunkelgefärbtes Öl schwimmt, 2 mal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird dann 2 mal mit 10 procent. Na_2CO_3 -Lösung, 2 mal mit konz. NaHSO_3 -Lösung, einmal mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 189°	149—155°	28 mm	Vorlauf 8 Tropfen
189—210°	156—159°	28 mm	I. farbloses, dickes Öl, 4,7 g
bis 225°	bis 175°	21 mm	Zersetzungsämpfe

Der Kolbenrückstand (3,37 g) ist eine durchscheinend braungelbe, zähe Masse und ist Ketonharz. Fraktion I lieferte durch nochmalige Destillation ein schwer flüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt; Schmp. 25—26°¹⁾.

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
184—191°	145—160°	20 mm	Vorlauf
bis 220°	bis 167°	20 mm	I.

Geruchlos. Unlöslich in Sodalösung und Natronlauge. KMnO_4 -Lösung wird nicht reduziert. Es reagiert ganz schwach sauer auf Lackmus.

0,1973 g Subst.: 0,5087 g CO_2 , 0,1570 g H_2O .

Ber. C 69,64	H 8,94	O 21,39
Gef. „ 70,85	„ 8,90	„ 20,74

Aus der zum Ausschütteln benützten Sodalösung wurden noch 0,85 g eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls und 5,4 g Oxysäure gewonnen.

Um bessere Ausbeuten zu erhalten, wurde der Versuch mit dem doppelten der theoretischen Menge Keton wiederholt.

Angewandt 7,2 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Oxysäure und 9,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Keton. Ausbeute an einmal destilliertem Öl vom Schmelzpunkt 25—26°: 8,6 g.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz liegt bei 39°.

Um zu beweisen, daß dieses Öl nicht mit verharztem Cyclohexanon identisch ist, wurden 9,8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Keton und 50 ccm 20 prozent. HCl 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierbei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das durch 2 maliges Ausäthern isoliert wird. Der Äther wird mit Bisulfidlösung und darauf mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Eine Destillation des hinterbliebenen Öls ergab:

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 194°	148—146°	19 mm	3 Tropfen Vorlauf
bis 230°	bis 162°	19 mm	1,6 g gelbliches, pfefferminzartig riechendes, zuletzt schwache Zersetzung

Kolbenrückstand 3,8 g Ketonharz.

Das Destillat ist anscheinend identisch mit dem Vorlauf von der 2. Destillation des Öles vom Schmp. 25—26° (vgl. oben).

Das bei Vers. 1 b zum Umkrystallisieren der unreinen Oxy-säure verwandte Benzol (vgl. S. 137) wurde auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterblieben 7,5 g eines Öles, das wie oben mit Soda und Bisulfit gereinigt wurde.

Eine Destillation ergab:

Badtemp.	Innentemp.	Druck	Frakt.
bis 168°	156—158°	12/15 mm	I. Vorlauf einige Tropfen
168—175°	156—158°	12/15 mm	II. 5,0 g dickflüssiges Öl
bis 210°		12/15 mm	III. 0,8 g Nachlauf

Das so erhaltene Öl zeigt die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie das oben aus Keton und Oxy-säure erhaltene.

0,1705 g Subst.: 0,4340 g CO₂, 0,1408 g H₂O.

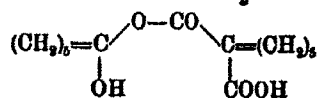
Ber. C 69,64	H 8,94	O 21,39
Gef. „ 69,44	„ 9,03	„ 21,53

Verseifung dieses öligen Nebenproduktes mit alkoholischem Kali

2 g reines, käufliches Ätzkali werden in 20 ccm Wasser gelöst, unter Zugabe von 50 ccm gew. Äthylalkohol und 2,24 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) dieses Öls. Nach 3 stündigem Kochen unter Rückfluß wird die Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt und in 200 ccm H₂O gegossen. Nach 2 maligem Ausäthern, Trocknen

und Verjagen des Äthers hinterbleiben 1,05 g Öl (47%), das als ein Kondensationsprodukt des Ketons anzusprechen ist. Die alkalische Flüssigkeit wird angesäuert, gleichfalls 2 mal ausgeäthert und ergibt 1,24 g rohe Oxysäure (= 54,5%).

6. Darstellung der Lactidsäure der α -Oxyhexahydrobenzoesäure mittels SOCl_2



3,6 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) Oxysäure werden mit 25 ccm Benzol überschichtet und mit 3 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) SOCl_2 versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt eine langsame Gasentwicklung ein, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad bald sehr stürmisch wird. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen läßt man erkalten und saugt die abgeschiedenen Krystalle ab. Nach dem Trocknen über Ätzkali (0,52 g) zeigen sie den Schmp. 156—158°. Beim Einengen des Filtrats auf $\frac{1}{6}$ des Volumens scheiden sich noch 0,36 g unreine Krystalle (Schmp. 134—150°) ab. Gesamtausbeute 0,88 g (26,7%). Ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials verharzt.

Bei einem anderen Versuch, bei dem die gleichen Mengen an Ausgangsmaterial angewandt wurden, an Benzol jedoch nur 10 ccm, und bei dem nur 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt wurde, erhielten wir 0,71 g (24,1%) vom Schmp. 150 bis 156,5°¹⁾ neben ebenfalls viel Harz. Die Säure ist löslich in Alkalien und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0,1700 g Subst.: 0,3852 g CO_2 , 0,1223 g H_2O .

Ber. C	62,19	H	8,21	O	29,6
Gef. „	61,82	„	8,05	„	30,13

7. Einwirkung von PBr_5 auf α -Oxyhexahydrobenzoesäure

67 g (etwa $\frac{1}{2}$ Mol.) Oxysäure wurden mit 200 g (etwa $\frac{1}{2}$ Mol.) PBr_5 unter Eiskühlung durchgeschüttelt und darauf bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage stengelassen. Unter heftiger HBr -Entwicklung und starkem Schäumen verflüssigte sich der größte Teil des Reaktionsproduktes zu einer braunen,

¹⁾ Die reine Säure schmilzt bei 163°.

sirupösen Flüssigkeit, die unter kräftigem Rühren in 1 Liter Eiswasser gegossen wurde. Eine dunkelbraune, zähe Masse blieb ungelöst. Nach Dekantieren wurde sie im Vakuum-exsiccator über KOH getrocknet; 43,85 g. Sie ist hygroskopisch und Br-haltig. Eine Identifizierung gelang vorläufig¹⁾ nicht.

8. Oxynitril und Ammoniak

a) Aminonitril-Chlorhydrat

In 12,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Cyclohexanoncyanhydrin wird während 2—3 Stunden ein langsamer, durch Natronkalk getrockneter und von CO₂ befreiter Ammoniakstrom geleitet. Danach wird die Flüssigkeit mit 7 ccm konz. HCl versetzt. Der entstandene Krystallbrei wird auf der Nutsche mit 20 ccm Äther gewaschen. Ausbeute 7,98 g (49,8%); Schmp. 186—195°.

0,1880 g Subst.: 0,1700 g AgCl. — 0,1934 g Subst.: 27,6 ccm N (15,5°, 763 mm).

Ber. Cl 22,08 N 17,44 Gef. Cl 22,45 N 16,98

b) Verseifung des Aminonitrilchlorhydrates zur Aminosäure

8 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) Aminonitrilchlorhydrat werden 3 Stunden mit 50 ccm 50 prozent. H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser wird mit BaCO₃ neutralisiert, heiß durch Faltenfilter filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Nach dem Trocknen im Exsiccator (6,34 g = 88%) haben die Krystalle (im geschlossenen Rohr) den Schmp. 320°, ein Zeichen, daß freie Säure und nicht etwa Ba-Salz entstanden ist, wie sich auch bei der Prüfung mit H₂SO₄ ergibt.

Die Aminosäure ist ein loses, weißes Pulver von süßem Geschmack; sie ist löslich in Wasser, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; in Eisessig hingegen ist sie in der Hitze leicht löslich.

0,1786 g Subst.: 0,3305 g CO₂, 0,1474 g H₂O. — 0,1604 g Subst.: 13,7 ccm N (21°, 757 mm).

Ber. C 58,75 H 9,16 N 9,79
Gef. „ 58,12 „ 9,23 „ 9,85

2,86 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Aminosäure werden mit 22 ccm 36 prozent.

¹⁾ Vgl. die folgende Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem.

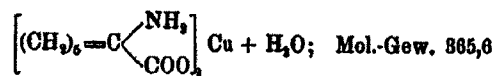
HCl auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; nach dem Trocknen über Ätzkali wurden 3,29 g erhalten (92% d. Th.).

0,2069 g Subst. lieferten 0,1658 g AgCl.

Ber. Cl 19,75

Gef. Cl 19,82

Darstellung des Cu-Salzes der α -Aminohexahydrobenzoesäure



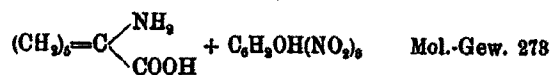
0,83 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, werden in reines $\text{Cu}(\text{OH})_2$ übergeführt; darauf wird das in Wasser suspendierte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit einer Lösung von 0,98 g Aminosäure in 40 ccm H_2O zusammengegeben. Das Cu-Salz fällt sofort aus. Die Flüssigkeit wird auf 250 ccm ergänzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Durch Einengen des Filtrats auf 25 ccm wird das Cu-Salz zur Krystallisation gebracht, abgesaugt, mit 20 ccm H_2O gewaschen und getrocknet; 0,95 g (78,2%).

0,1953 g Subst.: 0,0420 g CuO.

Ber. Cu 17,6

Gef. Cu 17,18

Darstellung des Pikrats



1,44 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Aminosäure werden heiß in 50 ccm H_2O gelöst und zu einer gleichfalls heißen Lösung von 2,29 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Pikrinsäure in 22 ccm Alkohol gegeben. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte des Volumens eingeeengt; nach dem Erkalten werden die Krystalle (gelbe Nadeln) abgesaugt und getrocknet (3,5 g). Durch Einengen der Mutterlauge wird eine 2. Krystallisation gewonnen (trocken 0,105 g); Gesamterbeute 3,6 g (97%).

0,2090 g Subst.: 27,3 ccm N (19°, 758 mm).

Ber. N 15,81

Gef. N 15,24

Diazotierung der Aminosäure

4,79 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Aminosäure werden in 100 ccm H_2O unter Zusatz von 26,4 ccm 36 prozent. HCl gelöst. In diese Lösung wird bei 10—15° eine Lösung von 10,1 g NaNO_2

(4fache der berechneten Menge) in 50 ccm H_2O hinzugegeben. Nach eintägigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man die Abscheidung eines hellgelb gefärbten Öls. Um die salpetrige Säure zu zerstören, wird die Flüssigkeit unter Zusatz von 2 g Harnstoff kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung ausgeäthert; es hinterbleiben nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers 3,6 g eines rotgefärbten, ranzig riechenden, zum Teil krystallin erstarrenden Öls, das mit Wasserdampf destilliert wird. Aus dem Destillat ließen sich durch Ausäthern 0,9 g Öl (21,3%) gewinnen. Aus dem bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Teil wurden 1,51 g rohe Oxysäure und 0,45 g Harz isoliert.

9. Oxynitril und festes Ammoncarbonat¹⁾

12,5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Cyclohexanoncyanhydrin werden mit 15,7 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) festem, gepulvertem Ammoncarbonat zusammengegeben und 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Unter NH_3 -Entwicklung und teilweiser Verflüssigung erhält man nach dem Erkalten einen krystallinen Niederschlag, der auf der Nutsche mit wenig Wasser und Äther ausgewaschen wird. Ausbeute an trockner Substanz 10,2 g (81%); nach dem Umkrystallisieren aus siedendem 98 prozent. Alkohol (8,55 g) zeigt die Verbindung den Schmp. 215°.

0,1724 g Subst.: 0,3609 g CO_2 , 0,1153 g H_2O . — 0,1867 g Subst.: 26,1 ccm N (20°, 745 mm).

Ber. C	57,1	H	7,25	N	16,67	O	19,05
Gef. „	57,11	„	7,48	„	15,86	„	19,45

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: Angewandte Substanz: 0,0192 g; angew. Campher: 0,2034 g. Schmelzpunkt d. Campher 175°; Depression: 12,3°.

Ber. für das einfache Mol. = 118,16; Gef.: 807,0.

Von den Eigenschaften dieses Körpers vom Schmp. 215° wäre noch die leichte Löslichkeit in Alkalien zu erwähnen; beim Ansäuern fällt der Körper unverändert wieder aus. Auch in Ammoniak ist der Körper löslich; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung erhält man auffallenderweise den in Wasser schwer löslichen Körper zurück.

¹⁾ Vgl. dagegen Bucherer u. Barsch, a. a. O.

Die Kondensation von Ammoncarbonat mit m-Methylcyclohexanoncyanhydrin und mit Acetonecyanhydrin wurde in analoger Weise bei einer Temperatur von 50—60° durchgeführt.

Die Ausbeute aus m-Methylcyclohexanoncyanhydrin betrug 0,6 g = 18%; Schmp. 160—208°. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, besaß die neue Verbindung den Schmp. 210 bis 214°. Eine Verseifung wurde nicht durchgeführt.

Aus Acetonecyanhydrin erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 143—172°. Nach der Umkrystallisation aus Xylol stieg der Schmelzpunkt auf 168—173°¹⁾.

10. α -Oxyhexahydrobenzoesäurenitril und Phenylhydrazin

Verseifung des Hydrazinonitrils zum Amid

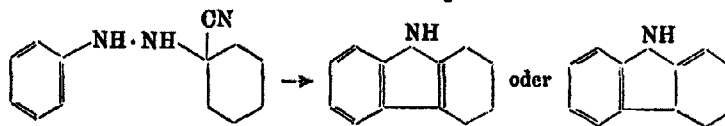
5,4 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) des Nitrils werden in 80 g 90 prozent. H_2SO_4 bei etwa 70° gelöst. Darauf läßt man die bräunliche Lösung 4 Tage stehen. Nach dieser Zeit wird die Lösung in 200 ccm H_2O gegossen, der gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, alsdann der abgeschiedene, harzige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 2 mal mit je 10 ccm Äther dekantiert. Der zurückbleibende Brei wird auf Ton gestrichen und in der 20 fachen Menge 50 prozent. Alkohols heiß gelöst. Die beim Erkalten ausfallenden weißen Nadeln werden abgesaugt. Ausbeute: 0,96 g = 16%; Schmp. 124—128°.

0,1855 g Subst.: 29,8 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. N 18,06 Gef. N 18,66

Das Amid ist in 10 prozent. H_2SO_4 in der Kälte leicht löslich, mit verdünnter HCl bildet es ein sehr schwer lösliches Chlorhydrat.

11. Darstellung des Tetrahydrocarbazols durch Kochen des Hydrazinonitrils mit 20 prozent. HCl



10,8 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) des Nitrils werden mit 100 ccm 20 prozent. HCl unter Rückfluß 12 Stunden gekocht, wobei ein nicht un-

¹⁾ Die reine Substanz schmilzt bei 174—175°.

beträchtlicher Teil des Reaktionsproduktes verharzt. Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein bereits im Kühler erstarrendes Öl von fäkalartigem Geruch sehr träge übergeht (1 g Substanz erfordert 2 Liter Wasser); Ausbeute 3,84 g (47 %); Schmp. 116°. Die Substanz ist sofort analysenrein und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus siedendem 50 Prozent. Alkohol den gleichen Schmelzpunkt.

0,1876 g Subst.: 0,5801 g CO₂, 0,1822 g H₂O. — 0,2152 g Subst.:
15,4 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. C	84,2	H	7,66	N	8,18
Gef. „	84,36	„	7,88	„	8,92

Kochen des Hydrazinonitrils mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd

5,4 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) des Nitrils werden mit einer Lösung von 2,6 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) Benzaldehyd in 40 ccm 96 Prozent. Alkohol 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt und im Exsiccator getrocknet; 2,65 g (54 %); Schmp. 154°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Benzalphenylhydrazon ergab keine Depression.

0,2017 g Subst.: 25,3 ccm N (19°, 759 mm).

Ber. N	14,29	Gef. N	14,64
--------	-------	--------	-------

Verseifung des Kondensationsproduktes aus Oxynitril und β -Naphthylamin zum Amid

2,5 g Nitril ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden fein gepulvert und bei 40—45° in 100 g 90 Prozent. H₂SO₄ eingetragen. Im Verlauf einer Stunde geht das Pulver in Lösung; danach wird abgekühlt und die Mischung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man gießt die Lösung unter Kühlung in 500 ccm H₂O, saugt ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak (Kühlung!) bis zur ammoniakalischen Reaktion. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet, danach in 45 ccm siedendem 96 Prozent. Alkohol gelöst. Nach dem Einengen des Filtrats auf $\frac{2}{6}$ des Volumens krystallisieren beim Abkühlen weiße Nadeln aus, die abgesaugt werden. Ausbeute: 1,57 g (59 %); Schmp. 184—187°.

0,2080 Subst.: 19,2 ccm N (20°, 965 mm).

Ber. N	10,42	Gef. N	10,68
--------	-------	--------	-------

Chlorhydrat des β -Naphthylaminocarbonsäureamids

1,34 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) des Amids werden mit 40 ccm 37 procent. HCl unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen gelassen. Danach wird der Niederschlag abgesaugt, mit 10 ccm H_2O gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Ausbeute: 1,25 g (82%); Schmp. 210—222°.

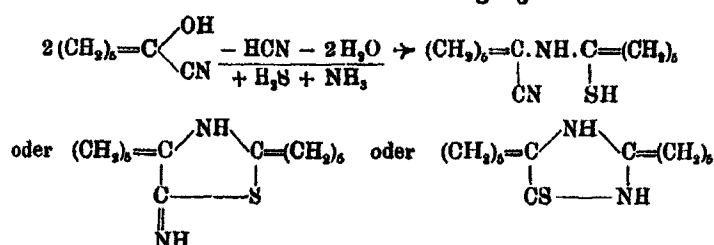
Durch Erwärmen mit der berechneten Menge n/10-Natronlauge wird das Amid zurückgebildet.

Kochen des β -Naphthylaminonitrils mit 26 procent. HCl

2,5 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden mit 100 ccm 20 procent. HCl 11 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von wenig Harz krystallisieren beim Erkalten schuppenförmige Blättchen, die im Vakuum über Ätzkali getrocknet werden. Ausbeute: 1,35 g (75%); Schmp. 248°.

0,2090 g Subst.: 0,1668 g AgCl.

Ber. Cl 19,81 für β -Naphthylaminchlorhydrat Gef. Cl 19,68

Einwirkung von Schwefelammonium auf Cyanhydrine unter wechselnden Bedingungen

1. 3,15 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) Cyanhydrin aus Cyclohexanon werden mit 16 ccm ($\frac{1}{30}$ Mol.) frisch hergestelltem 20 procent. Schwefelammon $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gemischt und noch mit 10 ccm Alkohol versetzt. Die klare Lösung bleibt verschlossen stehen. Nach etwa einer Woche wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und im Exsiccator getrocknet; 2,1 g (70,7%); Schmp. 206—221°. Nach einer weiteren Woche haben sich noch weitere 0,23 g (8%) abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren der Substanz aus der 10 fachen Menge siedenden Toluols zeigt sie den Schmp. 225°.

0,1903, 0,1726 g Subst.: 0,4633, 0,4184 g CO₂, 0,1631, 0,1490 g H₂O.
 — 0,2065 g Subst.: 20,8 ccm N (18°, 764 mm). — 0,2067, 0,2066 g Subst.:
 0,2021, 0,2018 g BaSO₄.

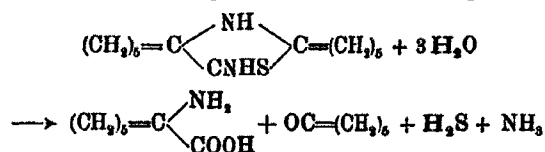
C ₁₃ H ₂₇ N ₂ S	Ber. C 65,8	H 9,47	N 11,77	S 13,45
	Gef. „ 66,2	„ 9,59	„ 11,8	„ 13,41

2. 6,3 g Cyanhydrin ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit ($\frac{1}{10}$ Mol.) frisch
 bereitetem 30 prozent. Ammonsulhydrat (NH₄HS) versetzt,
 unter Zugabe von 20 ccm Alkohol. Neben wenig Kondensa-
 tionsprodukt entstand ein klares, farbloses Öl, das nicht
 näher untersucht wurde.

3. Läßt man das Sulhydrat einige Zeit stehen und macht
 den gleichen Ansatz mit der inzwischen gelb gefärbten Lösung,
 so beträgt die Ausscheidung 4,68 g (77,5 %); Schmp. 211—220°.

4. Zu 6,3 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Cyanhydrin fügt man 16 ccm gelbes
 Schwefelammon (Am₂S_{1,8}), hergestellt durch Lösen von 1 g S
 in 16 ccm der unter 1 benutzten Schwefelammonlösung. Nach
 Zugabe von 25 ccm Alkohol wird die Mischung bei Zimmer-
 temperatur 10 Tage stehen gelassen. Danach wird der ent-
 standene Niederschlag abgesaugt, der trocken eine rötlichgelbe
 Farbe besitzt: 1,25 g (21 %); Schmp. 210°. Das Filtrat wird
 mit 100 ccm H₂O verdünnt, wobei sich ein rotgelbes, schweres
 Öl abscheidet, das nach einiger Zeit vollständig erstarrt. Nach
 dem Abfiltrieren und Trocknen ist die Masse noch immer
 etwas zähe und klebrig. Schmp. 70—75°; nähere Untersuchung
 steht noch aus.

Verseifung
 des schwefelhaltigen Kondensationsproduktes



2,4 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) des Kondensationsproduktes werden mit
 50 ccm 10 prozent. H₂SO₄ 18 Stunden unter Rückfluß gekocht.
 Unter H₂S-Abspaltung geht die Substanz allmählich in Lösung.
 Nach dem Erkalten wird 2 mal ausgeäthert; es hinterbleibt
 nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers ein Öl (0,8 g),
 das nur spurenweise mit Hydroxylamin reagiert, also bereits
 verharztes Keton ist. Die Schwefelsäure wird mit BaCO₃ neu-

traliert und der aus BaCO_3 und BaSO_4 bestehende Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad zur Trockne erhält man 1,1 g α -Aminohexahydrobenzoesäure (91,5%; Schmp. 320°).

Darstellung des Chlorhydrats des S-haltigen Körpers vom Schmp. 225°.

1,2 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) des Körpers werden auf dem Wasserbad mit 10 ccm 37 procent. HCl zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird gepulvert und mit 35 ccm absolutem Methylalkohol extrahiert; erhalten: 1 g (72,5%); Schmp. 270—271°.

0,1855 g Subst.: 0,1013 g AgCl.

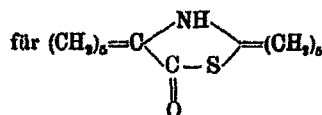
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SCl}$ Ber. Cl 12,91 Gef. Cl 13,51

Verhalten des S-haltigen Körpers gegen konz. H_2SO_4 .

1,2 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) werden bei 50—60° in 10 ccm konz. H_2SO_4 5 $\frac{1}{2}$ Stunden lang erwärmt. Nach 3 tägigem Stehen wird mit 9 ccm Wasser unter Kühlung versetzt; nach 2 Stunden ist ein krystalliner Niederschlag entstanden, der abgesaugt, mit 50 ccm Wasser, auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute 0,65 g; Schmp. 109—169°. Es wird 2 mal mit siedendem Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und der Äther verdunstet. Erhalten 0,49 g; Schmp. 103—106°.

0,1897 g Subst.: 0,4426 g CO_2 , 0,1460 g H_2O . — 0,2085 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 753 mm). — 0,1594 g Subst.: 0,1680 g BaSO_4 .

Ber. C 65,2 H 8,93 N 5,87 S 13,38
Gef. „ 65,73 „ 8,89 „ 5,96 „ 13,61



Versuche über das Verhalten der Cyanhydrine aus m-Methylcyclohexanon und Aceton gegenüber Schwefelammon

Der Versuch mit m-Methylcyclohexanon und Schwefelammon wurde analog wie oben unter 1. durchgeführt und ergab 52% Ausbeute an Kondensationsprodukt vom Schmp. 169 bis 176°.

0,1546 g Subst.: 0,1290 g BaSO₄.

Ber. S 12,09 Gef. S 11,45

Eine Verseifung des Körpers unter den gleichen Bedingungen wie oben lieferte die homologe Aminocarbonsäure. Schmp. 260°.

0,2060 g Subst.: 14 ccm N (20°, 753 mm).

C₈H₁₆NO₂ Ber. N 8,9 Gef. N 7,85

Acetoncyanhydrin (4,25 g) lieferte bei einem analogen Versuch mit farblosem Sulphydrat (vgl. oben) bemerkenswerterweise 2,38 g (60%) vom Schmp. 148—151°; einmal aus Xylol umkrystallisiert, 155—156°.

0,1920 g Subst.: 0,3713 g CO₂, 0,1594 g H₂O. — 0,1483 g Subst.: 0,2228 g BaSO₄.

Ber. C 53,1 H 8,93 S 20,22

Gef. „ 52,76 „ 9,29 „ 20,68

Eine Verseifung (1,6 g) lieferte die theoretische (1,03 g) Menge α-Aminoisobuttersäure, deren Schmelzpunkt in der Literatur nicht verzeichnet ist. Wir fanden für das Rohprodukt den Schmp. 311° (im geschlossenen Rohr). Einmal aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 322°.

0,2075 g Subst.: 25,8 ccm N (20°, 755 mm).

C₄H₉NO₂ Ber. N 13,59 Gef. N 14,39

Methyläthylketoncyanhydrin

2 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Cyanhydrin werden mit 3,3 ccm der obigen farblosen Ammonsulphydratlösung und 2 ccm Alkohol versetzt und im Exsiccator über H₂SO₄ einen Monat lang aufbewahrt, unter häufigem Erneuern der H₂SO₄. Nach dieser Zeit ist alles eingetrocknet. Es hinterbleibt ein zunächst öliger, allmählich krystallinisch werdender Rückstand von 0,89 g, der aus Benzin umkrystallisiert, den Schmp. 58—63° zeigt.

0,1344 g Subst.: 0,1732 g BaSO₄.C₇H₁₃N₂S Ber. S 17,2 Gef. S 17,7

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium
der Technischen Hochschule München

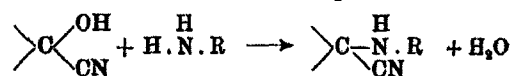
Über Oxynitrile ringförmiger Ketone

Von H. Th. Bucherer und Hans Barsch

(Eingegangen am 15. März 1934)

A. Theoretischer Teil

Die vorliegende Arbeit bezweckte vor allem eine Fortsetzung der von Bucherer und Fischbeck¹⁾ begonnenen Untersuchungen über die Reaktion zwischen Oxynitrilen und primären Aminen auf Grund der allgemeinen Gleichung:



Von bedeutendem Einfluß auf den Verlauf der Kondensation sind hierbei, wie sich gezeigt hat, die Substituenten, die in das Molekül des Amins eingetreten sind. Während z. B. das zweifach im Kern substituierte Cumidin, unter Bildung eines gut kristallisierten Körpers, in glatter Weise reagiert, gelang es nicht, die wäßrige Lösung von Natriumnaphthionat oder von sulfanilsaurem Natrium mit Oxynitril umzusetzen.

Besonderes Interesse bot ferner der von Bucherer und Fischbeck durch Kondensation des Oxynitrils (aus Cyclohexanon) mit festem Ammoncarbonat gewonnene Körper vom Schmp. 215°. Dieses hochschmelzende Produkt wurde von uns auch durch Schütteln einer wäßrigen Ammoncarbonatlösung mit Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur, besser jedoch beim Erwärmen, erhalten. Wir untersuchten außerdem die Frage, ob die Verbindung vom Schmp. 215° auch unter ganz abweichenden Reaktionsbedingungen, nämlich durch Kondensation des Gemisches von Cyclohexanon, festem Cyankalium und Ammon-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung, dies. Journ. [2] 140, 69 (1934).

carbonat bei gewöhnlicher Temperatur und in benzolischem Medium entstehen würde. Der Versuch entschied in bejahendem Sinne, während bezeichnenderweise unsere Versuche, das Oxynitril mit Ammoniakwasser, wäßriger Ammonacetatlösung, festem und gelöstem Ammonchlorid zu kondensieren, scheiterten. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß es uns nicht gelang, die Verbindung vom Schmp. 215° mit konz. Schwefelsäure in der Kälte — etwa zu einem Säureamid — zu verseifen. Dagegen wurde das von Bucherer und Fischbeck durch Verseifung mit 50prozent. Schwefelsäure gewonnene Aminocarbonsäuresulfat mit Natriumacetat in die freie Amino-(1)-cyclohexancarbonsäure-(1) übergeführt. Diese Säure wurde zuerst von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ durch Verseifung des aus Cyclohexanon, Cyankalium und Ammonchlorid in methylalkoholischer Lösung gewonnenen Reaktionsproduktes mit Salzsäure dargestellt. Das Zwischenprodukt vom Schmp. 215° ist von diesen Forschern jedoch aus leicht erklärlichen Gründen (vgl. unten) nicht isoliert worden, und der von uns nach den Angaben von Zelinsky und Stadnikoff ausgeführte Versuch zur Darstellung der Aminocarbonsäure ließ in bezug auf die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig. Bei dem Versuche, den Körper vom Schmelzpunkt 215° mit rauchender Salzsäure zur Aminocarbonsäure zu verseifen, erhielten wir das Produkt unverändert zurück. Auch ein Chlorhydrat des Körpers vom Schmp. 215° zu erhalten, glückte uns nicht.

Das Oxynitril des Cyclohexanons läßt sich besonders leicht auch mit Phenylhydrazin zu einem verhältnismäßig beständigen und prächtig krystallisierten Produkt schon bei gewöhnlicher Temperatur kondensieren. Hierbei ist mit der Entstehung von 2 isomeren Körpern zu rechnen.

Die später noch zu beschreibenden Versuche schließen die unsymmetrische Formel aus. Auch die Neigung, durch Oxidation in alkoholischer Lösung in eine rote, an Azobenzol erinnernde Substanz überzugehen, deutet auf die symmetrische Formel hin. Im Gegensatz zu dieser hervorragend glatten Reaktion gestaltete sich der Versuch, das Phenylhydrazin mit Cyclohexylbromid zu kondensieren, äußerst schwierig.

¹⁾ Ber. 39, 1722 (1906).

Bezüglich des ziemlich schwer verseifbaren Anilinonitrils aus Oxynitril und Anilin sei noch erwähnt, daß es uns gelang, durch Erhitzen mit 50prozent. Schwefelsäure unmittelbar das Anilino-Carbonsäuresulfat zu gewinnen; mit verdünnter Salzsäure wurde aus der freien Amino-Carbonsäure das Chlorhydrat vom Schmp. 211—212° dargestellt, das durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diazobenzolsulfonsäure die entsprechenden Azofarbstoffe lieferte. Da die unmittelbare Darstellung des Cyclohexylanilins aus dem träge reagierenden Cyclohexylbromid und Anilin einige Schwierigkeiten bereitete¹⁾, wurde u. a. untersucht, ob das obenerwähnte Anilino-Carbonsäurechlorhydrat beim trocknen Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet und auf die Weise das Cyclohexylanilinchlorhydrat entstehen läßt. Wie aber unsere Versuche lehrten, verläuft die Reaktion in einem ganz anderen Sinne, denn in dem Reaktionsprodukt ließ sich beim Kochen mit Natronlauge reichlich Anilin durch seinen Geruch und durch die Diazotierungsprobe nachweisen; ferner war beim Erhitzen des Chlorhydrats ein eigenartiger Geruch bemerkbar, wie er den hydrierten Benzoesäuren eigen ist, so daß vermutlich, unter Abspaltung von Anilinchlorhydrat, die Δ_1 -Tetrahydrobenzoesäure entstanden ist.

Die Cyclohexylanilincarbonsäure besitzt auch als Derivat des Phenyl-Glycens ein gewisses Interesse, da man hoffen konnte durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid einen indoxyartigen Körper zu erhalten²⁾. Nach längerem Kochen einer Lösung des Anilino-Carbonsäurechlorhydrats in Essigsäureanhydrid ist die Carbonsäure durch Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid nicht mehr nachweisbar. Der nach der Zerstörung des Anhydrids mit Wasser entstehende gelbbraune Rückstand ist in Ammoniak unlöslich. Diese Eigenschaft schließt die bloße Bildung eines Acetylderivates der Carbonsäure oder eines Diptides aus. Nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ist in Aussicht genommen.

Überraschende Ergebnisse wurden erhalten, als wir die Versuche zur Verseifung des Oxynitrils mit konz. Salzsäure zur α -Oxyhexamethencarbonsäure wieder aufnahmen. Die α -Oxy-

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Fischbeck, a. a. O.

²⁾ Vgl. D.R.P. 118240, Fndl. V, 940.

hexahydrobenzoesäure wurde zuerst von Bucherer¹⁾ synthetisch gewonnen.

Wir ließen das Gemisch von Oxynitril und rauchender Salzsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen und konnten schon nach mehreren Stunden beobachten, wie die Flüssigkeit zu einer krystallinen Masse erstarrte. So gelang es uns, als Zwischenprodukt, neben einem unten noch näher zu besprechenden Körper vom Schmp. 85°, einen bei 195—196° schmelzenden Körper zu isolieren, der zuerst für das Amid der Oxycarbonsäure gehalten wurde. Diese Annahme mußte jedoch aufgegeben werden, da Tarbouriech für das Amid den Schmelzpunkt 124° angibt und auch die Analyse, statt des für das Amid berechneten Stickstoffgehaltes von 9,79%, nur einen Wert von 6,05% ergab. Das Produkt vom Schmp. 195° läßt sich durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure nicht weiter verändern, wohl aber durch Kochen mit konz. Salzsäure, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, in die Oxysäure vom Schmp. 108° überführen. Der Körper vom Schmp. 195° ließ sich auch durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Seine Konstitution zu ermitteln, gelang vorläufig²⁾ nicht. Der obenerwähnte Körper vom Schmp. 85° ist in Wasser verhältnismäßig leicht löslich und geht beim Auswaschen der Verbindung vom Schmp. 195° mit Wasser in die Mutterlauge, aus der er durch Eindampfen gewonnen werden kann. Er entsteht auch bei dem Versuche der Verseifung des Körpers vom Schmp. 195° mit konz. Schwefelsäure in der Kälte und läßt sich aus der Mutterlauge der beim Eingießen in Wasser wieder erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 195° gewinnen. Dasselbe Produkt läßt sich auch aus dem Ammonsalz der Oxycarbonsäure darstellen. Zieht man den nach dem trockenen Erhitzen des Ammonsalzes hinterbleibenden Rückstand mit Äther aus, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Äthers die gleichen Krystalle vom Schmp. 85° ab. Durch Lösen der Verbindung vom Schmp. 85° in Soda, Eindampfen auf dem Wasserbade und Ausziehen mit Benzol

¹⁾ Ber. 27, 1281 (1894); vgl. auch Tarbouriech, Compt. rend. 140, 604—606, sowie Auwers u. Krollpfeifer, Ber. 48, 1389 (1915).

²⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 132 (1934).

läßt sich eine farblos krystallisierende, bei 130° schmelzende Substanz gewinnen, deren Konstitution noch nicht ermittelt¹⁾ werden konnte.

Es ist daher anzunehmen, daß das bei 85° schmelzende Produkt nicht einheitlich, sondern eine Komplexverbindung ist.

Die Oxycarbonsäure wurde der Behandlung mit Thionylchlorid unterworfen (Näheres vgl. im experimentellen Teil). Bei dem Versuch, die Oxyssäure mit Anilin zu kondensieren, zeigte sich, daß die OH-Gruppe, die sich in den Nitrilen als sehr reaktionsfähig erwiesen hatte, bei diesen Kondensationen mit Aminen und dgl. gegenüber der Carboxylgruppe zurücktritt. Das durch Einwirkung von Oxycarbonsäure auf Anilin entstandene Kondensationsprodukt ist in Natronlauge unlöslich; auch seine Unfähigkeit, sich mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu dem früher erwähnten Azofarbstoff kombinieren zu lassen, läßt keinen Zweifel darüber, daß schon bei Wasserbadtemperatur das Anilid gebildet worden ist. Die Reaktion ist durch einen raschen und glatten Verlauf ausgezeichnet. Durch Umsetzung der Oxycarbonsäure mit Phenylhydrazin ließ sich in bequemer Weise das Phenylhydrazid darstellen. Während das Oxynitril des Cyclohexanons sich mit aromatischen Aminen auf einfachem Wege zu wohlkrystallisierten Körpern kondensieren läßt, gelang es uns nicht, die entsprechenden Kondensationsprodukte aus dem Oxynitril des m-Methylcyclohexanons zu gewinnen. Auch unsere Versuche, diese Arylido-Nitrile durch Kondensation von m-Methylcyclohexanon mit Cyankalium und dem Chlorhydrat eines aromatischenamins, in Benzol als Suspensionsmittel, zu erhalten, hatten keinen Erfolg, sondern lieferten nur harzige Produkte.

Dagegen entsprach das Oxynitril aus o-Methylcyclohexanon in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber aromatischen Aminen durchaus dem Oxynitril des Cyclohexanons. So wurden das o-Methylcyclohexyl-Anilin- und p-Toluidin-Carbonsäure-Nitril dargestellt.

Das Kondensationsprodukt aus dem Oxynitril des o-Methylcyclohexanons und Ammoncarbonat stellt anscheinend auch nicht

¹⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit von Bucherer u. Brandt, a. a. O., sowie die nachfolgende von Bucherer u. Dahlem, a. a. O.

das *o*-Methyl- α -Aminocyclohexancarbonsäure-Nitril dar, sondern zeigt eine gewisse Verwandtschaft mit dem aus α -Oxycyclohexancarbonsäure-Nitril dargestellten Körper vom Schmp. 215° (vgl. S. 151). Es schmilzt bei 205° und weist nur etwa 75% des für das *o*-Methyl- α -Aminocyclohexancarbonsäure-Nitril berechneten Stickstoffgehaltes auf. Im Gegensatz zum Oxynitril des Cyclohexanons scheint sich das *o*-Methyl-derivat, das bereits Auwers und Krollpfeiffer nach der Ulteschen Methode gewannen¹⁾, mit Phenylhydrazin weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Erwärmung glatt kondensieren zu lassen, ferner gelang es uns auch nicht, dieses Nitril, in ähnlicher Weise wie das Oxynitril des Cyclohexanons, mit rauchender Salzsäure zu verseifen.

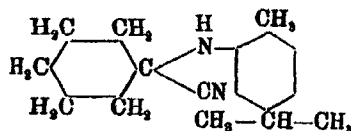
B. Experimenteller Teil

I. Versuche über das Oxynitril des Cyclohexanons

1. Kondensation des Oxynitrils mit aromatischen Aminen und deren Sulfonsäuren, sowie mit Phenylhydrazin

Versuch I

Kondensation des Oxynitrils mit Cumidin



Das Gemisch aus 6,25 g ($= \frac{1}{20}$ Mol.) Oxynitril und 7,5 g Cumidin wurde bei etwa 80° erwärmt. Nach 6 Stunden war die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt; das Kondensationsprodukt ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, wird dagegen von Benzol leicht gelöst. Es wurde daher abgenutscht und solange mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis sich im Filtrat, durch Diazotierung und Kupplung mit R-Salz, kein Cumidin mehr nachweisen ließ. Das Kondensationsprodukt, das auch in Äther, Alkohol und Ligroin leicht löslich ist, wurde umkrystallisiert, indem wir es in Ligroin lösten und das Lösungsmittel allmählich verdunsten ließen. Hierbei erhielten wir deutliche Krystallblättchen vom Schmp. 78°.

¹⁾ Ber. 48, 1889 (1915).

0,1899 g Subst.: 18,1 cem N (17°, 745 mm).

C₁₇H₂₄N₂ Ber. N 10,9 Gef. N 10,8

Versuch 2

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit Natriumnaphthionat

5,1 g (= $\frac{1}{60}$ Mol.) Natriumnaphthionat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 2,5 g Oxynitril versetzt. Weder bei Zimmertemperatur noch beim Erwärmen auf 76° trat trotz häufigen Umschüttelns die gewünschte Reaktion ein.

Versuch 3

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit sulfanilsaurem Natrium

10 g (= $\frac{1}{30}$ Mol.) sulfanilsaures Natrium wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 6,25 g Oxynitril versetzt. Das Flüssigkeitsgemisch wurde bei etwa 60° gehalten und ab und zu durchgeschüttelt, jedoch entstand selbst nach mehreren Tagen das erwartete Kondensationsprodukt nicht.

Versuch 4

Kondensation von Cyclohexanon, Cyankalium
und Ammoncarbonat

13 g (= $\frac{1}{5}$ Mol.) Cyankalium und 11,4 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.) Ammoncarbonat wurden fein gepulvert, gemischt und mit 20 g (= $\frac{1}{5}$ Mol.) Cyclohexanon versetzt. Als Suspensionsmittel diente Benzol. Nachdem die Mischung mehrere Wochen gestanden hatte und zwischendurch öfter durchgeschüttelt war, erhielten wir nach Zugabe von Wasser als Rückstand einen Körper, dessen feine nadelförmigen Krystalle sich zu kleinen Büscheln vereinigt hatten. Er schmolz, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 214°. Eine Mischprobe mit dem nach Bucherer und Fischbeck aus Oxynitril und festem Ammoncarbonat gewonnenen Produkt zeigte den Schmp. 215°.

0,1749 g Subst.: 0,3667 g CO₂, 0,1206 g H₂O. — 0,1867 g Subst.:
28 cem N (20°, 758 mm).

Gef. C 57,18 H 7,72 N 15,8

Die Analysenwerte stimmen annähernd auf das entsprechende Hydantron¹⁾.

¹⁾ Vgl. die nachfolgende Arbeit von Bucherer u. Dahlem.

Versuch 5

Kondensation des Oxynitrils
mit Ammoncarbonatlösung bei 60—70°

8,5 g (= $\frac{1}{20}$ Mol.) Ammoncarbonat wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 6,25 g Oxynitril bei 60—70° am Luftkühler erwärmt und öfter durchgeschüttelt. Schon nach etwa 4 Stunden hatten sich an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten weiße Nadelbüschel gebildet, die abgenutscht, mit Äther und Wasser ausgewaschen und getrocknet wurden; Schmp. 215°. Waschäther und Wasser wurden mit dem Filtrat wieder vereinigt. Das Gemisch wurde bei 50—70° unter öfterem Durchschütteln weiter erwärmt. Es schieden sich erneut feine lange Krystallnadeln in Büscheln aus, die, abfiltriert, mit Äther und Wasser ausgewaschen und getrocknet, den Schmp. 214—215° aufwiesen.

Versuch 6

Kondensation des Oxynitrils
mit wäßriger Ammoncarbonatlösung
bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln

3 g Ammoncarbonat wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 2 g Oxynitril an der Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt. Nach 12 stündigem Schütteln war bereits eine weiße krystalline Ausscheidung entstanden, die, in üblicher Weise gereinigt, feine, lange, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 215° lieferte.

Versuch 7

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit festem Ammonchlorid

Das in einem Überschuß angewandte Chlorammonium (10,6 g = $\frac{1}{5}$ Mol.) wurde, fein gepulvert, zu $\frac{1}{10}$ Mol. Oxynitril (= 12,5 g) hinzugefügt und das Gemisch nach öfterem Durchschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 10 stündigem Stehen und nachdem das Gemisch unter häufigem Durchschütteln mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt war, ohne daß die Verbindung vom Schmp. 215° nachweisbar war, wurde der Versuch als ergebnislos abgebrochen. Ganz ähnlich verlief:

Versuch 8

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit gelöstem Ammonchlorid

10,6 g Ammonchlorid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von 12,5 g Oxynitril wurde das Gemisch etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit der Maschine tüchtig durchgeschüttelt und schließlich auf etwa 60° erwärmt; aber selbst nach mehreren Tagen ohne Erfolg.

Versuch 9

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit Ammonacetat

6 g Eisessig wurden mit Ammoniakwasser neutralisiert und mit 12,5 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.) Oxynitril versetzt. Trotz längeren Schüttelns auf der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur trat jedoch keine Kondensation ein.

Versuch 10

Versuch der Kondensation des Oxynitrils
mit Ammoniakwasser

Ein Gemisch aus 6,25 g Oxynitril und etwa 10 g 25 prozent. Ammoniakwassers wurde 27 Stunden gut durchgeschüttelt, ohne daß die Entstehung des Produktes vom Schmp. 215° festzustellen war. Im Lichte der späteren Untersuchungen¹⁾ über dieses Kondensationsprodukt erscheint das negative Ergebnis der Versuche 7—10 nunmehr leicht verständlich.

Versuch 11

Versuch der Verseifung des Produktes vom Schmp. 215°
mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure

Eine Lösung von 1 g des Körpers vom Schmp. 215° in 3 ccm konz. Schwefelsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach etwa 3 Tagen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die hierbei gebildete weiße krystalline Ausscheidung abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag unverändert

¹⁾ Vgl. die nachfolgenden Veröffentlichungen von Bucherer u. Dahlem, sowie von Bucherer u. Steiner.

bei 215°. Auch mit rauchender Salzsäure gelang es nicht, das Produkt vom Schmp. 215° zu verseifen, wie aus folgendem Versuch hervorgeht: 5 g der Substanz, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wurden unter Rückfluß gekocht. Die nach 4 stündigem Erhitzen beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle besaßen wieder den gleichen Schmp. 215°.

Versuch 12

Verseifung des Körpers vom Schmp. 215°

mit kochender 50 prozent. Schwefelsäure

13 g des Körpers vom Schmp. 215° wurden mit 80 ccm 50 prozent. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 10 stündigem Erhitzen hatte sich das leicht wasserlösliche Aminocarbonsäuresulfat gebildet, das sich beim Erkalten krystallin ausschied und durch Filtration von der schwefelsauren Mutterlauge getrennt wurde. Zu dieser wurde soviel feingepulvertes Bariumcarbonat zugegeben, bis die Flüssigkeit auf Kongopapier nur noch schwach sauer reagierte. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen; Waschwasser und Filtrat wurden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstands schied sich beim Erkalten das Aminocarbonsäuresulfat aus, das, wie auch das vorher abgenutzte, aus Alkohol umkrystallisierte Aminocarbonsäuresulfat, bei 208° schmilzt.

0,1849 g Subst.: 10,1 ccm N (17,5°, 762 mm).

$C_7H_{13}O_2N \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$ Ber. N 7,3 Gef. N 6,3

0,1768 g Subst.: 0,2892 g CO_2 , 0,1054 g H_2O .

Ber. C 43,7 H 7,3 Gef. C 37 H 6,7

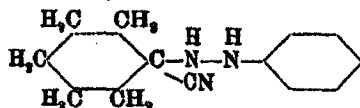
Für das saure Sulfat, $C_7H_{13}O_2N \cdot H_2SO_4$, berechnen sich folgende Werte:

C 34,85 H 6,2 N 5,8

Es ist anzunehmen, daß eine Mischung von saurem und neutralem Sulfat vorliegt.

Fügt man zu einer gesättigten wäßrigen Lösung des Aminocarbonsäuresulfats tropfenweise eine gesättigte Lösung von Natriumacetat, so wird die freie Aminocarbonsäure in farblosen Krystallen ausgefällt, die einen süßlichen Geschmack besitzen, bei 270° noch nicht geschmolzen sind, in Wasser leicht, in Alkohol verhältnismäßig schwer löslich, in Äther, Benzol und Aceton unlöslich sind.

Versuch 13

Kondensation des Oxynitrils mit Phenylhydrazin
(Phenylhydrazin-cyclohexancarbonsäurenitril)

Fügt man 11 g Phenylhydrazin zu 12,5 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.) Oxynitril, so beobachtet man zunächst keine wesentliche Veränderung. Schüttelt man aber die Mischung tüchtig durch, so trübt sie sich, und nach längerem Stehenlassen ist die Lösung zu einer festen, krystallinen Masse von gelblichem Aussehen erstarrt. Der neu entstandene Körper ist durch seine Löslichkeit in Äther, Alkohol und Benzol ausgezeichnet. In Salzsäure ist er unlöslich, in Ligroin löst er sich kalt schwer, dagegen leicht bei Erwärmung. Zur Reinigung wurde die gelbe Krystallmasse zerkleinert, bis zur Reaktion auf Kongo mit verdünnter Salzsäure versetzt, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Die Ausbeute an gereinigtem und getrocknetem Kondensationsprodukt betrug 17,5 g = 81% d. Th. Durch Lösen in heißem Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhält man es in Form weißer Krystallnadelbüschel vom Schmp. 98°. Aus der Benzol-Ligroin-haltigen Mutterlange wurde das Kondensationsprodukt als Chlorhydrat durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ebenfalls in prächtigen Krystallen erhalten. Dieselben zeigten nach dem Versetzen mit verdünnter HCl, wobei das Chlorhydrat dissoziierte, den gleichen Schmp. 98°¹⁾.

0,1753 g Subst.: 30,9 ccm N (21,5°, 766 mm).

$C_{13}H_{17}N_3$ Ber. N 19,55 Gef. N 19,84

Versuch 14

Versuch der Kondensation von Cyclohexylbromid
mit Phenylhydrazin

8,2 g (= $\frac{1}{20}$ Mol.) Cyclohexylbromid wurden mit $\frac{1}{10}$ Mol. = 10,8 g Phenylhydrazin vorsichtig auf etwa 130° erhitzt, bis die Masse erstarrte. Auf Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch schied sich die Cyclohexylbase ölförmig ab und wurde

¹⁾ Über die Verseifung des Nitrils zum Amid vgl. vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt.

mit Benzol in Lösung gebracht. In der Benzollösung war Phenylhydrazin nur in Spuren nachweisbar. Das in Benzol aufgenommene Öl wurde nun mit einer Formaldehydbisulfidlösung $2\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß gekocht, um festzustellen, ob die Cyclohexylbase mit der Formaldehydbisulfidlösung reagierte¹⁾. Sodann trennten wir die benzolische von der wäßrigen Flüssigkeit. Die benzolische Flüssigkeit wurde schließlich mit verdünnter Salzsäure behandelt, um geringe Mengen von Phenylhydrazin zu entfernen. Beim Verdampfen der Benzollösung hinterblieb die Cyclohexylbase als bräunlicher Rückstand.

Versuch 15

Die Darstellung der Cyclohexylanilincarbonsäure durch unmittelbare Verseifung des Nitrils mit 50prozent. H_2SO_4 .

10 g des feingepulverten Cyclohexylanilincarbonsäurenitrils wurden in 70 g 50prozent. Schwefelsäure eingetragen und auf dem Wasserbade bei $90-100^\circ$ erwärmt. Die Verseifung verlief keineswegs glatt, sondern es bildete sich eine harzige Schicht neben nadelförmigen Krystallen, die mit dem Harz zusammen abgenutscht wurden. Das Harz wurde mit Benzol in Lösung gebracht. Versetzt man die wäßrige Lösung der Krystalle mit Acetat, so wird die freie Carbonsäure ausgefällt; Schmelzpunkt 158° . Die Cyclohexylanilinbarbonsäure ist selbst in warmem Wasser verhältnismäßig schwer löslich; sie löst sich dagegen leicht in Alkohol und Äther. Aus heißer verdünnter Salzsäure erhält man das Carbonsäure-Chlorhydrat in feinen nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt. Kuppelt man die Carbonsäure acetatisch mit Diazobenzolsulfonsäure, so entsteht ein gelbstichig-brauner Azofarbstoff; mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhält man einen roten Farbstoff.

Versuch 16

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat

5 g feingepulvertes Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat wurden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Beim

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Schwalbe, Ber. 39, 2796 ff. (1906).

Erhitzen unter Rückfluß färbte sich die Lösung gelb und zeigte im auffallenden Licht eine schwache rote Fluorescenz. Nach 4 stündigem Kochen war mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kein Carbonsäure-Chlorhydrat mehr nachweisbar; hingegen war in geringer Menge eine amorphe Ausscheidung vorhanden. Das Reaktionsprodukt lieferte nach der üblichen Aufarbeitung einen braungelben, harzartigen Rückstand, der beim Erkalten vollkommen hart wurde.

Versuch 17

Spaltung des Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrats durch trocknes Erhitzen

2 g feingepulvertes Cyclohexylanilincarbonsäure-Chlorhydrat wurden in einem Reagenzglas, das sich in einem Ölbad befand, zunächst bis zum Schmelzpunkt des Chlorhydrats (211/12°), dann etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang weiter auf etwa 220° erhitzt. Danach ließ sich in einer Probe Anilin in reichlichen Mengen durch Diazotierung und Kupplung mit R-Salz nachweisen (vgl. auch S. 153).

2. Einwirkung von Salzsäure auf das Oxynitril des Cyclohexanons

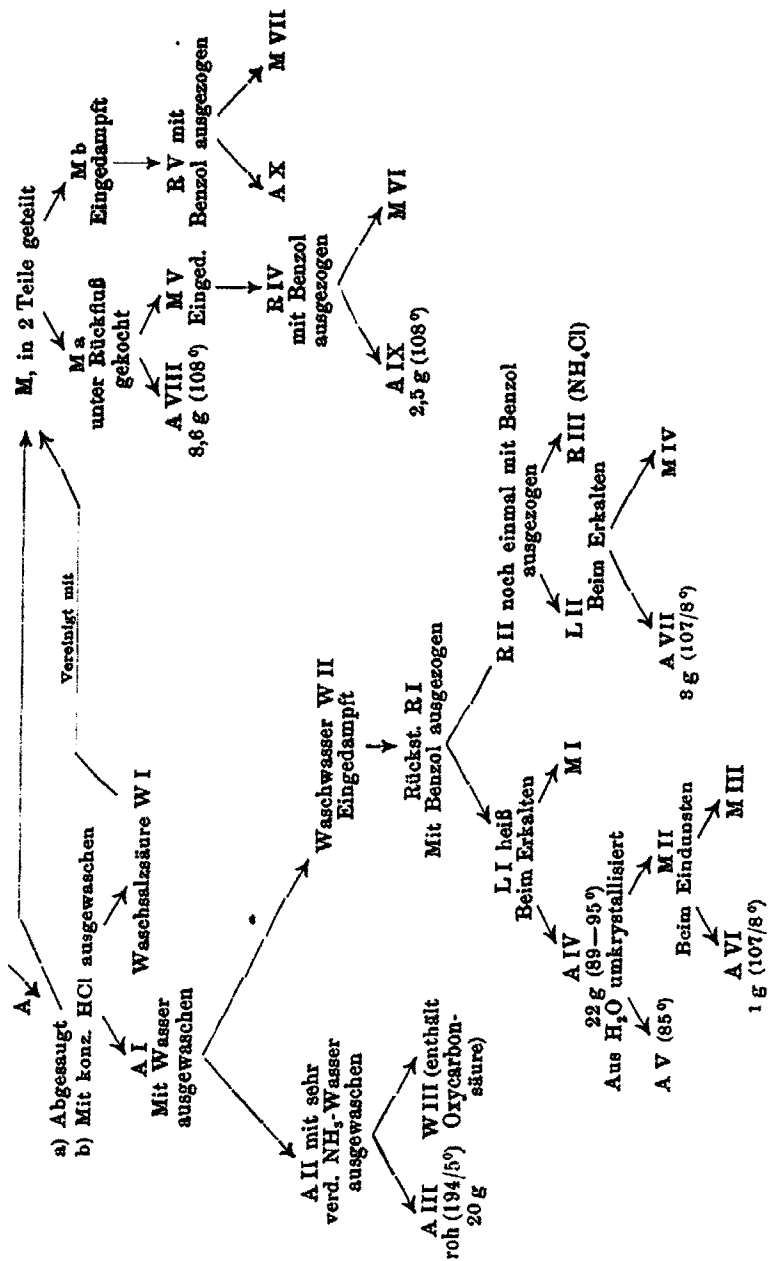
Versuch 18

Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Oxynitril
(Vgl. dazu die Übersicht)

Nach 1 tägigem Stehenlassen der Lösung von 85 g Oxynitril in 214 g rauchender Salzsäure (1,19), war der größte Teil der Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse (A) erstarrt, die abgenutscht und zunächst mit 100 ccm konz. Salzsäure (D. 1,124) ausgewaschen (A I) wurde. Mutterlauge (M) und Waschsäure (W I) wurden vereinigt und aus der Mischung zwei etwa gleiche Teile (M a und M b) gebildet, von denen der eine (M a) unter Rückfluß gekocht und der andere (M b) auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. A I wurde noch mit Wasser ausgewaschen (Waschw.: W II), der Rückstand (A II) in Wasser aufgeschlämmt und mit einem geringen Überschuß von Ammoniakwasser versetzt. Die ungelösten schneeweißen Krystalle (A III) wurden abgenutscht und getrocknet und besaßen roh den Schmp. 194—195°. Sie sind sowohl

Übersicht

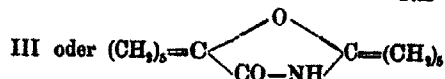
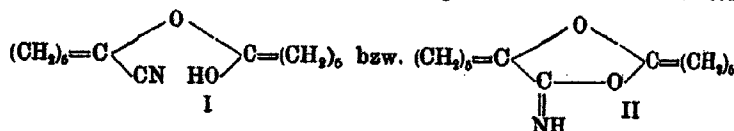
85 g Oxynitril + 214 g rauch. Salzsäure



in kaltem als auch in warmem Wasser, sowie in Äther unlöslich, werden dagegen von heißer rauchender Salzsäure und von konz. Schwefelsäure leicht, von Alkohol und Benzol etwas schwieriger und von Ligroin erst bei starker Erwärmung in viel Lösungsmittel gelöst. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 195,5—196°. Ausbeute 20 g.

0,1741 g Subst.: 6,20 ccm N (21,5°, 770 mm).

Für das Oxysäureamid berechnen sich 9,79% N. Der tatsächlich gefundene Wert 6,05% N für die Verbindung vom Schmp. 195° stimmt für einen Körper von der Konstitution



Aus den Waschlösungen und sonstigen Nebenprodukten ließen sich Krystalschuppen (24,1 g) vom Schmp. 107—108° isolieren, also α -Oxyhexamethencarbonsäure. Daneben fand sich eine Substanz (22 g), die umkrystallisiert den Schmp. 85° besaß¹⁾.

Versuch 19

Darstellung des Körpers vom Schmp. 195° durch Behandlung des Oxynitrils mit konz. Schwefelsäure

5 g ($\frac{1}{25}$ Mol.) Oxynitril wurden mit 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach etwa 4 Stunden entstand beim Eingießen einer Probe in Wasser eine weiße, krystalline Ausscheidung vom Schmp. 192°. Nach 1 tägigem Stehen wurde das gesamte Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Die hierbei gebildeten schneeweißen Krystalle schmelzen, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, bei 193°, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 194°. Eine Mischprobe mit dem aus Oxynitril und rauchender Salzsäure gewonnenem Körper vom Schmp. 195° ergab den Schmp. 194—195°.

¹⁾ Vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 187 (1934).

Aus der schwefelsauren Mutterlauge schieden sich Krystalle aus, die offenbar mit dem Körper vom Schmp. 85° (Vers. 18) identisch sind.

Versuch 20

Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Körper vom Schmp. 194—195°

10 g des Körpers vom Schmp. 194—195° wurden 4 Stunden lang unter Rückfluß mit 50 ccm mäßig konz. Salzsäure (1,124) gekocht. Es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Öl ab, das zum größten Teil durch Wasserdampfdestillation übergetrieben werden konnte. Eine Probe des Öles erwies sich als nicht löslich in Natriumbisulfit, war also nicht Cyclohexanon. Das bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene Harz wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand ließ sich mit Benzol die Oxycarbonsäure vom Schmp. 108° isolieren.

Versuch 21

Behandlung des Produktes vom Schmp. 85° mit Soda

2 g des in Benzol löslichen Körpers vom Schmp. 85° wurden mit überschüssiger gesättigter Sodalösung versetzt und alsdann mit Benzol ausgeschüttelt, das jedoch beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Die sodaalkalische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Nach dem Filtrieren schieden sich aus dem benzolischen Filtrat farblose Krystalle vom Schmp. 130° aus. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und leicht löslich in Alkohol¹⁾.

Versuch 22

Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung von Oxynitril bei gewöhnlicher Temperatur

In die Lösung von 10 g Oxynitril in 50 ccm gew. Alkohol wurde getrocknetes Salzsäuregas 2 Stunden bei Zimmertemperatur

¹⁾ Über das Säureamid vom Schmp. 130° vgl. Näheres in der nachfolgenden Veröffentlichung von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

eingeleitet und darauf das Reaktionsprodukt etwa 20 Stunden lang stehen gelassen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Wasser entstand eine weiße kristalline Ausscheidung, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren bei 192° lag. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen dieser Substanz (vgl. Vers. 18) erhalten werden; daneben aber, nach dem Einengen auf dem Wasserbade und schließlich noch durch Extraktion des Trockenrückstandes mit Benzol, in ziemlich reinem Zustande die Oxysäure vom Schmelzpunkt 108°.

Versuch 23

Kondensation der Oxycarbonsäure mit Anilin

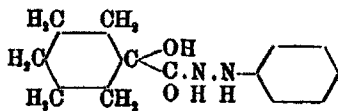
Das Gemisch von 5 g α -Oxyhexamethencarbonsäure und 3,2 g Anilin (äquivalente Mengen) wurde auf dem Wasserbade 7 Stunden erwärmt. Nach Zugabe von Natronlauge bis zur Reaktion auf Phenolphthaleinpapier wurde das noch vorhandene Anilin weggekocht. Es hinterblieb eine gelbliche harzartige Substanz, die von Ammoniak auch beim Erwärmen nicht gelöst wurde. Das rohe Anilid schmilzt unter Wasser leicht zu einem braunen Öl, löst sich leicht in Alkohol und Äther, etwas träger in Ligroin und läßt sich aus wenig heißem Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Aus Ligroin + Benzol (1:1) umkrystallisiert, besitzt es den Schmp. 167°. Es ist isomer mit der Anilino-Carbonsäure vom Schmp. 158° (vgl. Vers. 15).

0,1700 g Subst.: 10 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,4 Gef. N 6,7

Versuch 24

Kondensation der Oxycarbonsäure mit Phenylhydrazin



Das Gemisch von 5,4 g (= $\frac{1}{20}$ Mol.) Phenylhydrazin und 7,2 g (= $\frac{1}{30}$ Mol.) Oxycarbonsäure wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es zu einer Flüssigkeit zusammenschmolz, die bald zu einer orange-weißlichen Masse erstarrte. Diese wurde

zur Entfernung von Phenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure behandelt, abfiltriert und, um sie von etwa noch vorhandener Oxycarbonsäure zu befreien, mit Ammoniak verrieben. Das Phenylhydrazid schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 185°. Es bildet Nadelchen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, ist schwer löslich in Benzol und unlöslich in Äther.

0,1820 g Subst.: 19,3 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_2$ Ber. N 11,9 Gef. N 12,1

Versuch 25

Einwirkung von Thionylchlorid auf die Oxycarbonsäure

Das Gemisch von 5 g Oxycarbonsäure und 4,1 g Thionylchlorid wurde in Benzol unter Rückfluß gekocht, bis der Geruch nach SO_2 und HCl völlig verschwunden war, was etwa 4 Stunden in Anspruch nahm. Nach mehrstündigem Stehenlassen der Flüssigkeit schieden sich schöne farblose Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 153° schmolzen, in Äther löslich sind, sich in Alkohol sehr leicht, in Benzol kalt schwer und bei Erwärmung leicht lösen¹⁾.

Versuch 26

Versuch der Darstellung des Amids der Oxycarbonsäure durch Erhitzen des Ammonsalzes der Oxycarbonsäure

1 g der Oxycarbonsäure wurde in 6 ccm einer 25prozent. Ammoniaklösung gelöst, die Lösung des Ammonsalzes eingedampft und der Rückstand in einem Schwefelsäurebade auf 140—160° etwa 6 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde 2 mal mit Äther ausgezogen. Die aus der ätherischen Lösung nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle schmolzen bei 85—92°²⁾.

¹⁾ Über die Konstitution der erhaltenen Lactidsäure vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 141 (1934).

²⁾ Über ihre Natur vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 138 (1934) bzw. die nachfolgende von Bucherer u. Dahlem, dies. Journ., noch im Satz.

II. Versuche**über das Oxynitril des m-Methylcyclohexanons****Versuch 27**

Darstellung des m-Methyl- α -Oxyhexamethencarbonsäurenitrils und Versuch der Darstellung des m-Methylcyclohexylanilincarbonsäurenitrils

56 g (= $\frac{1}{2}$ Mol.) m-Methylcyclohexanon, das wir durch Oxydation des Hexahydrokresols mit einer Chromsäuremischung gewannen, wurden mit 133 ccm einer 30 prozent. Natriumbisulfidlösung, die auf etwa 200 ccm mit H_2O verdünnt war, versetzt, wobei sich die weiße Additionsverbindung breiig abschied. Bei Zugabe einer Lösung von 32,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Cyankalium in 50 ccm H_2O fand die Umsetzung zum Oxynitril statt. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers wurde das rohe m-Methyl-Oxynitril in einer Ausbeute von 65 g = 92% d. Th. erhalten. Es mit der entsprechenden Menge (48 g) Anilin zu kondensieren, gelang selbst nach etwa 35stündiger Erwärmung des Gemisches auf 60–80° nicht. Aus der in Benzol aufgenommenen Gesamtflüssigkeit wurde das noch vorhandene Anilin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und schließlich versucht, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die abgetrennte und getrocknete Benzollösung das Chlorhydrat des Nitrils auszufällen. Es erfolgte aber keine krystalline Abscheidung; nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb nur eine braune, viscose, harzartige Masse. — Ebensowenig gelang die Kondensation von m-Methylcyclohexanon mit Cyankalium und Anilinchlorhydrat in Benzol nach 6 tägigem Stehen. Als Rückstand der Benzollösung hinterblieb lediglich wieder eine viscose harzige Substanz.

III. Versuche**über das Oxynitril des o-Methylcyclohexanons**

**1. Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils
mit aromatischen Aminen und Ammoncarbonat**

Versuch 28**Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit Anilin**

14 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxyhexamethencarbonsäurenitril, das sich, analog dem m-Methyl-Oxynitril, über die Bi-

sulfitverbindung des o-Methylcyclohexanons darstellen ließ, wurden mit 9,8 g Anilin bei etwa 70—80° erwärmt. Nach ungefähr 8 Stunden wurde die noch anilinhaltige Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen und weiter auf 80° erwärmt. Die dadurch erhaltenen Krystalle wurden abgenutzt, mit etwas Äther und verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und getrocknet; Schmp. 126°. In Wasser ist das Nitril völlig unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol, Äther und Benzol schon in der Kälte; in Ligroin bei schwacher Erwärmung.

0,1764 g Subst.: 20,9 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,4

Versuch 29

Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit p-Toluidin

13,9 g ($=\frac{1}{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxynitril wurden bei etwa 80° mit 10,7 g p-Toluidin erwärmt. Nach etwa 10 Stunden hatten sich tafelförmige Krystalle gebildet, die, mit Äther und verdünnter Salzsäure ausgewaschen, alsdann getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 135° besaßen. Das Kondensationsprodukt löst sich leicht in Alkohol und warmem Benzol, ist in Äther nahezu unlöslich, ebenso in kaltem Ligroin. Kuppelt man die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen gelben Farbstoff, der mit Natronlauge nach Rotviolett umschlägt.

0,1908 g Subst.: 20,1 ccm N (16,5°, 747 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,1

Versuch 30

Kondensation des o-Methyl-Oxynitrils mit Ammoncarbonat

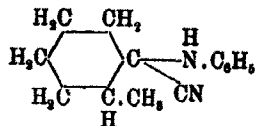
13,9 g ($=\frac{1}{10}$ Mol.) o-Methyl-Oxynitril wurden mit etwa 11,4 g festem Ammoncarbonat auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach etwa 12 Stunden gebildeten Krystalle wurden abgenutzt, mit Äther und Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Sie sind löslich in Alkohol und heißem Benzol, gänz-

lich unlöslich in Ligroin und lösen sich ziemlich schwer in Äther; aus Benzol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 207°.

0,1258 g Subst.: 16,4 ccm N (19°, 756 mm). Für das Aminonitril¹⁾
 $C_9H_{14}N_2$ Ber. N 20,8 Gef. N 15

Versuch 31

Kondensation von o-Methylcyclohexanon,
 Cyankalium und Anilinchlorhydrat



Das Gemisch von 13 g feingepulvertem Cyankalium und 25 g Anilinchlorhydrat wurde, in Benzol suspendiert, mit 22,4 g (= $\frac{1}{6}$ Mol.) o-Methylcyclohexanon versetzt, das durch Oxydation von o-Methylcyclohexanol mit einem Chromsäuregemisch gewonnen war. Das Ganze wurde von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach etwa 20 stündigem Stehenlassen wurde aufgearbeitet. Die hierbei erhaltenen Krystalle schmolzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 126° und entsprechen vollkommen, wie auch die Mischprobe ergab, dem o-Methylcyclohexylanilincarbonsäure-Nitril aus Versuch 28.

¹⁾ Über seine Hydantoinnatur vgl. die vorstehende Veröffentlichung von Bucherer u. Brandt, dies. Journ. [2] 140, 132 (1934).

Mitteilung aus dem VI. Laboratorium der Dorogomilowsky Chem. Werke
in Moskau

Über die Sulfonierung des Naphthalins

Von W. N. Ufimzew und A. F. Kriwoschlükowa

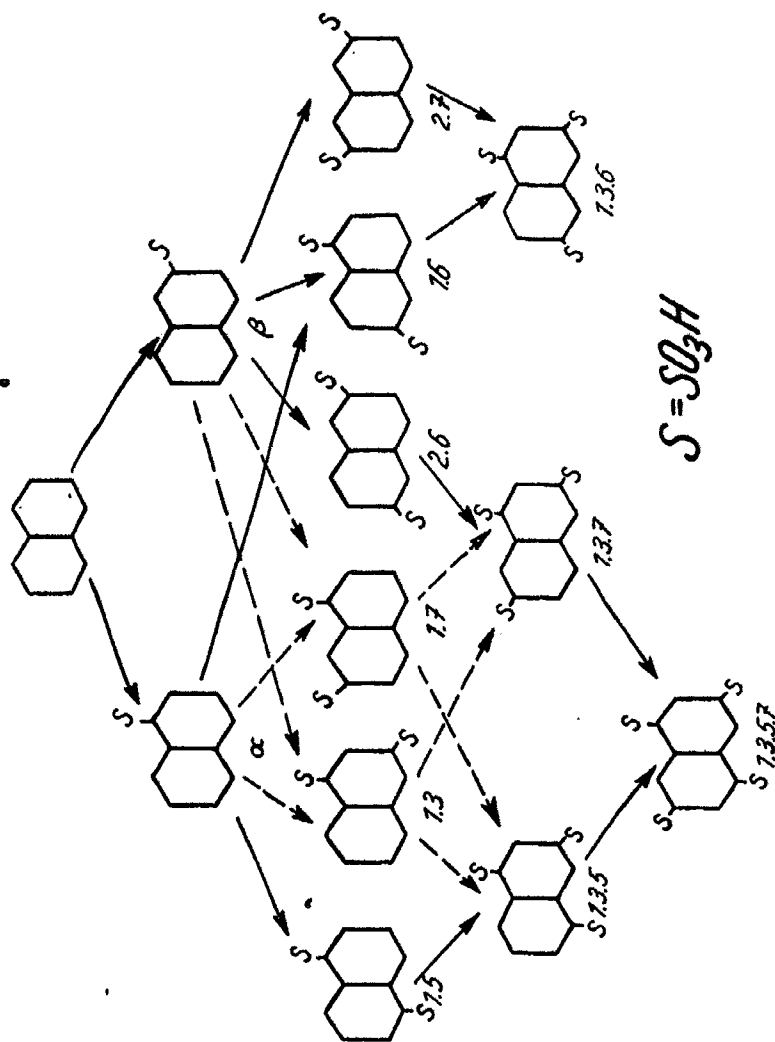
(Eingegangen am 16. Mai 1934)

Die Sulfonierung des Naphthalins ist bereits seit dem Jahre 1819 bekannt, als Brande¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphthalin die Bildung von Sulfosäuren entdeckte. Die spezifischen Eigenschaften der Naphthalinsulfosäuren und ihrer Salze (sie lösen sich nur in Wasser und Alkohol, sie besitzen nicht die Fähigkeit zu schmelzen und zu destillieren) erschwerten jedoch außerordentlich das Studium dieser Sulfonierungsprodukte, und ungeachtet dessen, daß eine Reihe von Forschern bedeutende Arbeiten auf diesem Gebiete geleistet hatten, blieben viele Momente bis jetzt unklar. Auf Grund ihrer Arbeiten stellten Armstrong und Wynne²⁾ die Regel auf, daß bei der Sulfonierung des Naphthalins eine neue Sulfogruppe niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zu der früher eingetretenen Sulfogruppe tritt. Die Regel von Armstrong und Wynne beschränkt stark die Zahl der isomeren Sulfosäuren, die sich bei der Sulfonierung des Naphthalins bilden können. Alle anderen Isomeren können nur auf Umwegen erhalten werden: durch Diazotieren der Aminogruppe der Naphthylaminsulfosäuren und nachfolgende Abspaltung der Diazogruppe, oder dadurch, daß man die Diazogruppe durch $-SH$, $-S-$, $-SO_2H$ ersetzt und dann zu SO_2H oxydiert.

¹⁾ Quart. Journ. of Science 8, 289 (1819).

²⁾ Journ. Chem. Soc., London 57, 180 (1890).

Nach der erwähnten Regel können sich nur folgende Isomeren bilden:



Von den in dem Schema erwähnten Naphthalindisulfosäuren sind die 1,3- und 1,7-Disulfosäuren trotz eifriger Bemühungen niemals aufgefunden worden; man hielt daher ihre

Bildung bei der Sulfonierung des Naphthalins für wenig wahrscheinlich¹⁾.

Euwes²⁾ untersuchte die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen α - und β -Naphthalinmonosulfosäure und stellte fest, daß die maximale Ausbeute an β -Säure bei der Sulfurierung des Naphthalins 85% beträgt. Fierz und Hasler³⁾, die die Gleichgewichte der Disulfosäuren untersuchten, stellten fest, daß bei 160° ein Gemisch von 75–80% 1,6- und 2,7- und 20–25% 2,6-Naphthalindisulfosäuren sich bildet. Die 1,6- und 2,7-Disulfosäuren geben bei der weiteren Sulfonierung glatt 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure als Endprodukt der Sulfonierung. In der Praxis wurden aber dieser Annahme entsprechende Ausbeuten nicht erhalten und die Ausbeuten an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übersteigen nicht 65%. Diese Nichtübereinstimmung der theoretischen Voraussetzungen mit den praktischen Daten wird in der erwähnten Arbeit durch Nebenreaktionen bei der Nitrierung und Reduktion erklärt. Es ist jedoch bekannt, daß die 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure bei der Nitrierung nur 1-Nitro-3,6,8-trisulfosäure liefert, die bei der Reduktion ebenfalls glatt in die 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übergeht.

Armstrong⁴⁾ und andere erhielten 1,3- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren auf Umwegen aus den entsprechenden Naphthylaminsulfosäuren. Diese Disulfosäuren unterschieden sich in ihren Eigenschaften von den 1,5- und 2,6-Disulfosäuren durch die leichte Löslichkeit aller ihrer bekannten Salze und sind in dieser Hinsicht den 1,6- und 2,7-Disulfosäuren ähnlich. Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses zwischen den in der Sulfomasse vorhandenen Naphthalindisulfosäuren beruhen auf der geringen Löslichkeit der Barium- und Bleisalze der 1,5- und 2,6-Naphthalindisulfo-

¹⁾ H. E. Fierz u. F. Schmid, *Helv. chim. Acta* 4, 381 (1921); Fr. Schmid, Über die erschöpfende Sulfurierung des Naphthalins, Diss. Zürich 1920.

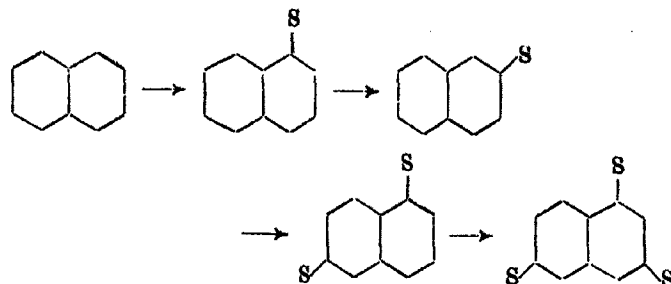
²⁾ Euwes, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 28, 298 (1909).

³⁾ Fierz u. Hasler, *Helv. chim. Acta* 6, 1188 (1923); A. W. Hasler, Über die Disulfurierung des Naphthalins, Diss. Zürich 1923.

⁴⁾ Armstrong u. Wynne, *Chem. News* 62, 162 (1890); 73, 55 (1895); *BASF. D.R.P.* 57910.

säuren im Vergleich zu den Salzen der 1,6- und 2,7-Disulfosäuren. Bei diesen analytischen Methoden werden die eventuell vorhandenen 1,3- und 1,7-Disulfosäuren zusammen mit den 1,6- und 2,7-Disulfosäuren bestimmt und die für 1,3,6-Tri-sulfosäure und ihrer Produkte berechnete Ausbeute fällt demzufolge höher aus als sie in Wirklichkeit möglich ist.

All dies ließ uns vermuten, daß die Sulfonierung komplizierter verläuft als das allgemein angenommene Schema besagt und veranlaßte uns, eine Betriebssulfomasse, erhalten durch eine Methode, die der von Fierz¹⁾ beschriebenen sehr ähnlich ist und deren Hauptreaktionen durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



einer Untersuchung zu unterwerfen.

Aus Proben, die in der Kälte nach dem Einrühren von rauchender Schwefelsäure (in einer Menge, die $\frac{2}{3}$ der normalen Menge ausmachte und für die Bildung von Disulfosäuren genügte) entnommen wurden, gelang es uns, durch fraktionierte Krystallisation der Calciumsalze der Sulfosäuren einzelne Fraktionen abzuscheiden, diese in die Sulfochloride umzuwandeln und durch Umkrystallisation aus Benzol folgende Produkte abzuscheiden:

1,6-Naphthalindisulfochlorid	vom Schmp.	127,3—127,8°
2,7-	„	159,0—159,5°
1,7-	„	121,9—122,7°

Das Vorhandensein von 1,6- und 2,7-Disulfosäure ist ganz normal, da die 1,6-Disulfosäure sich mit Oleum in der

¹⁾ Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Berlin 1924, S. 17—19.

Kälte bildet¹⁾ und die 2,7-Disulfosäure durch Umlagerung beim Erhitzen von Disulfosäuren, die bei der Sulfonierung des Naphthalins mit Monohydrat sich bilden, in kleinen Mengen entsteht²⁾. Auch die Bildung von 1,7-Disulfosäure kann man bei der Sulfonierung von β -Säure mit Oleum in der Kälte zusammen mit der 1,6-Disulfosäure erwarten; sie wurde aber bis jetzt noch nicht beobachtet.

Zur Nachprüfung dieses Befundes wurde β -Naphthalinsulfosäure als Bariumsalz der Sulfonierung mit Oleum in der Kälte unterworfen. Es gelang uns hierbei, die erhaltene Mischung der Sulfosäuren in einzelne Fraktionen zu zerlegen und die Sulfochloride durch Krystallisation in 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfochlorid zu trennen. Trotz der naheliegenden Schmelzpunkte dieser Chloride lassen sie sich leicht voneinander unterscheiden:

	Naphthalindisulfochloride	
	1,6-	1,7-
Schmelzpunkt	129°	122,8°
Löslichkeit in Benzol bei 18°	sehr gut	6,91%
Krystalle aus Benzol . . .	undeutliche Blättchen	gut ausgebildete Prismen

Das 1,7-Naphthalindisulfochlorid krystallisiert leicht aus Benzol und schon nach dem Aussehen der Krystalle und ihrer Löslichkeit kann man es leicht erkennen; wir haben es bis zum konstanten Schmp. 122,2—122,8° umkrystallisiert (Armstrong u. Wynne: 122,5°).

Analyse:	Ber. S 19,78	Cl 21,81
	Gef. „ 19,42	„ 21,54

Aus den Sulfonierungsmassen die 1,7-Naphthalindisulfosäure und ihre Salze direkt in reiner Form abzuscheiden ist sehr schwierig; die freie Säure und ihre Salze lösen sich leichter als die 1,6-Disulfosäure und die Salze fallen zusammen aus. Die Nähe der Schmelzpunkte, die übereinstimmende Löslichkeit und die ähnlichen Bedingungen der Bildung der 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren erklären, daß man

¹⁾ Ewer u. Pick, D.R.P. 45229; Armstrong, Chem. News 54, 255 (1886).

²⁾ Fierz u. Hasler, a. a. O.

die letztere bisher erfolglos in der Sulfonierungsmasse gesucht hat.

Zur quantitativen Bestimmung der sich bildenden Sulfosäuren wurden bis jetzt zwei Methoden verwendet: die eine gründet sich auf die schwere Löslichkeit der Barium- oder Bleisalze einer der zu bestimmenden Sulfosäuren (Euwes, Haller und Lynch¹⁾, Fierz und Hasler); die andere beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Sulfochloride (Fierz und Schmid). Im vorliegenden Fall sind beide Methoden nicht verwendbar, weil alle Salze und die Sulfochloride der 1,6- und 1,7-Disulfosäuren leicht löslich sind.

Wir wählten daher einen anderen Weg. Bei der Sulfonierung des Naphthalins mit genügendem Überschuß an Oleum und bei hoher Temperatur können nur zwei Endprodukte der Sulfonierung erhalten werden: die 1,3,6-Trisulfosäure und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure. Diese Endprodukte unterscheiden sich leicht voneinander dadurch, daß die Trisulfosäure durch Nitrierung und Reduktion in die 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure übergeht, die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure sich aber nicht nitrieren läßt und daher kein Aminoprodukt geben kann.

Falls sich nun in dem Sulfonierungsgemisch 1,3,5,7-Tetrasulfosäure befindet, muß die Ausbeute an Aminoprodukten niedriger ausfallen. Die 1,3,6-Trisulfosäure läßt sich dabei leicht in Form von 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure bestimmen und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure berechnet sich aus dem Unterschied der theoretischen und wirklichen Ausbeute an Aminoprodukt. Diese Methode ist auch insofern wertvoll, als sie in ihrem Schema dem gewöhnlichen Betriebsprozeß ähnlich ist und daß sie mit den in der Praxis erhaltenen Werten übereinstimmende Resultate gibt.

Da die Diazotierung nur über die Summe der diazotierbaren Amine Aufschluß gibt und man mit der Möglichkeit des Vorhandenseins isomerer Naphthylaminsulfosäuren rechnen muß, haben wir die bei der Reduktion erhaltene 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure immer gleichzeitig auf ihre Reinheit geprüft

¹⁾ Haller u. Lynch, Ind. engin. Chem. 16, 273 (1924).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 140.

(Abwesenheit von Isomeren), indem wir sie mit Hilfe von Bariumchlorid in Form ihres sauren Bariumsalzes aussalzten.

Vorher wurde von uns reines Na-Salz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure hergestellt, nitriert, auch nochmals sulfoniert und dann wieder nitriert. Diese Versuche zeigten:

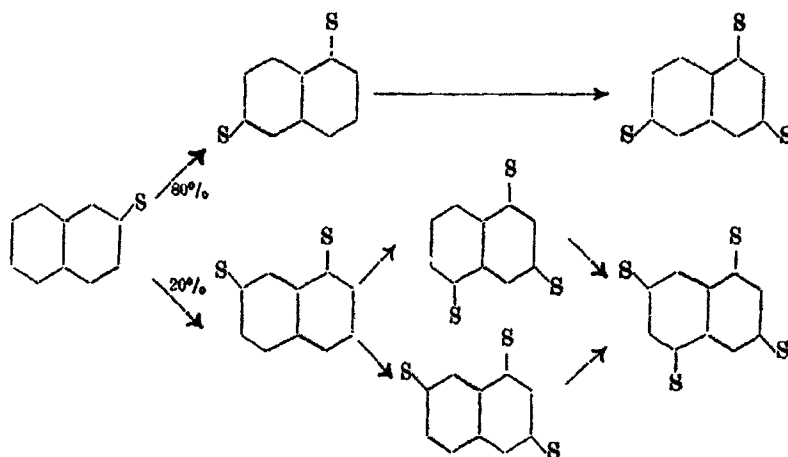
1. daß die Nitrierung der 1,3,6-Trisulfosäure bei- nahe quantitativ verläuft:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitro- produkt in % d. Th.	Prüfung des Amino- produktes auf Reinheit
1	95,60	—
2	97,14	96,70%

2. daß entsprechend der Angabe von Fierz und Schmid, die 1,3,6-Trisulfosäure ein Endprodukt der Sulfo- nierung des Naphthalins darstellt und bei weiterer Sulfo- nierung keine Änderung erleidet:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitro- produkt in % d. Th.	Prüfung des Amino- produktes auf Reinheit
3	94,82	—
4	97,44	94,20 %
5	96,70	93,80 „

Bei der nach unserer Methode durchgeführten Sulfonierung der β -Naphthalinsulfosäure mit Oleum in der Kälte soll die weitere Sulfonierung nach der Regel von Armstrong und Wynne folgendermaßen verlaufen:



Die Menge der sich dabei bildenden 1,3,6-Trisulfosäure entspricht der Menge der 1,6-Disulfosäure und die Menge der 1,3,5,7-Tetrasulfosäure entspricht der Menge der 1,7-Disulfosäure. Dabei wurde angenommen, daß nur diese Sulfosäuren in der Sulfomasse anwesend sind und sich keine Nebenreaktionen abspielen. Zur Nachprüfung dieser Voraussetzung stellten wir das reine Ca-Salz der 1,6-Disulfosäure her und sulfonierten es mit Oleum im Überschuß, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen auf 155°:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Amino- produktes auf Reinheit
6	98,44	98,45 %
7	95,85	96,10 „
8	99,62	97,90 „

Zur quantitativen Bestimmung der sich bei der Sulfonierung bildenden 1,7-Disulfosäure stellten wir das Ba-Salz der β -Naphthalinsulfosäure her und sulfonierten es mit Oleum im Überschuß, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen auf 155°:

Nr. der Versuche	Ausbeute an Nitroprodukt in % d. Th.	Prüfung des Amino- produktes auf Reinheit
9	78,20	95,20 %
10	77,69	95,80 „

Diese Versuche zeigen deutlich, daß bei der Sulfonierung der β -Naphthalinsulfosäure mit Oleum in der Kälte neben der 1,6-Disulfosäure, ungefähr 20% 1,7-Naphthalindisulfosäure sich bildet, die bei weiterer Sulfonierung in die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure übergeht.

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß 1. die Ausbeute an β -Monosulfosäure aus Naphthalin ungefähr 85% beträgt (Euwes); 2. die Ausbeute an 1,3,6-Tetrasulfosäure aus β -Monosulfosäure ungefähr 78% beträgt; 3. die Ausbeute an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure aus 1,3,6-Trisulfosäure ungefähr 95% beträgt; 4. und daß demzufolge die Ausbeute an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure aus Naphthalin

$$85 \times 78 \times 95 = 63\%$$

beträgt, eine Ausbeute, die gut zu derjenigen stimmt, die man im Betriebe an H-Säure — 63,75% — erhält.

Experimenteller Teil

I. Die Sulfonierung der β -Naphthalinsulfosäure
und die Abscheidung der isomeren Produkte
der Sulfonierung

89 g Ba-Salz der β -Naphthalinsulfosäure wird in der Kälte unter Umrühren in 500 ccm Schwefelsäure (100 Prozent.) gelöst und dann bei nicht über 40° allmählich mit 37,5 ccm 65proz. Oleums versetzt. Am anderen Tage wird die Sulfomasse zu 1000 ccm Wasser gegossen und mit Kreide neutralisiert. Der Gips wird filtriert und mit Wasser gewaschen; man vereinigt das Filtrat mit Waschwasser, dampft es bis zum Beginn der Krystallisation ein und kühlt zur Abscheidung der Krystalle ab. Die Krystalle werden filtriert und mit Alkohol, in dem die Ca-Salze der 1,6- und 1,7-Disulfosäure fast unlöslich sind, gewaschen. Das Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und weiter, wie eben beschrieben, behandelt. Die Ca-Salze der Sulfosäuren werden an der Luft getrocknet, gewogen und auf Vorhandensein isomerer Sulfosäuren geprüft. Man mischt zu diesem Zwecke 1 g der Salze mit 2 g Phosphorpentachlorid und erwärmt das Gemisch in einem Reagenzglas, das mit Hilfe eines durchbohrten Pfropfens und einer Glasröhre mit der Schwefelsäure enthaltenden Tischschenkokflasche verbunden ist, 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach der Beendigung der Reaktion wird das gebildete Sulfochlorid auf Wasser gegossen, abfiltriert, sorgfältig gewaschen und an der Luft getrocknet. Für die Identifizierung der erhaltenen Sulfosäure wird der Schmelzpunkt des erhaltenen Sulfochlorids vor und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bestimmt.

Nr. der Fraktionen der Reihe nach	Gewicht in g	Schmelzpunkt des Sulfochlorids		Hauptbestandteil
		ungereinigt	umkrystallisiert aus Benzol	
1	32,3	122,0—125,7	128,3—129,0	1,6
2	6,3	123,7—125,7		1,6
3	13,3	120,9—126,2		1,6
4	4,7	120,7—124,2	126,9—128,1	1,6
5	9,7	118,7—124,7	126,7—128,0	1,6
6	16,6	76,0—87,0	122,2—122,7	1,7
7	16,2	79,0—88,0	121,5—122,0	1,7
7	Umkrystallis. aus Essigsäure		127,3—128,0	1,6

Beim Krystallisieren aus Benzol bestehen die Krystalle des 1,6-Disulfochlorids aus zackigen Blättchen, undeutlichen Körnchen usw., das 1,7-Naphthalindisulfochlorid krystallisiert immer in gut ausgebildeten Prismen. Die letzten Fraktionen (Nr. 6 und 7) bestehen aus einem Gemisch beider Disulfochloride.

II. Die Herstellung und Identifizierung des 1,7-Naphthalindisulfochlorids

Aus 10 g des Gemisches der Ca-Salze der 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäuren und 20 g Phosphorpentachlorid wurden, wie oben beschrieben, 6,1 g ungereinigtes Sulfochlorid vom Schmp. 76—110° erhalten. Nachdem es aus 10 ccm Benzol umkrystallisiert und die erhaltenen weißen Prismen mit 3 ccm Benzol gewaschen wurden, erhielten wir 2,23 g 1,7-Disulfochlorid vom Schmp. 121,6—122,4°. Nach der zweiten Umkrystallisierung erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 122,2 bis 122,8° (konst.).

Die Schmelzpunkte der 1,6- und 1,7-Disulfochloride unterscheiden sich nur um 7°. Um einen Irrtum zu vermeiden, wurden 1,7-Disulfochlorid vom Schmp. 122,2—122,8° und 1,6-Disulfochlorid vom Schmp. 126,7—128,0° gemischt; der Schmelzpunkt des Gemisches betrug 97—106°.

Das 1,7-Naphthalindisulfochlorid wurde analysiert:

0,2000 g Subst. verbrauchten 30,35 ccm 0,1 n-NH₄CNS, 18,20 ccm 0,1 n-AgNO₃. — 0,1588 g Subst.: 0,2246 g BaSO₄.

C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₄ Cl ₂	Ber. Cl 21,81	S 19,73
	Gef. „ 21,54	„ 19,42

Dann wurde die Löslichkeit des 1,7-Naphthalindisulfochlorids in Benzol bei 18° bestimmt:

0,8267 g benzolische Lösung enthielt 0,0571 g Disulfochlorid, so daß seine Löslichkeit in Benzol bei 18° 6,91% beträgt.

III. Die Abscheidung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure aus Betriebs-sulfomasse

Vor der Abscheidung der 1,3,6-Trisulfosäure wird die Sulfomasse einer ergänzenden Sulfonierung unterworfen, damit alle Isomeren der 1,3,6-Trisulfosäure in die 1,3,5,7-Tetra-

sulfosäure übergeführt werden. 500 ccm Sulfomasse wird mit 100 ccm 65prozent. Oleums versetzt und 3 Stunden lang auf 155° erhitzt. Die Masse wird dann abgekühlt, in 1 Liter Wasser gegossen, mit Wasser so verdünnt, daß das spez. Gew. 1,350 beträgt (die Gesamtflüssigkeit beträgt ungefähr 2 Liter) und dann mit 300 g calciniertem Soda teilweise neutralisiert. Nach diesen Operationen läßt man 2 Tage lang bei 15° stehen, filtriert die ausfallenden Krystalle des Na-Salzes der 1,3,6-Trisulfosäure ab und wäscht den Niederschlag vorsichtig aus. Da das Trinatriumsalz der 1,3,6-Trisulfosäure leicht in Wasser löslich ist, soll es mit Wasser folgendermaßen gewaschen werden: man gießt auf die Oberfläche des abgesaugten Niederschlages etwa 25 ccm Wasser, benetzt die obere Schicht des Niederschlages vorsichtig mit Wasser, bis sie eine gesättigte Lösung bildet, und dann saugt man ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis das Filtrat neutrale Reaktion zeigt. So erhält man ein ganz reines Produkt, das man noch einmal aus 50prozent. Alkohol, dem man 2—3 g aktive Kohle zusetzt, umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 25—30 g Trinatriumsalz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure.

1,0004, 1,0043 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,1054, 0,1067 g H₂O. — 1,0004, 1,0043 g Subst. liefern beim Glühen 0,4350, 0,4371 g NaSO₄.

C ₁₀ H ₆ (SO ₃ Na) ₃ · 8H ₂ O	Ber. H ₂ O	11,07	Na	14,18
	Gef. „	10,53, 10,60	„	14,07, 14,09

Der Schmelzpunkt des zugehörigen Sulfochlorids ist 191,5 bis 192,6° (ohne Umkrystallisierung).

IV. Die Nitrierung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure

25 g Na-Salz der 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure löst man in der Kälte unter Umrühren in 200 ccm 93prozent. Schwefelsäure und nitriert bei nicht über 40° mit 5 g Mischsäure (90% HNO₃, 10% H₂SO₄).

Am anderen Tage verdünnt man die Masse in einem Meßkolben auf 500 ccm. 200 ccm dieser Lösung reduziert man mit Zink und Salzsäure, filtriert, wäscht den Niederschlag gut aus und diazotiert das Filtrat bei niedriger Temperatur.

Die übrigen 800 ccm neutralisiert man mit Kreide, filtriert den Gips ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat reduziert man in der Siedehitze mit Hilfe von 20 g Eisenspänen und 1 ccm Salzsäure; dann neutralisiert man mit Natronlauge, filtriert vom Eisenschlamm ab und stellt durch Analyse den Gehalt an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure fest.

Die Lösung, deren Gehalt an Aminen 10 ccm 1,0 n-Nitrit entspricht, wird mit 5 ccm konz. Salzsäure angesäuert, mit 40 ccm 20prozent. BaCl_2 -Lösung versetzt und mit Wasser auf 160 ccm verdünnt. Die Lösung wird dann bei Zimmertemperatur 2 Tage lang gerührt. Das ausfallende saure Ba-Salz der 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure sammelt man auf dem Filter, wäscht mit 15 ccm Wasser aus und diazotiert die vereinigten Filtrate und Waschwasser, die die isomeren Naphthylamin-sulfosäuren enthalten, mit 0,1 n-Nitritlösung.

$100 - a = \%$ -Gehalt an 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure, wo a die Anzahl der Kubikzentimeter 0,1 n-Nitritlösung bedeutet.

V. Sulfonierung des Na-Salzes der 1,3,6-Naphthalin-trisulfosäure, des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure und des Ba-Salzes der β -Mono-sulfosäure

25 g Na-Salz der 1,3,6-Trisulfosäure wird in 120 ccm 20 prozent. Oleums gelöst, 1 Stunde lang auf 35—40° gerührt, dann die Temperatur innerhalb 2 Stunden auf 155° erhöht und weitere 3 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Die Sulfomasse wird dann auf 20° abgekühlt und bei nicht über 50° mit 80 ccm Wasser versetzt. Sodann wird sie mit 5 g Mischsäure nitriert und, wie oben gezeigt, analysiert. Bei der Sulfonierung darf man keinen Pfropfen aus Kork oder aus Gummi benützen, denn sie verkohlen leicht und abfallende Teilchen wirken sehr ungünstig auf die Resultate der Analysen.

Die Sulfonierung des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure und des Ba-Salzes der β -Sulfosäure unterscheidet sich von der eben beschriebenen nur insofern, daß die Einwaagen, wie folgt, geändert werden:

	Einwaage der Salze	Oleum 20% ig	Wasser
Na-Salz der 1,3,6-Trisulfosäure	25 g	120 ccm	80 ccm
Ca-Salz der 1,6-Disulfosäure	19,32 g	160 „	85 „
Ba-Salz der β -Sulfosäure	14,32 g	160 „	85 „

Analyse des Ca-Salzes der 1,6-Disulfosäure:

1,0008, 1,0010 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,1665,
0,1682 g H₂O. — 1,0008, 1,0010 g Subst. liefern beim Glühen 0,3408,
0,3388 g CaSO₄.

C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆ Ca + 4H ₂ O	Ber. H ₂ O 18,09	Ca 10,06
	Gef. „ 16,64, 16,81	„ 10,01, 9,97

Das Ca-Salz verliert das Krystallwasser sehr schwer, daher die Differenz (Hasler, Diss.). Aus dem Ca-Salz wurde 1,6-Naphthalindisulfochlorid erhalten, dessen Schmelzpunkt (ohne Umkrystallisierung) 125,2—127,5° beträgt.

Die Analyse des Ba-Salzes der β-Sulfosäure:

1,0086, 1,0022 g Subst. verlieren beim Trocknen bei 180° 0,0402,
0,0401 g H₂O. — 1,0086, 1,0022 g Subst. liefern nach dem Glühen 0,4078,
0,4064 g BaSO₄.

(C ₁₀ H ₇ .SO ₂) ₂ Ba + H ₂ O	Ber. H ₂ O 3,16	Ba 24,13
	Gef. „ 4,01, 4,01	„ 23,99, 23,91

Das Ba-Salz wurde durch Aussalzen des β-Salzes erhalten und aus Wasser umkrystallisiert.

Moskau, 25. April 1934.

6.681

Mitteilung aus dem Analytischen Institut der naturwissenschaftlichen
Fakultät der Masaryk-Universität in Brünn

Komplexe Additionsverbindungen des Kupfer- nitrats und -sulfats mit Chinolin

Von J. V. Dubský und J. Trtílek

(Eingegangen am 9. April 1934)

Die analytische Chemie hat ein wachsendes Interesse an den komplexen Salzen und deshalb ist eine genaue, zielbewußte Orientierung über die Fähigkeit zur Komplexbildung um so mehr notwendig, als sich fast überall das Bedürfnis erweist, die bisherigen Angaben zu ergänzen und zu korrigieren.

E. Borsbach¹⁾ erwähnt zuerst, daß Kupfernitratlösungen mit Chinolin unter Bildung eines hellgrünen Niederschlags reagieren, der aus einem basischen Salze besteht, wie beim Kupfersulfat. Br. Lachowicz²⁾ beschreibt zwar eine Verbindung von Kupfersulfat mit Chinolin von der Zusammensetzung $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$ als grünes Pulver (bestimmt wurde nur die Schwefelsäure), aber Borsbach bewies, daß diese Verbindung kein Chinolin enthält und dem basischen Salz $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht (46,32% Cu, 27,34% SO_4 , 19,21% H_2O).

P. Pfeiffer und V. Pimmer³⁾ zeigten, daß beim Verreiben von Kupfernitrat mit Chinolin ein indigoblaues Pulver entsteht, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol indigoblaue, durchsichtige Nadelchen gibt, die gegen 245–250° schmelzen und der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Chinolin}$ entsprechen. In letzter Zeit erwähnen M. Auméras und A. Tamisier⁴⁾ die

¹⁾ Ber. 23, 431 (1890); Diss. Basel 1890.

²⁾ Monatsh. 10, 89d (1863).

³⁾ Ztschr. anorg. Chem. 43, 107 (1906).

⁴⁾ Bull. Soc. chim. (4) 53, 105 (1933).

Bildung eines graublauen Niederschlags (16,9% Cu), dem sie die Zusammensetzung $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Chinolin}$ zuschreiben. Die unvollständige Analyse und die Erwähnung eines analogen Sulfats, unter Hinweis auf die Angaben von Lachowicz, dessen mangelhafte Analyse uns wohl bekannt war, bewogen uns, diesen Komplexen eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken. gelang uns, unter variierenden Arbeitsbedingungen folgende Additionsverbindungen zu isolieren:

$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$	graublau, Schmp. 245—250°
$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	graublau, Schmp. 250°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Chinolin}$	dunkelblau, Schmp. 254°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Chinolin} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	indigoblau, Schmp. 220°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Chinolin}$	blaue Krystalle, Schmp. 180°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	blaue Nadeln, Schmp. 175—177°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Chinolin}$	grünblaue Nadelchen, Schmp. 170°
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Chinolin} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	dunkel-blaugrün, Schmp. 168°
$\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{Chinolin} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	blaugrünes Pulver, Schmp. 70°
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Chinolin} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	hell-grünblaue Nadelchen, Schmelzpunkt 124—127°
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Chinolin} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	grünblaue Krystalle, Schmp. 88°

Experimenteller Teil

Die Additionsverbindungen des Kupfernitrats mit Chinolin



Diese Verbindung wurde ähnlich bereitet wie P. Pfeiffer und P. Pimmer¹⁾ angeben.

4,82 g Kupfernitrat wurden fein verrieben und in der Kälte mit 7 ccm Chinolin innig vermischt. Es entsteht eine indigoblaue, pulvrige Verbindung, die abgesaugt und zuerst an der Luft, später bei etwa 50° im Trockenschrank getrocknet wurde, um die letzten Reste des Chinolins zu entfernen.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich; in der Wärme zersetzt sie sich unter Bildung eines lichtgrünen basischen Salzes. Auch in kaltem Alkohol ist sie wenig löslich, in heißem besser, aber trübt sich infolge der Ausscheidung des basischen Nitrats. Zersetzungsp. etwa 220°.

0,1095 g Subst. verlieren bei 100—110° 0,0102 g H_2O . — 0,1380 g Subst.: 0,0215 g CuO . — 10,25 mg Subst.: 1,064 ccm N (20°, 747 mm).

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. 48, 107 (1906).

Cu(NO ₃) ₂ · 2 Chinolin · 2 H ₂ O (Mol.-Gew. 481,7)			
Ber. Cu	18,19	N	11,62
H ₂ O	7,47		
Gef. „	12,91	„	11,88
		„	9,31

Cu(NO₃)₂ · 4 Chinolin · H₂O und 2 Cu(NO₃)₂ · 3 Chinolin · 5 H₂O

Die früher erwähnte Verbindung wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Kochen der alkoholischen Lösung entsteht ein lichtgrünes Filtrat und ungelöst verbleibt ein grau-blauer Rest.

A. Aus dem Filtrat scheidet sich über Nacht eine kleine Menge nadelartiger, nicht gleichartiger Krystalle (hell und dunkel-blaugrün) aus, die abfiltriert wurde; dann folgten die weiteren Fraktionen und schließlich schieden sich nach einigen Tagen aus der Mutterlauge kleine glänzende Nadelchen dunkel-blaugrüner Farbe aus, die abgesaugt und an der Luft getrocknet wurden.

Sie sind in kaltem Wasser wenig, leicht in heißem löslich; auch in kaltem Alkohol sind sie leicht löslich. Schmelzpunkt etwa 168°.

0,1017 g Subst. verlieren bei 100° 0,0962 g H₂O und Chinolin = 85,59% H₂O und Chinolin. — 0,1017 g Subst.: 0,0110 g CuO. — 0,1009 g Subst.: 0,1089 g Nitronnitrat. — 9,22 mg Subst.: 0,946 ccm N (17°, 744 mm).

$$\text{Cu:N:NO}_3 = 1:6,21:2,11$$

10,98 mg Subst. verlieren bei 110° 4,20 mg H₂O und Chinolin. — 10,98 mg Subst. (nach dem Trocknen): 0,731 ccm N (17°, 780 mm) = 7,58% N.

Dies entspricht der Zusammensetzung der Verbindung:

Cu(NO ₃) ₂ · 4 Chinolin · H ₂ O (Mol.-Gew. 721,8)				
Ber. Cu	8,81	N	11,64	NO ₃ 17,18
H ₂ O u. 2 Chinolin	38,84			
Gef. „	8,64	„	11,82	„ 17,82
				„ u. Chinolin 35,59, 38,25

Beim Trocknen (bei 100—110°) verliert die Verbindung 4,29%, d. h. $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffs; dies entspricht 2 Mol. Chinolin. Dabei ändert sich ihre Farbe aus dunkel-blaugrün ins Graublau.

B. Die nichtlösliche, graublau Substanz wurde mit Alkohol angewaschen und an der Luft getrocknet. Sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in heißem Wasser zersetzt sie sich; es entsteht ein lichtgrünes basisches Salz. Zersetzungspunkt etwa 250°.

0,1293 g Subst.: 0,0240 g CuO. — 8,62 mg Subst.: 0,884 ccm N (16°, 744 mm).

Cu:N = 1:3,60

Beim Trocknen (bei 110°) verliert die Substanz langsam an ihrem Gewicht und färbt sich teilweise heller; auch in 2 Tagen konnte das konstante Gewicht nicht erreicht werden.

$2\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 852,8)

Ber. Cu	14,91	N	11,50	H ₂ O	10,56
Gef. „	14,83	„	11,78		

Daraus ist ersichtlich, daß die Verbindung des Kupfernitrats mit 2 Chinolin durchs Kochen im Alkohol zersetzt wurde zu einer an Chinolin ärmeren Verbindung, so daß aus dem Filtrat die angeführte Verbindung mit 4 Mol. Chinolin auskrystallisieren konnte.

$\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ein gleicher Versuch wurde nur mit dem Unterschiede wiederholt, daß das Kupfernitrats in überschüssigem heißem Chinolin gelöst wurde.

Nach dem Erkalten scheidet sich eine grünblaue, pulvrige Substanz aus, die mit Chinolin ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurde. Schmp. bei etwa 170°. Der Analyse gemäß ist diese Verbindung nicht rein.

Cu : N : NO₃ = 1 : 5,57 : 1,89

Wie früher, wurde auch diese Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert und es ist wieder ein unlöslicher Rest zurückgeblieben, unter Bildung eines lichtgrünen Filtrats, welches der freien Krystallisation überlassen wurde.

Nach einigen Tagen schieden sich sehr feine nadelartige, blaue Krystalle aus, die an der Luft getrocknet wurden. (Zuerst wurde aber ein kleiner Teil der Krystalle von den Wänden des Krystallisationsgefäßes entfernt.) Schmp. 175—177°.

0,1026 g Subst. verlieren bei 110° 0,0264 g H₂O und Chinolin. — 0,1026 g Subst.: 0,0138 g CuO. — 0,0488 g Subst.: 0,0588 g Nitronnitrat. — 8,98 mg Subst.: 0,946 ccm N (20°, 744 mm).

Cu : N : NO₃ = 1 : 5,07 : 1,90

$\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 592,7)

Ber. Cu	10,75	N	11,81	NO ₃	20,92	H ₂ O u. Chinolin	24,80
Gef. „	10,74	„	12,00	„	19,92	„	25,71

$2\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$

2,41 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) des Kupfernitrats wurden in 20 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 3,52 ccm ($\frac{3}{100}$ Mol.) Chinolin vermischt; das Chinolin wurde tropfenweise aus der Pipette zugegeben. Gleich nach Zugabe von $\frac{1}{100}$ Mol. entsteht durch Rühren und Reiben der Chinolinschicht ein graublauer Niederschlag, der auch durch weiteres Zutropfen des Chinolins nicht verändert wurde.

Derselbe wurde scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen (das Chinolin läßt sich schwierig ab-saugen).

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem zersetzt sie sich zu einem lichtgrünem basischem Salz, das kein Chinolin enthielt. In kaltem Alkohol und Äther ist sie wenig löslich, wogegen in heißem Alkohol Zersetzung eintritt. Zersetzungsp. 245—250°.

0,1106 g Subst. verlieren bei 110° 0,0029 g H_2O . — 0,1106, 0,1058 g Subst.: 0,0224, 0,0215 g CuO . — 0,1178 g Subst.: 0,1989 g Nitronnitrat. — 8,27 mg Subst.: 0,907 ccm N (19°, 742 mm).

$2\text{Cu}[\text{NO}_3]_2 \cdot 3\text{Chinolin} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 780,8)

Ber. Cu	16,29	N	12,55	NO_3	31,78	H_2O	2,30
Gef. „	16,23	„	12,51	„	28,03	„	2,62

Das Hexokupfernitrat

2,41 g des Kupfernitrats wurden in wäßriger Lösung mit 2,24 ccm Chinolin vermischt. Beim Durchmischen der dunkelgrünen Chinolinschicht wird die Lösung durch einen lichtgrünen Niederschlag getrübt; gelindes Erwärmen löst den übrigen grünen Brei auf und der Niederschlag des OI-Nitrats setzt sich zu Boden.

Diese Verbindung wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Sie verliert den Chinolingeruch und enthält kein Chinolin.

0,1049 g Subst.: 0,0691 g CuO .

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Mol.-Gew. 480,8) Ber. Cu 52,94 Gef. Cu 52,63

Diese Verbindung ist das Zersetzungsprodukt aller Additionsprodukte des Kupfernitrats mit Chinolin, falls dieselben mit Wasser gekocht wurden.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2$ Chinolin

2,42 g des Kupfernitrats wurden in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten und Filtrieren etwa 7 ccm alkoholischer Chinolinlösung zugegeben.

Es entsteht eine dunkel-grünblaue Lösung, aus welcher sich nach einigen Minuten kleine, dunkelblaue Krystalle abscheiden, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. bei 254° .

0,1189 g Subst. verlieren bis 100° 0,0011 g H_2O . — 0,1189 g Subst.: 0,0203 g Cu. — 6,83 mg Subst.: 0,729 ccm N (20° , 730 mm).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2$ Chinolin (Mol.-Gew. 445,7)	Ber. Cu 14,36	N 12,56
	Gef. „ 14,24	„ 12,24

 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3$ Chinolin

Aus der Mutterlauge der vorherigen Fraktion krystallisierten nach dem Abfiltrieren kleine blaue Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Sie schmelzen bei etwa 180° zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei 220° siedet.

0,1240 g Subst. verlieren bei 100° 0,0158 g H_2O und Chinolin = 12,74% H_2O und Chinolin. — 0,1240 g Subst.: 0,0190 g CuO = 12,24% Cu (Mol.-Gew. 519,3). — 7,19 mg Subst.: 0,755 ccm N (19° , 748 mm) = 12,08% N (Mol.-Gew. 115,9).

Es handelt sich hier wahrscheinlich um die Verbindung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3$ Chinolin (theoretisch hat sie 11,06% Cu, 12,18% N), die mit der Verbindung mit 2 Chinolin aus der ersten Fraktion verunreinigt ist.

 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4$ Chinolin

Aus der Mutterlauge der beiden vorangeführten Fraktionen krystallisierten nach einigen Tagen intensiv grünblaue Nadelchen aus, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. etwa 170° .

0,1088 g Subst. verlieren bei 120° 0,0898 g Chinolin. — 0,1088 g Subst.: 0,0124 g CuO . — 6,65 mg Subst.: 0,677 ccm N (18° , 745 mm).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4$ Chinolin (Mol.-Gew. 708,8)

Ber. Cu 9,03	N 11,98	Für 2Chinolin 36,65
Gef. „ 9,27	„ 11,71	Chinolin 36,80

Die Verbindungen des Kupfersulfats mit Chinolin

Das Hexokupfersulfat

2,49 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) des Kupfersulfats wurden in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 2,36 ccm ($\frac{2}{100}$ Mol.) Chinolin zugegeben. Die Chinolinschicht färbt sich grünlich und nach tüchtigem Umrühren scheidet sich aus der Lösung ein grüner, amorpher Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Bis 300° schmilzt er nicht und hat nur Spuren von Chinolin. Für die Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

0,0981 g Subst.: 0,0589 g CuO = 47,97% Cu.

Theorie für $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 48,58% Cu

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Chinolin} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ein gleicher Versuch wurde so ausgeführt, daß fein verriebenes Kupfersulfat mit reinem Chinolin im Überschuß kalt vermischt wurde.

Es entsteht eine blaugrüne pulvrige Substanz, die scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich; in der Wärme zersetzt sie sich. Bei etwa 70° schmilzt sie zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, die bei 110° siedet, dann sich bräunt und bei etwa 200° schwarz wird.

0,1252 g Subst. verlieren bis 110° 0,0251 g H_2O . — 0,1252 g Subst.: 0,0277 g CuO. — 11,62 mg Subst.: 0,427 ccm N (17°, 741 mm).

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Chinolin} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 360,6)

Ber. Cu	17,62	N	3,88	H_2O	19,96
Gef. „	17,67	„	4,22	„	20,05

Diese Verbindung ist etwas verunreinigt mit Chinolin. Beim Trocknen schmilzt sie und erstarrt zu einer dunkelgrünen, schmierigen Masse.

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Chinolin} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Aus der intensiv grünen, Chinolin enthaltenden Mutterlauge der vorher beschriebenen Fraktion krystallisierten über Nacht feine, fadenartige, grünblaue Krystalle aus, die auf Ton an der Luft getrocknet wurden.

Sie bilden nach dem Trocknen blaugrünes Pulver, das in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich ist und in der Wärme

sich zersetzt. Es schmilzt bei 88° zu einer intensiv grünen Flüssigkeit, die bei 110° siedet.

0,1108 g Subst. verlieren bis 100° 0,0106 g H_2O . — 0,1108 g Subst.: 0,0175 g CuO . — 11,54 mg Subst.: 0,657 ccm N (19° , 742 mm).

Es dürfte eine unreine Verbindung des Kupfersulfats mit 2 Chinolin vorliegen dieser Zusammensetzung:

$CuSO_4 \cdot 2 \text{Chinolin} \cdot 5 H_2O$	Ber. Cu 12,52	N 5,51	H_2O 17,72
	Gef. „ 12,67	„ 6,50	„ 9,61

Beim Trocknen schmilzt die Verbindung und es verbleibt ein intensiv grüner Rest, der Tropfen mit fester Oberfläche bildet, aus denen der Rest des Wassers bzw. des Chinolins nur schwer entweichen kann.

Eine reine Verbindung des Kupfersulfats mit den 2 Chinolinen entstand, wenn die erste Fraktion des angeführten Versuchs (Kupfersulfat und Chinolin) aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Beim Kochen mit Alkohol entsteht ein rein grünes Filtrat und ein hellgrüner Rest.

Durch Abdampfen des Alkohols entstehen sehr feine, hellgrünblaue Nadelchen, die mit Alkohol ausgewaschen wurden. Sie haben ein filzartiges Aussehen, sind in kaltem Wasser wenig löslich und zersetzen sich in warmem Wasser. Bei 115° werden sie weich, schmelzen bei $124-127^{\circ}$ zu einer dunkelgrünen Schmiere, die beim weiteren Erwärmen sich schwärzt; in der Flamme erfolgt schnelle Zersetzung.

13,27 mg Subst.: 2,15 mg CuO . — 13,79 mg Subst.: 0,694 ccm N (19° , 738 mm).

$CuSO_4 \cdot 2 \text{Chinolin} \cdot 4 H_2O$ (Mol.-Gew. 489,7)	Ber. Cu 12,98	N 5,72
	Gef. „ 12,94	„ 5,71

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Über die isomeren p-AminoazoxybenzoleVon **D. Vorländer** und **Hermann Schuster**

(Eingegangen am 14. März 1934)

Bei der Erörterung über krystallin-flüssige (kr.fl.) Substanzen ist wohl geäußert worden, daß die Erscheinungen des kr.fl. Zustandes durch Mischungen verschiedener isomerer Verbindungen verursacht werden könnten. Die Existenz solcher Isomeren ist bei zahlreichen kr.fl. Verbindungen gegeben. Bei einigen para-substituierten cis- und trans-Zimtsäuren hat sich bereits herausgestellt, daß hier die trans-Verbindungen kr.fl., die cis-Formen dagegen nicht kr.fl. sind¹⁾. Entsprechende Ergebnisse sind von den raumisomeren trans- und cis-Azoxyverbindungen²⁾ zu erwarten. Fraglich war, wie sich die stellungsisomeren Azoxyverbindungen von Angeli verhalten würden. Wir haben daher versucht, die von Passerini und Bigiavi beschriebenen zwei isomeren p-Aminoazoxybenzole³⁾ in kr.fl. Abkömmlinge zu verwandeln. Hierbei stießen wir zunächst auf Schwierigkeiten, die beiden Aminoazoxybenzole wirklich rein darzustellen, da sie zusammen Mischkrystalle oder Eutektika bilden, welche einheitliche krystallisierende Verbindungen vortäuschen. Die italienischen Forscher sind in ihren Angaben der Schmelzpunkte nicht einig:

¹⁾ Stoermer, Ber. 44, 639 (1911); Stoermer u. Wodarg, Ber. 61, 2828 (1928); Vorländer, Z. physik. Chem. 105, 225 (1929).

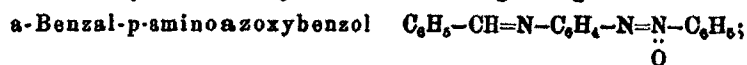
²⁾ Reissert, Ber. 42, 1864 (1909); Eugen Müller, Ann. Chem. 493, 166; 495, 182 (1932).

³⁾ Bigiavi, R. Atti L. [6] 5, 448; 27, 587 (1927); Passerini, R. Atti L. 30, II, 137 (1921); Gazz. chim. ital. 51, I, 229; Schmidt, Ztschr. Chem. 5, 417 (1889); C. 1921, III, 780.

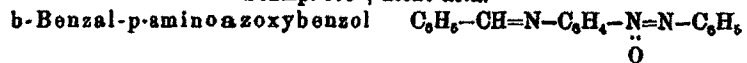
$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$ (a) O	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$ (b) O
Dünne bräunlich gelbe Nadeln lamine giallo-marroni Bigiavi: Schmp. 186° Passerini: Schmp. 186°	Lange gelbe Nadeln aggetti giallo-canarino Bigiavi: Schmp. 183° Passerini: Schmp. 114°
$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH-CO-CH_3$ O	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH-CO-CH_3$ O
aghi setacci giallo-chiari Bigiavi: Schmp. 151° Passerini: Schmp. 166°	giallo-citrino Bigiavi: Schmp. 172° Passerini: Schmp. 143°

Wir fanden, daß die Angaben von Bigiavi zutreffend sind. Die a-Form des Amino-azoxybenzols schmilzt bei 188—189° (korr.), die b-Form bei 136° (korr.). Den niederen Schmp. 114° für die b-Verbindung nach Passerini erhält man beim Umkrystallisieren einer Mischung von etwa gleichen Gewichtsmengen a- und b-Verbindung aus Alkohol in gelben Nadeln.

Wir haben nun durch Kondensation der beiden Isomeren mit Aldehyden die folgenden Abkömmlinge dargestellt:



Schmp. 108°; nicht kr.f.



Schmp. 184°; nicht kr.f.; zwei feste Formen.

a-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 132°; amorph 215°; enantiotrop kr.f. monomorph; zwei kr.feste Formen.

b-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 124°; amorph 207°; enantiotrop und monotrop kr.f. dimorph; zwei kr.feste Formen.

a-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Schmp. 126°; schwach monotrop kr.f.

b-Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Schmp. 133°; schwach monotrop kr.f.; vielleicht etwas stärker als die isomere a-Verbindung.

a-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 174°; amorph 274°; wahrscheinlich enantiotrop u. monotrop kr.f. dimorph.

b-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 179°; amorph 273°; enantiotrop kr.f. dimorph.

a-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 227°; amorph 293° (u. Zers.); enantiotrop kr.f. dimorph; zwei kr.feste Formen.

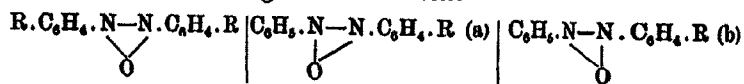
b-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Schmilzt kr.f. 200°; amorph 282° (u. Zers.); enantiotrop kr.f.; zwei kr.feste Formen.

Es ergibt sich somit, daß jedes der beiden isomeren Aminoazoxybenzole a und b verschiedene kr.f. Abkömmlinge

gibt, doch läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, welche der beiden stärker kr.f. sind. Bei den b-Verbindungen überwiegt die Neigung zur Dimorphie im kr.f. Zustande. Die krystallin-flüssigen Eigenschaften solcher Azoxy-Derivate lassen sich nicht auf die Existenz von Mischungen verschiedener Isomeren zurückführen. Beide Isomere sind als trans-Verbindungen anzusprechen.

Zum Vergleich haben wir die betreffenden Kondensprodukte des p-Aminoazobenzols mit Aldehyden dargestellt, die in ihren kr.f. Eigenschaften schwächer sind, als die Kondensprodukte der beiden p-Aminoazoxybenzole¹⁾.

Es gehört zu den für die Natur der Azo- und Azoxyverbindungen wesentlichen Tatsachen, daß die beiden stellungsisomeren p-Aminoazoxyverbindungen farblose Addukte mit Säuren geben; auch die Lösungen in verdünnter Salzsäure sind fast farblos bis sehr hellgelb. Eine solche Addukten-Entfärbung ist für das b-p-Aminoazoxybenzol mit seiner dem p-Nitranilin entsprechenden Struktur wohl zu erwarten; das Aussehen einer Verbindung $C_6H_5NH-N(O)=C_6H_4=NH_2Cl$ ist fraglich. Dagegen könnte das a-p-Aminoazoxybenzol ebenso wie p-Aminoazobenzol ein farbiges Säureaddukt geben $C_6H_5.N(OH)-N=C_6H_4=NH_2Cl$, falls Angelis Strukturformeln zutreffen. Will man diese ausschalten, so gelangt man für die Azoxyverbindungen der verschiedenen Art zu folgenden Formeln:



welche dem Verhalten der Säureaddukte und den kr.f. Eigenschaften der p-substituierten Azoxyverbindungen vielleicht am besten gerecht werden.

Darstellung der beiden isomeren p-Aminoazoxybenzole

Wenn p-Acetaminoazobenzol (Schmp. 146° nach Umkrystallisieren aus Methanol) in Lösung der 10fachen Menge Eisessig mit überschüssigem 30 Prozent Perhydrol bei 50—60° oxydiert wird, so verwandeln sich bis zu 70% des Acetamino-

¹⁾ Vgl. Ber. 66, 1668 (1933).

azobenzols in p-Nitroazoxybenzol, das durch seine geringe Löslichkeit in Eisessig von dem Gemisch der Acetaminoazoxybenzole getrennt werden kann. Wir haben daher die Oxydation bei Zimmertemperatur durchgeführt, da so die Bildung des p-Nitroazoxybenzols auf wenige Prozente herabsinkt oder sogar ganz ausfällt. Andererseits wird durch die verschiedene Oxydationstemperatur an der Zusammensetzung des Isomeren-gemisches wenig geändert.

Versetzt man eine warme Lösung (30°) von 100 g Acetaminoazobenzol in 1,5 Liter Eisessig allmählich mit 60 ccm 30prozent. Perhydrol, so scheidet sich zunächst beim Erkalten (15—20°) ein Teil der Azoverbindung feinkristallinisch unverändert aus. Während 10—14 tägigen Stehens der Mischung bei durchschnittlich 20° setzt man portionsweise unter häufigem Umschütteln noch etwa 50 ccm Perhydrol hinzu bis einerseits ein bleibender Überschuß an H₂O₂ (Probe mit PbO₂), andererseits kein unverändertes Acetaminoazobenzol (Probe durch Erwärmen mit konz. HCl) nachweisbar ist. Die nötigenfalls filtrierte klare braune Lösung gibt beim Zusatz von 3,5 Liter kaltem Wasser eine Fällung von rohem Acetaminoazoxybenzolgemisch (100—105 g mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet).

Die italienischen Forscher¹⁾ haben dieses Gemisch durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln in die zwei isomeren Acetylverbindungen zerlegt, wobei jedoch nach unseren Versuchen die Trennung dadurch erschwert wird, daß die a- und die b-Verbindung nach Farbe und Krystallgehalt sehr wenig verschieden sind; man sieht aus dem Gewirr von Krystallformen und Schmelzpunkten keinen Ausweg. Ein durch Umkrystallisieren aus Methanol + H₂O gereinigtes Gemisch der beiden Isomeren (feine hellgelbe Nadeln) schmolz ziemlich konstant bei 142—143° und gab die richtigen analytischen Werte.

0,1001 g Subst.: 0,2415 g CO₂. — 0,1217 g Subst.: 16,9 ccm N (20°, 760 mm).

C ₁₁ H ₁₀ ON ₂ .CO.CH ₃	Ber. C 65,9	N 16,5
	Gef. „ 65,8	„ 16,2

Wenn man aber eine solche Acetylverbindung, die Passerini offenbar für einheitlich gehalten hat (Schmp. 143°), mit Salz-

¹⁾ Leider fehlen ausführliche Angaben in der Literatur.

säure spaltet und das Amin umkrystallisiert, so kommen die verschiedenen Krystallformen „lamine giallo-marroni“ und „aggetti giallo canarino“ der beiden isomeren Aminoazoxybenzole heraus, die namentlich bezüglich der gelbbraunen Blättchen oder Tafeln (a) makro- und mikroskopisch scharf zu erkennen sind, während die gelben Nadeln, auch die „langen“ gelben Nadeln nur mit Mißtrauen zu betrachten sind. Daß die beiden Amine nicht etwa erst bei der Spaltung der Acetylverbindung mit Salzsäure entstehen, sondern als Acetylverbindungen in den bei 143° schmelzenden Gemisch bereits enthalten sind, haben besondere Mischungsversuche mit den reinen Acetverbindungen ergeben. Am leichtesten ließ sich aus dem Gemisch allenfalls die bei 172° schmelzende b-Acetylverbindung herausarbeiten durch langwieriges Krystallisieren aus Aceton + H₂O unter größten Verlusten.

Wir sind demnach dazu übergegangen, das oben erhaltene rohe Acetaminoazoxybenzol in Portionen von je 30 g mit je 5 Liter 10 Prozent wäßriger Salzsäure (spez. Gew. 1,05) durch 8 stündiges Erhitzen im Wasserbade zu entacetylieren. Man filtriert von etwa vorhandenem p-Nitroazoxybenzol ab und gewinnt beim Erkalten des heißen salzsauren Filtrats ein Gemisch von Hydrochloriden der beiden Aminoazoxybenzole als hell fleischfarbenen Niederschlag (20—25 g). Die salzsaure Mutterlange gibt mit überschüssigem Ammoniak nur eine dürftige Trübung und beim Eindampfen einen geringen braunen harzigen Rückstand. Das Hydrochloridgemisch läßt sich aus Methanol (+ Kohle) umkrystallisieren, sieht dann fast rein weiß aus und enthält nach dem Trocknen im Vakuum 1 Äquiv. HCl (gef. 14,9 HCl; ber. 14,6 für C₁₂H₁₁ON₃·HCl); es schmilzt oberhalb 200° u. Zers. Eine Trennung der Hydrochloride durch Umkrystallisieren aus Salzsäure verschiedener Konzentration ist nicht gelungen.

Setzt man überschüssiges konz. Ammoniak (etwa 100 ccm) zu der Lösung von 60 g des rohen Hydrochloridgemisches in einer warmen Mischung gleicher Vol.-Teile Methanol und Wasser (etwa 500 ccm), so fällt das Gemisch der freien Aminoazoxybenzole größtenteils bei weiterem Zusatz von 300 ccm Wasser fast vollständig aus. Man bringt den hellgelblich braunen Niederschlag durch Erwärmen mit der

ammoniakalischen Flüssigkeit möglichst zum Zusammenballen, dann nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser zum Trocknen auf Tontellern (erhalten 40—45 g); Schmelzpunkt sehr unscharf 114—120°.

Zur Trennung und Darstellung der reinen p-Aminoazoxybenzole haben wir folgende verschiedene Verfahren angewendet:

1. Durch Krystallisation ist eine Trennung möglich bei Berücksichtigung des Umstandes, daß der Zerfall der Mischungen von der Art des Lösungsmittels, von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur abhängig sein muß. Eine mit Kohle erhitze und filtrierte Lösung von 10 g rohem Amingemisch in 325 ccm CH_3OH + 125 ccm H_2O ergibt beim langsamen Erkalten bis auf 30° zunächst das erwähnte, in einheitlichen langen gelben Nadeln krystallisierende, bei 114—115° schmelzende Gemisch (I 6,5 g) und bei weiterem Erkalten und Stehen des warm abgenutzten Filtrats auf etwa 15° eine aus hellgelben Nadeln und bräunlichen Blättchen bestehende Krystallisation (II 1,5 g); Schmelzpunkt sehr unscharf gegen 129°. Das Filtrat von II liefert nach dem Eindampfen auf die Hälfte seines Volums und nach dem Erkalten eine III Krystallisation (0,6 g), vornehmlich gelbe Nadeln, Gemisch, Schmp. 115—120°. Auch beim Umkrystallisieren von I aus 235 ccm CH_3OH + 175 ccm H_2O (oder aus Pyridin + H_2O) zeigt sich, daß die täuschenden langen gelben Nadeln vorwiegend aus der 30—40° warmen Lösung entstehen, während beim Abdunsten der Lösungen und nach längerem Stehen bei etwa 15—18° eine Aufspaltung in die bräunlichen Blättchen und in gelbe Nadeln höheren Schmelzpunkts möglich ist. Dagegen erhält man aus der an a-Form (bräunliche Blättchen) bereits angereicherten Krystallisation II (1,5 g) beim Umkrystallisieren aus 10 ccm Pyridin + 30 ccm H_2O bei etwa 40° eine ziemlich einheitliche Krystallisation von a-Form in bräunlich gelben taflichen Prismen (0,5 g), deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus dem Pyridingemisch und aus einem Gemisch von gleichen Volumen CH_3OH + H_2O bei etwa 30° (gelbbraunliche Blättchen) bei 138—139° stehen bleibt (erhalten 0,4 g). Nur durch Feststellung, daß schließlich die Krystalle des Aminoazoxybenzols

sich weder kalt noch warm mit Pyridin + Wasser (1 + 10 Vol.-Teil) oder mit Methanol + Wasser (1 + 1 Vol.-Teil) in zweierlei Formen (hellgelb und gelbbraun) krystallinisch zerlegen lassen, konnte die Einheitlichkeit des vorliegenden Aminoazoxybenzols erwiesen werden. Die Ausbeute an reiner a-Form aus je 10 g Gemisch betrug kaum mehr als 0,3 g. Durch weiteres Umkrystallisieren der Krystallisation III (0,6 g) aus Pyridin + Wasser oder aus CH_3OH + Wasser erhält man bei langsamem Erkalten wieder Gemische, in denen jedoch gelbbraunliche Blättchen von a gegenüber gelben Nadeln höheren Schmelzpunkts $127\text{--}130^\circ$ von b in der Minorität sind. Bei fortgesetztem Umkrystallisieren bei langsamem Erkalten der Lösung bleiben 0,1 g reine b-Form in gelben Nadeln mit dem konstanten Schmp. 136° übrig. Die Ausbeuten an a und b lassen sich durch Anarbeitung des bei $114\text{--}115^\circ$ schmelzenden Gemisches (Krystallisation I; 6,5 g) steigern.

2. Durch Kondensation des Gemisches der beiden Aminoazoxybenzole a und b mit Benzaldehyd einerseits und mit Anisaldehyd andererseits, und durch nachfolgende Krystallisation und Spaltung der Kondensprodukte.

Die heiße Lösung von 23 g eines Isomeren Gemisches, Schmp. $113\text{--}114^\circ$, in 160 ccm Methanol wird mit 22 g frisch destilliertem Benzaldehyd vermischt, 3 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden erhalten, dann mit wenig Tierkohle aufgeköcht und heiß filtriert. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einer dicken, gelben Krystallmasse; 17 g nach dem Absaugen, Waschen mit CH_3OH + H_2O -Gemisch und Trocknen auf Ton. Der Schmelzpunkt ist unscharf etwa 100° . Zur Trennung wird das Produkt aus 600 ccm Methanol umkrystallisiert und das nach dem Erkalten in prismatischen gelben Nadeln krystallisierende Gemisch abgenutscht; Ausbeute 8,5; Schmp. $112\text{--}114^\circ$ unscharf. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 700 ccm heißem Methanol steigt der Schmelzpunkt des Gemisches auf 119° ; erhalten 3,2 g. Durch dieses Verfahren wird in dem Gemisch das Kondensprodukt b angereichert. Durch Kochen des Kondensproduktes (3,2 g) mit 300 ccm verdünnter HCl (spez. Gew. 1,08) bis zur völligen Beseitigung des Benzaldehyds mit Wasserdampf, durch Ausfällung des Aminoazoxybenzols mit konz. Ammoniak und durch Umkrystallisieren des ge-

waschenen und getrockneten Amingemisches aus 100 ccm Methanol + Wasser (1:1) erhält man kurze hellgelbe, prismatische Nadeln (2,6 g; Schmp. 131°), dann nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser etwa 2 g reines b-Aminoazoxybenzol; Schmp. 136°.

Die Benzalverbindungen aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, zusammen 12,5 g, wurden mit kochender verdünnter Salzsäure zerlegt und auf freies Amin verarbeitet: 6 g Gemisch; Schmp. 113—115°.

In entsprechender Weise wie mit Benzaldehyd läßt sich in dem Isomerengemisch der freien Aminoazoxybenzole durch Kondensation mit Anisaldehyd, durch Krystallisation und durch Spaltung der Kondensprodukte das a-Aminoazoxybenzol im Gemisch anreichern. Die Anisalverbindung (24 g) schmilzt anfangs bei 108° und 209°, nach dem Umkrystallisieren aus 400 ccm Methanol + Aceton (3 + 1 Vol.-Teil) in gelben Nadeln (16 g); Schmp. II 115°; I 206°; dann nach nochmaligem Umkrystallisieren 12 g, Schmp. II 121°; I 211°. Die Spaltung dieses Produkts mit kochender verdünnter Salzsäure ergab ein Amingemisch, aus dem durch Umkrystallisation aus Methanol + Wasser (1 + 1 Vol.-Teil) in der Wärme bis etwa 45° das a-Aminoazoxybenzol (gelbbräunlich glänzende Blättchen, Schmp. 137°) zu gewinnen war: 2,8 g.

Dieses Trennungsverfahren mit Benzaldehyd und Anisaldehyd ist vielleicht noch verbesserungsfähig, indem man mit einer zur völligen Kondensation nicht ausreichenden Menge der Aldehyde arbeiten könnte. Auch die verschiedene Neigung zur Spaltung der isomeren Kondensprodukte durch Säure verschiedener Stärke ließe sich ausnutzen.

3. Beim 5stündigen Kochen der isomeren a- und b-Aminoazoxybenzole (je 0,5 g) mit je 70 ccm 20 Prozent Salzsäure (spez. Gew. 1,1) unter Rückfluß wird das b-Amin völlig zerstört (Anilin, Aminoazobenzol, zumeist braune Harze u. a.), während das a-Amin fast unverändert bleibt und als Hydrochlorid in glänzend weißen Schüppchen beim Erkalten der salzsauren Lösung auskrystallisiert; nach Zerlegung mit Ammoniak und Umkrystallisieren aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ erhalten 0,4 g a-Amin. In der salzsauren Mutterlauge ist etwas Anilin nachweisbar. Dieses Verhalten führt also auf kürzestem

Wege vom Gemisch (a + b) zu a unter Verlust von b. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren gegen Salzsäure entspricht ihrem Verhalten bei einstündigem Erwärmen mit 85 Prozent Schwefelsäure (je 0,2 g Amin + je 3 ccm H_2SO_4) im Dampfbad (Wallachsche Umlagerung). Das b-Amin wird fast völlig zerstört unter Bildung von schwarzen, größtenteils harzigen Zersetzungsprodukten neben Aminoazobenzol, Anilin u. a. Aus der Lösung des a-Amins in Schwefelsäure läßt sich nach Eingießen in Wasser, Aufnehmen der Fällung in verdünnter Natronlauge, Filtrieren, Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure, Filtrieren, Waschen, Umkrystallisieren aus Methanol, zuletzt aus heißem Wasser, das 4-Amino-4'-oxyazobenzol¹⁾ in kleinen Nadelchen, Schmp. 188°, herausarbeiten und durch Überführung in die Acetylverbindung¹⁾, Schmp. 204°, identifizieren.

Eigenschaften der beiden isomeren
p-Aminoazoxybenzole

Beide, die a-Form und die b-Form sind in Methanol, Aceton, Weingeist, Benzol, Äther und Chloroform leicht löslich, hingegen in Petroläther und Ligroin schwerer löslich; nicht kr.f.

a-Form: Orange bis hellbraunfarbige prismatische doppelbrechende Täfelchen oder Blättchen. Sie schmilzt zu einer rötlichen, klaren amorphen Schmelze bei 138°. Aus der erkalteten amorphen Schmelze erstarrt sie ohne wesentliche Unterkühlung kr.fest. Konz. H_2SO_4 gibt eine braune Lösung.

3,625, 5,035 mg Subst.: 8,95, 12,41 mg CO_2 , 1,74, 2,31 mg H_2O . — 6,028, 3,307 mg Subst.: 1,095, 0,808 ccm N (23°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$	Ber. C 67,6	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 67,4, 67,2	„ 5,4, 5,1	„ 19,8, 20,1

b-Form: Hellgelbe nadelförmige doppelbrechende Kristalle. Die rötlichgelbe, klare amorphe Schmelze erstarrt beim Abkühlen sphärolithisch radial. Schmp. 136°. Konz. H_2SO_4 gibt eine braune, von a wenig verschiedene Lösung.

4,752 mg Subst.: 11,69 mg CO_2 , 2,08 mg H_2O . — 5,596, 4,332 mg Subst.: 1,008, 0,776 ccm N (21°, 720 mm; 19°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$	Ber. C 67,6	H 5,2	N 19,7
	Gef. „ 67,1	„ 4,9	„ 19,8, 19,8

¹⁾ Beilstein 4. Aufl. Bd. XVI, 822.

Mischungen der beiden Isomeren geben nach Versuchen von Annelotte Frölich ein Minimum der Schmelzpunkte bei etwa 107—112°.

a in Proz.	b in Proz.	Schmp. in Grad
100	—	136 —138
86,3	13,7	126 —131,5
62,5	37,5	110 —123
43,2	56,8	109 —113,8
42,0	58,0	107 —112
29,0	71,0	112 —118,5
14,9	85,1	118,5—126
5,8	94,2	124 —129,5
—	100	129,5—131,5

Acetylverbindungen

a-Form: Das braune Amin wird in Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisieren gelbe lange Nadeln aus; Schmp. 151°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser (1 + 1) bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 151° (nach Bigiavi 151°); nicht kr. fl.

b-Form: Das gelbe Amin wird gleichfalls in Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Versetzen mit wenig Wasser fallen gelbe prismatische Krystalle aus. Schmp. 172°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser (1 + 1) und aus Äthylalkohol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 172° (nach Bigiavi 172°). Der Schmelzpunkt der zu gleichen Teilen gemischten Acetylaminazoxybenzole liegt bei etwa 143°; auch in Mischung nicht kr. fl.

$C_{14}H_{13}N_3O_2$	Ber. C 65,9	N 16,5
	Gef. „ 65,8	„ 16,2

Kondensation

der beiden isomeren p-Aminoazoxybenzole
mit aromatischen Aldehyden

Bei den folgenden Versuchen sind stets molekulare Mengen Amin und Aldehyd mit einem geringen Überschuß von Aldehyd kondensiert worden.

a-Benzal-p-aminoazoxybenzol. Eine Lösung von 1 g a-p-Aminoazoxybenzol in 30 ccm absolutem Äthylalkohol

und eine Lösung von 0,5 g Benzaldehyd in 10 ccm absolutem Äthylalkohol wird eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Aus der hellbraunen klaren Lösung fallen beim Erkalten gelbe längliche Blättchen aus; abgenutscht und mit Methanol gewaschen; nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium beträgt die Ausbeute 0,5 g; Schmp. 108°; aus Äthylalkohol umkrystallisiert Schmp. 108°. Färbung mit konz. H₂SO₄: rot orange. Der Mischschmelzpunkt mit p-Aminoazoxybenzol (a-Form) liegt bei 93° unscharf.

0,1146 g Subst.: 0,3189 g CO₂, 0,0510 g H₂O. — 0,1114 g Subst.: 13,5 ccm N (22°, 759 mm).

C ₁₉ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 75,7	H 5,0	N 13,9
	Gef. „ 75,9	„ 5,0	„ 14,0

M.B. (Mikro-Beobachtung): Krystalline Trümmer von Blättchen; schmilzt beim Anheizen direkt amorph; beim Erkalten erstarrt die am. Schmelze nach einiger Unterkühlung kr.fest; nicht kr.fl.

b-Benzal-p-aminoazoxybenzol. Beim langsamen Erkalten der 3 Stunden erhitzten alkoholischen, schwachbraun gefärbten Reaktionsmischung fallen längliche gelbe Nadeln aus; abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator Schmp. 134°; umkrystallisiert aus Äthylalkohol Schmp. 134° unverändert. Färbung mit konz. H₂SO₄: orange. Mischschmelzpunkt mit b-p-Aminoazoxybenzol etwa 113°. Der Mischschmelzpunkt der a- und b-Form liegt bei 109° unscharf.

0,1040 g Subst.: 0,2897 g CO₂, 0,0520 g H₂O. — 0,0991 g Subst.: 11,95 ccm N (19°, 747 mm).

C ₁₉ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 75,7	H 5,0	N 13,9
	Gef. „ 76,0	„ 5,6	„ 13,9

M.B.: Große prismatische Krystalle; schmilzt beim Anheizen amorph; erstarrt temperaturabwärts nach geringer Unterkühlung, kr.fest u. II; nicht kr.fl.

a-Anisal-p-aminoazoxybenzol. Eine Lösung von 1,0 g a-p-Aminoazoxybenzol in 10 ccm Methanol, vermischt mit einer Lösung von 0,35 g Anisaldehyd in 1 ccm Methanol, wird 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß im Sieden erhalten. Aus der bräunlichen klaren Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kurze gelbe Nadeln ab; umkrystallisiert aus Methanol + Wasser (1 + 1); Schmp. II 132° trübe, I 215° klar amorph. Färbung mit konz. H₂SO₄: orange.

0,1057 g Subst.: 0,2803 g CO₂, 0,0492 g H₂O. — 0,0987 g Subst.:
10,4 ccm N (21°, 742 mm).

C ₁₀ H ₁₇ O ₃ N ₃	Ber. C 72,5	H 5,1	N 12,7
	Gef. „ 72,8	„ 5,2	„ 12,6

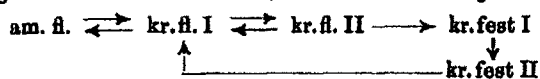
M.B.: Prismatisch tafelige Krystalle; schmilzt beim Anwärmen kr. fl. in beweglichen Schlieren, dann amorph flüssig; abwärts kr. fl. in Schlieren (zweite kr. fl. Phase wird nicht sichtbar), dann kr. fest I → kr. fest II. Kr. fest I ist grieslig, kr. fest II tafelig. Die kr. fl. Schmelze zeigt nur geringe, die amorphe Schmelze keine Unterkühlung.

b - Anisal-p-aminoazoxybenzol. Bei langsamem Abkühlen der Reaktionslösung (Darstellung wie bei a) erscheinen gelbe flockige Blättchen; umkrystallisiert aus Methanol + Aceton (1 + 1); Schmp. II 124° trübe, I 207° amorph. Färbung mit konz. H₂SO₄: orange.

0,1210 g Subst.: 0,3217 g CO₂, 0,0548 g H₂O. — 0,0999 g Subst.:
10,95 ccm N (19°, 748 mm).

C ₁₀ H ₁₇ O ₃ N ₃	Ber. C 72,5	H 5,1	N 12,7
	Gef. „ 72,5	„ 5,1	„ 12,6

M.B.: Tafelige Krystalle; schmilzt beim Anwärmen direkt kr. fl. I schlierig, dann amorph; temperaturabwärts erscheinen kr. fl. I (Schlieren) und kr. fl. II (Pocken); dann folgen kr. fest I und kr. fest II. Deutliche Unterkühlung von kr. fl. II. Amorphe Schmelze wird nicht unterkühlt, sondern gibt abwärts sofort kr. fl. I; kr. fl. II ist monotrop zu kr. fest.



a - Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Beim Schütteln der Reaktionsmischung beginnt schon die Abscheidung des Kondensproduktes in hellgelben dünnen Nadeln bei Zimmertemperatur. Schmp. 126°; nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol Schmelzpunkt unverändert 126°.

0,1053 g Subst.: 0,2969 g CO₂, 0,0501 g H₂O. — 0,1101 g Subst.:
12,2 ccm N (17°, 748 mm).

C ₁₁ H ₁₇ ON ₃	Ber. C 77,1	H 5,2	N 12,9
	Gef. „ 76,9	„ 5,3	„ 12,8

M.B.: Krystalline Bruchstücke; schmilzt beim Anheizen direkt amorph; temperaturabwärts kr. fl. schlierig, falls hinreichend unterkühlt; dann kr. fest. Schwach monotrop kr. fl.

b - Zimtal-p-aminoazoxybenzol. Abscheidung aus der Methanolmischung erfolgt bei Zimmertemperatur nur dürftig in langen gelben Nadeln, die oft sternförmige Anordnung haben. Deshalb wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf

dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten hellgelbe abgeflachte Nadeln; Schmp. 185°. Mischschmelzpunkt mit p-Aminoazoxybenzol, b-Form etwa 115°. Mischschmelzpunkt der beiden Zimtalverbindungen a + b 110—115°; Färbung mit konz. H₂SO₄: orange:

0,1110 g Subst.: 0,8182 g CO₂, 0,0588 g H₂O. — 0,0882 g Subst.: 10,95 ccm N (19°, 747 mm).

C ₂₁ H ₁₇ ON ₂	Ber. C 77,1	H 5,2	N 12,9
	Gef. „ 77,0	„ 5,4	„ 12,8

M.B.: Große tafelige Krystalle; schmilzt beim Erhitzen direkt amorph; wird von hier aus abwärts nach geringer Unterkühlung kr.f. schlierig. Kurz darauf kr.fest. Die Bildung der monotr. kr.f. Phase ist hier weniger von der Unterkühlung der am. Schmelze abhängig, als bei der isomeren a-Verbindung.

Bei den beiden Benzalverbindungen a und b, der Anisalverbindung a und der Zimtalverbindung a erfolgte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Methanol eine Spaltung der Kondensprodukte in freies Amin und Aldehyd. Der Mischschmelzpunkt der gefundenen Produkte mit dem entsprechenden freien Amin wurde dann nicht erniedrigt. Um die Spaltung zu verhindern, haben wir die aus der Reaktionsmischung auskrystallisierten Produkte entweder nur gründlich ausgewaschen oder aus warmem Alkohol unter Vermeidung längeren Kochens der Lösungen umkrystallisiert.

a-p-Picnylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Die hellgelbe Reaktionsmischung in Methanol wird 1/2 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit krystallisieren rötlich gelbe Schüppchen aus. Nach dem Erkalten, Absaugen und mehrmaligem Waschen mit Methanol wird das Kondensprodukt aus Pyridin + Wasser (5 + 1) umkrystallisiert; hellgelbe glänzende Schüppchen; Schmp. II 174° trübe, I 275° amorph klar, rötlich. Bei langsamem Erhitzen verdunkelt sich die kr.f. Schmelze allmählich bei 269° und beginnt bei 270° sich zu zersetzen. Färbung mit konz. H₂SO₄: orange.

0,1118 g Subst.: 0,8244 g CO₂, 0,0501 g H₂O. — 0,1110 g Subst.: 10,7 ccm N (17°, 744 mm).

C ₂₂ H ₁₉ ON ₂	Ber. C 79,6	H 5,0	N 11,1
	Gef. „ 79,1	„ 5,0	„ 11,2

M.B.: Konglomerate kleiner Täfelchen; schmilzt kr.f. in Schlieren, dann amorph; großes Existenzgebiet der kr.f. Phase. Temperaturabwärts erfolgt innerhalb der beweglichen kr. Flüssigkeit ein plötzliches Zucken

ohne ersichtliche Änderung der Struktur. Weiter abwärts erstarrt die kr. Flüssigkeit kr.fest, strahlig ohne jegliche Unterkühlung. Die Erscheinung des Zuckens ist unabhängig von der Größe der Tropfen und erscheint nur abwärts, niemals aufwärts; sie könnte auf der monotropen Bildung einer zweiten beweglichen kr.f. Phase beruhen. Das Präparat macht einen einheitlichen Eindruck. Die Existenz einer zweiten kr.festen Phase ist möglich, da die kr.feste, strahlige Masse sich vor dem kr.f. Aufschmelzen unter völliger Verdunklung ändert.

b-p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol. Darstellung und Reinigung wie bei a; glänzende blättrige Kryställchen; sintert bei 179°, läuft zusammen trübe bei 187° (Schmp. II) und schmilzt amorph bei 272° (Schmp. I) unter Zersetzung.

0,1087 g Subst.: 0,3176 g CO₂, 0,0477 g H₂O. — 0,1068 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 759 mm).

C ₂₂ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 79,6	H 5,0	N 11,1
	Gef. „ 79,7	„ 4,9	„ 11,2

M.B.: Konglomerate tafliger Bruchstücke; schmilzt beim Anheizen kr.f. II in Pocken, dann kr.f. I in Schlieren; von hier aus abwärts folgen Pocken und kr.fest. Sehr deutlich 2 mal en. kr.f. Nur 1 mal kr.fest. Kr.f. II erscheint auch einachsigt aufgerichtet und ist zähflüssig. Nach wiederholtem Schmelzen bis zur amorphen Flüssigkeit und nachfolgendem Erkalten wird auch kr.f. I (dünnflüssig) einachsigt. Die am. Schmelze wird bei langsamem Erhitzen zersetzt.

a-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Die Reaktionsmischung in Methanol wird 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei ein rein gelber Niederschlag auskrystallisiert, der sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt; gelbe einheitliche Nadeln; schmilzt trübe bei 226° und bei 243°; zersetzt sich lebhaft unter Dunkelfärbung bei etwa 293° ohne ersichtliche Klärung der Schmelze. Färbung mit konz. H₂SO₄: rot orange.

0,1076 g Subst.: 0,2897 g CO₂, 0,0456 g H₂O. — 0,1141 g Subst.: 16,15 ccm N (21°, 758 mm).

C ₂₂ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber. C 73,3	H 4,6	N 16,0
	Gef. „ 73,4	„ 4,7	„ 16,4

M.B.: Prismatische Kryställchen; schmilzt beim Anheizen kr.f. zähe; von hier aus abwärts entstehen zwei kr.feste Phasen I und II, von denen die hellere I beim Anwärmen in II übergeht. Von kr.fest II temperaturnachwärts entsteht kr.f. II, dann kr.f. I, indem die zähen Tropfen auseinanderlaufen (Achsenkreuz). Von hier aus abwärts sieht man mehrfache Änderungen, wahrscheinlich kr.f. II, aus kr.f. I entstehend, dann zweimal kr.fest. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich kr.f. I und hinterläßt unter Gasentwicklung einen dunkelbraunen glän-

zenden Lack. Ein frisches Präparat zeigt deutlich enantiotrop kr.f. II in Pocken und kr.f. I in Schlieren (die temperaturabwärts wieder die Pocken geben). Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen.

b-Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol. Aus der Reaktionsmischung in kochendem Methanol fällt während 1 bis 2 stündigem Erhitzen das Kondensprodukt als gelber flockiger Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin Schmelzpunkt bei 200° trübe, bei 282° beginnende Zersetzung. Färbung mit konz. H₂SO₄: rot orange.

0,1048 g Subst.: 14,45 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₃H₂₄O₂N₂ Ber. N 16,0 Gef. N 16,0

M.B.: Bruchstücke von Täfelchen, die beim Anheizen kr.f. in Stäbchen aufschmelzen. Von hier aus abwärts folgen wie bei dem Isomeren a zwei kr.feste Phasen. Dann erscheint aufwärts wieder kr.f. in Stäbchen. Bei stärkerer Erhitzung sieht man eine Verwandlung, indem die Tropfen auseinander laufen, möglicherweise unter Bildung von kr.f. I, doch tritt zugleich eine starke Zersetzung ein. Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen.

Kondensation von p-Aminoazobenzol mit Aldehyden

Benzal-p-Aminoazobenzol. Die Lösung von 3 g p-Aminoazobenzol und 2 g Benzaldehyd in 50 ccm Methanol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit fällt aus der gelben Reaktionslösung das Kondensprodukt in großen braunen Blättchen aus. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuumexsiccator erhalten 3,7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus 250 ccm Methanol liegt der Schmelzpunkt bei 131°. Färbung mit konz. H₂SO₄: tief braunrot.

M.B.: Tafelige Krystallbruchstücke, die amorph flüssig schmelzen und ohne wesentliche Unterkühlung wieder kr.fest erstarren.

Anisal-p-aminoazobenzol. Aus 3 g p-Aminoazobenzol und 3 g Anisaldehyd in 50 ccm Methanol entstehen während 2 stündigem Erhitzen 4,2 g Kondensprodukt in gelben prismatischen Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus 250 ccm Methanol Schmelzpunkt II 151° trübe gelb, I 185° amorph klar rot. Färbung mit konz. H₂SO₄: blutrot.

M.B.: Tafelige prismatische Krystalle; schmilzt kr.f. in Schlieren; abwärts entsteht kr.fest I; beim Anwärmen der letzteren kr.fest II, dann wieder kr.f. und am. fl. En.kr.f. monomorph im Gegensatz zum Anisal-aminoazoxybenzol b, doch übereinstimmend mit a.

Zimtal-p-aminoazobenzol. Das Kondensprodukt fällt aus der siedenden Reaktionsmischung in Methanol alsbald in

glänzenden braunroten Schüppchen aus; umkrystallisiert aus Pyridin + Wasser; Schmp. 148°.

M.B.: Große tafelige Krystalle; schmilzt beim Anheizen direkt amorph flüssig, erstarrt abwärts ohne wesentliche Unterkühlung zu kr.fest I, das beim Anwärmen in kr.fest II übergeht; nicht kr.f.

Phenylbenzal - p - aminoazobenzol. Das Methanol-Reaktionsgemisch ergibt während 2stündigen Erhitzens rotbraune glänzende, in Methanol sehr schwer lösliche Blättchen; umkrystallisiert aus Pyridin; schmilzt trübe kr.f. bei 208° und klar rot amorph bei 250°. Färbung mit konz. H₂SO₄: blutrot.

0,1085 g Subst.: 0,9809 g CO₂, 0,0520 g H₂O. — 0,1308 g Subst.: 18,5 ccm N (22°, 744 mm).

C ₂₁ H ₁₉ N ₃	Ber. C 83,1	H 5,3	N 11,6
	Gef. „ 83,2	„ 5,4	„ 11,7

M.B.: Große tafelige Krystalle; schmilzt kr.f. I in Schlieren; erstarrt abwärts kr.fest. Wieder aufwärts erscheint eine zweite kr.feste Phase, dann die bewegliche kr.Flüssigkeit I und die amorphe Schmelze. Von hier aus abwärts folgt auf kr.f. I das sähflüssige kr.f. II (ruckartig) und kr.fest. Nochmals aufwärts Übergang direkt von kr.fest zu kr.f. I. Letzteres ist also enantiotrop und kr.f. II monotrop.

Terephthal-bis-p-aminoazobenzol. Während des Erhitzens der Reaktionsmischung in Methanol krystallisieren glänzende, rotbraune Blättchen aus; in Methanol, Benzol und Pyridin schwer löslich; umkrystallisiert aus Chlorbenzol; Schmelzpunkt bei 251° zähe kr.f. II, 285° dunkelrot beweglich kr.f. I (bei 278° fragliche Änderung). Färbung mit konz. H₂SO₄: blutrot.

0,1055 g Subst.: 0,8030 g CO₂, 0,0478 g H₂O. — 0,1012 g Subst.: 15,8 ccm N (22°, 742 mm).

C ₂₇ H ₂₄ N ₆	Ber. C 78,0	H 4,9	N 17,1
	Gef. „ 78,3	„ 5,0	„ 17,1

M.B.: Trümmer von Blättchen; schmilzt beim Anwärmen zu einem kr.sähflüssigem Gerinnsel; von hier aus abwärts erscheint kr.fest; wieder aufwärts kr.f. II in Pocken; dann kr.f. I in beweglichen Schlieren; von hier abwärts kommt kr.f. II in Pocken, dann kr.fest. Stärker erhitzt kriecht die kr.Flüssigkeit I nach den kälteren Stellen hin, verdampft unter Zersetzung und Hinterlassung von braunem nicht doppelbrechendem Lack. Die amorphe Schmelze ist nicht zu erreichen. Beide kr.Flüssigkeiten sind enantiotrop kr.f.

Das p-Aminoazobenzol ist gelegentlich als Reagens auf aromatische Aldehyde empfohlen worden, und sicherlich zuweilen brauchbar, doch kann man dabei die kr.f. Eigenschaften der Kondensprodukte nicht unbeachtet lassen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Neue Acetyl-derivate der Harnsäure

Von Heinrich Biltz und Heinz Pardon

(Eingegangen am 5. Juni 1934)

In einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ war gezeigt worden, daß in die Harnsäuren Acetyl durch kochendes Essigsäureanhydrid nur an den Stickstoff in 7, in einigen Fällen auch in das Hydroxyl der 8-Oxy-xanthin-Form eingeführt werden kann; in keinem Falle erfolgt eine Acetylierung an den Stickstoffatomen 1, 3, 9. Die folgende Untersuchung lehrt, daß unter besonderen Umständen Abkömmlinge der Harnsäure selbst mit Acetyl an 9 gebildet werden können.

Bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Harnsäure und Essigsäureanhydrid²⁾ schied sich ein neuer Stoff ab, der sich von der Harnsäure durch Eintritt eines Acetyls und Anlagerung von Acetoxy und Chlor unterschied. Die Umsetzungen lehrten, daß eine 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxy-4,5-dihydroharnsäure (Formel I) vorlag.³⁾

¹⁾ H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 310 (1932).

²⁾ Harnsäure setzt sich mit Chlor in Gegenwart von Chloroform oder wasserfreier Essigsäure nicht um. Wenn die Essigsäure 1 Mol. Wasser — auf Harnsäure berechnet — enthält, entsteht 5-Chlor-pseudoharnsäure, Ann. Chem. 413, 23 (1916); wenn etwa 5 Mol. Wasser zugegen sind, erfolgt Spaltung zu Alloxan, Ann. Chem. 413, 60 (1916), das auf diese Weise bekanntlich am bequemsten gewonnen wird.

³⁾ Die Anlagerung von Chlor und Acetoxy an die Stelle 4,5 von Harnsäuren bei gleichen Versuchsbedingungen wurde auch in einigen anderen Fällen beobachtet. Beschrieben sind bisher nur Chlor-acetoxy-Derivate von der 3,9-Dimethyl-harnsäure; H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 155, 156 (1927); H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 340 (1932). Eine damit verbundene Acetylierung an Stickstoff ist neu.

Die Erhaltung des Harnsäureskeletts ergab sich daraus, daß der Stoff durch ein Gemisch von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat glatt zu Harnsäure reduziert werden konnte. Wasser von Zimmertemperatur spaltete dagegen auf und lieferte 9-Acetyl-5-acetoxyl-pseudoharnsäure (II). Daraus ergibt sich, daß Acetoxyl an 5, und somit Chlor an 4 den Platz haben. Ein Derivat der Pseudoharnsäure liegt vor, weil Reduktion mit Jodwasserstoff zu dieser führte; eine isomere 9-Acetyl-5-acetoxyl-4-oxy-dihydroharnsäure würde dabei an 3,4 Aufspaltung und Abbau zu Hydantoin erfahren, wie das bei Harnsäureglykolen und deren Halbäthern der Fall ist.

Alkoholisches Ammoniak ersetzt in der Acetyl-acetoxyl-pseudoharnsäure das Acetoxyl durch Amino; diese Umsetzung entspricht der Überführung von 5-Oxy-pseudoharnsäure¹⁾ und von 5-Chlor-pseudoharnsäure²⁾ mit Ammoniak in 5-Amino-pseudoharnsäure. Die gebildete 9-Acetyl-5-amino-pseudoharnsäure (III) wurde durch Stanno-chlorwasserstoff glatt in Uramil übergeführt, wie Analoges von der 5-Amino-pseudoharnsäure³⁾ bekannt ist. Auch hieraus folgt, daß das Acetoxyl an 5 gestanden haben muß.

Eine Aufspaltung unterblieb als Acetyl-chlor-acetoxyl-dihydroharnsäure mit Methylalkohol bei Zimmertemperatur umgesetzt wurde. Dabei wurde einfach Chlor gegen Methoxyl ausgetauscht. Kochendes Wasser spaltete die 9-Acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (IV) weitgehend, zweifellos zu Allofan und Harnstoff; jedenfalls nicht zu 5-Methoxyl-pseudoharnsäure, was der Fall gewesen wäre, wenn Methoxyl seinen Platz an Stellung 5 hätte.

Von besonderer Bedeutung ist die Methylierung dieses Stoffes, da sie zu einem Nachweise der Stellung des Acetyls als an 9 führte. Mit Diazomethan traten 3 Methyle ein und es entstand 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (V), die mit Jodwasserstoff und Eisessig recht glatt zur bekannten 1,3,7-Trimethyl-harnsäure reduziert werden konnte. Damit ist bewiesen, daß für das Acetyl nur die Stellung 9 zur Verfügung steht. Eine Synthese

¹⁾ Ann. Chem. 413, 84 (1916). ²⁾ Ann. Chem. 448, 137 (1926).

³⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 36 (1916).

des Stoffes durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an 1,3,7-Trimethyl-5-methoxyl-isoharnsäure erfolgte nicht, woraus — im Einklange mit dem obigen — auf Stellung des Acetoxyls an 5 zu schließen ist. Konzentrierte Salzsäure verseifte das Methoxyl an 4 und lieferte 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-5-acetoxyl-pseudoharnsäure (VI).

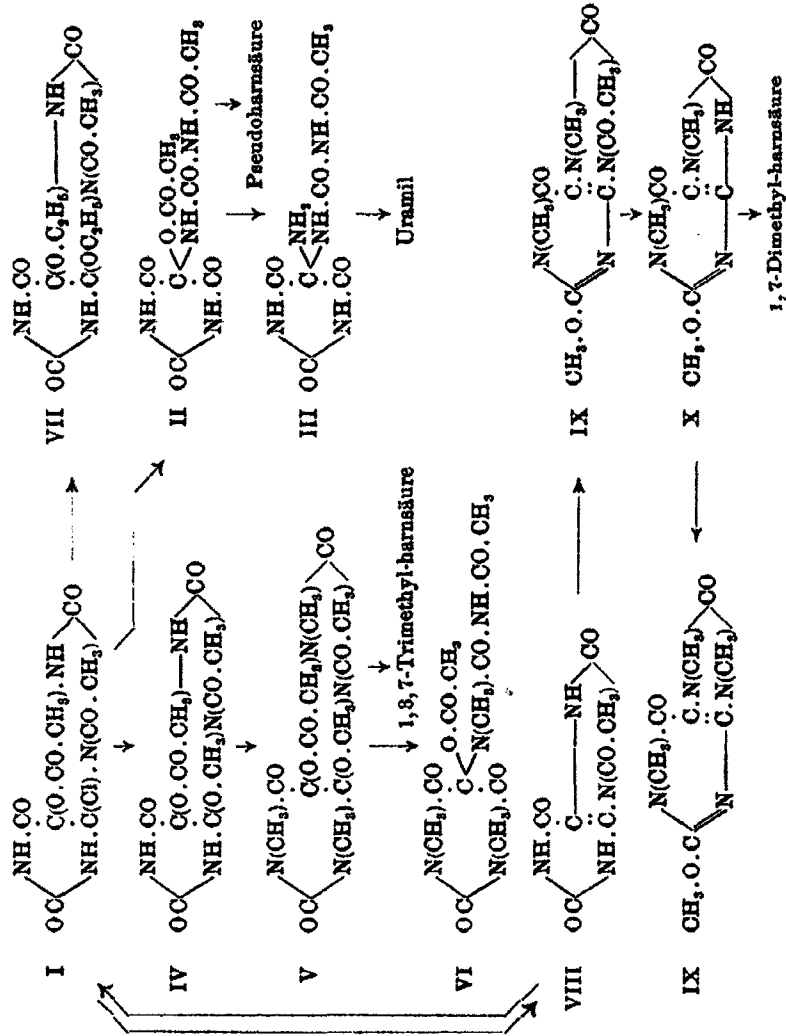
Anders als Methylalkohol wirkte Äthylalkohol auf 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure bei Zimmertemperatur. Sowohl Chlor als auch Acetoxyl wurden durch Äthoxyl ersetzt. Es entstand 9-Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther (VII).

Eine eigenartige Umsetzung erfolgte, als 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure mit wäßriger Alkalijodidlösung behandelt wurde. Unter Freimachung von Jod wurde Acetoxyl und Chlor herausgenommen, und 9-Acetyl-harnsäure (VIII) entstand, an die das Mol Jod sich zu einer dunklen, lockeren Molverbindung anlagerte. Ihr konnte das Jod durch Lösungsmittel, am bequemsten durch Natriumthio-sulfatlösung entzogen werden.

9-Acetyl-harnsäure (VIII) ist von besonderem Interesse, weil sie das Acetyl an einem anderen Stickstoff als dem von Stellung 7 trägt. Nur auf dem beschriebenen Umwege ist sie zu erhalten; unmittelbare Acetylierung führt Acetyl nie an die azide Stelle 9. Dadurch wird verständlich, daß das Acetyl an 9 lockerer sitzt als an 7. Schon durch Wasser bei Zimmertemperatur wird es teilweise abgespalten. In ihren äußeren Eigenschaften ähnelt 9-Acetyl-harnsäure der 7-Acetyl-harnsäure; d. h. sie ist ebensowenig wie diese scharf charakterisiert; wohl aber unterscheiden sich die beiden Isomeren durch ihre Umsetzungen.

9-Acetyl-harnsäure wird durch Essigsäureanhydrid und Chlor leicht in 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (I) zurückverwandelt. Acetyl steht in ihr somit an derselben Stelle wie in dieser. Unmittelbare Beweise für die Stellung des Acetyls an 9 ergaben sich aus dem Studium der Methylierung und der anschließenden Abbauten. Diazomethan führte zu 1,7-Dimethyl-2-methoxyl-9-acetyl-6,8-dioxy-purin (IX). Diese Umsetzung entspricht der Methy-

lierung von 9-Methyl-harnsäure zu 1,7,9-Trimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin, die allerdings mit der damals benutzten



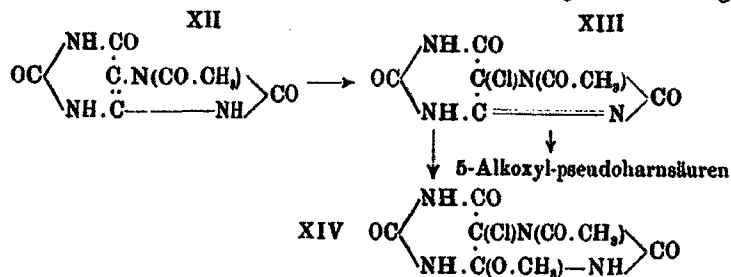
schwächeren Diazomethanolösung weniger glatt verlief.¹⁾ Ammoniak spaltete das Acetyl ab. In 1,7-Dimethyl-2-methoxy-

¹⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2386 (1920).

oxyl-6,8-dioxy-purin (X) konnte das Methoxyl durch Salzsäure verseift werden, wobei 1,7-Dimethyl-harnsäure gebildet wurde. Andererseits führte Diazomethan zum bekannten 1,7,9-Trimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (XI)¹⁾, wodurch die Stelle des Methoxyls als an 2 erwiesen ist. All das beweist, daß das Acetyl weder an 1 noch an 3 oder an 7 gestanden haben kann: somit ist sein Platz an 9.

Von Interesse ist die Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids auf 9-Acetyl-harnsäure. Wird gewöhnliches Essigsäureanhydrid genommen, so entsteht das bekannte 7-Acetyl-8-acetoxyl-xanthin (= „Diacetylharnsäure“²⁾). Evident tritt zunächst ein Acetyl nach 7; dadurch wird das an 9 stehende Acetyl so weit gelockert, daß es unter dem Einfluß vorhandener Essigsäure austritt. Und nun erfolgt in bekannter Weise Acetylierung des Hydroxyls der Oxy-xanthin-Form. Wird aber ein Essigsäureanhydrid genommen, das weitestgehend von Essigsäure befreit ist, so erhält man neben den kurzen, oktaederähnlichen Krystallen der 7,8-Verbindung gestreckte, anscheinend vierseitige Prismen mit dachförmigen Enden, die beim Umkrystallisieren in die 7,8-Verbindung übergehen. Vermutlich liegt eine 7,9-Diacetyl-harnsäure vor. Es gelang bisher noch nicht, die Bedingungen zu ihrer zuverlässigen Gewinnung in reinem Zustande zu ermitteln.

Zum Vergleiche wurden entsprechende Umsetzungen der 7-Acetyl-harnsäure (XII) studiert. Sie zeigte ein völlig



abweichendes Verhalten. Aus praktischen Gründen wurde meist von 7-Acetyl-8-acetoxyl-xanthin (= „Diacetyl-harnsäure“)

¹⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2335 (1920).

²⁾ H. Biltz u. H. Pardon, dies. Journ. [2] 134, 330 (1932).

ausgegangen, das bei der Umsetzung das Acetyl von 8 verlor und wie 7-Acetyl-harnsäure selbst wirkte.

Chlorierung eines Gemisches von 7-Acetyl-harnsäure und Essigsäureanhydrid führte zu 7-Acetyl-5-chlor-iso-harnsäure (XIII); völlig entsprechend der Umsetzung von 7-Methyl-harnsäure zu 7-Methyl-5-chlor-iso-harnsäure¹⁾. Durch 2tägige Einwirkung von kaltem Äthylalkohol oder durch Aufkochen der methylalkoholischen Lösung entstanden die entsprechenden 5-Alkoxy-pseudoharnsäuren. Bei schneller Aufarbeitung der kalt bereiteten methylalkoholischen Lösung wurde ein Zwischenprodukt gefaßt, nämlich 7-Acetyl-4-methoxy-5-chlor-dihydroharnsäure (XIV), die durch einfache Anlagerung von Methylalkohol an die Doppelbindung 4,9 entstanden war. Bei mehrstündiger Einwirkung von Äthylalkohol auf 7-Acetyl-chloriso-harnsäure wurde 7-Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther erhalten; also ein Isomeres zu dem oben beschriebenen 9-Acetyl-diäthylvolläther.

Wir hätten die Untersuchung gern in einigen Punkten weitergeführt, mußten aus äußeren Gründen aber davon Abstand nehmen.

Die 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure ist ein außerordentlich merkwürdiger Stoff, der völlig aus der Reihe analog entstehender Stoffe herausfällt. Das einzige Derivat irgendeiner Harnsäure mit Acetyl an 9! Ein kritischer Vergleich mit anderen Chloracetoxyl-dihydroharnsäuren läßt es als sehr sonderbar erscheinen, daß hier das Chlor an 4, das Acetoxyl an 5 steht, wie es sonst nur statt hat, wenn Alkyle an 3 und 9 stehen. Gerade um die Konstitution über allen Zweifel zu erheben, wurde die vorliegende Untersuchung so weit ausgedehnt. Von einer Behandlung der theoretischen Fragen sei einstweilen abgesehen; sie sei verschoben auf eine theoretische Zusammenfassung der gesamten Harnsäure-Chemie.

I. Umsetzung von Harnsäure mit Essigsäureanhydrid und Chlor 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (I)

In einen Brei von 20 g Harnsäure, die durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser in feinkristalline

¹⁾ H. Biltz, K. Marwitzky u. M. Heyn, Ann. Chem. 423, 188 (1921).

Form übergeführt worden war¹⁾, und 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde unter gelegentlichem Kühlen durch Wasser, was aber nicht unbedingt nötig ist, Chlor geleitet. Dabei stieg die Temperatur auf 35—40°, und fast alles ging in Lösung. Aus der durch Absaugen durch eine Glasnutsche geklärten Lösung krystallisierte beim Stehen unter Luftabschluß in einigen Stunden das Umsetzungsprodukt. Es wurde mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kalk und konz. Schwefelsäure getrocknet. So ließ es sich unverändert aufbewahren. Vor Weiterverarbeiten prüfe man jedenfalls das Präparat, ob Veränderung eingetreten ist. Ausbeute 18 g, feine Nadelchen. Ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt fehlt: Von etwa 230° ab tritt schwache Gelbfärbung auf; gegen 300° Bräunung und weiterhin Zersetzung.

0,1823 g, 3,939 mg Subst.: 0,2371 g, 5,152 mg CO₂, 0,0458 g, 1,050 mg H₂O, 0,0218 g Cl. — 4,461 mg Subst.: 0,705 ccm N (18°, 753 mm).

C ₆ H ₅ O ₆ N ₁ Cl	Ber. C 35,5	H 3,0	N 18,4	Cl 11,7
	Gef. „ 35,5, 35,7	„ 2,8, 3,0	„ 18,3	„ 12,0

Der Stoff löste sich wenig in indifferenten organischen Lösungsmitteln. Mit Diazomethan erfolgte Umsetzung zu einem gelben Produkte, das sich nicht reinigen ließ. Kochendes Wasser spaltete zu Alloxan und Harnstoff; ersteres krystallisierte aus der stark eingeeengten Lösung, letzterer wurde mit Salpetersäure aus der Mutterlauge gefällt.

Beim Erwärmen von 2 g mit 10 ccm Methyl- oder Äthylalkohol erfolgte bei etwa 45° Lösung. Die Lösungen wurden kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte je 1 g 5-Methoxyl-pseudo-harnsäure, Schmp. 202° (k. Th.) u. Zers. und Rötung bzw. 5-Äthoxyl-pseudoharnsäure, Schmelzpunkt 228° (k. Th.) u. Zers. und Rötung.

Eine Reduktion zu Harnsäure gelang, als 1 g Acetylchlor-acetoxyl-dihydroharnsäure mit einer Lösung von 1 g kryst. Natriumthiosulfat und 1 g Kaliumjodid in 4 ccm Wasser gemischt wurde. Das abgeschiedene Alkalimetallsalz der Harnsäure wurde abgesogen, mit Salzsäure zerlegt, und die rohe Harnsäure durch Lösen in wenig konz. Schwefelsäure und Fällen

¹⁾ H. Biltz u. G. Schiemann, Ber. 59, 722 (1926).

mit Wasser gereinigt: Krystallförmchen von der typischen Briefgestalt¹⁾.

Bei den häufigen Darstellungen von 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyldihydroharnsäure wurde einmal ein völlig abweichender Verlauf der Umsetzung beobachtet, und zwar als ein besonders reines Essigsäureanhydrid zur Verwendung kam, der Ansatz sonst aber ebenso war, wie oben beschrieben ist. Auffällig war die größere Wärmeabgabe als sonst, so daß stärker mit Wasser gekühlt werden mußte. Erst nach 20 Minuten war eine Lösung entstanden, aus der langsam etwa 7 g wohl ausgebildete Krystalle kamen. Der Stoff enthielt kein Chlor, wurde durch Kaliumjodid nicht reduziert und löste sich sehr leicht in Methylalkohol. Ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt fehlte; oberhalb 300° erfolgte langsam Zersetzung. Vielleicht liegt eine 9-Acetyl-4,5-diacetoxyldihydroharnsäure vor.

Diese Beobachtung führte zu einigen Versuchen, Harnsäure in Gemischen verschiedener Zusammensetzung von Essigsäureanhydrid und Eisessig zu chlorieren.

a) 2 g Harnsäure wurden in 5 ccm eines Gemisches von reinem Essigsäureanhydrid und reinem Eisessig 9:1 chloriert. Es wurden 2 g Acetyl-chlor-acetoxyldihydroharnsäure erhalten, also ebenso wie bei Verwendung reinen Essigsäureanhydrids.

b) Als bei einem gleichen Versuche das Verhältnis von Essigsäureanhydrid zu Eisessig 1:9 betrug, kamen 2 g 5-Chlor-pseudoharnsäure. Sehr feine Nadelchen. Schmp. 128° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Reduktion mit Jodwasserstoff ergab Pseudoharnsäure. Der Verlauf der Umsetzung war also genau der gleiche wie bei Chlorierung von Harnsäure in Eisessig und 1 Mol. Wasser²⁾. In unserem Falle fehlte Wasser vollkommen, so daß das zur Umsetzung nötige Mol Wasser von der Essigsäure geliefert sein muß.

9-Acetyl-5-acetoxy-pseudoharnsäure (II)

2 g Acetyl-chlor-acetoxy-Verbindung setzten sich mit 50 ccm zimmerwarmem Wasser langsam um, wobei ein wenig unterchlorige Säure, die am Geruche zu erkennen war, frei wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde 1,2 g Rohprodukt vom Schmp. 217° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung abgesogen. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte schmale, lanzettliche Blättchen von den gleichen Zersetzungserscheinungen.

0,1824 g, 3,790 mg Subst.: 0,2520 g, 5,174 mg CO₂, 0,0490 g, 1,292 mg H₂O. — 3,674, 3,592 mg Subst.: 0,611, 0,590 ccm N (18°, 18°, 748, 747 mm).

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 67 (1916).

²⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 23 (1916).

$C_9H_{10}O_7N_4$	Ber. C 37,7	H 3,5	N 19,6
	Gef. „ 37,7, 37,2	„ 3,0, 3,3	„ 19,2, 19,3

Sehr leicht löslich in Methylalkohol; weniger in Äthylalkohol, Essigester, Chloroform; kaum in Äther, Wasser. Eine Lösung in der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid färbte sich beim Kochen tiefbraun. Der Abdampfungsrückstand ließ sich weder durch Lösungsmittel noch durch Verseifen in reine Produkte überführen. Keine Veränderung erfolgte, als der Stoff mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen blieb, oder als seine Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser gefällt wurde. Diese negativen Versuche stehen im Einklange mit der Formel einer Acetyl-acetoxyl-pseudoharnsäure. Wenn eine isomere 9-Acetyl-4-oxy-5-acetoxyl-dihydroharnsäure vorläge, wäre Bildung eines Diacetylesters vom 9-Acetyl-harnsäureglykol oder von spiro-Dihydantoin-derivaten zu erwarten gewesen.

Es gelang nicht, in glatter Umsetzung ein oder beide Acetyls abzuspalten. Abrauchen mit alkoholischem Chlorwasserstoff veränderte nicht. Konz. wäßrige Salzsäure oder konz. wäßrige Ammoniaklösung — alles bei Zimmertemperatur — spalteten weitgehend; zweifellos zu Alloxan und Harnstoff.

Die für die Auffassung der Acetyl-acetoxyl-pseudoharnsäure als eines Pseudoharnsäurederivats wichtige Reduktion zu Pseudoharnsäure gelang mit Jodwasserstoff. 1 g wurde mit 5 ccm konz. Jodwasserstoffsäure etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Masse sich zunächst verdickte und dann wieder dünnflüssig wurde. Nun wurde mit Phosphoniumjodid entfärbt und mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wurde abgesogen. Beim Abweichen von dieser Arbeitsweise hatten wir Mißerfolg. Durch Aufnehmen des Rohproduktes mit Ammoniak und Fällen durch Ansäuern wurde 0,6 g Pseudoharnsäure in den typischen sichelförmigen Kristallen erhalten. Im Schmelzpunktröhrchen gegen 200° Rötung, die bei etwa 240° verschwand; weiterhin zunächst bräunlich, dann dunkler; bei etwa 280° Aufschäumen. Also ähnlich wie in Ann. Chem. 413, 19 (1916) angegeben ist.

Ein Versuch, die 9-Acetyl-5-acetoxyl-pseudoharnsäure zu einer 9-Acetyl-4-oxy-5-acetoxyl-dihydroharnsäure zu isomerisieren, führte nicht zum Ziele. Sie blieb unverändert als 1 g mit 5 ccm

Wasser und 3 g Brom¹⁾ 1 Tag stehen blieb, der braune Bodenkörper mit Methylalkohol bei Zimmertemperatur aufgenommen, und die Lösung eingedunstet wurde.

9-Acetyl-5-amino-pseudoharnsäure (III)

Beim Mischen von 2 g 9-Acetyl-5-acetoxy-pseudoharnsäure mit 10 ccm bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung im Erlenmeyerkölbchen verwandelten sich die kleinen Nadelchen bald in eine derbe, zusammengebackene Krystallmasse. Diese wurde zerrieben, und das Gemisch 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rest Ammoniak wurde aus der stark eingeengten Masse im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure schnell entfernt. Das abgeschiedene Ammoniumsalz wurde durch Verreiben mit verdünnter Essigsäure in die freie Säure übergeführt; 1,7 g. Das Rohprodukt gab aus Wasser sehr kleine zu Rosetten vereinigte Nadelchen. Schmp. 235° (k. Th.) unter starker Rötung und Zersetzung.

3,771 mg Subst.: 4,810 mg CO₂, 1,388 mg H₂O. — 3,921 mg Subst.: 0,977 ccm N (20°, 743 mm).

C ₇ H ₉ O ₆ N ₅	Ber. C 34,6	H 3,7	N 28,8
	Gef. „ 34,8	„ 4,1	„ 28,4

Reichlich löslich in Wasser; weniger in Methyl- und Äthylalkohol; wenig in Eisessig; kaum in Essigester, Chloroform. Mit Laugen und Mineralsäuren entstehen Salze, die sich beim Mischen ausscheiden.

Reduktion. 1 g wurde mit einer Lösung von 2,5 g kryst. Stannochlorid in 5 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 25 Minuten erwärmt. Zunächst erfolgte Lösung, dann kam bald eine Abscheidung, die sich nach Verdünnen mit 25 ccm Wasser beim Abkühlen vermehrte. Durch Absaugen wurden 0,4 g Uramil erhalten, das durch seine Eigenschaften und durch Überführung in Pseudoharnsäure nachgewiesen wurde. Es färbte sich im Schmelzpunktröhrchen von 260° ab rötlich, dann grau, weiterhin dunkler; oberhalb 300° Schwärzung und Zersetzung.

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 47, 460 (1924); Ann. Chem. 413, 31 (1916).

5-Äthoxyl-pseudoharnsäure entstand einmal, als eine Probe 9-Acetyl-5-acetoxyl-pseudoharnsäure mit verdünnter alkoholischer Ammoniaklösung auf dem Wasserbade umgesetzt wurde. Sie wurde erkannt an der Krystallform, am Zersetzungsp. 218° (k. Th.), — auch im Gemische mit einem Vergleichspräparat — und der Analyse:

Ber. C 86,5 H 4,4 Gef. C 86,8 H 4,8

Weitere Beispiele für den gleichen Ersatz von Acetoxyl durch Alkoxy fand neuerdings Frl. Dr. L. Loewe.

9-Acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (IV)

3 g Acetyl-chlor-acetoxyl-dihydroharnsäure lösten sich in 15 ccm zimmerwarmem Methylalkohol beim Schütteln in etwa 10 Minuten. Alsbald wurde filtriert, und die Lösung im Vakuumexsiccator eingedunstet, wobei bald Krystalle kamen. Es blieben 2—2,5 g schmale, zugespitzte, 4seitige Prismen. Umkrystallisiert wurde aus Wasser oder Methylalkohol. Schmelzpunkt 222° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung.

3,425 mg Subst.: 5,151 mg CO_2 , 1,447 mg H_2O . — 3,182 mg Subst.: 0,508 ccm N (20° , 752 mm). — 0,0341 g Subst.: 6,7 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 00268 (Vieböck).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 40,0	H 4,0	N 18,7	OCH ₃ 10,3
	Gef. „ 41,0	„ 4,7	„ 18,4	„ 10,2

Leicht löslich in Methylalkohol; weniger in Äthylalkohol; noch weniger in Chloroform, Essigester; wenig in Wasser, kaum in Äther. Der Stoff ist bemerkenswert beständig. Konz. Salzsäure löst ihn ohne Veränderung; beim Verdünnen mit Wasser, Eindunsten im Vakuumexsiccator oder beim vorsichtigen Neutralisieren wird er wiedergewonnen. Dagegen erfolgt weitgehende Spaltung unter dem Einfluß von Ammoniaklösung, kochender Salzsäure oder bei längerem Kochen einer wäßrigen Lösung. Dies Verhalten ist von Interesse, weil aus ihm zu schließen ist, daß das Methoxyl nicht an 5 steht. Andernfalls wäre 5-Methoxyl-pseudoharnsäure zu erwarten.

1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (V)

Die eben beschriebene Acetyl-methoxyl-acetoxyl-dihydroharnsäure setzte sich mit reichlicher Menge Diazomethanlösung lebhaft um. Beim Eindunsten der klaren Lösung im Vakuumexsiccator hinterblieb eine Krystallmasse; wenn

ihr schmierige Produkte beigemischt waren, wurde mit wenig Methylalkohol verrieben. Umkrystallisiert wurde aus Äthylalkohol. Die Ausbeute war dem Ausgangsmaterial gleich. Schmp. 112° (k. Th.) ohne Zers. Kurze, feine, anscheinend vierseitige, grade endigende Prismen.

0,0304, 0,0305 g Subst.: 0,0509, 0,0509 g CO_2 , 0,0140, 0,0139 g H_2O .
— 3,721 mg Subst.: 0,526 ccm N (18° , 756 mm). — 0,0323 g Subst.: 5,9 ccm n/10-Thiosulfat, log. tit. 99085 (Vieböck).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 45,6	H 5,3	N 16,4	OCH_3 9,1
	Gef. „ 45,7, 45,5	„ 5,1, 5,1	„ 16,5	„ 9,2

Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Essigester; etwas weniger in Äthylalkohol; wenig in Äther; sehr wenig in heißem, kaum in kaltem Wasser. Laugen lösen unter Zersetzung.

Reduktion zu 1,3,7-Trimethyl-harnsäure. Beim Mischen von 0,5 g mit 3 ccm einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig setzte unter fühlbarer Wärmeabgabe Umsetzung ein. Die Reaktion wurde durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Nun wurde mit Wasser auf das Doppelte verdünnt, mit Phosphoniumjodid entfärbt und im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure eingedunstet. Beim Verreiben des Rückstandes mit etwas Wasser schied sich 0,2 g einer Trimethylharnsäure als feine, seidige Nadelchen ab. Umkrystallisiert wurde aus Wasser.

3,946 mg Subst.: 6,564 mg CO_2 , 1,860 mg H_2O . — 3,744 mg Subst.: 0,880 ccm N (18° , 746 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$	Ber. C 45,7	H 4,8	N 26,7
	Gef. „ 45,4	„ 4,7	„ 27,0

Der Schmelzpunkt lag bei 335° (k. Th.) unter schwacher Zersetzung und Bräunung. Hiernach könnte eine der 3 Trimethylharnsäuren mit Methylen in 1,3,7; 1,3,9; 1,7,9; deren Zersetzungspunkte zwischen 338° und 347° liegen, entstanden sein. Daß das erste der Fall ist, bewies die Methylierung durch Diazomethan, die glatt 8-Methoxyl-kaffein ergab¹⁾. Feine kaffeinähnliche, watteartig verfilzte Nadelchen, Schmelzpunkt 176° (k. Th.) ohne Zers. Ebenso Mischschmelzpunkt.

¹⁾ H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2834 (1920).

Die Bildung von 1,3,7-Trimethyl-harnsäure beweist, daß in der Acetyl-chlor-acetoxyldihydroharnsäure das eine Acetyl am Stickstoff in 9, das andere an Sauerstoff steht.

Die Synthese einer 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-acetoxy-5-methoxyldihydroharnsäure wurde durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid an 1,3,7-Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure versucht. Dabei hätte Acetyl nach 9, Acetoxy nach 4 treten können; d. h. Acetoxy und Methoxy hätten die umgekehrten Stellen besetzt, als wir unserm Stoffe jetzt zuerteilen. Der Mißerfolg bei dieser Synthese spricht für unsere Auffassung.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 1,3,7-Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure¹⁾ und Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure oder mit Chlorwasserstoffgas, oder durch 2stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade oder durch Kochen zu einer Umsetzung veranlaßt wurde. Die gewünschte Anlagerung erfolgte nicht.

Bei der Einwirkung eines Tropfens Schwefelsäure auf das Gemisch von Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure und Essigsäureanhydrid entstanden einmal in 2 Tagen aus den derben Prismen dünne, lange Nadeln, die sich bei etwa 162° (k. Th.) unter schwachem Schäumen zersetzten. Hygroskopisch. Da sie beim Verreiben mit wenig Methylalkohol in 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther übergangen, könnte der bei 162° schmelzende Stoff eine 1,3,7-Trimethyl-4-acetoxy-5-methoxyldihydroharnsäure sein.

1,3,7-Trimethyl-5-acetoxy-9-acetyl-pseudo-harnsäure (VI)

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebene Trimethyl-acetyl-4-methoxy-5-acetoxydihydroharnsäure veränderte sich mit konz. Salzsäure. 1 g löste sich beim Verreiben in wenigen Tropfen. Nach Verdünnen mit Wasser auf das Vierfache kamen etwa 0,7 g feine Nadeln, Schmp. 155° (k. Th.) unter schwacher Rötung.

3,129 mg Subst.: 5,126 mg CO₂, 1,351 mg H₂O. — 3,153 mg Subst.: 0,454 ccm N (16°, 765 mm).

C ₁₃ H ₁₆ O ₇ N ₄	Ber. C 48,9	H 4,9	N 17,1
	Gef. „ 44,7	„ 4,8	„ 17,1

Beim Umkrystallisieren aus Wasser kamen bei schneller Krystallabscheidung, z. B. beim Anreiben, feine Nadelchen; bei langsamer Krystallisation kurze, derbe, fast würfelförmige glänzende Krystalle. Beide Ausbildungsformen können durch

¹⁾ H. Biltz, Ber. 43, 8558 (1910).

erneutes Krystallisieren bei entsprechender Behandlung als die gleiche oder die andere Form erhalten werden.

Reduktion. Eine Reduktion zu 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure gelang nicht, was bei deren großen Neigung, zum Harnsäuretypus zusammenzuschließen, verständlich ist. Vielmehr führte die Reduktion zu 1,3,7-Trimethylharnsäure. Aus 0,4 g wurden 0,2 g erhalten.

9-Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther (VII)

2 g 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure lösten sich beim Schütteln in 10 ccm Äthylalkohol, wobei deutlich Äthylacetat zu riechen war. Bald schieden sich 1,7 g dünne, feine Prismen mit gerader Endigung ab. Umkrystallisiert wurde aus viel Alkohol oder aus Wasser. Schmp. 215° (k. Th.) unter mäßiger Rötung und geringem Aufschäumen.

3,826 mg Subst.: 6,129 mg CO₂, 1,715 mg H₂O. — 3,448 mg Subst.: 0,553 ccm N (18°, 755 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 44,0	H 5,4	N 18,7
	Gef. „ 43,7	„ 5,0	„ 18,7

Mäßig löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform; wenig in Wasser; kaum in Äther.

Spaltung. 0,5 g lösten sich in 2 Tagen bei Zimmer-temperatur in 3 ccm konz. Salzsäure. Beim Eindampfen im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure krystallisierte 0,2 g Alloxan-tetrahydrat als vierseitige Prismen mit schräger Endigung. Schmelzpunkt etwa 255° unter Aufschäumen und Rötung. Das Präparat gab die Reaktion mit Ferrosulfat und Ammoniak und ließ sich in Violursäure, Schmelzpunkt etwa 235°, überführen.

II. 9-Acetyl-harnsäure und ihre Umsetzungen

9-Acetyl-harnsäure (VIII)

Molverbindung, C₇H₉O₄N₄ + J₂. 10 g 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydroharnsäure wurden mit einer Lösung von 13 g Kaliumjodid in 80 ccm Wasser verrieben. Unter schwacher Wärmeabgabe entstand ein schwarzer Bodenkörper mit grünlichem Oberflächenschimmer unter einer braunen Lösung. Ausbeute 10 g. Gewaschen wurde mit Wasser und dann schnell mit etwas Methylalkohol und Äther.

Zur Bestimmung des insgesamt freiwerdenden Jods wurden 0,2997 g und 0,3025 g Acetyl-chlor-acetoxy-Verbindung je in 100 ccm 1prozent. KJ-Lösung gegeben. Zur Entfärbung wurden verbraucht 16,2 und 18,3 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, log. Tit. 99654.

0,98 Millimol Subst. machten frei: 1,6 Millimol Jod
1,0 " " " " : 1,8 " "

Die schwarze Molverbindung ließ sich nicht umkrystallisieren. Organische Lösungsmittel entzogen ihr Jod. Ein scharfer Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt fehlte. Bei etwa 280° erfolgte Entfärbung; oberhalb 320° begann Zersetzung und Dunkelung.

0,1995 g Subst.: 0,1998 g AgJ.

$C_7H_6O_4N_4J_2$ Ber. J 54,7 Gef. J 51,4

9-Acetyl-harnsäure. Die Jodverbindung verlor bei mehrstündigem Ausziehen im Apparate mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff das Jod nur annähernd, auch wenn das Lösungsmittel farblos abfloß. Völlige Entfärbung erfolgte für 10 g Jodverbindung in 3 Stunden, wenn Methylalkohol oder Aceton benutzt wurden. Ausbeute etwa 4 g; ber. 4,5 g.

Schneller und mit gleicher Ausbeute kann man mit Schwefeldioxydlösung entfärben; doch waren solche Präparate nicht für alle Umsetzungen geeignet; vielleicht hielten sie ein wenig Schwefelsäure zurück, die Störungen veranlaßte. Als besonders geeignet erwies sich Natriumthiosulfat. 5 g Jodverbindung wurden mit einer Lösung von 5 g Natriumthiosulfat in 20 ccm Wasser verrieben. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, Methylalkohol und Äther betrug die Ausbeute 2,0—2,3 g 9-Acetyl-harnsäure.

9-Acetyl-harnsäure wurde als winzige Nadelchen erhalten. Es gelang nicht, sie umkrystallisieren. In den meisten Lösungsmitteln löste sie sich nicht. In Essigsäure sehr wenig. Kein Schmp.; oberhalb 320° erfolgte langsam Schwärzung und tiefgreifende Zersetzung.

3,699 mg Subst.: 5,427 mg CO_2 , 0,978 mg H_2O . — 3,376 mg Subst.: 0,763 ccm N (17°, 745 mm).

$C_7H_6O_4N_4$	Ber.	C 40,0	H 2,9	N 26,7
	Gef.	„ 40,0	„ 3,0	„ 26,1.

Verseifung. Das Acetyl ließ sich durch Lösen in Laugen leicht abspalten; beim Ansäuern schied sich Harnsäure aus. Langsam wurde es zum Teil durch Schütteln mit Wasser bei Zimmertemperatur abgeschieden. 0,2251 g Substanz wurden 5 Stunden mit 50 ccm Wasser geschüttelt. Das Filtrat verbrauchte zur Neutralisation 3,4 ccm n/10-Natronlauge; d. h. es sind 5,7% Acetyl ausgetreten von 20,5% Acetyl.

Überführung in 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure. 1 g 9-Acetyl-harnsäure löste sich beim Einleiten von Chlor in 2,5 ccm eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und 10% Essigsäure schnell, und zwar unter schwacher Wärmeabgabe. Bald krystallisierte 1 g feine Nadelchen. Ber. N 18,4%, Gef. 17,5%. Die Identität wurde bewiesen, durch Schütteln mit Methylalkohol bis zur Lösung und Einengen der Lösung im Exsiccator. Es krystallisierte die im Vorstehenden beschriebene 9-Acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 222° unter Aufschäumen und Bräunung.

1,7-Dimethyl-2-methoxyl-9-acetyl-6,8-dioxy-purin (IX)

Bei Einwirkung starker ätherischer Diazomethanlösung auf 9-Acetyl-harnsäure wurde bei stürmischer Umsetzung das Acetyl abgespalten und 8-Methoxyl-kaffein gebildet; aus 1 g: 0,7 g. Durch Mäßigung der Umsetzung ließ sich das Acetyl erhalten.

Ein Gemisch von 3 g 9-Acetyl-harnsäure und 100 ccm sorgfältig entwässertem Äther wurde mit einer Kältemischung gekühlt und mit gekühlter ätherischer Diazomethanlösung, aus Nitroso-methyl-harnstoff (Vorlauf), versetzt. Nun verlief die Umsetzung mäßig. Die Stickstoffentwicklung erfolgte langsam. Das Gemisch blieb in der schmelzenden Kältemischung und dann noch 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. Durch Absaugen wurden 2,7 g feine Nadelchen erhalten. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmp. 162° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,480 mg Subst.: 6,121 mg CO₂, 1,701 mg H₂O. — 3,268 mg Subst.: 0,686 ccm N (21°, 757 mm). — 0,0363 g Subst.: 8,6 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 99354 (Vieböck).

C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₄	Ber. C 47,6	H 4,8	N 22,2	OCH ₃ 12,3
	Gef. „ 48,0	„ 5,5	„ 22,5	„ 12,4

Leicht löslich in Essigester, Chloroform; etwas weniger in Methyl- und Äthyl-alkohol; wenig in Wasser; kaum in Äther.

Eine thermische Umlagerung in Trimethyl-9-acetyl-harnsäure war nicht durchführbar, wohl weil der Zersetzungspunkt zu tief liegt. Als eine Probe 1 Stunde im Paraffinbade auf 180° erhitzt wurde, entstand eine schwarze Masse, aus der nichts herauszuarbeiten war. Etwa gleich war das Bild, als Proben in Röhrchen mit einem Tropfen Alkohol oder Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf 150° erhitzt wurden.

1,7-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (X)

Die eben beschriebene Acetylverbindung verlor das Acetyl beim Abrauchen mit alkoholischer Ammoniaklösung. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure angerieben. Umkrystallisieren aus reichlich Methylalkohol gab flache, beiderseits zugespitzte, in der Mitte häufig eingeschnürte Prismen, so daß das Bild von Sechseckpaaren entstand, die mit je einer Ecke zusammenhängen. Ausbeute 0,5 g aus 1 g. Schmp. 282° (k. Th.) unter schwacher Zersetzung.

0,0378 g Subst.: 11,8 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 99410 (Vieböck).

$C_8H_{10}O_5N_4$ Ber. OCH, 14,8 Gef. OCH, 15,1.

Wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Eine thermische Umlagerung zu 1,3,7-Trimethyl-harnsäure gelang auch hier nicht.

Eine Verseifung zu 1,7-Dimethyl-harnsäure erfolgte mit guter Ausbeute durch 2maliges Abrauchen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Lange Nadelchen vom Schmelzpunkt 385° (k. Th.) unter Zers. und Bräunung.

Methylierung zu 1,7,9-Trimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (XI). Diazomethan führte ein Methyl nach 9, wo ursprünglich das Acetyl gestanden hatte, und bewies somit die Stellung des Acetyls. Die Methylierung erfolgte langsam aber so gut wie quantitativ. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmelzpunkt und Mischschmp. 186° (k. Th.)¹⁾.

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2335 (1920). Der dortige Druckfehler 186—197° statt 186—187° ist leicht zu erkennen.

Versuche zur Gewinnung von 7,9-Diacetyl-harnsäure.

1 g 9-Acetyl-harnsäure löste sich binnen 20 Minuten in 250 ccm kochendem Essigsäureanhydrid. Aus der auf wenige Kubikzentimeter eingedampften Lösung krystallisierte 1 g 7-Acetyl-8-acetoxy-xanthin als kurze, derbe, vierseitige Prismen, die in vierseitigen Pyramiden endeten, und öfter als Oktaeder erschienen.

Bei mehreren Versuchen waren ihnen dünne Nadelchen, anscheinend gestreckte, vierseitige Prismen mit dachförmigen Endigungen beigelegt; und zwar vorzugsweise dann, wenn ein besonders reines Essigsäureanhydrid benutzt, und die Kochdauer möglichst verkürzt war. Auch durfte die 9-Acetyl-harnsäure nicht mit schwefliger Säure hergestellt sein, sondern mit Thiosulfat oder noch besser mit Methylalkohol oder Aceton. Wahrscheinlich ist 7,9-Diacetyl-harnsäure entstanden. Es gelang nicht den Stoff rein zu erhalten. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus viel Essigester kam nur die 7,8-Verbindung.

Daß das Acetyl der 9-Acetyl-harnsäure locker sitzt und unter ähnlichen Versuchsbedingungen leicht austritt, zeigt folgender Versuch. 0,2 g 9-Acetyl-harnsäure löste sich langsam in 10 ccm kochendem Eisessig. Schon ehe alles in Lösung gegangen war, trat Trübung auf, und bei weiterem Kochen kam eine Abscheidung. Nach 4 Stunden wurde gekühlt und abfiltriert: 0,1 g Harnsäure von bekannten Zersetzungserscheinungen und der typischen Brief-Krystallform¹⁾ aus Schwefelsäure und Wasser; Gef. N 33,1 Ber. N 33,2.

III. Umsetzungen von 7-Acetyl-harnsäure und 7,8'-Diacetyl-harnsäure mit Essigsäureanhydrid und Chlor

7-Acetyl-5-chlor- Δ -4,9-isoharnsäure (XIII)

In einen Brei aus 1 g 7-Acetyl-8-acetoxy-xanthin (= „Diacetyl-harnsäure“) und $\frac{1}{2}$ ccm Essigsäureanhydrid wurde Chlor geleitet, wobei etwas Wärme frei wurde. Die Umsetzung war beendet, wenn eine Probe der festen Abscheidung sich in einem Tropfen warmen Alkohol völlig löste. Dann wurde mit Äther auf das Doppelte verdünnt und abgesogen. Ausbeute 0,7 g. Feines, weißes Pulver, das sich von 250° ab langsam unter Gelbfärbung und weiterhin Bräunung zersetzte und bis 360° noch nicht geschmolzen war.

Wie zu erwarten war, entstand der gleiche Stoff in gleicher Ausbeute, als 1 g 7-Acetyl-harnsäure (XII) in gleicher Weise chloriert wurde. Zur Prüfung wurde er in der gleich zu beschreibenden Weise mit Methylalkohol in 7-Acetyl-4-methoxy-5-chlor-dihydroharnsäure mit 60% Ausbeute übergeführt;

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 67 (1916).

9-Acetyl-4-methoxyl-5-acetoxyl-dihydroharnsäure, deren Bildung auf etwa der 7-Acetyl-harnsäure beigemengter Harnsäure zurückzuführen wäre, war in der Mutterlauge nicht zu finden. Für die Bereitung von 7-Acetyl-chlor-isoharnsäure ist die Diacetyl-harnsäure natürlich ein bequemeres Ausgangsmaterial.

3,191 mg Subst.: 4,071 mg CO₂, 0,731 mg H₂O. — 3,937 mg Subst.: 0,766 ccm N (18°, 743 mm).

C ₇ H ₉ O ₅ N ₃ Cl	Ber. C 34,4	H 2,1	N 22,9
	Gef. „ 34,8	„ 2,5	„ 22,3

Wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; kaum in Äther. Mit Alkoholen und Wasser erfolgten Umsetzungen.

Überführung in 5-Alkoxy-pseudoharnsäuren. 0,5 g blieb mit 5 ccm Äthylalkohol 2 Tage stehen. Beim Öffnen des Kölbchen war jetzt Essigester zu riechen. Abgeschieden war 0,2 g 5-Äthoxyl-pseudoharnsäure. Schmelzpunkt und Mischschmp. 226—228° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung¹⁾. 0,5 g Acetyl-chlor-isoharnsäure löste sich schnell in 5 ccm Methylalkohol. Die Lösung wurde kurz gekocht. Beim Abkühlen kamen 0,2 g 5-Methoxyl-pseudoharnsäure, Schmelzpunkt und Mischschmp. 202° (k. Th.) unter Zersetzung und Rötung²⁾.

7-Acetyl-4-methoxyl-5-chlor-dihydroharnsäure (XIV)

1 g 7-Acetyl-chlor-isoharnsäure löste sich in 10 ccm Methylalkohol bei Zimmertemperatur sofort, und das Anlagerungsprodukt begann bald sich auszuscheiden. Die Masse wurde im Vakuumexsiccator eingedunstet, der Rückstand mit etwas Methylalkohol aufgenommen und abgesogen. 0,7 g feines Pulver. Kein Schmelzpunkt. Oberhalb 280° begann Zersetzung unter Schwärzung und Aufschäumen.

3,298 mg Subst.: 4,245 mg CO₂, 1,139 mg H₂O. — 3,474 mg Subst.: 0,631 ccm N (19°, 746 mm). — 4,358 mg Subst.: 2,930 mg AgCl. — 0,0389 g Subst.: 9,5 ccm n/10-Thiosulfat, log. Tit. 99854 (Vieböck).

C ₇ H ₉ O ₅ N ₃ Cl	Ber. C 34,7	H 3,3	N 20,3	Cl 12,8	OCH ₃ 11,2
	Gef. „ 35,1	„ 3,7	„ 20,3	„ 13,2	„ 12,4

Schwer- oder unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Methylalkohol. Aus sehr viel Wasser kamen winzige

¹⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 28 (1916).

²⁾ H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 21 (1916).

Rhomboeder von gleichen Zersetzungserscheinungen und gleichem Chlorgehalte. Eine Probe löste sich langsam in der 200fachen Menge kochenden Methylalkohols; aus der eingeeengten Lösung krystallisierte in guter Ausbeute 5-Methoxyl-pseudoharnsäure.

7-Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther

Mit Äthylalkohol setzte sich 7-Acetyl-chlor-isoharnsäure viel langsamer um als mit Methylalkohol. Erst nach 4stündigem Schütteln waren 2 g in 20 ccm entwässertem Äthylalkohol gelöst. Im Exsiccator blieb ein sirupöser Abdampfückstand, der beim Verreiben mit wenig Wasser 0,5 g Krystalle abschied. Umkrystallisieren aus Wasser gab 0,25 g glänzende, schräg endigende Prismen; der Schmelzpunkt stieg dabei von 192° auf 204° (k. Th.) unter Rotbraunfärbung und lebhaftem Aufschäumen.

3,070 mg Subst.: 5,037 mg CO₂, 1,539 mg H₂O. — 4,290 mg Subst.: 0,699 ccm N (21°, 762 mm).

C ₁₁ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 44,0	H 5,4	N 18,7
	Gef. „ 44,7	„ 5,8	„ 19,0

Leicht löslich in Chloroform; weniger in Methyl- und Äthylalkohol; noch weniger in Wasser.

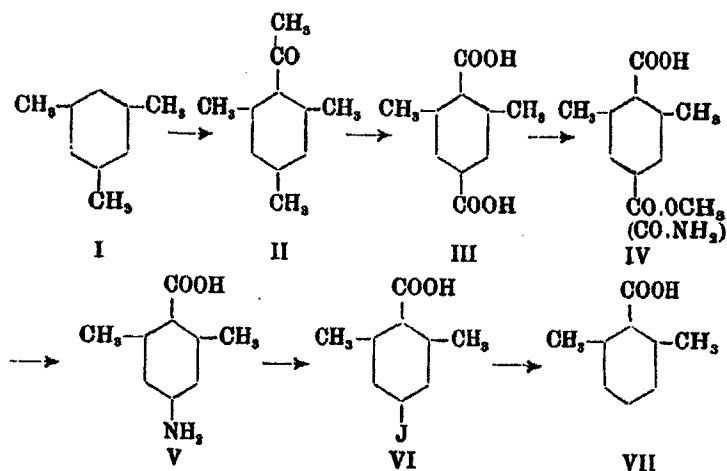
Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen
Hochschule in Wien

Über den 2,6-Dimethyl-benzaldehyd

Von Gunther Lock und Karl Schmidt

(Eingegangen am 29. Mai 1934)

Von den sechs isomeren Dimethyl-benzaldehyden sind bis auf das 2,6-Isomere alle bekannt¹⁾. Zur Herstellung des letzteren diente uns die nur sehr schwierig zugängliche, von Noyes und Mitarbeitern²⁾ auf folgendem Wege erhaltene 2,6-Dimethylbenzoesäure:



Die Darstellung des Mesitylens (I) erfolgte durch Einfließenlassen von verdünnter Schwefelsäure (500 ccm techn. Säure + 250 ccm Wasser) in Aceton (500 ccm) unter geringer

¹⁾ 2,3-Dimethyl-benzaldehyd wurde erst kürzlich von Brunner, Hofer u. Stein, *Monatsh. Chem.* 63, 92 (1933) beschrieben.

²⁾ *Amer. chem. Journ.* 20, 806 (1898); *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 928 (1921).

Kühlung mit Wasser innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde und 3stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade. Das bei allen Darstellungsweisen¹⁾²⁾ vorgeschriebene 20—24 stündige Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur ist unnötig. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde das Mesitylen abgetrieben (500—800 ccm Destillat), vom Wasser getrennt, mit Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, destilliert und die Fraktion 150—180° über Natrium rektifiziert. Die Ausbeute betrug 98 g, d. s. 14% d. Th.

Die Acetylierung zum Aceto-mesitylen (II) erfolgte nach Meyer und Molz³⁾. Das Aluminiumchlorid darf nur sehr langsam eingetragen werden, sonst entstehen beträchtliche Mengen Diacetylprodukt, ebenso ist es zweckmäßig, nach der Einwirkung nicht das gesamte Lösungsmittel abzudestillieren, da sonst teilweise Zersetzung des Reaktionsproduktes eintritt. Es wurde immer nur das Volumen des angewandten Schwefelkohlenstoffs an Destillat abgetrennt.

Die Oxydation wurde nach den Angaben von Noyes durchgeführt, ohne daß allerdings die angegebenen Ausbeuten erreicht werden konnten. Wir erhielten etwa 20% d. Th. an 2,6-Dimethyl-terephthalsäure (III). Die im weiteren Verlaufe der Synthese als Zwischenprodukt auftretende, von Noyes aber nicht näher beschriebene 4-Jod-2,6-dimethyl-benzoesäure (VI) bildet ein gelbbraunes Pulver, das sich aus verdünntem Methanol, Äthanol oder Benzol umkrystallisieren läßt, wobei es in schwach gelben Krystallen ausfällt. Sie ist in warmer Essigsäure, in kochendem Alkohol, Benzol und Toluol leicht löslich und zeigt den Schmp. 199° (korr). Beim Kochen mit Essigsäure findet bereits Abscheidung von Jod statt.

0,2906 g Subst. : 0,1967 g AgJ (Carius). — 0,2453 g Subst. verbrauchten 8,88 ccm n/10-Natronlauge.

$C_{10}H_8O_2J$	Ber. J 45,99	Mol.-Gew. 276
	Gef. „ 46,11	„ 278

¹⁾ Amer. chem. Journ. 20, 806 (1898); Journ. Amer. chem. Soc. 43, 928 (1921).

²⁾ Küster u. Stallberg, Ann. Chem. 278, 210 (1894); Tischtschenko, Chem. Zentralbl. 1931, I, 922. Hingegen ist das Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade auch nach längerem Stehen unbedingt erforderlich, da sonst Aceton unverbraucht zurückgehalten wird.

³⁾ Ber. 30, 1271 (1897).

2,6-Dimethyl-benzoylchlorid: Molekulare Mengen (12 g) 2,6-Dimethyl-benzoesäure (VII) und Phosphor-pentachlorid (17 g) wurden vereinigt, wobei unter Verflüssigung des Gemenges Reaktion eintrat. Die Isolierung des Säurechlorids erfolgte durch Destillation im Vakuum, wobei die Hauptfraktion bei 18 mm zwischen 90 und 130° übergang (Ausbeute 13,3 g d. s. 98,5% d. Th.), die durch Destillation bei gewöhnlichem Druck fraktioniert wurde.

0,1417 g Subst.: 0,1200 g AgCl (Carius).

C_9H_9OCl Ber. Cl 21,04 Gef. Cl 20,95

2,6-Dimethyl-benzoylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 217° (korr.) bei 752 mm, die bei -20° noch nicht erstarrt. Es ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit, schon nach kurzem Stehen an feuchter Luft findet Hydrolyse zur Carbonsäure statt, die sich alsbald in Form farbloser Nadeln abscheidet.

2,6-Dimethyl-benzamid: Der Vorlauf von der Rektifikation des Säurechlorids wurde in Benzol gelöst und unter Kühlung mit Wasser gasförmiges Ammoniak eingeleitet bis keine Erwärmung mehr auftrat, wobei eine farblose Krystallmasse ausfiel, aus der nach mehrmaliger Extraktion mit kochendem Benzol und Einengen der Auszüge farblose Krystalle vom Schmp. 139° (korr.) erhalten wurden, die sich mit dem kürzlich von Berger und Olivier¹⁾ durch Verseifen von 2,6-Dimethyl-benzonitril erhaltenen 2,6-Dimethyl-benzamid identisch erwiesen.

2,6-Dimethyl-benzaldehyd: 3,37 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 2,6-Dimethyl-benzoylchlorid wurden in 17 ccm über Natrium destilliertem Toluol gelöst, mit 2 g Katalysator und 1 mg Regulator²⁾ versetzt und 6 Stunden unter Einleiten von trockenem Wasserstoff im Ölbad auf 130—140° (im Bade) erhitzt. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wurde in n/1-Natronlauge aufgefangen, nach 4 Stunden waren 75% d. Th. nachgewiesen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt,

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1928, I, 179.

²⁾ Rosenmund, Ber. 51, 585 (1918); Rosenmund u. Zetsche, Ber. 54, 638 (1921).

mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute 1,8 g d. s. 67% d. Th., aus dem Destillationsrückstand konnte noch Carbonsäure zurückerhalten werden.

0,1595 g Subst.: 0,4702 g CO₂, 0,1064 g H₂O.

C ₉ H ₁₀ O	Ber. C 80,55	H 7,52
	Gef. „ 80,4	„ 7,46

2,6-Dimethyl-benzaldehyd ist ein schwach gelbliches nach Benzaldehyd riechendes Öl, vom Sdp. 226–228° (korr.) bei 741,5 mm, das in einer Kältemischung erstarrt und bei 11° schmilzt. Er ist sehr luftempfindlich, schon bei langsamer Destillation oxydieren sich erhebliche Mengen zur Carbonsäure.

Semicarbazon: 0,5 g Aldehyd in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0,42 g salzsaurem Semicarbazid, 0,2 g Soda und 3 ccm Wasser, sodann mit Alkohol zur völligen Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle und schließlich aus Benzol krystallisiert.

2,18 mg Subst.: 0,418 ccm N (22°, 749 mm).

C ₁₀ H ₁₂ ON ₂	Ber. N 21,99	Gef. N 21,86
---	--------------	--------------

Farblose Nadeln vom Schmp. 158° (korr.), in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther und Toluol leicht löslich. Versuche den 2,6-Dimethyl-benzaldehyd der Perkinschen Zimtsäuresynthese zu unterwerfen, hatten keinen Erfolg, selbst 50stündiges Erhitzen unter den üblichen Bedingungen ergab keine Zimtsäure. Ebensowenig wurde beim Erwärmen mit der molekularen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein krystallisiertes Phenylhydrazon erhalten.

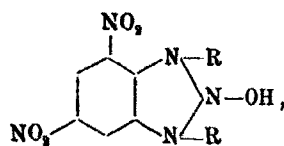
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut
Cluj (Klausenburg), Rumänien

Neue Untersuchungen über Kondensationsprodukte der 2,4,6-Tri- nitrobenzalaniline mit primären Aminen

Von Stefan Secareanu und I. Lupas

(Eingegangen am 4. April 1934)

In einigen früheren Arbeiten¹⁾ zeigten wir, daß 2,4,6-Tri-
nitrobenzalaniline sich in heißer Essigsäure mit den ent-
sprechenden Anilinen zu Dihydro-benzotriazolprodukten konden-
sieren von der allgemeinen Form:



wobei R den Kohlenwasserstoffrest des verwendeten Arylamins
vorstellt.

Bezüglich der Konstitution dieser Substanzen, die sich mit
einer bemerkenswerten Leichtigkeit bilden und, in Anbetracht
der Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion, charakte-
ristische Abkömmlinge der entsprechenden Azomethinverbin-
dungen zu sein scheinen, wiesen wir schon auf die praktischen
und theoretischen Gründe hin, die in jenem Stadium der
Untersuchungen für die oben formulierte Struktur sprachen.

Wir zeigten, daß außer der Eliminierung des Carbonyls
und einer hierzu in ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppe
sich im Laufe der Reaktion auch freie salpetrige Säure bildet,
und daß diese dann mit dem in der ersten Phase gebildeten

¹⁾ Secareanu u. Lupas, vgl. dies. Journ. 140, 90 (1934).

ortho-Diamin unter Bildung der erwähnten Produkte reagiert. Spätere Untersuchungen zeigten, daß einige Vertreter dieser Klasse äußerst leicht mit Brom reagieren und Produkte liefern, die ein Bromatom enthalten, jedoch um ein Sauerstoffatom ärmer sind als die Ausgangstoffe. Wir haben also in dem Molekül jener Dihydrotriazole ein Sauerstoffatom, das unter den genannten Bedingungen sehr leicht eliminiert wird. In dieser Weise reagieren die entsprechenden Dihydro-benzotriazole des Anilins, p-Toluidins, Benzylamins und β -Naphthylamins, aber nicht die ähnlich zusammengesetzten Substanzen aus Aminobenzoensäuren, p-Bromanilin und o-Brom-p-toluidin. Diese Reaktion wirft nun ein klares Licht auf den gesamten Entstehungsprozeß der oben erwähnten Substanzen. Um das zu zeigen, müssen wir einige außerhalb des Rahmens unserer Arbeiten liegende Untersuchungen heranziehen; dadurch bekommt man die Möglichkeit die Befunde zu verallgemeinern.

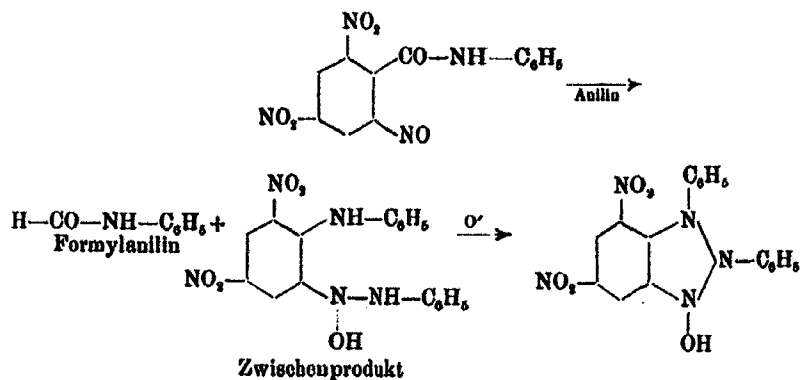
In erster Linie sei darauf hingewiesen, daß Lock¹⁾ bei der direkten Einwirkung von Anilin auf 2,4,6-Trinitrobenzal-anilin experimentell festgestellt hat [wie auch wir es schon vorausgesetzt haben²⁾], daß sich bei der Eliminierung des Carbonyls Ameisensäure bildet, d. h. in vorliegendem Falle Formanilid. Um das Verhalten der Trinitrobenzalderivate gegenüber Anilinen mit dieser äußerst wichtigen Tatsache, sowie mit anderen hiermit in direktem Zusammenhang stehenden, im folgenden mitgeteilten Daten in Einklang zu bringen, kommen wir zu der Ansicht, daß der Entstehungsvorgang sowie die Konstitution jener Triazolderivate abgeändert und folgendermaßen formuliert werden muß:

In erster Phase wird eine der Azomethingruppe benachbarte Nitrogruppe unter den genannten Bedingungen reduziert, so daß 4,6-Dinitro-2-nitroso-benzoesäureanilid entsteht. In zweiter Phase wird unter dem Einfluß des Anilinüberschusses die Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ als Formanilid abgespalten und durch einen Anilinrest ersetzt. In gleicher Weise reagiert die Nitrosogruppe mit dem Anilin und in dritter Phase wandelt sich unter dem oxydierenden Einfluß der ab-

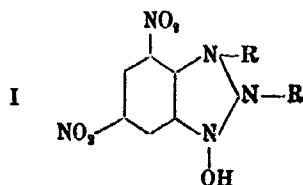
¹⁾ Lock, Ber. 66, 1759 (1933).

²⁾ Secareanu, Ber. 64, 840 (1931).

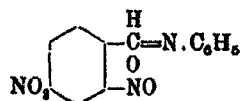
gespaltenen salpetrigen Säure (wahrscheinlich auf Grund einiger komplizierterer Prozesse) das Zwischenprodukt in das Dihydrotriazolderivat um. Das entsprechende Schema ist:



Somit ändert sich die Konstitution der beschriebenen Substanzen gegenüber der früheren Formulierung nur in bezug auf die Stellung des Hydroxyls, das sich mit größter Wahrscheinlichkeit in N_1 — und nicht in N_2 — befindet. Wir haben es also mit einer Reihe von Substanzen zu tun, deren allgemeine Struktur die von 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-diaryl-dihydrobenzotriazolen ist (I):

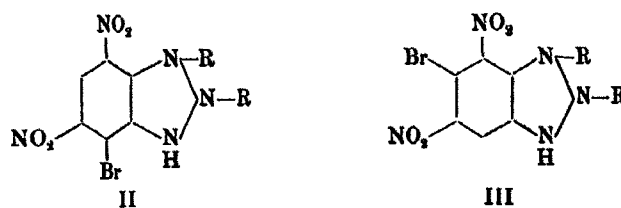


Bei dieser Gelegenheit sei auf die leichte Umbildung einer derartig benachbarten o-Nitrogruppe in eine Nitrosogruppe hingewiesen, wie sie bereits für 2,4-Dinitrobenzalanilin und o-Nitrobenzalanilin beschrieben ist.



Diese Substanzen liefern bei der Einwirkung von Sonnenlicht 4-Nitro-2-nitroso-benzoesäureanilid und 2-Nitrosobenzoesäure-

anilid¹⁾. Es ist demnach gar nicht so fernliegend, daß wir auch unter den bei unsern Versuchen innegehaltenen Bedingungen als Zwischenprodukt ein Nitrosoderivat haben. Außerdem wird die neue Formulierung durch die Art, wie diese Substanzen mit Brom reagieren, stark gestützt. Das Bromatom tritt offensichtlich in den nitrierten Kern und nicht in einen andern Kern ein. Dies geht daraus hervor, daß nicht nur das Bromderivat des Dihydrobenzotriazol-anilins durch 7 stündiges Kochen mit Silberacetat nicht im geringsten angegriffen wird, sondern auch das mit großer Leichtigkeit erstehende Monobromderivat des Dihydrobenzotriazols des Benzylamins. Im letzteren Falle kann man unmöglich annehmen, daß das Bromatom, das in erster Phase in die 1-Stellung tritt (mit größter Wahrscheinlichkeit unter vorheriger Umwandlung der N—OH-Gruppe in N=O), dann in einen der Benzylaminrest-Kerne hinübergeht. Die einzige Möglichkeit, die bestehen bleibt, ist, daß dieses Bromatom in den nitrierten Phenyl-Kern wandert. Die Konstitution dieser Bromderivate ist demnach:



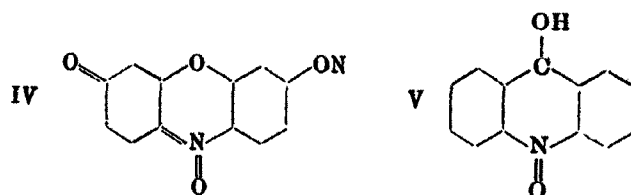
d. h. 4,6-Dinitro-7-brom-2,3-diaryl-dihydrobenzotriazol (II) oder 4,6-Dinitro-5-brom-2,3-diaryl-dihydrobenzotriazol (III).

Es herrscht also nur noch über die Stellung des Halogens im Dinitro-Kern Unsicherheit, die durch spätere Untersuchungen geklärt werden soll.

Die oben erwähnte Beobachtung, daß die Dihydrobenzotriazole, in denen R durch Benzoesäure- oder Bromanilinreste vertreten ist, keine ähnlichen Bromderivate bilden, ist ohne Zweifel zurückzuführen auf die große Stabilität dieser Systeme unter den Bedingungen, die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben sind.

¹⁾ Sachs, Ber. 36, 4375 (1903); Ber. 35, 2707 (1902).

Als Analoga für die Überführung von N-Oxy-Derivaten in sehr stabile, im Phenylkern substituierte Halogenderivate seien hier zwei neuere Fälle angeführt, und zwar das Resazurin (IV) und N-oxo-C-oxy-Acridon (V):



die schon durch Erhitzen mit konz. Salzsäure unter gleichzeitigem Verlust des am Stickstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms ein Gemisch von Chlorderivaten des Resorufins bzw. Acridons ergeben^{1) 2)}.

Obwohl die beschriebenen Dihydroxybenzotriazole unter diesen Bedingungen keine Halogenderivate liefern, darf man doch diese beiden anscheinend so verschiedenen und verhältnismäßig wenig bekannten Phänomene in Parallele setzen, und das um so mehr, weil es zur vollständigen Klärung des chemischen Verhaltens der N-Oxo-Derivate beiträgt. Die Analogie wird noch besonders dadurch bekräftigt, daß die Substanz (V) durch Brom in essigsaurer Lösung eine Brom-acridon-Verbindung gibt, d. h. ebenso wie die oben angeführten Dihydrotriazole reagiert.

Die beschriebenen Untersuchungen haben folgende Dihydrobenzotriazole gezeitigt:

4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-phenyl-dihydrobenzotriazol . . .	Schmp. 224°
„ „ -toluyl- „ . . .	„ 272°
„ „ -parabromphenyl- „ . . .	„ 281°
„ „ -orthobrom-p-toluy- „ . . .	„ 298°
„ „ -β-naphthyl- „ . . .	„ 262°
„ „ -phenyl-p-carboxy- „ . . .	„ 340°
„ „ -phenyl-o-carboxy- „ . . .	„ 280°
„ „ -benzyl- „ . . .	„ 224°
„ „ -phenyl-p-ethoxy- „ . . .	„ 197°
„ — -metanitro-phenyl- „ . . .	„ 263°

¹⁾ G. Heller, Dietrich, Reichardt, dies. Journ. [2] 118, 136 (1928).

²⁾ Tanasescu, Privatmitteilung.

Beschreibung der Versuche**4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-phenyl-
dihydrobenzotriazol (Formel II oder III)**

1 g umkrystallisiertes 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-phenyl-dihydrobenzotriazol vom Schmp. 224° wird in der nötigen Menge Essigsäure gelöst. Der kochenden Lösung setzt man 5 ccm Brom in Essigsäure (20% Br) zu, kocht noch einige Minuten und läßt dann langsam abkühlen. Nach dem Erkalten fällt beim Rühren eine große Menge orangefarbiger Krystalle aus, die filtriert, mit Essigsäure und schließlich mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 80%. Gelbe, schöne, lange Krystallnadeln aus Alkohol; Schmp. 260—261°.

5,604 mg Subst.: 9,999 mg CO₂, 1,592 mg H₂O. — 5,340 mg Subst.
0,7548 ccm N (17°, 738 mm). — 5,242 mg Subst.: 2,321 mg AgBr.

C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Br	Ber. C 48,88	H 2,71	N 15,84	Br 18,10
Gef. „	48,70	„ 3,15	„ 16,15	„ 18,08

**4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-benzyl-
dihydrobenzotriazol (Formel II oder III)**

1 g aus Alkohol umkrystallisiertes 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-benzyl-dihydrobenzotriazol vom Schmp. 224° wird in 15 ccm Essigsäure gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm einer essigsäuren Bromlösung (20% Br) kocht man 10 Minuten, läßt abkühlen und filtriert die in gelben Nadeln ausfallende Substanz. Man wäscht mit Essigsäure und dann mit Alkohol. Ausbeute 0,5 g einer zitronengelben, in warmer Essigsäure leicht, in Alkohol und Benzol schwerer löslichen Substanz. Nadeln aus Benzol; Schmp. 224—225°.

4,097 mg Subst.: 7,712 mg CO₂, 1,310 mg H₂O. — 7,550 mg Subst.:
0,998 ccm N (19°, 733 mm). — 4,442 mg Subst.: 1,815 mg AgBr.

C ₂₀ H ₁₆ O ₄ N ₂ Br	Ber. C 51,06	H 3,40	N 14,89	Br 17,02
Gef. „	51,34	„ 3,55	„ 14,90	„ 17,39

**4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-toluyl-
dihydrobenzotriazol (Formel II oder III)**

Man verfährt wie im vorigen Falle, indem man 0,5 g 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-toluyl-dihydrobenzotriazol (Schmp. 298°) in 100 ccm Essigsäure löst, 6 ccm einer essigsäuren Bromlösung

(20% Br) zugibt und das Produkt 2 mal aus Alkohol reinigt. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt über 280°.

4,820 mg Subst.: 8,080 mg CO₂, 1,418 mg H₂O.
C_{20}H_{16}O_4N_2Br Ber. C 51,06 H 3,40
 Gef. „ 51,00 „ 3,64

**4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-naphthyl-
 dihydrobenzotriazol (Formel II oder III)**

Eine kleine Menge von 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-naphthyl-dihydrobenzotriazol wird in der nötigen Menge Essigsäure heiß gelöst, wie oben mit einer essigsauren Bromlösung (20%) versetzt und plötzlich abgekühlt. Das in gelben Nadeln ausfallende Bromderivat wird nach einiger Zeit filtriert. Gelbe, schöne Nadeln aus Alkohol; sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln; Schmelzpunkt über 340°.

3,096 mg Subst.: 6,503 mg CO₂, 8,812 mg H₂O.
C_{20}H_{16}O_4N_2Br Ber. C 57,57 H 2,95
 Gef. „ 57,27 „ 2,98

Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Andhra-Universität
Waltair (Indien)

6-
491

**Vergleich der Methoden
zur quantitativen Bestimmung von Nitriten
und eine Schnellmethode zur Bestimmung
geringer Mengen von Nitriten**

Von **K. Madhusudanan Pandalai** und **G. Gopalarao**

(Eingegangen am 22. August 1933)

In Verbindung mit dem Studium der photochemischen Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen im Sonnenlicht in Gegenwart von Sensibilatoren, bedurften wir einer schnellen und genauen Bestimmung von Nitrit in kleinen Mengen. Wir prüften daher eine Zahl der gewöhnlichen, als sehr genau empfohlenen Methoden unter dem Gesichtspunkt, ob sie genaue und schnelle Resultate ergäben, wenn sie der Durchschnitts-Analytiker unter gewöhnlichen Bedingungen anwandte. Während dieser Arbeit wurde eine ähnliche Untersuchung durch R. D. Cool und I. H. Yoe¹⁾ durchgeführt. Die Forscher kommen zu dem Ergebnis, daß die verschiedenen Methoden, Nitrite mit Hilfe des Jods, das sie aus Jodkalium freimachen, zu bestimmen, ungenügende Resultate ergeben. Wir haben eine jodometrische Methode entwickelt, die sehr befriedigende Werte liefert. Diese Methode übertrifft alle bestehenden durch die Schnelligkeit, mit der sie geringe Mengen von Nitrit mit genügender Genauigkeit zu bestimmen gestattet.

¹⁾ R. D. Cool u. Yoe, „Volumetric Methods of Estimating Nitrites“, Journ. Ind. and Eng. Chem. Analytical Edn. 5, 112 (1933).

Bei unseren Untersuchungen wurden ausschließlich extra reine Chemikalien von Merck oder Kahlbaum verwandt. Grundlösungen wurden entweder aus analysierten Reagenzien von garantiertem Reinheitsgrad hergestellt oder die Lösungen wurden gegen geprüfte andere eingestellt, z. B. Kahlbaums extra reine Oxalsäure oder Permanganat. Die Einstellungen, Vergleiche und Blindversuche wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt wie die eigentlichen Untersuchungen.

Ein bekanntes Volumen, etwa 200 ccm, der Normallösung von Natriumnitrit (n/500) wurde durch jede der Methoden auf seine Genauigkeit bestimmt. Der so gefundene Wert wurde mit dem tatsächlichen verglichen und der Fehler berechnet. Die Normallösung von Natriumnitrit wurde aus reinem Silbernitrit auf folgende Weise hergestellt. Konzentrierte Kaliumnitritlösung wurde in der Kälte mit Silbernitratlösung versetzt, der Niederschlag von Silbernitrit filtriert und mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen. Er wurde dann in wenig heißem Wasser gelöst und plötzlich abgekühlt. Die so entstandenen Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator im Dunkeln über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. 0,3078 g dieses reinen, trocknen Silbernitrits wurden in eine Flasche eingewogen, in heißem Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuß von reinem Natriumchlorid das Silber abgeschieden. Die Lösung wurde abgekühlt und in einen 1-Liter Maßkolben abfiltriert. Der Niederschlag auf dem Filter selbst wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, und Filtrat und Waschwasser zum Liter aufgefüllt. Dies ergibt die Grundlösung der n/500-Natriumnitritlösung.

Permanganat-Methoden

Die direkte Titration von Nitrit in stark saurer Lösung mit Kaliumpermanganat ist ungenau aus dem augenscheinlichen Grund, daß durch einen geringen Verlust von salpetriger Säure zu niedrige Resultate erhalten werden. Lunge¹⁾ gibt an, daß bei umgekehrtem Gang der Titration, indem man die Nitritlösung aus der Bürette zur bekannten Menge Permanganat

¹⁾ Lunge, Ber. 10, 1074 (1877); Chem. Ztg. 28, 501 (1904).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 140.

zutropfen läßt, die salpetrige Säure aus jedem Tropfen der Nitritlösung unmittelbar oxydiert wird, ehe sie zersetzt werden kann. Wir bevorzugten folgenden Weg.

1. 5 ccm der etwa 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung wurden in ein Becherglas gegeben, dazu 2 ccm 1:1 Schwefelsäure, auf 60 ccm aufgefüllt und auf 60° erwärmt. Nun wurde mit der Grundnitritlösung titriert, und zwar so, daß die Spitze der Burette unter die Oberfläche des Permanganats eintauchte, und unter kräftigem Umschütteln nach jedem Tropfen. Die Entfärbung des Permanganats dauert gegen Ende sehr lange. Daher muß man das Nitrit sehr langsam zugeben und dauernd rühren. Die Entfärbung ergibt dann den Endpunkt. Wieder auf Grund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit ist es möglich, daß ein Teil der salpetrigen Säure sich verflüchtigt, bevor er mit dem Permanganat reagiert. Diese Methode ergab einen Fehler von 0,6%.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Nitrit und saurem Permanganat kann dadurch gesteigert werden, daß man das Nitrit zu einem Überschuß von Permanganat gibt, den man dann durch Natriumoxalat, Oxalsäure oder Ferrosulfat bestimmt.

Ein bestimmtes Volumen von Nitritlösung wurde dann zu einem Überschuß von Permanganat gegeben, dann wieder ein Überschuß des reduzierenden Mittels, den man schließlich wieder mit Permanganat titriert. Über diese Arbeitsweise berichteten Kubel¹⁾, Fresenius²⁾ und Laird und Simpson³⁾.

a) Eisenammonsulfat. Für diesen Versuch wurde eine n/100-Permanganatlösung hergestellt und gegen Natriumoxalat eingestellt. Ferner wurde eine n/400-Eisenammonsulfatlösung bereitet, die ein wenig Schwefelsäure enthielt, und gegen die Permanganatlösung eingestellt.

In eine Flasche läßt man aus einer Burette 20 ccm der Permanganatlösung laufen, man gibt dann 5 ccm 1:1 verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt auf ungefähr 60°. Dann gibt man 20 ccm der Nitritlösung (n/500) hinzu, wieder die

¹⁾ Kubel, dies. Journ. 102, 229 (1867).

²⁾ Fresenius, Quantitative Chemical Analysis 2, 196, Wiley 1911.

³⁾ Laird u. Simpson, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 524 (1919).

Spitze der Pipette unter der Flüssigkeitsoberfläche. Man schüttelt um und läßt 10 Minuten stehen. Nun werden 20 ccm der Ferrosulfatlösung hinzugegeben, so daß sich das Permanganat entfärbt, und dann wird der Überschuß des Ferrosulfats mit Permanganat zurücktitriert. Diese Methode ergibt einen Fehler von $\pm 4\%$, daher ist sie sehr ungenau. Ein ähnliches Ergebnis erhielt D. S. Villars¹⁾.

b) Methode, bei der Permanganat und Oxalsäure verwendet werden. Die Einzelheiten bei dieser Methode sind mit den entsprechenden Änderungen dieselben wie bei der vorangehenden. Sie ergibt einen Fehler von $0,8\%$.

3. Kolorimetrische Methode. Diese Methode dient zum Bestimmen von außerordentlich geringen Mengen von Nitrit. Sie beruht auf der Bildung eines intensiv farbigen Azofarbstoffes durch die Umsetzung von α -Naphthylamin und Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung mit dem Nitrit. Das Nitritreagens wurde nach den Angaben Ilosvays²⁾ hergestellt, die er in Treadwells „Quantitativer Analyse“ S. 306 macht. Die Methode ergibt einen mittleren Fehler von $4-5\%$ und ist daher für Lösungen ungeeignet, die Nitritstickstoff in einem Verhältnis zum Wasser enthalten, das größer als $1:2000000$ ist, da der Vergleich schwierig wird, selbst mit Hilfe eines Dubosq-Kolorimeters.

Jodometrische Methoden

Griffin³⁾, Raschig⁴⁾ und Kolthoff⁵⁾ bringen Methoden in Vorschlag, bei denen man das Nitrit durch einen Überschuß von Permanganat oxydiert und dann den Überschuß jodometrisch bestimmt. Cool und Yoe⁶⁾ berichten, diese Methoden ergäben befriedigende Resultate mit einem Fehler von $0,1\%$. Sie sind aber sehr umständlich und zeitraubend.

¹⁾ D. S. Villars, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 826 (1927).

²⁾ Bull. Soc. chim. (2) 2, 317.

³⁾ Griffin, „Technical Methods of Analysis“, S. 28. Mc Graw Hill 1921.

⁴⁾ Raschig, Ber. 33, 3911 (1905).

⁵⁾ Kolthoff u. Fuhrmann, „Volumetric Analysis“ 2 302, Wiley 1929.

⁶⁾ Cool u. Yoe, a. a. O.

Versuche zur Bestimmung von Nitrit durch die Menge Jod, die aus saurer Kaliumjodidlösung in Freiheit gesetzt wird, einmal in Luft und einmal in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd sind von Davisson¹⁾, Robin²⁾, Raschig³⁾, Clark⁴⁾ und Winkler⁵⁾ durchgeführt worden.

4. Unsere Methode. Aus dem Vorstehenden erhellt, daß keine zufriedenstellende Methode zur schnellen und genauen Bestimmung von geringen Nitritmengen darunter ist. Es hat sich aber ergeben, daß die jodometrische Methode sehr gute Resultate liefert, wenn man nach folgenden Angaben arbeitet:

Die Reaktionsgleichung für die jodometrische Nitritbestimmung ist: $2\text{HNO}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + 2\text{NO}$.

Das Stickoxyd wird leicht zum Dioxyd oxydiert, das sich in Wasser löst und mehr Jod aus der angesäuerten Kaliumjodidlösung in Freiheit setzt. Daher wird die Menge des Jods größer als der Gleichung entspricht und das Ergebnis für das Nitrit zu hoch. Um der hierdurch eintretenden Verfälschung des Ergebnisses entgegenzutreten, muß man zwei Bedingungen einhalten.

1. Es darf kein gelöster Sauerstoff in der Reaktionsflüssigkeit sein, da dieser das Stickoxyd sofort oxydieren würde, wenn es durch die Säure in Freiheit gesetzt ist. Man vermeidet dies durch ein 10 Minuten langes Durchleiten von Kohlensäure, die den gelösten Sauerstoff vertreibt und die ganze Lösung erfüllt.

2. Man muß das Stickoxyd sofort aus dem System entfernen, wenn es in Freiheit gesetzt ist. Zu diesem Zweck gibt man etwas Natriumbicarbonat zum Reaktionsgemisch (Nitrit + KJ + Stärke). Dann läßt man die Kohlensäure hindurchstreichen und gibt sauerstofffreie Schwefelsäure hinzu. Diese setzt nun aus dem Bicarbonat eine große Menge von Kohlensäure in Freiheit, die das Stickoxyd entfernt. Auf diese Weise stimmt die Menge des Jods genau mit der durch die Gleichung gegebenen überein.

¹⁾ Davisson, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1693 (1916).

²⁾ Robin, J. Pharm. Chem. (6) 7, 575 (1898).

³⁾ Raschig, a. a. O.

⁴⁾ E. Clark, Analyst 36, 393 (1911).

⁵⁾ Winkler, Chem. Ztg. 23, 454 (1899).

Die ungemein große Empfindlichkeit und Genauigkeit dieser Arbeitsweise verleiht ihr eine Überlegenheit über alle anderen Methoden zur Bestimmung geringer Nitritmengen. Hauptsächlich stört auch die Gegenwart organischer Substanz nicht, wie dies bei den Permanganatmethoden der Fall ist.

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man 20 ccm Nitritlösung in eine Flasche. Hierzu fügt man 4 g Natriumbicarbonat, danach 5 ccm einer 10prozent. Kaliumjodidlösung und etwas lösliche Stärke. Nun leitet man einen starken Strom von Kohlensäure 10 Minuten durch die Flüssigkeit, um den Sauerstoff zu vertreiben. Dann säuert man mit 10 ccm einer 5 n-sauerstofffreien Schwefelsäure an und titriert das Jod mit n/500-Natriumthiosulfat. Diese Methode ergibt einen Fehler von 0,25%, wenn geringe Mengen Nitrit vorhanden sind.

Mit ihr ist es möglich, Nitritstickstoff selbst in einer Menge von 0,000028 g in 100 ccm zu bestimmen.

Andere Methoden

Die Diazoniumsalzmethode, die E. Clark¹⁾ empfiehlt, hat die üblichen Fehler solcher Methoden, und es ist nicht sehr bequem, mit ihr zu arbeiten.

Die Reduktion von Nitrit in alkalischer Lösung mit Dewardascher Legierung, Destillation des Ammoniaks in einen Überschuß von Normalschwefelsäure und anschließender Titration mit Normalalkali ergibt keine befriedigende Resultate, wenn man sie mit unserer Arbeitsweise vergleicht. Die gebrauchte Apparatur war die verbesserte, die Allen²⁾ empfiehlt.

Zusammenfassung

10 Methoden zur schnellen Bestimmung von Nitriten wurden durchprobiert. Zwei Permanganatmethoden, die von Lunge und die Methode mit Oxalsäure oder Oxalat (2b), erschienen einigermaßen genügend. Die Verfasser entwickelten eine jodometrische Methode, die alle die anderen an Schnelligkeit und Genauigkeit übertrifft, mit denen man geringe Nitritmengen bestimmen kann.

¹⁾ E. Clark, „A course of volumetric work“, S. 134, Isaac Pitman & Sons 1927.

²⁾ Allen, „Standard Methods of Analysis“, Scott.

Die folgende Tabelle zeigt die Genauigkeit der verschiedenen Methoden:

Methode von Lunge	0,6	% Fehler
„ 2a	4	% „
„ 2b	0,8	% „
„ 3 (colorimetrisch)	5	% „
„ 4 (jodometrisch)	0,25	% „

Obgleich die colorimetrische Methode einen merklichen Fehler ergibt, behauptet sie dennoch ihren Platz in der analytischen Chemie als eine der wenigen, die die Bestimmung geringer Mengen von Nitrit gestatten.

Die Dewardasche Methode ergibt keine genügenden Resultate.

Zum Schluß dankt der eine von uns, K. M. Pandalai, der Andhra-Universität für die Freundlichkeit, mit der sie ihm gestattetete, sich an dieser Untersuchung zu beteiligen.

27. Juli 1933.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

**Zur Frage nach der Darstellung der Enolformen
von Ketonen**Von **Walter Hüchel** und **Bruno Radszat**

(Eingegangen am 18. Juni 1934)

Enolformen von Ketonen sollen nach Grignard und seinen Mitarbeitern erhältlich sein durch Hydrolyse ihrer Acetate mittels verdünnter Oxalsäure, welche letztere nach Grignard einen stabilisierenden Einfluß auf die Enolformen ausüben soll. Die Acetate haben Grignard und Blanchon¹⁾ im allgemeinen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Grignardsche Verbindungen der Ketone gewonnen; im Falle des Cyclohexenols jedoch wurde Cyclohexanon unmittelbar durch Essigsäureanhydrid nach Mannich und Hancu²⁾ acetyliert. Die Ergebnisse Grignards konnten von Kohler und Thompson³⁾ nicht bestätigt werden; diese Forscher fanden bei der Hydrolyse des Cyclohexenylacetats durch Oxalsäure nur Cyclohexanon und glauben, auf Grund ihrer Versuche behaupten zu können, daß die französischen Forscher Cyclohexylacetat für Cyclohexenylacetat gehalten hätten. Die von den amerikanischen Forschern ausgeführten Versuche sind aber insofern nicht unbedingt beweisend, weil bei ihnen ebensowenig wie bei Grignard angegeben wird, woraus bei den Verseifungsversuchen das Gefäßmaterial bestand, und es bekannt ist, daß Glas von Einfluß auf die Enolisierung ist.

Weiter erscheint zwar ein Irrtum, wie ihn die amerikanischen Forscher bei den Versuchen Grignards annehmen, in

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 49, 28 (1931).

²⁾ Ber. 39, 1594 (1906); 41, 564 (1908).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3822 (1933).

den Fällen nicht unmöglich, in denen das vermeintliche Enol aus den Grignardschen Verbindungen gewonnen worden ist, wegen der bekannten reduzierenden Wirkungen der Grignardschen Lösungen; auch ist eine solche Möglichkeit wegen der zur Bestimmung des Enols von Grignard angewendeten Methode, die auf dem Nachweis einer Hydroxylgruppe beruht, nicht von der Hand zu weisen. Dagegen erscheint es ausgeschlossen, daß gerade bei dem von den amerikanischen Forschern nachgearbeiteten Beispiel des Cyclohexenols die gleiche Täuschung vorliegt, da Grignard und Blanchon dieses aus Cyclohexanon und Essigsäureanhydrid gewonnen, das Enol durch Titration bestimmt und 70—75% Enol gefunden haben. Die Charakterisierung des Enolgemisches, von dem nur der Brechungs-exponent bestimmt wurde, welcher sich im Laufe der Zeit ein wenig änderte, ist aber so unzureichend, daß auch in diesem Falle ein Irrtum, wenn auch anderer Art, möglich erscheint: Da sich die Molekulargewichte von Cyclohexenylacetat und Cyclohexanon wie 100:70 verhalten, drängt sich die Vermutung auf, daß an Stelle des Enols unverseiftes Acetat zur Titration gelangt ist. Eine Reihe von Versuchen, von denen zwei im Auszug mitgeteilt seien, machen diese Vermutung zur fast völligen Gewißheit: Bei nicht vollständig zu Ende geführter Verseifung wurde in dem Reaktionsprodukt durch Bestimmung der Verseifungszahl die Menge unverseiften Esters ermittelt und ferner durch Bromtitration die Menge ungesättigter Substanz; innerhalb der Fehlergrenzen entsprach die verbrauchte Menge Brom jedesmal der noch nicht verseiften Menge Ester. Um den katalytischen Einfluß des Glases auszuschalten, sind die Versuche im Quarzkolben, die mit einem Steigrohr aus Quarz versehen waren, durchgeführt worden.

Es entsteht also bei der Verseifung von Cyclohexenylacetat mit Oxalsäure in Übereinstimmung mit den Angaben von Kohler und Thompson praktisch nur Cyclohexanon; es besteht die Möglichkeit, daß das Verseifungsprodukt Spuren von Enol enthält, die sich aber durch die Bromtitration nicht mit Sicherheit erfassen lassen. Auch bei Gegenwart von Oxalsäure geht also die Umlagerung des Enols in das Keton rascher vor sich als die Verseifung des Cyclohexenylacetats.

Versuche

Cyclohexanon, über die Bisulfitverbindung gereinigt,

$$n_{\text{H}_0}^{20,8} = 1,45012,$$

wurde nach Mannich und Hancu mit sorgfältig fraktioniertem Essigsäureanhydrid in Cyclohexenylacetat übergeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde, anders als in der Literatur beschrieben, vorgenommen: Einwerfen von Eis, Aufnehmen mit Äther, Trocknen mit Chlorcalcium, Fraktionierung an einer Widmerspirale im Vakuum. Nach mehrmaliger Destillation Sdp.₁₂ 68—69°.

$$d_4^{20,8} = 1,0049; \quad n_{\text{H}_0}^{19,3} = 1,45862^1); \quad M_{\text{H}_0} \text{ gef. } 88,08 \text{ ber. } 88,18$$

Weitere Fraktionierung änderte an den Konstanten nichts. 0,1413 g Ester verbrauchten 10,04 ccm n/10-NaOH, entsprechend 99,6% Ester. Bromtitration mit methylalkoholischer Bromlösung nach dem direkten Verfahren: 0,1000 g Ester verbrauchten 0,1114 g Brom, entsprechend 97,2% ungesättigtem Ester.

Verseifungsversuche mit einer 10prozent. Lösung reiner Oxalsäure in reinstem destilliertem Wasser: 2 ccm Cyclohexenylacetat wurden mit 35 ccm Oxalsäurelösung 40 Minuten gekocht das Reaktionsprodukt wurde mit Petroläther Sdp. 40° aufgenommen, mit eiskalter Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, und mit eiskaltem Wasser gewaschen. 5 ccm der petrolätherischen Lösung verbrauchten zur vollständigen Verseifung noch 7,47 ccm n/10-NaOH, entsprechend 0,10465 g unverändertem Ester. Andere 5 ccm der gleichen Lösung verbrauchten 0,1191 g Brom. 0,10465 g Ester würden theoretisch 0,1194 g Brom verbrauchen.

1 ccm Cyclohexenylacetat mit 2 ccm Oxalsäurelösung 2 Stunden lang gekocht. Aufarbeitung wie oben. Verbrauch an n/10-NaOH 6,95 ccm, entsprechend 0,09603 g Ester. Bromtitration: Verbrauch von 0,1117 g Brom. 0,09603 g Ester würden

¹⁾ Der von Grignard und Blanchon angegebene Wert $n_{\text{D}}^{12} = 1,4867$ kann also nicht stimmen. Cyclohexylacetat hat ebenfalls einen anderen Brechungsindex:

$$n_{\text{H}_0}^{21,1} = 1,44020; \quad d_4^{21,1} = 0,9696; \quad M_{\text{H}_0} \text{ gef. } 88,64 \text{ ber. } 88,60$$

theoretisch 0,1096 g Brom verbrauchen. Dies war der einzige Versuch, bei dem etwas mehr Brom verbraucht wurde, als der nach der Verseifung sich ergebenden Menge Ester entsprach, doch liegt auch hier der Unterschied innerhalb der Fehlergrenze.

Eisenchloridreaktion: Cyclohexenylacetat gibt in alkoholischer Lösung eine schwache blauviolette Färbung, wahrscheinlich infolge vorübergehender Bildung des Enols, das seine Entstehung der hydrolysierenden Wirkung des Eisenchlorids verdankt. Das mit Oxalsäure erhaltene Verseifungsprodukt gibt ebenfalls eine blauviolette Färbung; es hatte den Anschein, als sei diese ein wenig intensiver als beim reinen Ester.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der
Technischen Hochschule München

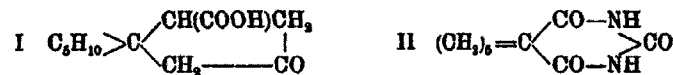
Über die α -Oxyhexahydrobenzoesäure

Von Hans Th. Bucherer und Kurt Dahlem

(Eingegangen am 15. März 1934)

Es liegt nahe, die Konstitution pharmazeutischer Produkte aus der aliphatischen Reihe, besonders der Hypnotika wie Neuronal und Adalin, auf die hydroaromatische Reihe zu übertragen, um analoge Präparate zu erhalten. An Versuchen dazu fehlt es nicht. Besonders Fourneau¹⁾ hat sich bemüht, in α -Stellung bromierte hydroaromatische Carbonsäuren zu synthetisieren, um durch Kondensation dieser Säuren mit stickstoffhaltigen Körpern, z. B. Harnstoff, zu Schlafmitteln zu gelangen.

Ferner haben Christopher Kelk Ingold und I. F. Thorpe²⁾ aus 5-Cyclohexanspirocyclopentan-3-on-1-carbonsäure (I) mit konz. Salpetersäure die 1,1'-Hexahydrodicarbonsäure erhalten, die dann von Arthur W. Dox und Lester Yoder³⁾ mit Harnstoff kondensiert wurde zu dem Barbitursäurederivat (II).



Besonders erstrebenswert erschien die Synthese der α -Bromhexahydrobenzoesäure. Die bisherigen Angaben in der Literatur über diese Säure sind nun recht widersprechend. Zuerst wird sie von O. Aschan⁴⁾ beschrieben, als ein in glänzenden Blätt-

¹⁾ Fourneau, An. d. 1. Soc. esp. 19, 192—193 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, I, 733.

²⁾ Chr. Kelk Ingold u. I. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 115, 320—333; Chem. Zentralbl. 1919, III, 675.

³⁾ Lester Yoder, Journ. Amer. chem. Soc. 13, 1366—1370; Chem. Zentralbl. 1921, III, 1164.

⁴⁾ Aschan, Ann. Chem. 271, 265.

chen krystallisierender, nach Jodoform riechender, farbloser Körper, dem der Schmp. 63° zukommt. Aschan betont selbst die großen Schwierigkeiten, die ihm die Reinigung der Säure gemacht habe. Erhalten hat Aschan diese Säure durch Bromieren der Hexahydrobenzoesäure nach Volhard. Dann hat Fourneau diese Versuche unter geringfügigen Abänderungen wiederholt. Er bromierte nicht das Säurechlorid wie Aschan, sondern das Bromid. Hierbei gelangte er zu einem Körper vom Schmp. $103-104^{\circ}$, dem er trotz des abweichenden Schmelzpunktes ohne weiteres die Konstitution der α -Bromhexahydrobenzoesäure zuschreibt. Ferner hat Fourneau die α -Oxyhexahydrobenzoesäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr auf 180° erhitzt und aus dem Reaktionsprodukt eine Bromcarbonsäure vom Schmp. 112° isoliert, die er ebenfalls als α -Bromhexahydrobenzoesäure anspricht, von der eine Analyse allerdings nicht angegeben ist. Beim Nacharbeiten der Versuche, sowohl von Aschan als auch von Fourneau, ergab sich, daß beide Reaktionen nicht frei von Komplikationen sind und daß besonders die Vorgänge bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Oxysäure durchaus nicht eindeutig sind.

Wir versuchten zunächst auf einem anderen Wege zur α -Bromcarbonsäure zu gelangen, und zwar durch Umsetzung der Oxysäure mit Phosphorpentabromid. Die Versuchsbedingungen wurden in der verschiedensten Weise variiert. Wir ließen zunächst auf 1 Mol. Oxysäure 1 Mol. Phosphorpentabromid einwirken. Als Medium wurde Benzol gewählt und das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler so lange gekocht, bis die Bromwasserstoffentwicklung nachließ. Aus diesem Versuch konnten wir an sauren organischen Bestandteilen nichts isolieren. An neutralen Produkten erhielten wir ein dunkelrot bis dunkelbraun gefärbtes Öl, das mit Ketonharz stark verunreinigt war. Es spaltete im Exsiccator Bromwasserstoff ab und zersetzte sich während der Vakuumdestillation bei 120° Ölbadtemperatur und 13 mm Druck unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung, ohne daß etwas überging. Läßt man das Öl einige Tage im Exsiccator stehen, so beginnt Oxysäure auszukrystallisieren. Ebenso kann aus dem Wasser, mit dem das ursprüngliche Reaktionsprodukt zwecks Zersetzung des Phosphor-oxybromids behandelt wurde, infolge der starken Verdünnung mit Äther

nichts isoliert werden. Erst nach Einengen der Flüssigkeit im Vakuum bei 30—40° beginnen große Mengen Oxysäure auszukristallisieren. Bei vollständigem Eindunsten und nach Abtrennung der Krystalle bleiben dann noch größere Mengen unerfreulicher harziger Produkte zurück.

Auch die Behandlung von 1 Mol. Oxysäure mit 2 Mol. Phosphorpentabromid oder die Verwendung anderer Medien — es wurde u. a. in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform gearbeitet — führte in keinem Falle zu anderen Ergebnissen. Auch Versuche mit Phosphortribromid und Phosphoroxybromid zeitigten keinen Erfolg. Erst nach Tagen kristallisierte auch hier Oxysäure aus, die aber offenbar ebenfalls sekundär regeneriert ist. Versuchsanordnungen mit Rührwerk und Vakuumapparatur, um die gebildete Bromwasserstoffsäure, der wir die störenden Eigenschaften vor allem zuschrieben, zu entfernen, führten ebensowenig zum Ziele.

Wird dagegen unter Kühlung mit Eis-Kochsalz gearbeitet, so gelingt es, nach tagelangem Eindunsten bei niedriger Temperatur einen Phosphorsäureester der α -Oxyhexahydrobenzoesäure zu isolieren, der mit Oxysäure verunreinigt ist. Diese Verunreinigung ist wohl auf eine sekundäre Reaktion zurückzuführen, denn vor dem Eindunsten kann auch mit Äther keine Oxysäure aus dem Wasser isoliert werden, und wenn das Wasser im Vakuum bei höherer Temperatur, etwa 60—70°, eingedunstet wird, so findet man als Rückstand fast nur noch Oxysäure. Die Zersetzung des Esters bei der Isolierung steht im Einklang mit den gefundenen Eigenschaften des Phosphorsäureesters. Wird er doch schon durch warmes Wasser oder warmen 96 prozent. Alkohol verseift. Die unmittelbare Bildung dieses Esters aus Oxysäure und Phosphorsäure ist nicht wahrscheinlich, denn dann hätte sich eine Synthese auch mit konz. Phosphorsäure verwirklichen lassen müssen, was aber, wie der Versuch ergab, nicht der Fall ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Verwendung ausreichender Mengen Phosphorpentabromid primär die gesuchte α -Bromcarbonsäure gebildet wird; gestützt wird diese Annahme durch das Auftreten des jodoformähnlichen Geruches, den Aschan¹⁾ dieser Säure zuschreibt. Der Geruch

¹⁾ Aschan, a. a. O.

verschwindet dann aber mehr und mehr, und isolieren läßt sich auch bei vorsichtigem Arbeiten nur der Phosphorsäureester.

Die Oxysäure ist in konz. Phosphorsäure in der Kälte schwer löslich. Bei 30° geht sie in Lösung, und bei 40° kann eine Gasentwicklung wahrgenommen werden; dieses Gas erweist sich als Kohlenoxyd und rührt von einer Nebenreaktion her. Bei dieser Temperatur dauert die Reaktion 2—3 Tage. Die isolierten Endprodukte sind aber die gleichen, wie wenn man bei 130—150° arbeitet, wobei die Reaktion in 6—7 Stunden beendet ist. Die isolierten Reaktionsprodukte sind: Ketonharz als Hauptmenge, Cyclohexanon und 1,2-Tetrahydrobenzoesäure. Die Versuche, ausgehend von der Oxysäure zur 1,2-Tetrahydro- säure zu gelangen, sind sehr zahlreich. Auwers und Krollpfeiffer¹⁾ arbeiteten mit konz. Schwefelsäure, die sie auf die freie Säure und deren Äthylester einwirken ließen. Die Ausbeuten ließen aber in beiden Fällen sehr zu wünschen übrig. Am besten ist, gemäß den Angaben der Literatur, die Ausbeute nach dem Verfahren von Darzens²⁾, das später noch genauer beschrieben werden wird. Die von uns dargestellte 1,2-Tetrahydro- säure krystallisiert in prachtvollen prismatischen Nadeln, die fächerartig um einen Impfkristall angeordnet sind, und zeigt nach mehrmaligem Reinigen über das Natriumsalz den Schmp. 44°. Aschan³⁾ gibt den Schmp. 29° an, Auwers und Krollpfeiffer hingegen finden 38—39°. Daß jedoch wirklich die Tetrahydro- säure vorliegt, wird durch Überführung in das Dibromid festgestellt, das sich als identisch mit dem von Aschan³⁾ beschriebenen erwies. Ferner wurde die 1,2-Tetrahydro- säure katalytisch zur Hexahydrobenzoesäure hydriert und diese mit einer Hexahydrobenzoesäure verglichen, die aus Benzoesäure durch katalytische Hydrierung unter Druck erhalten worden war. Beide Produkte waren identisch.

Bei der Einwirkung von Brom auf die 1,2-Tetrahydro- säure wurde beobachtet, daß Brom nicht nur an die Doppelbindung angelagert wird, sondern daß bei Zugabe von überschüssigem Brom eine Bromwasserstoffentwicklung sich bemerkbar macht,

¹⁾ Auwers u. Krollpfeiffer, Ber. 48, 1390—96 (1915).

²⁾ Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1601; Chem. Zentralbl. 1911, II, 196.

³⁾ Aschan, Ann. chem. 271, 266.

also Brom auch Wasserstoff ersetzt. Die Analyse eines solchen Produktes, das mehrfach aus konz. Ameisensäure umkrystallisiert wurde und den konstanten Schmp. 117° aufwies, ergab Werte, die erkennen ließen, daß ein Gemisch von Di- und Tri-Bromcarbonsäure vorliegt. Bei der geringen uns vorliegenden Substanzmenge konnte eine Trennung nicht erreicht werden. Es ist wahrscheinlich, daß die beiden Produkte, die Aschan¹⁾ bei der Anlagerung von Brom an die 1,2-Tetrahydroensäure erhielt und die er als die beiden möglichen Raumisomeren ansprach, deren Trennung ihm aber nicht gelang, ebenfalls das Di- und Tri-Bromprodukt gewesen sind.

Bei der Darstellung der Oxy-Hexahydrobenzoesäure durch Verseifung des Oxy Säurenitrils erhält man oft in größeren Mengen neutrale, stark mit Ketonharz verunreinigte Produkte, die von Bucherer und Brandt²⁾ noch nicht in vollkommen reinem Zustande gewonnen werden konnten; sie fanden den Schmp. $25-26^{\circ}$.

Es ist uns nun gelungen, den reinen Körper vom Schmp. 39° , den man als Esteräther bezeichnen kann, nach der von Wallach³⁾ angewandten Methode aus Cyclohexanon und Oxy Säure zu erhalten. Die Reaktion verläuft allerdings, wie zu erwarten war, auch in diesem Falle sehr träge. Erst nach 18stündigem Erhitzen im Bombenrohr konnte eine geringe Menge des Produktes isoliert werden.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Oxy Säure verläuft ganz ähnlich. Kochen mit 40prozent. Bromwasserstoffsäure am Rückflußkühler bewirkt die gleiche Verharzung und Bildung des Körpers vom Schmp. 39° . Läßt man dagegen bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure auf Oxy Säure im Bombenrohr bei $130-150^{\circ}$ einwirken, so kann neben Harz und Ätherester eine allerdings sehr geringe Menge einer Monobromcarbonsäure vom Schmp. 171° isoliert werden. Da Aschan den Schmelzpunkt der α -Bromcarbonsäure zu 63° angibt, kann diese bei unserm Versuch nicht vorliegen. Es muß angenommen werden, daß wir die β -Bromcarbonsäure erhalten haben, deren Schmelzpunkt

¹⁾ Aschan, Ann. chem. 271, 273.

²⁾ Bucherer u. Brandt, dies. Journ. 140, 137 (1934).

³⁾ Wallach, Ann. Chem. 192, 37ff.

in der Literatur mit 167° angegeben ist. In diesem Falle müßte das Bromatom in die para-Stellung zur Carboxylgruppe abgewandert sein.

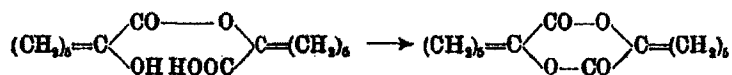
Diese Ergebnisse stehen nun im Widerspruch zu den eingangs angeführten Veröffentlichungen von E. Fourneau und seinen Schülern. Er schreibt seiner Monobromcarbonsäure vom Schmp. 113° die Konstitution der α -Bromcarbonsäure zu. Wir möchten annehmen, daß Fourneau es mit der β -Bromcarbonsäure zu tun hatte. Diese schmilzt bei 113°¹⁾, und Fourneau dürfte dadurch zu dieser Säure gelangt sein, daß zunächst Wasser abgespalten und an die entstandene Tetrahydrosäure alsdann Bromwasserstoff angelagert wird. Bei unseren Versuchen war die isolierte Säure durch ölige Säure verunreinigt, wenn die Reaktion gemäß Fourneau bei 130° vonstatten ging, rein dagegen, wenn wir bei 150—155° arbeiteten. Die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig verläuft noch ungünstiger in bezug auf Ausbeute an Bromcarbonsäure. Auch die Anwendung von α -Oxyhexahydrobenzoesäureäthylester zeitigte kein besseres Ergebnis, da der Ester in Bromäthyl und Säure zerlegt wird. Die erwähnte Nebenreaktion — Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd — läßt sich durch nichts herabdrücken.

Eigenartig ist das Verhalten der freien Oxysäure gegen Thionylchlorid. Auch hier wäre entweder das Auftreten von α -Chlorcarbonsäure oder von 1,2-Tetrahydrosäure zu erwarten gewesen. G. Darzens²⁾ untersuchte die Einwirkung von Thionylchlorid auf gewisse Ester von Oxysäuren in Gegenwart tertiärer Basen. Er fand, daß aus Milchsäure-Äthylester der zu erwartende α -Chlorpropionsäureäthylester entsteht, ebenso läßt sich der Phenylglykolsäureäthylester in den entsprechenden α -Chlorsäureester überführen. Ganz anderes Verhalten fand Darzens dagegen bei dem α -Oxyhexahydrobenzoesäureäthylester. Behandelt man diesen mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin, so erhält man den Ester der 1,2-Tetrahydrosäure. Intermediär entsteht wohl das α -Chlorderivat; dieses ist aber sehr unbeständig — was ja mit unseren Beobachtungen bei

¹⁾ Aschan, Ann. chem. 271, 263.

²⁾ G. Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1601; Chem. Zentralbl. 1911, II, 196.

der Bromsubstitution übereinstimmt — und geht unter Salzsäureabspaltung in das ungesättigte Produkt über. Behandelt man aber freie Oxysäure in Benzollösung mit Thionylchlorid, so entsteht eine Lactidsäure, die Bucherer und Brandt¹⁾ schon in Händen hatten, aber noch nicht in ganz reinem Zustande. Die Wasserabspaltung läßt auffälligerweise den hydroaromatischen Ring selbst unberührt, sondern unter Esterbildung zwischen 2 Mol. Oxysäure entsteht eine Lactidsäure. Behandelt man die Lactidsäure mit Essigsäureanhydrid, so findet nicht Acetylierung statt, sondern es tritt unter Wasserabspaltung Ringschluß zum Lactid ein:



Versuche, das Lactid durch ganz schonende Hydrolyse nur teilweise zur Lactidsäure aufzuspalten, schlugen fehl.

Gegen Phosphorpentabromid, wodurch wir hofften, bromhaltige Spaltprodukte zu erhalten, ist das Lactid auffallend beständig. In kochender, trockner Benzollösung wird es von Pentabromid nicht angegriffen. Wird ohne Medium gearbeitet, so tritt, ebenso wie bei der Verwendung der freien Oxysäure, Verharzung ein.

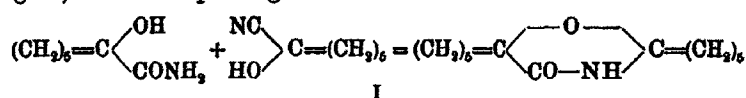
Es wurde ferner versucht, durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Oxysäure zur α -Chlorhexahydrobenzoesäure zu gelangen. Es konnte aber neben einer geringen Menge eines Körpers vom Schmp. 36—38° (in rohem Zustande), den man wohl als 1,2-Tetrahydroäure ansprechen muß, nur wenig Lactidsäure isoliert werden. Die Hauptmenge fiel als Ketonharz an.

Im Laufe der Arbeit wurde auch, um zu halogenhaltigen Produkten zu gelangen, das Oxynitril in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Behandelt man Oxynitril, das im Vakuumexsiccator 2 Tage in einer flachen Schale getrocknet worden ist, das aber immer noch Spuren von Wasser enthält, in ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas, so beginnt nach einiger Zeit ein fein krystallisierter weißer Körper auszufallen. Unterbricht man das Einleiten von Salzsäuregas nach 2 Stunden

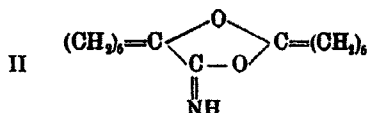
¹⁾ Vgl. Bucherer u. Brandt, dies. Journ. 140, 141 (1934).

und saugt die Krystalle ab, so haben diese den Schmp. 130 bis 143° und zwar macht sich bei 143° eine Zersetzung bemerkbar, die von geringen Mengen des sehr unbeständigen und hygroskopischen Imidchlorids des Oxynitrils herzuführen scheint. Kocht man das rohe Krystallgemisch am Rückflußkühler in Benzol, so resultiert reines Oxysäureamid, das auf anderem Wege von Bucherer und Brandt¹⁾ schon erhalten wurde. Diese geben für das Amid den Schmp. 126° an, während wir ihn bei 130° fanden. Der Mischschmelzpunkt mit dem älteren Präparat zeigte keine Depression.

Läßt man dagegen das ausgefallene Gemisch weiterhin in der mit Salzsäure gesättigten Ätherlösung, so geht der Schmelzpunkt immer weiter hinauf, und nach einigen Tagen kann man fast reines Produkt vom Schmp. 195° isolieren. Man könnte also annehmen, daß durch die geringe Wassermenge, die das Nitril enthält, eine partielle Verseifung zum Säureamid stattfindet und daß dieses alsdann mit noch unverändertem Oxynitril unter dem Einfluß der Salzsäure eine Kondensation eingeht, unter Abspaltung von Wasser und Blausäure:



Von Bucherer und Brandt¹⁾ ist noch die Möglichkeit einer anderen Formulierung (II) angedeutet worden:



In diesem Falle müßte aber die Iminogruppe leicht hydrolysierbar, d. h. durch Sauerstoff ersetzbar sein, und man sollte zu dem Körper vom Schmp. 39° gelangen. Diese Hydrolyse ist aber nicht durchführbar, da der Körper vom Schmp. 195° gegen verdünnte Salzsäure zu beständig ist. Nicht ausgeschlossen bleibt freilich eine Formulierung des Reaktionsverlaufs, wonach der Körper von der Konstitution II eine Zwischenstufe darstellt, aus der durch intramolekulare Umlagerung das Endprodukt I vom Schmp. 195° entsteht (vgl. den

¹⁾ A. a. O.

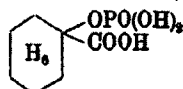
analogen Übergang des hypothetischen Isohydantoin in das Hydantoin, S. 271).

Auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Oxynitril erhält man bei gewöhnlicher Temperatur das Säureamid und ein sehr zersetzliches Produkt vom Schmp. 147°, dessen Reindarstellung nicht gelang, und das wohl als Imidbromid aufzufassen ist. Erhitzt man dagegen im Bombenrohr, so erhält man das Kondensationsprodukt vom Schmp. 195°, neben geringen Mengen Hexanon und Ketonharz.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten von Bucherer und Steiner¹⁾ wurde von uns die Bildung des entsprechenden Hydantoin aus Cyclohexanon näher untersucht, insbesondere die Synthese aus Aminonitril durch Einwirkung von Kohlensäure in wässriger Lösung.

Experimenteller Teil

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Oxysäure:
Darstellung des Phosphorsäureesters der Oxysäure



104 g pulverisiertes Phosphorpentabromid werden in einem Rundkolben mit 80 ccm gut getrocknetem Chloroform überschichtet und das Ganze in einer Kältemischung auf -10° abgekühlt. Dazu läßt man die Lösung von 14 g α -Oxyhexahydrobenzoesäure in 50 ccm trockenem Chloroform langsam zutropfen. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung geht die Reaktion vor sich, ohne daß wesentliche Erwärmung eintritt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen über Nacht stehen. Am andern Tag ist alles Phosphorpentabromid in Lösung gegangen, aber immer noch entweicht Bromwasserstoff. Zur Zersetzung des Phosphoroxymbromides und zur Entfernung der Phosphorsäure wird das Reaktionsprodukt 6 mal mit Eiswasser durchgeschüttelt und im Scheidetrichter abgetrennt. Die Chloroformlösung wird im Exsiccator eingedunstet. Es hinterbleiben 4,2 g eines dunkelgefärbten Öles, das dauernd Bromwasserstoff abspaltet.

¹⁾ Vgl. die folgende Veröffentlichung.

Es besitzt einen stechenden, die Schleimhäute stark reizenden Geruch, der deutlich an Jodoform erinnert. Dieser Jodoformgeruch verschwindet allerdings bald, und nach einigen Tagen krystallisiert aus dem Öl der Phosphorsäureester in schönen prismatischen Säulen aus.

Auch an dem Eis-Waschwasser nimmt man den jodoformähnlichen Geruch wahr. Man äthert 3 mal aus und dunstet das Wasser im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ab. Ist die Lösung auf etwa 50 ccm eingeeengt, so treten wieder Bromwasserstoffentwicklung und der stechende Geruch auf. Nach etwa 8 Tagen ist die Flüssigkeit so weit eingeeengt, daß der Phosphorsäureester aus der braunen, wäßrigen Mutterlauge auskrystallisiert. Nach weiteren 2 Tagen beginnt auch Oxysäure neben dem Ester auszukrystallisieren. Dieser wird daher auf einer Jenaer Glasnutsche abgesaugt. Die stark durch Schmierer und Oxysäuren verunreinigten Krystalle des Esters werden in wenig Wasser gelöst, worauf man diese Lösung 2 mal mit Chloroform durchschüttelt und abtrennt. Beim Eindunsten des Wassers krystallisiert der reine Phosphorsäureester in kleinen, nadelförmigen Aggregaten aus; Schmp. 163° u. Zers.

Der Ester ist nach der Phosphorsäurebestimmung ein Monophosphorsäureester der Oxysäure. Er bildet farblose Krystalle, die an der Luft etwas nach rosa hin verfärbt werden. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich und kommt beim Fällen mit Petroläther nur als Öl wieder heraus. In Chloroform dagegen ist er unlöslich und kann damit von Oxysäuren und Schmierer befreit werden. Durch warmes Wasser bereits wird er zu Oxysäure verseift.

Aus 14 g α -Oxyhexahydrobenzoesäure wurden erhalten: 6,5 g Phosphorsäureester, 4,2 g Oxysäure, 2,3 g neutrales Öl und Harz.

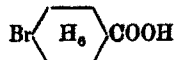
20,280 mg Subst.: 6,4068 mg P_2O_5 .

$C_7H_{12}O_4P$

Ber. P 8,15

Gef. P 8,15

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Oxysäure:
Darstellung der δ -Bromhexahydrobenzoesäure



7,2 g Oxysäure werden im Bombenrohr mit 72 g einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 150° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt schwimmt als dicke, ölige Schicht auf der fast farblosen wäßrigen Bromwasserstoffsäure. Den Inhalt mehrerer Röhren vereinigt man und neutralisiert unter Eiskühlung mit einer konz. Sodalösung. Dann zieht man die alkalische Flüssigkeit, in der eine beträchtliche Menge eines braunen, zähen Öles ungelöst bleibt, mit Äther 2 mal aus und fällt die Bromcarbonsäure mit 10 prozent. Salzsäure. Durch 2 maliges Ausäthern wird sie isoliert und erstarrt nach dem Verdunsten des Äthers zu undeutlichen Krystallen. Prachtvolle rhombische Blättchen aus konz. Ameisensäure; Schmelzpunkt 171° . Ausbeute aus 7 g Oxysäure: 1,7 g Bromcarbonsäure.

4,400 mg Subst.: 6,530 mg CO_2 , 2,1120 mg H_2O . — 21,165 mg Substanz: 20,285 mg AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$	Ber. C 40,63	H 5,21	Br 38,78
	Gef. „ 40,47	„ 5,35	„ 40,61

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Oxysäureäthylester

Nachdem Oxysäure und 40 prozent. Bromwasserstoffsäure nicht zu den gewünschten Reaktionsprodukten führten, wurden 8,5 g Oxysäureäthylester mit 25 g einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr während 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten und vorsichtigen Öffnen der Röhre schwimmt das Reaktionsprodukt als dunkles, zähes Öl auf der Bromwasserstoffsäure. Der Röhreninhalt wird mit konz. Sodalösung unter Eiskühlung vorsichtig versetzt. Durch die dabei auftretende Erwärmung verflüchtigt sich das entstandene Bromäthyl. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, wobei große Mengen dunkler Schmierer vom Äther aufgenommen werden. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther werden 1,2 g einer Monobromcarbonsäure vom Schmp. 171° isoliert, die mit der aus der Oxysäure gewonnenen identisch ist.

Die neutralen Produkte sind wiederum hauptsächlich Ketonharze. Daneben ist ein sehr empfindlicher halogenhaltiger Körper vorhanden, der Permanganat entfärbt und selbst im Exsiccator sich rasch von gelb über violett nach braun verfärbt und der zunehmenden Verharzung anheimfällt. Durch Verkochen des Körpers mit alkoholischer Kalilauge

während 5 Stunden am Rückflußkühler wurde eine ölige Säure isoliert, die in Eis erstarrt, Permanganat entfärbt und Brom träge addiert, also vermutlich eine Tetrahydroensäure, die durch Bromwasserstoffabspaltung entstanden ist.

Einwirkung

von Phosphorsäure auf α -Oxyhexahydrobenzoesäure

28 g Oxyssäure werden mit 160 g reiner Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7 versetzt und 7 Stunden im Ölbad von 140° am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion geht unter Gasentwicklung lebhaft vor sich. Das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme und ist demnach als Kohlenoxyd anzusprechen. Das Reaktionsprodukt schwimmt nach beendeter Reaktion als dickes, dunkelbraunes Öl auf der Phosphorsäure und kann direkt abgetrennt werden; besser verdünnt man mit dem 3fachen Volumen Wasser und äthert 2 mal aus. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Glaubersalz gut getrocknet, und dann verdampft man den Äther vorsichtig bei etwa 25° Wasserbadtemperatur. Der Rückstand, ein dunkles, zähes Öl von charakteristischem, sehr anhaftendem Geruch, wird der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen:

	Ölbad-Temp.	Dest.-Temp.	Druck
I.	bis 120°	40—60°	14 mm
II.	„ 165°	120—125°	14 mm
III.	„ 175°	129—131°	14 mm
IV.	„ 200°	125°	14 mm

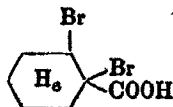
Die I. Fraktion besteht aus 2 g Cyclohexanon, was durch Überführung des Öles in seine charakteristische Bisulfitverbindung bewiesen wurde. Die II. Fraktion besteht aus 1,5 g eines grünlich-gelben Öles, das zum größten Teil 1,2-Tetrahydroensäure ist. Die III. Fraktion ist reine 1,2-Tetrahydroensäure und beträgt 4,5 g. Bei 180° Ölbadtemperatur beginnt eine Zersetzung, so daß Fraktion IV ein von der Zersetzung herführendes, unangenehm riechendes Öl ist. Der Rückstand im Kolben macht die Hauptmenge des Reaktionsprodukts aus und erstarrt zu einem dunkelgefärbten, spröden Harz. Die 1,2-Tetrahydroensäure konnte erst durch Kohlensäureschnee zum Erstarren gebracht werden. Späterhin erstarrten die Öle nach Zugabe eines Impfkristalls fast spontan in schönen Tafeln,

die Prismen mit abgestumpften Ecken darstellen. Durch mehrmaliges Lösen in Soda, Ausäthern und neuerliches Fällen mit Salzsäure und Ausäthern konnte die Säure ganz rein erhalten werden; Schmp. 44°.

5,064 mg Subst.: 10,765 mg CO₂, 3,485 mg H₂O.

C ₇ H ₁₀ O ₂	Ber. C 66,7	H 7,98
	Gef. „ 66,87	„ 8,39

Darstellung des Dibromids der 1,2-Tetrahydroensäure



Da der Schmp. 44° der von uns erhaltenen 1,2-Tetrahydroensäure bedeutend höher ist, als der in der Literatur angegebene — er liegt nach neuesten Angaben bei 39° — wurde zur Sicherstellung der Konstitution das Bromanlagerungsprodukt der Säure dargestellt, das von Aschan¹⁾ genauer beschrieben wurde.

0,5 g Tetrahydroensäure werden in 1 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit der äquimolekularen Menge Brom in der Form einer 10prozent. Chloroformlösung versetzt. Im Verlauf einer Stunde ist alles Brom addiert und das Dibromprodukt beginnt auszukristallisieren. Das Chloroform läßt man freiwillig verdunsten; es hinterbleibt dann das rohe Dibromid in schönen, groben Prismen vom Schmp. 115°. Aus konz. Ameisensäure läßt sich der Körper sehr gut umkrystallisieren und zeigt nach 2 maligem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt 117°. Die Ergebnisse der Elementaranalyse dieses Produkts stimmen indessen nicht auf den Dibromkörper, sondern liegen zwischen den Werten für eine Di- und Tribromsäure. Leider ließ sich bei der geringen Menge an Material die Trennung und Isolierung des Tribromprodukts, das nur in sehr geringer Ausbeute gebildet wird, nicht durchführen. Die Reinigung des Dibromprodukts dagegen gelang durch vorsichtige Sublimation im Vakuum bei 115° und 13 mm Druck. Nach der Sublimation, bei der sich das Produkt in derben,

¹⁾ Aschan, Ann. Chem. 271, 267.

prismatischen Platten absetzt, zeigt die Dibromhexahydrobenzoesäure den Schmp. 147° ; Aschan gibt 142° an.

Die Bromierung ist auch in folgender Weise versucht worden, um mehr Tribromkörper zu erhalten: In einer Pulverflasche wurde die Tetrahydroensäure in feiner Verteilung auf dem Boden ausgebreitet. In ein Glaskörbchen, das am Stopfen der Flasche aufgehängt war, wurde die berechnete Menge Brom gebracht, die Flasche verschlossen und das Ganze an dunklem Ort sich selbst überlassen. Das verdampfende Brom wurde restlos aufgenommen. Das Reaktionsprodukt war indessen stark durch Schmierer verunreinigt, und es gelang nicht, die reine Tribromcarbonsäure zu isolieren, sondern lediglich das Dibromprodukt.

7,237 mg Subst.: 9,347 mg AgBr.

$C_7H_{10}O_2Br_2$ (Mol.-Gew. 286) Ber. Br 55,94 Gef. Br 54,96

Bestimmung des Molekulargewichts der 1,2-Tetrahydroensäure

Zum Zwecke der Molekulargewichtsbestimmung wurde die Säure mit n/10-Natronlauge titriert. Die Tetrahydroensäure wurde in 50 Prozent Alkohol gelöst und mit Phenolphthalein als Indicator titriert.

0,3281 g Subst. verbrauchen 26,04 ccm n/10-Natronlauge.

Ber.: Für das Mol.-Gew. 126: 26,02 ccm

Katalytische Hydrierung der 1,2-Tetrahydroensäure

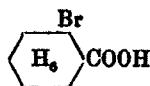
1,3702 g Säure werden in 50 ccm 30 Prozent reinem Alkohol aufgelöst; eine allenfallsige Emulsion der in Wasser ja unlöslichen Tetrahydroensäure stört die Hydrierung nicht. Als Katalysator kam eine kolloidale Platinlösung nach Skita mit einem kombinierten Schutzkolloid (Gelatine und Gummiarabikum) zur Anwendung, und zwar 4 ccm. Die Hydrierung wurde in einer Schüttelente mit Hydrierbürette vorgenommen. Die Wasserstoffaufnahme des Katalysators betrug für 4 ccm 15 ccm Wasserstoff. Die Hydrierung verläuft sehr glatt und ist in $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Durch schwaches Erwärmen wird dann das Platin noch vollständig ausgefällt, abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und aus-

geäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl von angenehmem, esterartigem Geruch. Nach 2 Tagen erstarrt das Öl im Exsiccator zu prachtvollen, flachen Prismen mit deutlich abgestumpften Ecken; Schmp. 34° . Ein Mischschmelzpunkt mit einer durch katalytische Hydrierung der Benzoesäure erhaltenen Hexahydrobenzoesäure ergab keine Depression.

1,3701 g absorbieren 249 ccm Wasserstoff.

Ber.: Für das Mol.-Gew. 126: 248 ccm Wasserstoff

Einwirkung von Phosphorpentabromid
auf 1,2-Tetrahydroäure:
Darstellung der β -Bromhexahydrobenzoesäure



0,6 g Tetrahydroäure werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 4 g Phosphorpentabromid zur Reaktion gebracht. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur unter geringer Bromwasserstoffentwicklung vor sich und ist nach 1 Stunde beendet. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, wodurch gebildetes Säurebromid und Phosphoroxobromid zersetzt werden. Darauf wird diese wäßrige Lösung ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein Öl, das über Nacht im Exsiccator teilweise erstarrt. Die Krystalle werden auf dem Tonteller vom Öl befreit und zeigen den Schmp. 109° . Nach einmaligem Umkrystallisieren aus konz. Ameisensäure liegt dieser bei 112° . Der halogenhaltige Körper ist mit der von Aschan beschriebenen β -Bromcarbonsäure identisch.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Oxysäure:
Darstellung der Lactidsäure

7 g Oxysäure werden in 40 ccm trockenem Benzol aufgelöst. Zu dieser Lösung läßt man 14 g Thionylchlorid langsam zutropfen bei einer Temperatur der Benzollösung von 45° . Während der ganzen Dauer der Reaktion, die ziemlich heftig ist, muß mit einem Rührwerk gerührt werden, da sonst die

Ausbeute an Lactidsäure sehr zu wünschen übrig läßt. Nach einigen Stunden ist die Benzollösung mit ausgeschiedenen Krystallen von Lactidsäure durchsetzt. Die Krystalle werden abgesaugt. Das Filtrat wird durch Verdampfen vom Benzol befreit und das zurückbleibende zähflüssige Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Dadurch werden etwa 2 g Hexanon isoliert. Der Rückstand im Kolben ist Ketonharz, aus dem nach langer Zeit geringe Mengen Lactidsäure auskrystallisieren. Diese lassen sich aber durch Ausschütteln mit Soda-lösung und Äther nicht gewinnen, da die Lactidsäure ein schwer lösliches Natriumsalz bildet und dieses von dem in Äther schwer löslichen Harz festgehalten wird. Daß wirklich Ketonharz vorliegt, zeigte ein Versuch, das Harz durch alkoholische Kalilauge zu verseifen. Nach 10stündigem Kochen war lediglich ein neutrales Harz, dessen Löslichkeit in Äther bedeutend herabgesetzt war, zu isolieren. Die Polymerisation schreitet also durch Kochen mit Lauge immer weiter fort.

3,725 mg Lactidsäure: 3,535 mg CO₂, 2,625 mg H₂O.

C ₁₄ H ₂₂ O ₆ (Mol.-Gew. 270)	Ber. C 62,19	H 8,21
	Gef. „ 62,4	„ 7,7

Die Lactidsäure bildet schwer lösliche Natrium- und Calciumsalze, die beide sehr schön krystallisieren. Sie zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 163°. Es konnten zwei Krystallformen festgestellt werden, deren Trennung auch durch sorgfältige, fraktionierte Krystallisation gelungen ist. Die eine Form wird dargestellt durch feine Nadeln, die andere durch große, rhombische Blättchen. Ein Mischschmelzpunkt beider Modifikationen zeigt indessen, daß nicht zwei verschiedene Substanzen vorliegen.

Darstellung des Natriumsalzes und des Calciumsalzes der Lactidsäure

Natriumsalz. 0,1 g Lactidsäure wird mit wenig 10proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in feinen, gut ausgebildeten Nadeln ab; Schmp. 234°.

Calciumsalz. 0,1 g Lactidsäure wird in möglichst wenig Ammoniak gelöst und diese Lösung mit konz. Chlorcalcium-

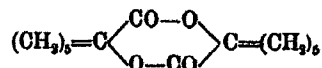
lösung versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich das Calciumsalz in feinen Nadeln ab; Schmp. 209°.

Verseifung der Lactidsäure

2 g Lactidsäure werden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm einer 20prozent. Ätzkalilösung versetzt und am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht. Dann dampft man den Alkohol auf dem Wasserbade ab, säuert mit Salzsäure an und äthert zweimal aus. Nach dem Verdampfen des Äthers verbleibt ein Öl, das im Exsiccator zum Erstarren gebracht wurde. Der Körper vom Schmp. 109° ist reine Oxysäure, wie durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde; Ausbeute 1,8 g.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lactidsäure:

Darstellung des Lactids



1 g Lactidsäure wird in überschüssiges Essigsäureanhydrid eingetragen und mit 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Das ganze wird im Ölbad für die Dauer von 10 Minuten auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Inhalt zu einer dicken Masse schöner prismatischer Krystalle vom Schmp. 170°. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig zeigt der Körper den konstanten Schmp. 181°. Das Lactid krystallisiert in derben, kurzen Prismen und ist in Soda und Ammoniak in der Kälte nicht löslich.

4,677 mg Subst.: 11,660 mg CO₂, 3,370 mg H₂O.

C ₁₄ H ₂₀ O ₄ (Mol.-Gew. 252)	Ber. C 66,6	H 7,95
	Gef. „ 66,24	„ 8,06

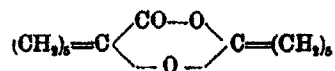
Das Lactid ist auffallend beständig gegen Phosphorpentabromid. Gibt man zu der in trockenem Benzol gelösten Substanz die berechnete Menge Phosphorpentabromid und kocht das Produkt auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Aufarbeiten nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Verseifung des Lactids

0,5 g reines Lactid werden in 10 ccm 10proz. Natronlauge eingetragen und auf einem Wasserbad von etwa 60° vorsichtig

erwärmt, bis gerade Lösung des Lactids eintritt. Nach dem Abkühlen fällt das erwartete Natriumsalz der Lactidsäure nicht aus. Man säuert mit verdünnter Salzsäure an und äthert 2mal aus. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt als Rückstand reine Oxysäure vom Schm. 109°; Ausbeute quantitativ.

Darstellung des reinen Esteräthers vom Schmp. 39°



Die beste Ausbeute liefert das von Bucherer und Brandt¹⁾ angegebene Verfahren. Man erhitzt Oxysäure und Cyclohexanon mit 37proz. Salzsäure 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das auf der Salzsäure schwimmende dunkle Öl wird der Vakuumdestillation unterworfen, wobei der Hauptanteil als gelbstichiges, dickes Öl unter einem Druck von 24 mm bei 149—153° übergeht. In einer Eis-Kochsalzmischung kann das Öl nach einiger Zeit zum Erstarren gebracht werden. Man trennt die Krystalle — derbe, große Prismen — von der Mutterlauge und löst sie in möglichst wenig Alkohol von der Temperatur 20°. Dann kühlt man die Lösung einige Stunden auf — 15° ab, wodurch der Körper in schönen sechsseitigen Prismen zum Ausrystallisieren gebracht wird; Schmp. 39°.

4,476 mg Subst.: 11,450 mg CO₂, 3,680 mg H₂O.

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ (Mol.-Gew. 224)	Ber.	C 69,6	H 8,92
	Gef.	„ 69,5	„ 8,94

Der Körper entfärbt Permanganat nicht; ebenso wird Brom in Chloroformlösung nicht entfärbt. Ferner ist er in Soda unlöslich. Die Verseifung mit Natronlauge und Alkohol gibt nach 1stündigem Kochen Oxysäure und Hexanon. Letzteres allerdings zum größten Teil als Harz. Nur einmal konnte durch Vakuumdestillation unverändertes Hexanon isoliert werden.

Bildung des Esteräthers ohne Kondensationsmittel

14,4 g Oxysäure und 12,8 g Cyclohexanon wurden in einem Bombenrohr eingeschmolzen und 18 Stunden auf 175° erhitzt. Nachdem das Rohr erkaltet war, wurde beim Öffnen ein geringer

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung.

Überdruck festgestellt. Das Reaktionsprodukt ist durch geringe Verharzung der Ausgangsmaterialien etwas braun gefärbt. Der Inhalt des Rohres wurde der Vakuumdestillation unterworfen.

	Ölbad-Temp.	Dest.-Temp.	Druck
I.	110°	47°	14 mm
II.	bis 170°	150—160°	18 mm
III.	„ 200°	160—180°	18 mm

Fraktion I ist reines Hexanon. Ausbeute 5 g. Fraktion II ist das gesuchte Kondensationsprodukt, das nach Impfen in sehr schönen Aggregaten krystallisiert und den Schmp. 39° zeigt. Ausbeute 3,5 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Hexanon und Oxysäure durch Kochen mit konz. Salzsäure erhaltenen Produkt zeigte keine Depression. Fraktion III ist ein Gemisch aus Oxysäure, Ketonharz und noch erheblichen Mengen des Kondensationsprodukts. Durch Lösen der Oxysäure in Soda, Ausäthern der alkalischen Lösung und nochmalige Vakuumdestillation der neutralen Produkte können noch 1,7 g des Körpers vom Schmp. 39° gewonnen werden. An unveränderter Oxysäure und Harz fallen 18 g an.

Acetylierung der Oxysäure

Versuche, die Oxysäure mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat unmittelbar in das Lactid überzuführen, schlugen fehl. Auch das Acetylderivat der Oxysäure bildete sich nicht. Die Versuchsbedingungen wurden in der mannigfachsten Weise variiert, aber selbst 5stündiges Kochen am Rückflußkühler, also etwa bei 160°, zeitigten keinen Erfolg. Das Ausgangsmaterial wurde in fast reiner Form regeneriert.

Die Versuche wurden daher mit Acetylchlorid wiederholt 5 g Oxysäure wurden mit Acetylchlorid im Überschuß versetzt und sodann auf einem Wasserbad von 45° erwärmt, um die Reaktion einzuleiten. Diese verläuft dann ohne weitere Wärmezufuhr und ist nach 15 Minuten beendet. Um das Reaktionsprodukt zu isolieren, wurde nach Beendigung der Reaktion das gleiche Volumen Alkohol zugegeben und schwach erwärmt. Aus dem auf diese Weise gebildeten Essigester krystallisiert das Acetylderivat der Oxysäure in prachtvollen, großen, rhombischen Platten aus. Die Krystalle sind farblos, in Wasser schwer löslich und schmelzen vor dem Lösen unter Wasser zu einem

Öl zusammen. Nach dem Erkalten fallen zwar sehr schön ausgebildete Krystalle aus; ihr Schmelzpunkt aber liegt unter dem des Rohproduktes. Es findet also Zersetzung des Esters statt. Aus Essigester läßt sich der Körper, obschon schwierig, unzersetzt umkrystallisieren, wenn man ihn bei 60° löst und dann die Lösung auf -10° abkühlt. Der Schmelzpunkt des reinen Produkts liegt bei 111°. Ein Mischschmelzpunkt mit Oxysäure ergab eine Depression von 16°.

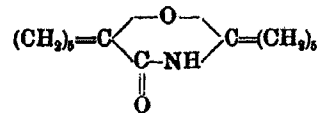
5,064 mg Subst.: 10,755 mg CO₂, 3,485 mg H₂O.

C ₉ H ₁₄ O ₄ (Mol.-Gew. 186)	Ber. C 58,02	H 7,52
	Gef. „ 57,92	„ 7,70

Versuche zur Acetylierung der Lactidsäure

Im Gegensatz zur Oxysäure läßt sich die Lactidsäure nicht acetylieren. 0,5 g Lactidsäure wurden mit Acetylchlorid im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Acetylchlorides blieb als Rückstand nur unveränderte Lactidsäure vom Schmp. 163° zurück. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führen, wie oben angegeben, zum Lactid.

Über die Rolle des Oxysäureamides
als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Körpers
vom Schmp. 195°



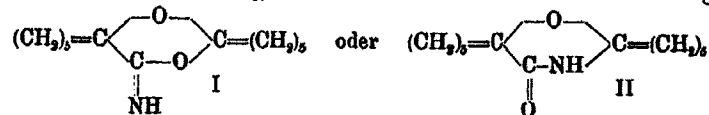
30 g gereinigtes Oxynitril wurden 2 Tage im Schwefelsäure-exsiccator in einer flachen Schale gut getrocknet und dann mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnt. In diese Lösung wurde ein gut getrockneter Strom von Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit begann ein schön krystallisierter Körper auszufallen. Das Einleiten wurde noch 2 Stunden fortgesetzt und dann das ausgefallene Produkt abgesaugt. Nach einigen Stunden hatte sich eine weitere Menge eines weißen Körpers ausgeschieden, der gleichfalls abgenutscht wurde.

Das zuerst abfiltrierte Produkt zeigte den Schmp. 130—136° u. Zers.; das zweite Produkt schmolz, ebenfalls unter Zersetzung, bei 143°. Beide Produkte sind Gemische eines sehr labilen

Produktes, wahrscheinlich Imidchlorid, mit Oxysäureamid. Versetzt man diese abfiltrierten Niederschläge mit Benzol und kocht das Ganze 4 Stunden am Rückflußkühler, so fällt unter Chlorwasserstoffentwicklung, nachdem anfänglich alles in Lösung gegangen ist, reines Säureamid in schönen Nadeln aus. Nach dem Erkalten des Benzols wird das Produkt abfiltriert; es zeigt ohne Umkrystallisierung den konstanten Schmp. 190° . Ein Mischschmelzpunkt mit einem von Bucherer und Brandt dargestellten Säureamid ergab keine Depression. Ausbeute aus 15 g Oxynitril: 9,5 g.

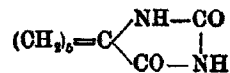
Ein Teil der HCl-haltigen ätherischen Lösung wurde in einem verschlossenen Gefäß 2 Tage sich selbst überlassen, ohne die ausfallenden Produkte abzufiltrieren. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit ganz erfüllt mit einem weißen, krystallinischen Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und das Filtrat eingedunstet, wodurch weitere Substanzmengen isoliert wurden. Das abfiltrierte Produkt zeigte nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmp. $185-195^{\circ}$. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das reine Produkt vom Schmp. 195° erhalten. Ausbeute aus 15 g Oxynitril: 11 g.

Zur Entscheidung, ob dem Produkt die Formulierung:



zukommt, wurden 0,5 g des Produktes mit 10 Prozent. Salzsäure auf dem Wasserbade von 60° 3 Stunden erwärmt. Das isolierte Produkt war aber unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 195° . Käme Formel I in Frage, so hätte wohl durch Hydrolyse das Produkt vom Schmp. 39° (vgl. S. 255) entstehen müssen.

Bildung des Hydantoins vom Schmp. 215°
aus Aminonitril und Kohlensäure in wäßriger Lösung

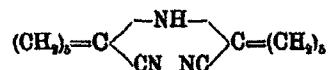


8 g Aminonitrilchlorhydrat, nach der Vorschrift von Bucherer und Brandt¹⁾ aus Oxynitril und Ammoniak dar-

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung.

gestellt, wurden in 50 ccm Wasser gelöst, von einem unlöslichen Rückstand abfiltriert und mit der für das Chlorhydrat berechneten Menge Soda versetzt. Dann wurde 1 Stunde ein lebhafter Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Über Nacht trat dann die Kohlensäure mit dem teilweise als Öl im Wasser suspendierten freien Aminonitril in Reaktion. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und zeigte den Schmp. 215°. Ein Mischschmelzpunkt mit einem Produkt, das aus Oxynitril und Ammoncarbonat dargestellt wurde, ergab, daß beide Produkte identisch sind; Ausbeute 5,8 g.

Der obenerwähnte, beim Lösen des Aminonitrilchlorhydrates in Wasser schwer lösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dadurch in sehr gut ausgebildeten, rautenförmigen Platten isoliert, die den Schmp. 144° zeigten. Eine Analyse ergab Werte, die für das Imino-1,1'-Bi-hexahydro-



benzoesäurenitril stimmen. In der Literatur¹⁾ ist allerdings für diesen Körper der Schmelzpunkt zu 26—27° angegeben. Der Körper wurde von uns noch nicht näher untersucht.

4,880 mg Subst.: 11,640 mg CO₂, 3,520 mg H₂O. — 3,570 mg Subst.: 0,612 ccm N (25°, 718 mm).

C₁₄H₂₁N₃ (Mol.-Gew. 291)

Ber. C	72,7	H	9,1	N	18,2
Gef. „	72,49	„	8,92	„	18,3

¹⁾ Snessarew, *Dis. Journ.* 89, 369 (1914).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über die Reduktion anorganischer Halide durch Magnesium bei Gegenwart von Äther¹⁾

Von Heinrich Rheinboldt und Karl Schwenzler

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 7. Juni 1934)

Das Verhalten der Chloride der Elemente gegen metallisches Magnesium wurde systematisch von Seubert und Schmidt²⁾ untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die flüssigen Chlorverbindungen, wie SnCl_4 , AsCl_3 , SbCl_3 , sich gegen Magnesium vollkommen indifferent verhalten, während sie, als Dämpfe über hochoverhitztes Magnesium geleitet, zu den Elementen reduziert werden³⁾. Dasselbe Verhalten wird von Christomanos⁴⁾ für PBr_3 angegeben. Allgemein kann man sagen, daß wasserfreie anorganische Halide erst bei Temperaturen von zumeist mehreren hundert Grad durch Magnesium reduziert werden.

Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das bei niedriger Temperatur zur Reduktion dieser und anderer wasserfreier Halide führt. Es besteht darin, daß man Magnesium bei Gegenwart organischer Lösungsmittel, vorzugsweise von absolutem Äther, auf die Halogenverbindungen einwirken läßt. Bei Verwendung eines geeigneten Magnesiummetalles setzt die Reaktion dann meist spontan unter erheblicher Wärmeentwicklung ein

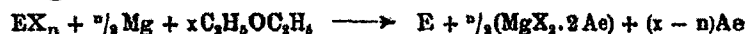
¹⁾ Vgl. *Angew. Chem.* 41, 847 (1928); 43, 136 (1930); D.R.P. 548 672, *Chem. Zentralbl.* 1932, II, 3454.

²⁾ K. Seubert u. A. Schmidt, *Ann. Chem.* 267, 218 (1892); *Chem. Zentralbl.* 1892, I, 923; *Dies. Journ.* 45, 505 (1892).

³⁾ Seubert u. Schmidt, *Ann. Chem.* 267, 236, 238 (1892).

⁴⁾ A. C. Christomanos, *Ztschr. anorg. Chem.* 41, 290 (1904); *Chem. Zentralbl.* 1904, II, 1198; *Dies. Journ.* 57, 502 (1904).

und liefert neben dem Reduktionsprodukt das Ätherat des Magnesiumhalids:



Die Reaktion findet bei Gegenwart von Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff nicht statt, verläuft dagegen in Amyläther, Dioxan, Aceton, Essigester positiv und häufig recht heftig. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Gomberg und Bachmann¹⁾, daß Quecksilber- und Zinkhalide in einem Äther-Benzolgemisch mit Magnesium reagieren, dagegen nicht in Benzol allein. Ebenso treten nach Parsons²⁾ Magnesium und Jod in Benzol, Heptan, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform nicht in Reaktion, während sich in Äther bekanntlich in lebhafter Reaktion Magnesiumjodidätherat³⁾ bildet. Für die Umsetzbarkeit von Schwefelchlorür mit verschiedenen Metallen fand Domanitzki⁴⁾ ebenfalls die Gegenwart von Äther erforderlich; es wurden nur diejenigen Metalle von Schwefelchlorür angegriffen, deren Chloride leicht Ätherate bilden. Es sind also außer Äther nur solche Flüssigkeiten als Reduktionsmedium geeignet, die mit dem Magnesiumhalid leicht Additionsverbindungen bilden.

Vergleicht man die Reaktionsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jodide der einzelnen Elemente mit Magnesium bei Gegenwart von Äther, so zeigt sich meist eine deutliche Beziehung zur Löslichkeit der Halide oder deren Ätherate; je leichter löslich diese sind, um so lebhafter verläuft die Reaktion. Immerhin bleibt das mangelnde oder gegenüber den Bromiden verringerte Reaktionsvermögen gewisser in Äther leicht löslicher Chloride, wie Berylliumchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Siliziumtetrachlorid, Phosphortrichlorid, Arsen-trichlorid, Antimontrichlorid und Wismuttrichlorid auffallend. Für die Reindarstellung von Elementen durch Reduktion reaktionsfähiger Chloride wirkt sich zudem die von dem Jodid zum Chlorid

¹⁾ M. Gomberg u. W. E. Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. 49, I, 236; II, 2584 (1927).

²⁾ L. B. Parsons, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1830 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, II, 1729.

³⁾ B. N. Menshutkin, Ztschr. anorg. Chem. 49, 34 (1906).

⁴⁾ N. Domanitzki, Chem. Zentralbl. 1923, I, 1485.

stark sinkende Ätherlöslichkeit der Magnesiumhalidätherate aus, die ein Ausfallen des Magnesiumchloridätherates zur Folge hat.

Wesentlicher abhängig ist der quantitative Verlauf der Reduktionen von der Konzentration der ätherischen Lösung an wasserfreiem Halid. In Fig. 1 ist für die Reduktion von Zinn(IV)bromid in ätherischer Lösung durch Magnesium die Abhängigkeit der Ausbeute an Zinn von der Konzentration

graphisch dargestellt. Aus dem Verlauf der Kurve geht hervor, daß es einen unteren Grenzwert der Konzentration gibt, unterhalb dessen eine quantitative Reduktion nicht mehr zu erzielen ist. Ähnliche Verhältnisse gelten für andere Halide. Ferner wurde bei der systematischen Untersuchung der Reduktion von Zinn(IV)-

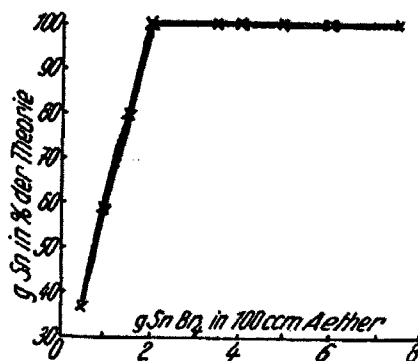


Fig. 1

bromid eine gewisse Abhängigkeit der Ausbeute von der Anfangstemperatur der ätherischen Lösung beobachtet. Diese tritt aber im allgemeinen nur bei solchen Haliden deutlich in Erscheinung, die bei der Reduktion in absolutem Äther schwer lösliche niedrigere Wertigkeitsstufen durchlaufen.

Zur Durchführung der Reaktion kann man entweder einen Überschuß an Magnesium verwenden, der dann aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen ist; oder man nimmt einen Überschuß der zu reduzierenden Halogenverbindung und ermittelt, bis zu welchem Anteil das Magnesium umgesetzt wurde. Welchen Weg man im Einzelfalle beschreitet, richtet sich nach dem Zwecke, den man verfolgt. Soll das Reduktionsprodukt isoliert werden, so ist das erste Verfahren das gegebene. Wir haben meist beide Wege beschritten. Zwecks Isolierung des Elementes wurde das aus diesem, aus Magnesiumhalid-ätherat, nicht umgesetztem Halid und überschüssigem Magnesium bestehende Reaktionsprodukt zwecks Entfernung von Magnesiumhalid-ätherat und nicht umgesetztem Halid einer erschöpfenden Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, meist abso-

lutem Äther unterworfen. Konnte das Halid infolge starker Adsorption durch Extraktion nicht völlig aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden [z. B. Phosphor(III)bromid aus rotem Phosphor], so wurde es durch Abpumpen bei 1–2 mm und erhöhter Temperatur entfernt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt zur Entfernung des freien Magnesiums in verdünnter Säure, meist Essigsäure, oder Ammoniumchloridlösung eingetragen. Das isolierte Element diente nach geeigneter Trocknung zur Bestimmung der Ausbeute („direkte Ausbeute“) und des Reinheitsgrades. Bei dem zweiten Verfahren fällt das Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßrigen Lösungen fort. Nach erschöpfender Extraktion mit Äther wird der Gehalt an nicht in Reaktion getretenem Magnesium quantitativ bestimmt.

Es kamen Halogenverbindungen aus fast allen Gruppen des periodischen Systems der Elemente (P.S.E.) zur Untersuchung, soweit deren Löslichkeitsverhältnisse geeignet waren.

Aus der II. Gruppe des P.S.E. wurden die Halide des Berylliums, Zinks, Cadmiums und Quecksilbers untersucht. Die Halide des Berylliums, die in ätherischer Lösung als Ätherate vorliegen¹⁾, weisen eine sehr unterschiedliche Reduzierbarkeit auf. Während Magnesium von überschüssigem Berylliumchlorid nicht angegriffen wird, wird es von dem Bromid zu 72%, vom Jodid zu 97% umgesetzt. Das abgeschiedene Beryllium ist ein feines, dunkelgraues bis schwarzes Pulver mit immerhin erheblichem Oxydgehalt.

Auch bei den Zinkhaliden zeigt sich eine vom Chlorid zum Jodid zunehmende Reduzierbarkeit, obwohl die Löslichkeit der Halide in Äther vom Chlorid zum Jodid abfällt²⁾.

Bei den Cadmiumhaliden steht das Reaktionsvermögen mit Magnesium in engem Zusammenhang mit ihrer Löslichkeit in Äther. Das in absolutem Äther unlösliche Cadmiumchlorid wird nicht reduziert, während sich das Jodid, entsprechend seiner erheblichen Löslichkeit, quantitativ umsetzt.

¹⁾ Ein großer Teil der umgesetzten Halide liegt in ätherischer Lösung als Ätherat vor; eine Zusammenstellung der Ätherate findet sich in P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Verlag F. Enke, Stuttgart 1927, S. 54.

²⁾ W. Hampe, *Chem. Ztg.* 11, 846 (1887).

Auch bei den Quecksilberhaliden ist diese Gesetzmäßigkeit zu erkennen. Quecksilber(I)chlorid wird nicht, Quecksilber(I)jodid annähernd quantitativ zu Quecksilber reduziert. Bei der Reduktion der Quecksilber(II)halide treten erwartungsgemäß Quecksilber(I)chlorid und -bromid infolge ihrer Unlöslichkeit in Äther als Zwischen- und Nebenprodukte auf.

II. Gruppe des P.S.E.

Halid	Ausbeute direkt	Magnesiumrestbest.	Reinheitsgrad
BeCl ₂ . . .	—	—	—
BeBr ₂ . . .	—	28,07 %	—
BeJ ₂ . . .	—	3,06 %	89,59% Be
ZnCl ₂ . . .	84,8 % Zn	—	—
ZnBr ₂ . . .	72,6 % Zn	0,00 %	—
ZnJ ₂ . . .	92,8 % Zn	0,00 %	—
CdCl ₂ . . .	—	—	—
CdBr ₂ . . .	69,58 % Cd	—	—
CdJ ₂ . . .	81,5 % Cd	0,00 %	99,85 % Cd
HgCl . . .	—	—	—
HgBr . . .	Spuren Hg	—	—
HgJ . . .	94 % Hg	—	—
HgCl ₂ . . .	Hg, HgCl	—	—
HgBr ₂ . . .	Hg, HgBr	—	—
HgJ ₂ . . .	Hg, Spuren HgJ	—	—

Als wichtigste Vertreter der III. Gruppe des P.S.E. kamen Halogenide des Bors und Aluminiums zur Untersuchung. Die Umsetzung von Bortribromid mit Magnesium in ätherischer Lösung verlief erfolglos, da der Äther aufgespalten wurde. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Haliden des Aluminiums. Die ätherischen Lösungen der Halide lassen sich durch Magnesium mit Leichtigkeit weitgehend zu sehr fein verteiltem Aluminium reduzieren, das als grauschwarzes, äußerst reaktionsfähiges Pulver erhalten wurde.

III. Gruppe des P.S.E.

Halid	Ausbeute direkt	Magnesiumrestbest.	Reinheitsgrad
AlCl ₃ . . .	Al	—	95,51 % Al
AlBr ₃ . . .	94,5 % Al	3,44 %	96,77 % Al
AlJ ₃ . . .	Al	—	—

Aus der IV. Gruppe des P.S.E. wurden Halogenverbindungen von Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Titan und Zirkonium der Reduktion unterworfen. In dieser Gruppe macht sich der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Chloride gegenüber den Bromiden und Jodiden besonders stark geltend. Da die Halide des Titans nicht ohne Einwirkung auf den Äther blieben¹⁾, erfolgt keine Reduktion bis zum Element. Allem Anscheine nach wurde die dreiwertige Stufe erreicht, da die Reduktionsprodukte stark reduzierende Eigenschaften besaßen. Zirkontetrachlorid tritt mit Magnesium nicht in Reaktion. Auch ätherische Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform reagieren nicht mit Magnesium; dagegen liefert Tetrabromkohlenstoff in heftiger Reaktion Kohlenstoff, der aber noch durch Extraktion nicht zu entfernende bromhaltige Verunreinigungen enthält. Siliziumtetrachlorid in Äther greift Magnesium kaum an; überschüssiges Siliziumtetrabromid bringt dagegen Magnesium völlig in Lösung unter Bildung eines gelbbraunen Pulvers, das nach Extraktion mit Äther weder Magnesium noch elementares Silizium enthält und sich in Laugen unter Wasserstoffentwicklung löst.

Aus Germanium(IV)bromid wurde quantitativ Germanium als feines schwarzes Pulver erhalten.

IV. Gruppe des P.S.E.

Halid	Ausbeute direkt	Magnesiumrestbest.	Reinheitsgrad
GeBr ₄ . . .	99,3 % Ge	—	—
SnCl ₂ . . .	20,07 % Sn	—	—
SnBr ₂ . . .	99,95 % Sn	—	—
SnJ ₂ . . .	100 % Sn	—	—
SnCl ₄ . . .	63,8 % Sn	—	—
SnBr ₄ . . .	99,91 % Sn	0,00 %	99,40 % Sn
SnJ ₄ . . .	98,3 % Sn	—	98,66 % Sn

Zinn(II)chlorid tritt mit Magnesium nur mangelhaft in Reaktion, wofür der Grund wahrscheinlich in seiner Schwerlöslichkeit in Äther zu suchen ist; Zinn(II)bromid und -jodid werden quantitativ reduziert. Analog ist das Verhalten der

¹⁾ P. Bedson, Ann. Chem. 180, 235 (1876).

Zinn(IV)halide. Die nur 64prozent. Reduktion von Zinn(IV)-chlorid durch Magnesium ist auf die Schwerlöslichkeit des Ätherates zurückzuführen. Zinn(IV)bromid und -jodid werden durch überschüssiges Magnesium restlos in Zinn übergeführt, während bei einem Überschuß von Zinn(IV)bromid hauptsächlich Zinn(II)bromid erhalten wird. Der Versuch, Blei(IV)chlorid zu Blei zu reduzieren, verlief ergebnislos.

In der V. Gruppe des P.S.E. sind die Trijodide des Arsens, Antimons und Wismuts infolge ihrer Unlöslichkeit in Äther nicht reduzierbar. Eigenartigerweise lassen sich auch Phosphor(III)chlorid und Phosphor(V)chlorid in Äther durch Magnesium nicht zu Phosphor reduzieren.

Die Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Phosphor(III)bromidlösung verläuft dagegen unter starker Reaktion, wobei roter Phosphor und flüssiges Magnesiumbromid-ätherat zur Abscheidung kommen. Die Isolierung des roten Phosphors bereitet Schwierigkeiten, da trotz energischer Extraktion mit Äther Phosphor(III)bromid hartnäckig festgehalten wird, eine Eigenschaft, die auch der Schencksche¹⁾ rote Phosphor aufweist. Bei darauffolgender Behandlung mit Säure zwecks Entfernung überschüssigen Magnesiums werden große Mengen gasförmigen Phosphorwasserstoffs frei. Der Phosphor enthält danach phosphorige Säure und viel gelben festen Phosphorwasserstoff. Entfernt man das festgehaltene Phosphor(III)-bromid vor dem Eintragen in Säure durch Abpumpen bei 1—2 mm und höherer Temperatur, so unterbleibt die Bildung von Phosphinen fast ganz. Der schließlich erhaltene 98,6proz. Phosphor besaß dunkelrote Farbe und war von großer Reaktionsfähigkeit. Er löste sich in Alkalien in der Kälte unter Phosphorwasserstoffentwicklung und in konz. Salpetersäure unter Feuererscheinung. Auch in 3prozent. Wasserstoffperoxyd ging er in Lösung. Sein Glührückstand enthielt etwas Phosphorsäure und Kohle. Beim Übergießen mit wäßrigem Ammoniak zeigte er die für den Schenckschen Phosphor charakteristische Schwarzfärbung, die der von L. Wolf²⁾ erhaltene reine 99,8proz. Phosphor nicht mehr aufweist. Wurde bei der Reduktion von

¹⁾ R. Schenck, Ber. 36, 979 (1903).

²⁾ Ber. 48, 1272 (1915).

Phosphor(III)bromid ein Überschuß von 2 Mol des Halids angewandt, so erfolgte ein quantitativer Umsatz des Magnesiums. Ähnlich wie bei Phosphor(III)bromid verläuft die Reaktion bei Phosphor(V)bromid, Phosphor(III)jodid und Phosphordijodid, P_2J_4 . Da die überschüssigen Halide dem gebildeten Phosphor durch Extraktion nicht restlos entzogen werden können, war dieser nach Eintragen in Säure sehr stark durch gelben festen Phosphorwasserstoff verunreinigt.

Die Chloride des Arsens, Antimons und Wismuts werden nur unvollkommen, die Bromide dagegen annähernd quantitativ reduziert. Die erhaltenen Elemente sind infolge ihrer feinen Verteilung äußerst reaktionsfähig und daher schwer oxydfrei zu erhalten; das bei verschiedenen Versuchen aus Antimon(III)bromid gewonnene Antimon besaß pyrophore Eigenschaften.

V. Gruppe des P.S.E.

Halid	Anbeute direkt	Magnesium- restbest.	Reinheitsgrad
PCl_3 . . .	—	—	—
PCl_5 . . .	PCl_5	—	—
PBr_3 . . .	74% P	0,00 %	98,57% P
PBr_5 . . .	71% P	—	—
P_2J_4 . . .	P	—	—
PJ_3 . . .	—	0,00 %	—
$AsCl_3$. . .	30% As	—	—
$AsBr_3$. . .	95% As	0,37 %	96,51 % As
AsJ_3 . . .	—	—	—
$SbCl_3$. . .	75,9% Sb	—	—
$SbCl_5$. . .	40,7% Sb	—	—
$SbBr_3$. . .	96,1% Sb	0,00 %	95,56 % Sb
SbJ_3 . . .	—	—	—
$BiCl_3$. . .	42,5% Bi	23,32 %	—
$BiBr_3$. . .	93,7% Bi	0,00 %	96,98 % Bi
BiJ_3 . . .	—	—	—

Interessante Beobachtungen konnten in der VI. Gruppe des P.S.E. bei den Haliden des Schwefels, Selens und Tellurs gemacht werden. Überschüssiges Schwefelchlorür reagiert in Äther nicht mit Magnesium; wird das Magnesium aber mit Jod aktiviert, so erfolgt in heftiger Reaktion quantitativer Umsatz des Magnesiums. Eigenartigerweise konnte aus Selenchlorür und Selentetrachlorid durch Magnesium in Äther

nur spurenweise schwarzes Selen erhalten werden. Weit reaktionsfähiger ist dagegen Selen-tetrabromid. Bei einem Überschuß an Magnesium erfolgt quantitative Umsetzung zu Selen, bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Selen-tetrabromid und Magnesium quantitative Bildung von Selenbromür. Die Halide des Tellurs werden trotz der Schwerlöslichkeit des Tetrabromids und Jodids in Äther quantitativ zu Tellur reduziert.

VI. Gruppe des P.S.E.

Halid	Ausbeute direkt	Magnesium- restbest.
S_2Cl_2 . . .	—	0,00 %
Se_2Cl_2 . . .	Spuren Se	—
$SeCl_4$. . .	Se, Se_2Cl_2	—
$SeBr_4$. . .	99,72 % Se	0,00 %
$TeCl_4$. . .	92,6 % Te	0,00 %
$TeBr_4$. . .	99,61 % Te	0,00 %
TeJ_4 . . .	99,64 % Te	—

Aus der VIII. Gruppe des P.S.E. führte die Reduktion von Eisen(III)chlorid in ätherischer Lösung nur bis zu dem in Äther schwer löslichen Eisen(II)chlorid, wie auch dessen Reduktion in Aceton¹⁾ und Pyridin²⁾ nur bis zu dieser Stufe verläuft. Kobalt- und Nickelbromid wirken in Äther nicht auf Magnesium ein.

Zusammenfassung

Wasserfreie Halogenverbindungen, die sich durch Magnesium nur bei hohen Temperaturen reduzieren lassen, reagieren bei Gegenwart von Äther schon bei Raumtemperatur. Die Reduktion verläuft in vielen Fällen bis zu den Elementen, in anderen macht sie bei niedrigeren Halogenierungsstufen halt. In elementarem Zustande wurden erhalten: Beryllium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium, Kohlenstoff, Germanium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Schwefel, Selen und Tellur. Bei den Haliden von Quecksilber^{II}, Titan^{IV}, Zinn^{IV}, Selen^{IV} und Eisen^{III} wurde die Entstehung niedrigerer Wertigkeitsstufen beobachtet. Am geeignetsten zur Reduktion sind die Bromide.

¹⁾ Schulz, Diss. Gießen 1901.

²⁾ Schroeder, Habilitationsschrift Gießen 1904.

Experimenteller Teil

(Teilweise mitbearbeitet von Rolf Bunge)

Methodik

Die Umsetzungen wurden zum Teil in einem mit Rückflußkühler versehenen und gegen Zutritt von Feuchtigkeit durch Phosphorpentoxyd- und Chlorcalciumröhren gesicherten Rundkolben, zum Teil in der in Fig. 2 abgebildeten „Rührapparatur“ durchgeführt. Zur Erzielung möglichst hochprozentiger Umsetzungen ist ein intensives Durchmischen der Reaktionsteilnehmer unerlässlich.

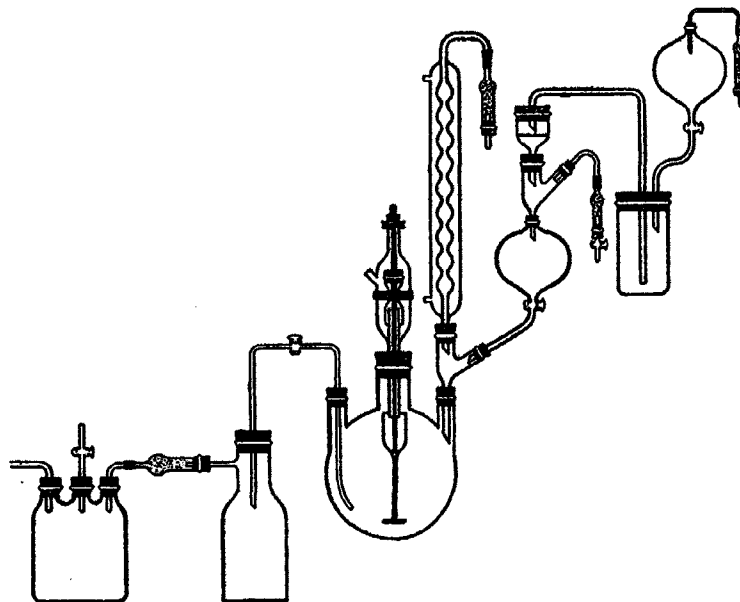


Fig. 2

Als Reaktionsgefäß diente ein Dreihalskolben, durch dessen mittleren Hals ein Rührer mit Quecksilberdichtung, der mit Elektromotor betrieben wurde, eingeführt war. Der Rührer besaß an dem in den Kolben ragenden Teil einen becherförmigen Ansatz, der verhüten sollte, daß während des Rührens Glasstaub oder Quecksilber in das Reaktionsgemisch gelangte. Der eine Seitenhals des Kolbens war mit einem Anschützaufsatz mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen. An diesem war eine besondere Vorrichtung angebracht, um von feuchtigkeits-

empfindlichen Haliden die ätherischen Lösungen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit herstellen und in den Tropftrichter überführen zu können. Durch den zweiten Seitenhals des Reaktionskolbens ragte ein mit einem Hahn versehenes Heberrohr, das in eine Saugflasche mündete. Diese war mittels eines Phosphorperoxyd- und eines Chlorcalciumrohres mit einer Woulfesehen Flasche verbunden, die mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand. Die Apparatur ermöglichte es, die ätherische Lösung des Halids tropfenweise unter Rühren und Erhitzen zu dem Magnesium zu geben, nach erfolgter Reaktion die überstehende Lösung von dem festen Reaktionsprodukt abzuhebern und dieses beliebig oft mit frischem Äther auszuwaschen.

Als Reduktionsmetall wurde Magnesiumpulver „FF 21“ der I. G. Farbenindustrie A. G. verwandt, als Lösungsmittel „Äther pro narcosi“, der über Natriumdraht aufbewahrt wurde und mittels einer Hebevorrichtung unter Feuchtigkeitsabschluß abgefüllt werden konnte.

Zum besseren Verständnis der im folgenden kurz angeführten Versuchsangaben seien an zwei Beispielen die zwei verschiedenen Methoden der Auswertung der Reaktion, die „direkte Bestimmung der Ausbeute“ bei Verwendung überschüssigen Magnesiums und die Ermittlung des Reaktionsverlaufes durch „Magnesiumrestbestimmung“ bei Verwendung eines Überschusses an Halid, genauer erläutert.

Direkte Ausbeutebestimmung. Eine Lösung von 10 g Zinn(IV)bromid in 100 ccm absolutem Äther wurde tropfenweise zu 1,386 g Magnesium (1:2,5 Mg) zugegeben. Nachdem die bei Raumtemperatur einsetzende heftige Reaktion abgeklungen war, wurde 6 Stunden unter intensivem Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wurden der überstehende Äther und der größte Teil des Ätherates, das sich als ölige Schicht abgesetzt hatte, mittels der Saugvorrichtung abgehoben. Nach mehrmaligem Auswaschen mit siedendem Äther unter kräftigem Rühren wurde das Reaktionsprodukt zur endgültigen Befreiung von Magnesiumbromidätherat und etwa nicht umgesetztem Zinn(IV)bromid in einem mit Glassinterboden versehenen Einsatziegel eines Soxhletschen Extraktionsapparates, bei häufigem Wechsel des Äthers solange extrahiert, bis in dem Extrakt kein Brom mehr nachweisbar war. Darauf erst wurde das Produkt in Wasser eingetragen und das überschüssige Magnesium mit verdünnter Essigsäure herausgelöst

(„Aufarbeiten in wäßriger Lösung“). Das zurückgebliebene Zinn wurde mittels einer Glassinternutsche abgetrennt, mit absolutem Alkohol und Benzol gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium und A-Kohle getrocknet. Ausbeute 2,7060 g Sn = 99,94% d. Th.

Magnesiumrestbestimmung. Zu 2,5 g Magnesium wurde in der Rührapparatur eine Lösung von 36,8 g Phosphor-(III)bromid (4 : 3 Mg) in 120 ccm absolutem Äther hinzugegeben. Die Reaktion erfolgte schon bei Raumtemperatur mit großer Heftigkeit unter Abscheidung von rotem Phosphor und einer öligen Schicht von Magnesiumbromidätherat. Nach 8stündigem Erhitzen unter Rühren wurden die überstehende Lösung und das Ätherat abgesaugt; das feste Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit frischem Äther ausgewaschen. Nachdem das Produkt im Soxhletapparat mit Äther restlos extrahiert und im Vakuum von Äther befreit worden war, kam es zur Analyse:

0,1922 g Subst. gaben 0,0060 g $Mg_3P_2O_7$ = 0,68% Mg.

Die Reduktion war also bei einem Überschuß von Halid bis zu einem 99,32prozent. Umsatz des Magnesiums verlaufen.

Versuchsangaben

Hier können aus vielen hundert Einzelversuchen nur jeweils einige typische Beispiele angeführt werden¹⁾.

Halide der II. Gruppe des P.S.E.

- BeCl₂: 10 g BeCl₂, 1,01 g Mg (3 : 1 Mg), 70 ccm Äther, Rührapparatur. Selbst in der Wärme kein Umsatz.
- BeBr₂: 5,6 g BeBr₂, 0,4 g Mg (2 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparatur, reagiert schon in der Kälte, Reaktionsdauer: 8 Stunden. Mg-Restbestimmung = 28,07% Mg.
- BeJ₂: 10,0 g BeJ₂, 0,4626 g Mg (2 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparatur, reagiert erst in der Wärme, Reaktionsdauer: 8 Stunden. Reaktionsprodukt: 89,59% Be; 3,06% Mg.
- ZnCl₂: 3,3 g ZnCl₂, 1,3 g Mg (1 : 1,5 Mg), 60 ccm Äther, mit Br₂ aktiviert, ohne Rühren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Feines, dunkelgraues Pulver. Ausbeute: 84,8% Zn.
- ZnBr₂: 6,5 g ZnBr₂, 1,0 g Mg (1 : 1,5 Mg), 150 ccm Äther, ohne Rühren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 72,6% Zn.

¹⁾ Über weitere Versuche vgl. die Dissertationen von K. Schwenzler, Bonn 1930 und R. Bunge, Bonn 1933.

- ZnBr₂: 10,0 g ZnBr₂, 0,72 g Mg (1,5 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Reaktionsdauer: 6 Stdn. Mg quantitativ umgesetzt.
- ZnJ₂: 5,0 g ZnJ₂, 0,8 g Mg (1 : 1,5 Mg), 50 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 92,8% Zn.
- ZnJ₂: 10 g ZnJ₂, 0,5 g Mg (1,5 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schwach schon in der Kälte, Reaktionsdauer: 8 Stunden. Mg quantitativ umgesetzt.
- CdCl₂: 1,8 g CdCl₂, 0,4 g Mg (1 : 1,5 Mg), 60 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt. Keine Umsetzung, auch nicht nach Aktivieren mit J₂.
- CdBr₂: 10 g CdBr₂, 2,28 g Mg (1 : 2,5 Mg), 90 ccm Äther, mit J₂ aktiviert, Rührapparat, 8 Stunden erhitzt. Umsatz: 69,56% Cd (Brombestimmung).
- CdJ₂: 6 g CdJ₂, 0,6 g Mg (1 : 1,5 Mg), 80 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 81,5% Cd.
- CdJ₂: 10 g CdJ₂, 0,45 g Mg (1,5 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert erst in der Wärme. Umsatz annähernd quantitativ. Reinheitsgrad: 99,85% Cd.
- HgCl₂: 4,7 g HgCl₂, 0,4 g Mg (1 : 1,5 Mg), 150 ccm Äther, nach 20stündigem Erhitzen ohne Röhren keine Umsetzung.
- HgBr₂: 5,6 g HgBr₂, 0,4 g Mg (1 : 1,5 Mg), 150 ccm Äther, nach 20stündigem Erhitzen ohne Röhren Spuren von Hg.
- HgJ₂: 6,55 g HgJ₂, 0,4 g Mg (1 : 1,5 Mg), 150 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt. Ausbeute: 94% Hg.
- HgCl₂: 20 g HgCl₂, 3,6 g Mg (1 : 2 Mg), 180 ccm Äther, mit J₂ aktiviert, reagiert ohne Röhren in der Kälte. Große Mengen Hg, außerdem Magnesiumamalgam und HgCl.
- HgBr₂: 3,8 g HgBr₂, 0,4 g Mg (1 : 1,5 Mg), 100 ccm Äther, reagiert kräftig ohne Röhren in der Kälte. Viel Hg, wenig HgBr.
- HgJ₂: 10 g HgJ₂, 1 g Mg (1 : 2 Mg), 150 ccm Äther, reagiert ohne Röhren schon in der Kälte. Viel Hg, Spuren von HgJ.

Halide der III. Gruppe des P.S.E.

- BBr₃: 2 g BBr₃, 0,8 g Mg (2 : 3,5 Mg), 80 ccm Äther, reagiert ohne Röhren in der Kälte. Reaktionsprodukt: Schwarze Schmiere, Äther angegriffen, kein Bor.
- AlCl₃: 18,3 g AlCl₃, 4,2 g Mg (2 : 3,5 Mg), 150 ccm Äther, reagiert ohne Röhren schon in der Kälte, Aufarbeiten in wäßriger Lösung. Sehr feines, schwarzes Pulver. Umsetzung annähernd quantitativ.
- AlCl₃: 80,0 g AlCl₃, 5,0 g Mg (1 : 1 Mg), 250 ccm Äther, Rührapparat, reagiert kräftig in der Kälte. Anarbeiten in wäßriger Lösung. Reaktionsprodukt: 95,51% Al, 0,81% Mg.
- AlBr₃: 80,1 g AlBr₃, 4,8 g Mg (2 : 3,5 Mg), 150 ccm Äther, reagiert ohne Röhren in der Kälte. Aufarbeiten in wäßriger Lösung. Ausbeute: 94,5% d. Th. mit einem Gehalt an Al von 88,28%.

Nach kurzem Eintragen in verdünnter H_2SO_4 Gehalt an Al: 96,77% enthält noch Mg.

- AlBr₃: 17,0 g AlBr₃, 1,5 g Mg (1 : 1 Mg), 180 ccm Äther, Rührapparat, Mg-Restbestimmung: 3,44% Mg. Nach Eintragen in verdünnter H_2SO_4 = 0,37% Mg. Das Mg-haltige Al reagiert mit ätherischer C_2H_5Br -Lösung, wobei es in Lösung geht.
- AlJ₃: 4,0 g AlJ₃, 0,4 g Mg (2 : 3,5 Mg), 120 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt. Feines, schwarzes Al-Pulver.

Halide der IV. Gruppe des P.S.E.

- CCl₄: CCl₄ mit Mg in Äther, in der Wärme keine Reaktion, bei Zusatz von viel J₂ wird eine schwarz-braune Schmiere erhalten, bestehend aus C und CJ₄.
- CHCl₃: CHCl₃ mit Mg in Äther, selbst bei längerem Erhitzen keine Umsetzung.
- CBr₄: 4,0 g CBr₄, 0,8 g Mg (1 : 2,5 Mg), 40 ccm Äther, reagiert ohne Röhren stark in der Kälte. Reaktionsprodukt: C, der stark durch Bromide verunreinigt ist.
- SiCl₄: 10 g SiCl₄, 3,6 g Mg (1 : 2,5 Mg), 80 ccm Äther, mit J₂ aktiviert, ohne Röhren erhitzt. Keine Umsetzung.
- SiBr₄: 35,83 g SiBr₄, 3,75 g Mg (1 : 1,5 Mg), 150 ccm Äther, Rührapparat, schon in der Kälte starke Reaktion, Mg quantitativ umgesetzt. Reaktionsprodukt: Gelb-braune, amorphe Masse, die sich in Lauge unter H₂-Entwicklung löst. Beim Erhitzen mit Wasser wird ein weißes Produkt erhalten, das sich ebenfalls in Laugen unter H₂-Entwicklung löst; durch Erhitzen mit Säuren wird SiO₂ erhalten.
- GeBr₄: 3,65 g GeBr₄, 0,68 g Mg (1 : 3 Mg), 25 ccm Äther, reagiert heftig in der Kälte ohne Röhren, Aufarbeiten in wäßriger Lösung, feines, schwarzes Pulver. Ausbeute: 99,3% Ge.
- SnCl₂: 9,55 g SnCl₂, 1,84 g Mg (1 : 1,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, 48 Stunden erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 20,07% Sn.
- SnBr₂: 10 g SnBr₂, 1,31 g Mg (1 : 1,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Reaktionsdauer: 8 Stunden, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 99,95% Sn.
- SnJ₂: 5 g SnJ₂, 0,4896 g Mg (1 : 1,5 Mg). 100 ccm Äther, Rührapparat, 48 Stunden erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 100% Sn.
- SnCl₄: 23,4 g SnCl₄, 6,5 g Mg (1 : 3 Mg), 120 ccm Äther, Rührapparat, 10 Stunden erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 63,8% Sn.
- SnBr₄: 5 g SnBr₄, 0,693 g Mg (1 : 2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, Anfangstemperatur 10°, reagiert schon in der Kälte, 6 Stunden erhitzt, Ausscheidung von SnBr₂. Ausbeute: 89,38% Sn.

- SnBr_4 : 4 g SnBr_4 , 0,55 g Mg (1:2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, Anfangstemperatur 10°, reagiert schon in der Kälte, Ausscheidung von SnBr_3 , 6 Stunden erhitzt. Ausbeute: 82,84% Sn.
 SnBr_4 : 2 g SnBr_4 , 0,277 g Mg (1:2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, Anfangstemperatur 21°, Reaktion in der Kälte, 2 Stunden erhitzt. Ausbeute: 99,91% Sn.
 SnBr_4 : 39,2 g SnBr_4 , 1,45 g Mg (1,5:1 Mg), 150 ccm Äther, Rührapparat, Mg allmählich eingetragen, wird quantitativ umgesetzt. Ausbeute: 9,9% Sn, der Rest SnBr_3 .
 SnBr_4 : 10,8 g SnBr_4 , 1,8 g Mg (1:3 Mg), 100 ccm Äther, reagiert stark in der Kälte, 2 Stunden ohne Rühren erhitzt. Ausbeute: 98,6% Sn, Reinheitsgrad: 99,40% Sn.
 SnJ_4 : 5 g SnJ_4 , 0,6 g Mg (1:2,5 Mg), 100 ccm Äther, reagiert ohne Rühren in der Kälte, 2 Stunden erhitzt, Lösung wird farblos. Ausbeute: 98,3% Sn.
 SnJ_4 : 10 g SnJ_4 , 1,2 g Mg (1:3 Mg), 150 ccm Äther, Reinheitsgrad: 98,66% Sn.
 PbCl_4 : 10 g PbCl_4 , 2,4 g Mg (1:3,5 Mg), 120 ccm Äther, in der Kälte keine Reaktion, ohne Rühren erhitzt, PbCl_2 , kein Pb.
 TiCl_4 : 9,0 g TiCl_4 , 2,9 g Mg (1:2,5 Mg), 150 ccm Äther, reagiert ohne Rühren in der Kälte, schwarze Schmiere, kein Ti.
 TiBr_4 : 8,15 g TiBr_4 , 0,5 g Mg (1:2,5 Mg), 100 ccm Äther, reagiert ohne Rühren in der Kälte, schwarz-violette Schmiere, kein Ti.
 TiJ_4 : 4,7 g TiJ_4 , 0,55 g Mg (1:2,5 Mg), 60 ccm Äther, reagiert kräftig ohne Rühren in der Kälte, schwarz-braunes Produkt, kein Ti.
 ZrCl_4 : 5,0 g ZrCl_4 , 1,6 g Mg (1:3 Mg), 80 ccm Äther, ohne Rühren erhitzt, keine Umsetzung.

Halide der V. Gruppe des P.S.E.

- PCl_5 : 33,6 g PCl_5 , 4,5 g Mg (4:3 Mg), 150 ccm Äther, Rührapparat, mehrere Tage erhitzt, keine Umsetzung.
 PCl_5 : 5,8 g PCl_5 , 2,0 g Mg (1:3 Mg), 80 ccm Äther, ohne Rühren erhitzt: etwas PCl_3 , kein P.
 PBr_5 : 20,0 g PBr_5 , 3,6 g Mg (2:4 Mg), 150 ccm Äther, reagiert in der Kälte heftig ohne Rühren, Aufarbeiten in wässriger Lösung, Ausbeute: 74% d. Th., Reinheitsgrad: 87,22% P. Orange-rotes, sehr feines Pulver.
 PBr_5 : 32,2 g PBr_5 , 4,8 g Mg (2:3 Mg), 150 ccm Äther, reagiert in der Kälte, ohne Rühren erhitzt. Nochmaliger Umsatz des extrahierten Reaktionsproduktes mit 13,4 g PBr_5 in 80 ccm Äther. Reagiert in der Kälte, ohne Wasser aufgearbeitet, Reinheitsgrad: 92,57% P. Produkt geruchlos, von dunkelrot-brauner Farbe.
 PBr_5 : 24,8 g PBr_5 , 3,9 g Mg (2:3,5 Mg), 150 ccm Äther, reagiert in der Kälte ohne Rühren. Reaktionsprodukt bei 1–2 mm auf 120° erhitzt, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Reinheitsgrad:

- 95,22% P. Farbe: dunkelrot, schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff.
- PBr₃:** 60,0 g PBr₃, 8,7 g Mg (4 : 8 Mg), 200 ccm Äther, Rührapparat, Reaktionsprodukt bei 2 mm auf 250° erhitzt, ohne Wasser aufgearbeitet. Reinheitsgrad: 97,49% P, nach Eintragen in verdünnte Säure, Reinheitsgrad: 98,57% P, Farbe: dunkelrot.
- PBr₃:** 24 g PBr₃, 1,62 g Mg (4 : 8 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, Mg quantitativ umgesetzt.
- PBr₃:** 20,0 g PBr₃, 3,1 g Mg (2 : 5,5 Mg), 80 ccm Äther, reagiert ohne Rühren heftig in der Kälte, Aufarbeiten in wässriger Lösung, Ausbeute: 71% d. Th., Farbe: hellrot-orange, Geruch nach Phosphorwasserstoff.
- P₂J₄:** 10 g P₂J₄, 1,71 g Mg (1 : 3 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert heftig in der Kälte, 6 Stunden erhitzt, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Theoretische Ausbeute: 1,0889 g P, praktische Ausbeute: 1,120 g. Farbe: hellgelb, Geruch nach Phosphorwasserstoff.
- PJ₃:** 6 g PJ₃, 0,266 g Mg (4 : 8 Mg), 50 ccm Äther, Rührapparat, reagiert in der Kälte, quantitativer Umsatz des Mg. Farbe: hellgelb, Geruch nach Phosphorwasserstoff.
- AsCl₃:** 21,8 g AsCl₃, 5,8 g Mg (1 : 2 Mg), 120 ccm Äther, mit Br₂ aktiviert, ohne Rühren erhitzt, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 30% As.
- AsBr₃:** 14,4 g AsBr₃, 2,2 g Mg (1 : 2 Mg), 120 ccm Äther, ohne Rühren erhitzt, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 95% As.
- AsBr₃:** 33,2 g AsBr₃, 2,6 g Mg (1 : 1 Mg), 150 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Reaktionsprodukt bei 2 mm und 210° getrocknet. Mg-Restbestand 0,37% Mg; nach Behandlung mit Salzsäure Reinheitsgrad: 96,51% As, feines, schwarzes Pulver.
- AsJ₃:** 2,0 g AsJ₃, 0,21 g Mg (1 : 2 Mg), 60 ccm Äther, 20 Stunden ohne Rühren erhitzt, keine Umsetzung.
- SbCl₃:** 16,4 g SbCl₃, 3,5 g Mg (1 : 2 Mg), 140 ccm Äther, reagiert ohne Rühren in der Kälte, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 75,9% Sb, feines, schwarzes Pulver.
- SbCl₃:** 13,2 g SbCl₃, 3,2 g Mg (1 : 8 Mg), 110 ccm Äther, Rührapparat, reagiert heftig in der Kälte, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 40,7% Sb.
- SbBr₃:** 10 g SbBr₃, 0,84 g Mg (2 : 2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Reaktionsdauer: 8 Stunden, Mg quantitativ umgesetzt.
- SbBr₃:** 10,7 g SbBr₃, 1,5 g Mg (1 : 2 Mg), 120 ccm Äther, reagiert in der Kälte ohne Rühren, in wässriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 96,1% Sb, feines, schwarzes Pulver mit pyrophoren Eigenschaften.

- SbBr₃:** 16,8 g SbBr₃, 2,0 g Mg (2 : 3,5 Mg), 150 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Reinheitsgrad: 95,56% Sb.
- SbJ₅:** 1,0 g SbJ₅, 0,097 g Mg (1 : 2 Mg), 50 ccm Äther, mehrere Tage ohne Röhren erhitzt, keine Umsetzung.
- BiCl₃:** 10 g BiCl₃, 0,952 g Mg (2,5 : 3 Mg), 70 ccm Äther, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Versuchsdauer: 8 Stunden. Mg-Restbestand: 23,32% Mg.
- BiCl₃:** 10,5 g BiCl₃, 0,8 g Mg (1 : 1,5 Mg), 100 ccm Äther, ohne Röhren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 42,5% Bi.
- BiBr₃:** 10 g BiBr₃, 0,54 g Mg (1 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, Reaktionsdauer: 8 Stunden, Mg quantitativ umgesetzt.
- BiBr₃:** 7,7 g BiBr₃, 1,3 g Mg (1 : 3 Mg), 100 ccm Äther, reagiert schwach in der Kälte ohne Röhren, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 93,7% Bi.
- BiBr₃:** 12,0 g BiBr₃, 1,5 g Mg (1 : 2 Mg), 150 ccm Äther, reagiert ohne Röhren in der Kälte, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Reinheitsgrad: 96,98% Bi.
- BiJ₅:** 3 g BiJ₅, 0,25 g Mg (1 : 2 Mg), 60 ccm Äther, mehrere Tage ohne Röhren erhitzt, keine Umsetzung.

Halide der VI. Gruppe des P.S.E.

- S₂Cl₂:** 9,75 g S₂Cl₂, 1,17 g Mg (1,5 : 1 Mg), 50 ccm Äther, Rührapparat, 5 Stunden erhitzt, keine Umsetzung.
- S₂Cl₂:** 9 g S₂Cl₂, 0,81 g Mg (2 : 1 Mg), 65 ccm Äther, 0,5 g J₂, Rührapparat, reagiert schon in der Kälte, Auftreten einer intensiven Rotfärbung, 6 Stunden erhitzt, quantitativer Umsatz des Mg, sehr fein verteilter S.
- Se₂Cl₂:** 4,25 g Se₂Cl₂, 0,68 g Mg (1 : 1,5 Mg), 60 ccm Äther, Rührapparat, nach mehrtägigem Erhitzen Spuren von schwarzem Se.
- SeCl₄:** 5,4 g SeCl₄, 1,49 g Mg (1 : 2,5 Mg), 60 ccm Äther, Rührapparat, nach 7stündigem Erhitzen Bildung geringer Mengen von schwarzem Se und Se₂Cl₂.
- SeBr₄:** 10 g SeBr₄, 1,52 g Mg (1 : 2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, schon in der Kälte heftige Reaktion, Reaktionsdauer: 8 Stunden, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute: 99,72% Se, schwarzes Pulver.
- SeBr₄:** 10 g SeBr₄, 0,61 g Mg (1 : 1 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparat, nach 8 Stunden Mg quantitativ umgesetzt, Bildung von Se₂Br₂; kein Se. Nach weiterem Zusatz von Mg quantitativer Umsatz zu Se.
- TeCl₄:** 5,7 g TeCl₄, 1,6 g Mg (1 : 3 Mg), 80 ccm Äther, 9 Stunden ohne Röhren erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet, Ausbeute: 92,6% Te, feines, schwarzes Pulver.

- TeCl₄:** 4,87 g TeCl₄, 0,586 g Mg (1,5 : 2 Mg), 120 ccm Äther, 0,1 g J₂,
Rührapparatur, Reaktionsdauer: 6 Stunden, quantitativer Um-
satz des Mg.
- TeBr₄:** 10 g TeBr₄, 0,989 g Mg (1,1:2 Mg), 75 ccm Äther, Rührapparatur,
reagiert in der Kälte, Reaktionsdauer: 8 Stunden, Mg quanti-
tativ umgesetzt; mit J₂ aktiviert.
- TeBr₄:** 5 g TeBr₄, 0,680 g Mg (1 : 2,5 Mg), 60 ccm Äther, Rührapparatur,
in der Wärme keine Reaktion, nach Aktivierung mit J₂ Reaktion
in der Kälte, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute:
99,61% Te.
- TeJ₄:** 10 g TeJ₄, 0,95 g Mg (1 : 2,5 Mg), 100 ccm Äther, Rührapparatur,
8 Stunden erhitzt, in wäßriger Lösung aufgearbeitet. Ausbeute:
99,64% Te.

Sao Paulo (Brasilien) und Bonn, Juni 1934.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München

Über Reaktionen der α -Oxy- u. α -Aminonitrile Synthese von Hydantoinen

(I. Mitteilung)

Von Hans Th. Bucherer und Wilh. Steiner

(Eingegangen am 15. März 1934)

Es war bekannt, daß α -Oxynitrile mit Ammoniak unter Bildung von Nitrilen der entsprechenden Aminosäuren reagieren. Tiemann¹⁾ verwendet hierzu alkoholisches Ammoniak, Gulewitsch und Wasmus²⁾ lassen Ammoncyanid auf Ketone und Aldehyde einwirken, Curtius³⁾ eine nach ihm benannte Lösung von gleichen Molekülen Ammonchlorid und Kaliumcyanid; außerdem wäre noch die bekannte Strecker'sche Reaktion zu erwähnen: Aldehydammoniak + Blausäure.

Bucherer und Fischbeck⁴⁾ benutzten bei der Erforschung der Reaktionen des Cyclohexanoncyanhydrins Ammoncarbonat. Das hat den Vorteil, daß man genau äquivalente Mengen leicht abwägen und im offenen Gefäß sowie bei einer Temperatur arbeiten kann, die zwischen Zimmertemperatur und dem Dissoziationspunkte dieses Ammonsalzes liegt, also bis 59°⁵⁾. Es war dabei die Annahme gemacht worden, daß das an Kohlensäure gebundene Ammoniak wie freies Ammoniak reagieren würde, während andere Ammonsalze, auch solche schwacher Säuren, wie z. B. Ammonacetat, sich als reaktionsunfähig erwiesen. Erhalten wurde aber als Hauptprodukt dieser Reaktion

¹⁾ Ber. 14, 1971 (1881).

²⁾ Ber. 39, 1181 (1906).

³⁾ Ber. 27, 59 (1894).

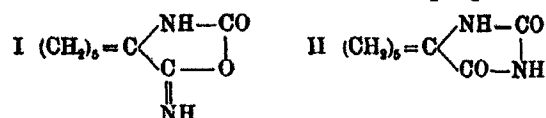
⁴⁾ Vgl. dies. Journ. 140, 89 ff. (1934).

⁵⁾ Divers, Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 269 (1870); Drechsel, dies. Journ. 16, 184 (1877).

nicht das erwartete Aminonitril, sondern ein fester Körper vom Schmp. 215°, der nur etwa $\frac{2}{3}$ des erwarteten N-Gehaltes aufwies, und eine geradezu auffallende Stabilität gegenüber Mineralsäuren. Selbst 30stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Rückfluß ließ den Körper nahezu unverändert; nur ein geringer Teil wurde als Chlorhydrat der α -Aminocyclohexancarbonsäure isoliert.

Bucherer und Barsch¹⁾ nahmen diese Versuche wieder auf, verseiften mit kochender 50prozent. Schwefelsäure und erhielten dadurch das Sulfat der eben genannten Aminocarbonsäure. Über die Größe des Moleküls und die Konstitution des Körpers vom Schmp. 215° konnte aber noch nichts näheres ausgesagt werden.

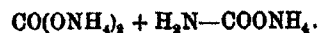
Bucherer und Brandt²⁾ zogen nach Molekülgröße und Zusammensetzung, die auf Aminonitril + CO₂ deutete, vor allem die Konstitutionsformeln I und II in Erwägung:



Sie haben auch die Reaktionen des *m*-Methylcyclohexanoncyanhydrins und des Acetoncyanhydrins mit Ammoncarbonat untersucht und fanden hierbei Körper von vermutlich analoger Konstitution.

Die Konstitution der aus α -Oxynitrilen mit Ammoncarbonat entstehenden Körper

Als leicht und schnell darzustellendes Ausgangsmaterial wurde das α -Oxynitril der Isobuttersäure gewählt, das nach der Vorschrift von Bucherer³⁾ jeweils frisch bereitet wurde. Das verwendete Ammoncarbonat war stets das käufliche Handelsprodukt von der Zusammensetzung



In einer Reihe von Versuchen wurden nun die Bedingungen festgelegt, die die größte Ausbeute an dem von

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung in dies. Journ. 140, 151 (1934).

²⁾ Dies. Journ. 140, 129 (1934).

³⁾ D.R.P. 141509.

Bucherer und Brandt erwähnten Körper vom Schmp. 173° — wir fanden 174—175° — lieferten.

Aus der Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:



Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast (108) sprach mit Bestimmtheit für die einfach-molekulare Formulierung analog den oben (S. 292) angegebenen Formeln I und II.

Die große Beständigkeit des Körpers beim Erhitzen mit Mineralsäuren gab gegenüber der Formel I zu Bedenken Anlaß, da eine Iminogruppe (an C doppelt gebunden) verhältnismäßig leicht abspaltbar sein mußte. Nach der zweiten Formulierung gehört der entstandene Körper zu den Hydantoinen, die von Pinner¹⁾ zuerst dargestellt wurden. Tatsächlich ließ sich das C-Dimethyl-Hydantoin mit dem erhaltenen Körper identifizieren.

Auch das Methyläthylketoncyanhydrin wurde mit der äquivalenten Menge Ammoncarbonat in verschiedenen Medien zur Reaktion gebracht. Hierbei wurden die größten Ausbeuten (nahezu quantitativ) an dem Körper vom Schmp. 145—146°, wie bei dem Hydantoin aus Acetoncyanhydrin, in wäßriger Lösung bei 30—40° erhalten. Dieser Körper ist identisch mit dem C,C'-Methyläthylhydantoin, das von Ciamician und Silber²⁾ zuerst dargestellt wurde, indem sie beobachteten, daß unter der Einwirkung des Lichtes das Methyläthylketoncyanhydrin in wäßriger Lösung in das C,C'-Methyläthylhydantoin übergeht. Am Acetoncyanhydrin machten wir eine ähnliche Beobachtung. Noch nicht entwässertes Acetoncyanhydrin blieb mit einer ungenügenden Menge entwässerten Glaubersalzes etwa 5 Monate in einer Flasche stehen. Nach dieser Zeit hatte sich ein in Alkohol löslicher Körper abgeschieden, der umkristallisiert bei 174—175° schmolz und in allen seinen Eigenschaften mit dem C-Dimethylhydantoin übereinstimmte.

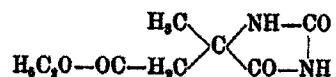
Aus dem Acetessigestercyanhydrin, nach Bucherer und Grolée³⁾ dargestellt, erhielten wir mit Ammoncarbonat einen Körper $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, vom Schmp. 137°, dem vermutlich die Konsti-

¹⁾ Pinner, Ber. 20, 2355 (1887).

²⁾ Ber. 47, 1814 (1914).

³⁾ Ber. 39, 1224 (1906).

tution eines Carbäthoxy-dimethyl-hydantoin's zukommt. Dieses Hydantoin, dessen Synthese nach anderen Methoden Schwierig-



keiten bietet, ist auf dem neuen Wege leicht zugänglich, wenn auch diese Reaktion träger verläuft als bei den einfacheren Ketonderivaten.

Zur weiteren Klärung der Frage nach dem Reaktionsmechanismus wurde das Acetoncyanhydrin mit carbaminsaurem Ammoniak in Reaktion gebracht, um festzustellen, ob die Bildung des Körpers vom Schmp. 215° aus Cyclohexanoncyanhydrin und Ammoncarbonat auf das im käuflichen Ammoncarbonat stets vorhandene Carbaminat zurückzuführen sei.

Nach Drechsel¹⁾ und Divers²⁾ ist das carbaminsaure Ammoniak in kalter wässriger Lösung wohl kurze Zeit beständig, geht aber allmählich unter Wasseraufnahme in das Carbonat über. Andererseits geht nach Drechsel in einer reinen Ammoncarbonatlösung das Carbonat unter Wasserabspaltung in Carbaminat über.

Bei diesen ungeklärten Verhältnissen konnten nur Versuche mit reinem Ammoncarbaminat und Derivaten der Carbaminsäure Klärung schaffen.

Acetoncyanhydrin (ebenso Methyläthylketoncyanhydrin) und carbaminsaures Ammoniak, mit und ohne Suspensions- bzw. Lösungsmittel, führten zum entsprechenden Hydantoin. Die Ausbeute betrug aber nur etwa 75% d. Th., also bedeutend weniger als bei Anwendung von Ammoncarbonat. Geht man jedoch mit der Temperatur über den Dissoziationspunkt des Carbaminats hinaus, so erhält man die normale Ausbeute von etwa 95% d. Th.

Eine Frage war noch offen: Wie werden sich α -Aminonitrile gegen Ammoncarbonat verhalten, und zwar unter denselben Bedingungen, unter denen die Oxynitrile Hydantoine ergaben?

Behufs Lösung dieser Frage mußten Aminonitrile in reiner Form hergestellt werden. Unter den oben bezeichneten Me-

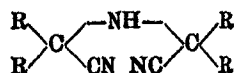
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

thoden wurde die Tiemannsche angewandt, allerdings etwas modifiziert. Ohne Anwendung von Alkohol, indem lediglich in das Oxynitril trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet wird, gestaltet sich diese Methode sehr einfach und ergiebig. Setzt man nach der Reaktion dem Gemisch etwas Äther und dann Chlorcalcium hinzu, so werden überschüssiges Ammoniak und Wasser zugleich gebunden, und mit der Destillation im Vakuum kann begonnen werden.

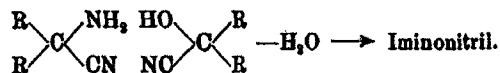
Die Ausbeuten an Aminonitril betragen durchschnittlich 85—90% gegenüber 60% nach der alten Methode.

Die Aminonitrile aus dem Acetoncyanhydrin und dem Methyläthylketoncyanhydrin sind wasserhelle ölige Flüssigkeiten, die nicht nach Ammoniak, sondern nach Campher riechen. Sobald man sie an der atmosphärischen Luft stehen läßt, ja selbst bei längerem Stehen in einer Flasche, beginnen die α -Aminonitrile Ammoniak abzuspalten und gehen in die entsprechenden Iminonitrile über:



Diese Körper wurden von Snessarew¹⁾ und anderen des näheren studiert.

Die Bildung der Iminonitrile kann auch nach folgendem Schema erfolgen²⁾:



Das α -Aminoisobuttersäurenitril und das α -Aminoisovaleriansäurenitril wurden ohne Suspensions- bzw. Lösungsmittel mit Ammoncarbonat in Reaktion gebracht; in beiden Fällen waren die Ausbeuten an Hydantoin ebensogut wie bei den Versuchen mit den Oxynitrilen. Die Aminogruppe stört also keineswegs den Reaktionsverlauf, und dieses Versuchsergebnis spricht dafür, daß das Aminonitril tatsächlich primär gebildet wird. Doch wurde auf der Suche nach weiteren Stützen für diese Hypothese noch ein zweiter Weg beschritten.

¹⁾ Dies. Journ. 89, 363 (1914); Scheibler, Chem. Zentralbl. 1912, II, 1009.

²⁾ Dies. Journ. 89, 373 (1914).

War die Hypothese richtig, daß Kohlensäure erst sekundär eingreift, dann müßte Aminonitril mittels Kohlensäure in das Hydantoin übergeführt werden können¹⁾, zumindest dürften Zwischenprodukte auf dem Wege zum Hydantoin erwartet werden.

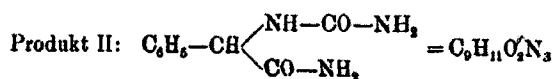
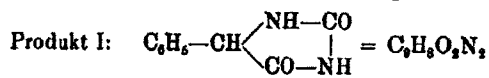
Wenn man die beiden oben genannten α -Aminonitrile mit wenig Wasser versetzt und sofort mit einem kräftigen Strom Kohlensäure durchrührt, so macht man, wenn die Lösungen konzentriert genug sind, die Wahrnehmung, daß sich nach kurzer Zeit ein schön krystallisierter Körper abscheidet, der nichts anderes ist als Hydantoin.

Dieser Erfolg ist um so erstaunlicher, als er bereits bei einer Temperatur von 16—18° eintritt. Zwischenprodukte wurden hierbei nicht erhalten und könnten vielleicht dann erhalten werden, wenn man bei noch tieferen Temperaturen, etwa bei 0°, arbeiten würde.

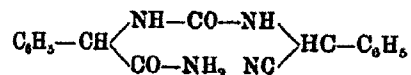
Über unsere Versuche, aus reinen Aminonitrilen und Kohlensäure ohne Wasser Zwischenprodukte der Hydantoin-synthese zu erhalten, vgl. S. 310ff. Bemerkenswert ist, daß Kohlensäure, wie ein Versuch zeigte, die α -Oxynitrile nicht verändert.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurde die Untersuchung an voraussichtlich langsamer reagierenden Oxynitrilen fortgesetzt. Als solches wurde das in Wasser schwer lösliche Benzaldehydcyanhydrin gewählt, das die Entstehung von Zwischenprodukten erwarten ließ. Hierbei ergab sich folgendes:

Aus einem mit Harzen verunreinigten, sehr schwer zu trennenden Gemisch verschiedener Körper konnten mehrere, von älteren Autoren auf anderem Wege dargestellte Produkte der Hydantoinbildung einwandfrei festgelegt und isoliert werden:



Produkt III von der wahrscheinlichen Konstitution:

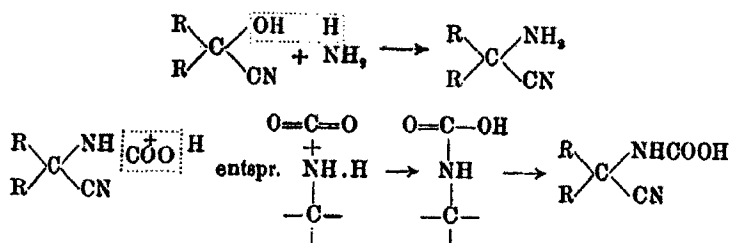


¹⁾ Vgl. Bucherer u. Dahlem, dies. Journ. [2] 140, 251 (1934).

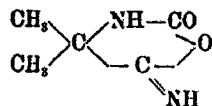
Körper I war das zu erwartende C-Phenylhydantoin vom Schmp. 178°, Körper II das Ureidophenyllessigsäureamid vom Schmp. 223°, Körper III ein dimolekulares Produkt, dessen Konstitution noch unsicher ist, da es schwer löslich und bis jetzt kaum rein darzustellen ist.

Klärung des Reaktionsmechanismus

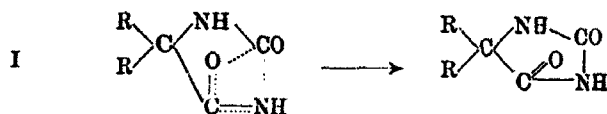
Nimmt man an, daß, wie schon oben erwähnt, primär ein Aminonitril gebildet wird und dann die Kohlensäure eingreift, so käme man zu folgendem Bild:



Die freie Carbaminsäure scheint indessen nicht beständig zu sein, sondern geht unmittelbar nach ihrer Entstehung durch intramolekulare Addition in die Verbindung

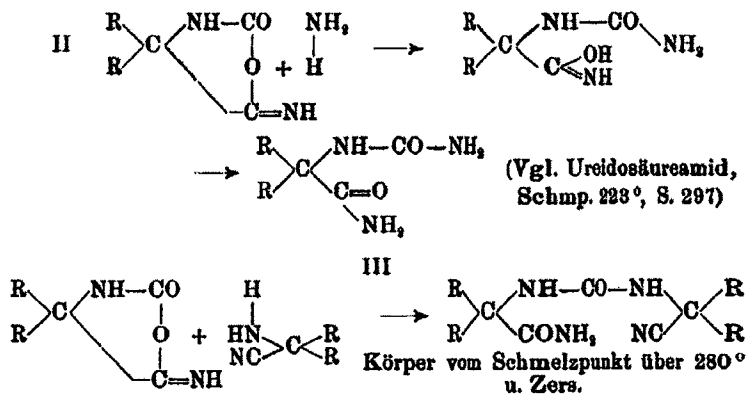


über. Aber auch dieses Zwischenprodukt stellt noch nicht die letzte Phase der Reaktion dar, sondern es besitzt die Fähigkeit, sich intramolekular umzulagern in das beständige Hydantoin, entsprechend dem Schema I:



Zwei Vertikalbindungen entstehen, zwei horizontale verschwinden.

Außer I sind aber noch zwei weitere Reaktionsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen:

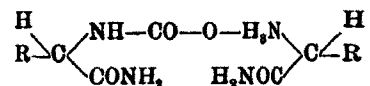


Im Falle II reagiert das vorhandene Ammoniak mit dem noch nicht(?) umgelagerten Zwischenkörper oder mit dem Hydantoin selbst(?) unter Aufspaltung des Ringes.

Im Fall III übernimmt das noch unverändert vorhandene Aminonitril die Rolle des Ammoniaks und bildet das entsprechende substituierte Ureido-säureamid.

Dafür, daß der Reaktionsverlauf sich wie oben beschrieben gestaltet, sprechen einige Beobachtungen Erlenmeyers¹⁾ bei der Untersuchung des α -Aminocaprylsäureamids.

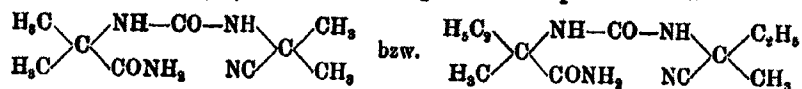
Dieses Säureamid hat die Eigenschaft, aus der Luft begierig Kohlensäure aufzunehmen und in ein Carbaminsäurederivat überzugehen von der Konstitution:



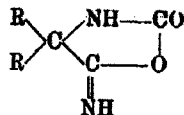
Mit Mineralsäuren zerfällt es leicht wieder in Kohlensäure und das entsprechende Salz des Aminosäureamids. Bei unserm Versuch, das Aminonitril aus dem Acetoncyanhydrin mit Luftkohlensäure abzusättigen, war das Aminonitril nicht vollkommen wasserfrei, und es entstand nach 4wöchentlichem Stehen ein dicker Kristallbrei des C-Dimethylhydantoin vom Schmp. 174—175°; ein geringer Teil des Ausgangsmaterials verharzte. Bei weiteren Versuchen mit den reinen Aminonitrilen aus dem Acetoncyanhydrin und dem Methyläthylketoncyanhydrin wurden jedoch, nach dem Einleiten von

¹⁾ Ann. Chem. 176, 341; 177, 102.

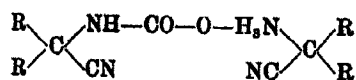
Kohlensäure, Körper abgeschieden, die nicht mehr, wie das Erlenmeyersche Produkt, mit Mineralsäure Kohlensäure abspalteten, sondern die bei 196—197 bzw. 186—187° schmolzen und nach Analyse und chemischem Verhalten vollkommen analog III (S. 298) konstituiert sein müssen. Als die mutmaßliche Konstitution, gemäß der Summenformel $C_9H_{16}O_2N_4$ bzw. $C_{11}H_{20}O_2N_4$, dürfte die folgende anzusprechen sein:



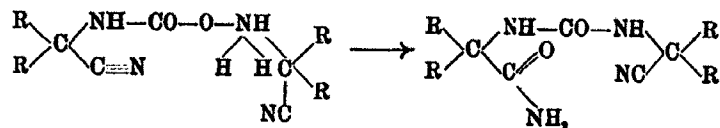
Diese Körper wären also gleichfalls über das oben skizzierte Zwischenprodukt:



durch Einwirkung von noch unverändertem Aminonitril entstanden, oder aber, um die Erlenmeyersche Beobachtung zu berücksichtigen, über das Carbaminsäurederivat:



durch eine allerdings nicht leicht nachzuweisende innere Disproportionierung, indem eine der Nitrilgruppen in die Säureamidgruppe übergeht, während die salzartige Bindung verschwindet und ein echter Harnstoff entsteht:

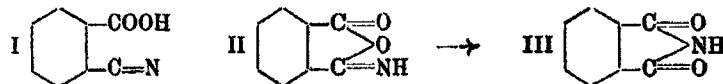


Man kann sich wohl vorstellen, daß durch die Einlagerung von Kohlensäure zwischen die beiden Aminogruppen zweier Aminonitrilmoleküle (auch in nicht wässriger Lösung) neue Beziehungen geschaffen werden zur benachbarten Nitrilgruppe, so daß also nach Bildung des Carbaminsäure-Derivates (-Salzes) erst durch die neugeschaffenen Beziehungen die Möglichkeit gegeben wäre zu einer Disproportionierung. Aus einem Aminosäure-Amid, wie im Falle Erlenmeyers, entsteht zwar ein carbaminsaures Salz (vgl. S. 298); im Gegensatz zu unserm

Falle fehlt hier aber die benachbarte reaktionsfähige Nitrilgruppe, und gerade deshalb bleibt die Reaktion im Erlenmeyerschen Falle in der ersten Phase stehen. Bemerkenswert ist der Unterschied des Reaktionsverlaufs in wässriger Lösung, wobei also Hydantoin entstehen, und in nicht wässriger Lösung, z. B. in einer ätherischen, in der die Reaktion in der bezeichneten Richtung zu einem disubstituierten Harnstoff gemäß Formel III (vgl. S. 298) verläuft.

Die eben gegebene Deutung der Hydantoinbildung über verschiedene Phasen könnte Zweifeln begegnen, jedoch verdanken wir Sandmeyer¹⁾ ein klassisches Beispiel einer analogen Reaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einer Nitrilgruppe, wie sie in der *o*-Cyanbenzoesäure vorhanden sind.

Die *o*-Cyanbenzoesäure (I) geht leicht eine intramolekulare Umlagerung ein, und es entsteht zunächst ein isomeres Imid (II),



das nun seinerseits wieder leicht in das normale Phthalimid (III) übergeht.

Im wesentlichen decken sich also die Sandmeyerschen Ergebnisse (a. a. O.) mit der soeben erörterten Umlagerung der primär entstehenden Carbaminsäure und bieten im Verein mit den Beobachtungen Erlenmeyers (a. a. O.) eine genügende Stütze für die aufgestellte Theorie.

Allgemeines über Hydantoinbildungen

Wie schon weiter oben gesagt, hat Pinner²⁾ in seinen Arbeiten über die Oxysäure-Ureide erstmalig über Hydantoin berichtet. Pinner²⁾ kondensierte Harnstoff mit α -Oxynitrilen und erhielt die Ureidonitrile, die er durch Verseifen in die entsprechenden Carbonsäuren umwandeln wollte; er erhielt jedoch nicht diese, sondern Körper von ringförmiger Struktur, die dann als Hydantoin bezeichnet wurden. Urech³⁾ läßt auf Ketone oder Aldehyde, gemischt mit Kaliumcyanid- und Cyanat, konz. Salzsäure einwirken und erhält Hydantoin, bei

¹⁾ Ber. 18, 1499 (1885); Allendorff, Ber. 24, 2846—49 (1891).

²⁾ Ber. 21, 2920 (1888). ³⁾ Ann. Chem. 165, 99.

welcher Gelegenheit ein komplizierter Reaktionsmechanismus dargelegt wird. Die Ausbeuten scheinen recht klein gewesen zu sein. Die von ihm beschriebene Synthese wurde von uns ohne Erfolg versucht; ebenso mußten unsere Versuche, Harnstoff mit Oxynitrilen zu kondensieren, als ergebnislos abgebrochen werden.

Griess¹⁾ hat eine dritte Art der Hydantoinbildung für das C-Dimethylhydantoin beschrieben, die auch allgemeine Anwendung fand, und zwar die Kondensation von Harnstoff mit α -Aminosäuren. Diese gehen hierbei, unter Abspaltung von Ammoniak, in die Ureidocarbonsäuren und dann durch die Behandlung mit Mineralsäuren in Hydantoine über. Schließlich sei nochmals auf die photochemische Reaktion von Ciamician und Silber (vgl. S. 293) hingewiesen.

In neuerer Zeit haben einzelne Hydantoine als Schlafmittel²⁾ ein gewisses Interesse gewonnen. So z. B. das C-C-Phenyläthylhydantoin unter dem Namen Nirvanol, das allerdings nicht frei von störenden Nebenwirkungen ist.³⁾

Die Hydantoine haben allgemein die Eigenschaft, beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren mehr oder minder leicht in Aminosäure, Ammoniak und Kohlensäure zu zerfallen. Hat man also eine Methode, um auf einfachem Wege Hydantoine herzustellen, so ist es nicht schwer, daraus die entsprechenden α -Aminosäuren zu erhalten.

Die Darstellung der Hydantoine aus den α -Oxynitrilen gestaltet sich in vielen Fällen sehr einfach und beruht darauf, daß man die α -Oxynitrile mit käuflichem Ammoncarbonat solange erwärmt, bis das Ammoncarbonat aus dem Reaktionsgemisch verschwunden ist.

Das C,C'-Dimethylhydantoin und das C,C'-Methyläthylhydantoin wurden mit 60prozent. Schwefelsäure 3 Stunden

¹⁾ Ber. 2, 47 (1869); Halpern, Monatsh. Chem. 17, 243.

²⁾ Hydantoine als Hypnotica, Piotrowski, Chem. Zentralbl. 16, II, 1182.

³⁾ Die Chem. Fabrik von Heyden hat sich eine Reihe von Verfahren schützen lassen, die zur Darstellung von Hydantoinen und deren Derivaten dienen, vgl. z. B. D.R.P. 310427 u. D.R.P. 335998. Leider sind die näheren Einzelheiten der Reaktion aus den Patentschriften nicht ersichtlich.

auf 130° erhitzt, wobei unter Entwicklung von CO₂ jeweils das Sulfat der entsprechenden α-Aminosäure entstand. Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert. Da nun auffälligerweise das Bariumcarbonat von den betreffenden α-Aminosäuren, die wohl als innere Salze,

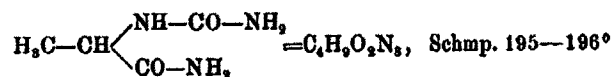


vorliegen, selbst in der Hitze nicht angegriffen wird, blieben in den heiß abgesaugten Filtraten die freien Aminosäuren in Lösung und konnten mit Alkohol in schön krystallisierter und reiner Form gefällt werden. Wie weit sich diese Methode allgemein anwenden läßt, hängt von der betreffenden α-Aminosäure ab.

Bisher wird angenommen, daß es nur Monoacetylprodukte der Hydantoin-Gruppe gebe¹⁾ (Acetylgruppe an der C-ständigen Iminogruppe). Bei der Acetylierung des Dimethylhydantoin- wurde jedoch die Beobachtung gemacht, daß noch ein zweites Produkt entsteht, das sich von dem bei 123—124° schmelzenden Monoacetylprodukt durch einen höheren Schmelzpunkt (186—187°) unterscheidet und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

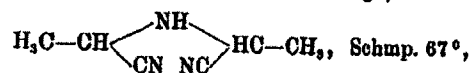
Außer den beiden genannten Hydantoinen wurden über die betreffenden α-Oxynitrile noch der Dimethyl-Hydantoin-Carbonsäureäthylester (aus Acetessigester-cyanhydrin) und das Phenylhydantoin aus Benzaldehydcyanhydrin dargestellt. Die Versuche mit dem Acetaldehydcyanhydrin, Diacetyl-Cyanhydrin, Diacetyl-Dicyanhydrin und Isatincyanhydrin, welche beiden letzteren über die Bisulfitverbindungen hergestellt werden können, sind noch nicht abgeschlossen.

Bei der Behandlung des Acetaldehydcyanhydrins mit Ammoncarbonat wurde die Beobachtung gemacht, das schon bei 80° Reaktion eintritt und daß verschiedene Produkte entstehen, unter denen



¹⁾ Vgl. Heyden, a. a. O.

und, aus dem Ätherauszug der Mutterlauge,



erkannt wurden.

Zusammenfassend kann über die Reaktion der Cyanhydrine (α -Oxynitrile) gesagt werden, daß die Abkömmlinge der Ketone sofort in das betreffende Hydantoin übergehen, während die Cyanhydrine aus Aldehyden schon in der ersten Phase der Reaktion eine andere Richtung einschlagen, so daß man unter den genannten Bedingungen zu Produkten gelangt, die auf anderem Wege, soweit bekannt, nicht dargestellt werden konnten.

Experimenteller Teil

Darstellung des Acetoncyanhydrins

Um zu einem farblosen, reinen Cyanhydrin zu gelangen ist es notwendig, von reinem Aceton und Kaliumcyanid auszugehen. Kommt ein gelbes Aceton zur Verwendung, so entsteht als Nebenprodukt ein gelb gefärbtes Öl, das vom Acetoncyanhydrin sehr schwer zu trennen ist und das bewirkt, daß sich die gesamte Flüssigkeit binnen kurzer Zeit tief gelbrot färbt.

Nach sorgfältigem Trocknen über Na-Sulfat bewahrt man das Oxynitril in braunen Flaschen auf, da es sich unter der Einwirkung des Lichtes zersetzt.¹⁾ Eine Vakuumdestillation nach Ullée (a. a. O.) ist nicht zu empfehlen und auch nicht notwendig.

Acetoncyanhydrin und Ammoncarbonat

$\frac{1}{10}$ Mol. Acetoncyanhydrin und $\frac{2}{10}$ Mol. Ammoncarbonat werden, ohne irgend ein Medium, gut miteinander vermischt und auf dem Wasserbade einige Stunden auf 50—60° gehalten, bis das Ammoncarbonat vollkommen gelöst bzw. verbraucht ist. Läßt man nun erkalten, so erstarrt die entstandene ölige Flüssigkeit nahezu vollständig in großen Krystallen. Aus Alkohol und Ligroin umkrystallisiert, zeigen diese nach scharfem Trocknen den Schmp. 174—175°; sie sind leicht löslich in Alkohol,

¹⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 47, 1814 (1914).

Wasser und Aceton, schwerer in Benzol und Äther, nahezu unlöslich in Ligroin und Petroläther.

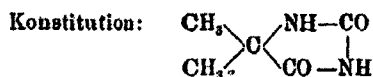
4,92 mg Subst.: 7,418 mg CO₂, 2,378 mg H₂O. — 4,405 mg Subst.: 0,887 ccm N (16°, 712 mm).

C ₅ H ₈ O ₂ N ₂	Ber.	C 46,87	H 6,29	N 21,75
	Gef.	„ 46,83	„ 6,16	„ 21,87

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast

Angew. Subst.: 0,0138 g, angew. Campher: 0,2140 g; Schmp. des Camphers: 175°; Depression: 24°. Ber. 128, Gef. 108.

Der Körper vom Schmp. 174—175° ist identisch mit dem von Urech¹⁾ dargestellten 5,5-Dimethylhydantoin aus Aceton, Kaliumcyanid, Kaliumcyanat und Salzsäure.



Versuche zur Darstellung des Hydantoins unter verschiedenen Bedingungen

a) Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Cyanhydrin und $\frac{1}{10}$ Mol. Ammoncarbonat. Auch ohne Überschuß von Ammoncarbonat, unter sonst gleichen Bedingungen wie oben, wurden dieselben Ausbeuten erhalten.

b) Angewandt. $\frac{1}{10}$ Mol. Cyanhydrin, $\frac{1}{10}$ Mol. Ammoncarbonat und 50 ccm Alkohol, 98prozent. Versuchsbedingungen und Verarbeitung im übrigen wie oben. Ausbeute an Hydantoin etwa 72% d. Th.

c) Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Acetoncyanhydrin, $\frac{1}{10}$ Mol. Ammoncarbonat und 80 ccm Wasser. Die Substanzen treten schon bei Zimmertemperatur in Reaktion; es ist jedoch keine Wärmetönung festzustellen, sondern nur eine geringe Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad auf 30—40° erwärmt, worauf eine stürmische Reaktion erfolgt, die an dem schnellen Verschwinden des ungelöst gebliebenen Ammoncarbonats und der heftigen Gasentwicklung zu erkennen ist. Schon nach einer halben Stunde ist der Versuch beendet. Man dunstet das Wasser im Vakuum ab und erhält dadurch das Dimethylhydantoin in sehr reiner Form und in nahezu quantitativer Ausbeute.

¹⁾ Urech, Ann. Chem. 164, 264.

Verseifung des C-Dimethylhydantoin¹⁾

Kochende konz. Salzsäure wirkt auf das Hydantoin fast nicht ein, siedende 40 Prozent. Schwefelsäure hydrolysiert es nur zum geringen Teil.

Eine vollständige Verseifung konnte mit 60 Prozent. Schwefelsäure erreicht werden. Zu dem Zwecke wurde das Hydantoin mit der Schwefelsäure etwa 1 Stunde auf 120—130° und zeitweise wenige Grade höher erhitzt, wobei eine heftige CO₂-Entwicklung stattfand und die Flüssigkeit sich schwach braun färbte. Nachdem die CO₂-Entwicklung aufgehört hatte, wurde abgekühlt und mit der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert. Der dicke Brei von Bariumsulfat und -carbonat wurde einige Zeit auf 100° erhitzt, mit etwas destilliertem Wasser versetzt und heiß abgesaugt.

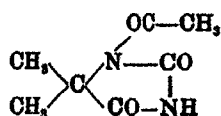
Im Filtrat, das auf ungefähr die Hälfte eingedampft wird, ist weder Barium noch Schwefelsäure nachzuweisen; auf Zusatz von Alkohol fällt, event. erst nach dem Anreiben, α -Aminoisobuttersäure in schönen Krystallen aus; sie besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt und schmecken süß.

4,325 mg Subst.: 0,524 ccm N (17°, 718 mm).

C₇H₉O₃N Ber. N 18,5 Gef. N 18,2

Acetylierung des C-Dimethylhydantoin

Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Hydantoin, 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach dem Kochen unter Rückfluß (etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) wurde ein Produkt vom Schmp. 123—124° erhalten, dessen Analysen auf die Formel



stimmen.

3,940 mg Subst.: 0,631 ccm N (24°, 717 mm).

C₇H₁₀O₃N₂ Ber. N 16,5 Gef. N 16,8

Über Versuche, auch die zweite Iminogruppe zu acetylieren, vgl. S. 302. Unsere Analysenwerte

¹⁾ Vgl. Bucherer u. Fischbeck, dies. Journ. 140, 69 ff. (1934), Bucherer u. Barsch, dies. Journ. 140, 151 ff. (1934).

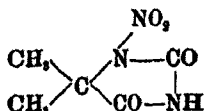
4,425 mg Subst.: 7,980 mg CO₂, 2,135 mg H₂O. — 4,18 mg Subst.:
0,502 ccm N (22°, 716 mm).

C ₉ H ₁₃ O ₄ N ₂	Ber. C 50,9	H 5,7	N 13,2
	Gef. „ 49,4	„ 5,4	„ 12,9

weichen etwas zu sehr von den berechneten ab, als daß man mit voller Sicherheit annehmen könnte, der Körper habe die Struktur eines Diacetyl-Dimethylhydantoin.

Nitrierung des C-Dimethylhydantoin

Nach Franchimont und Klobbie¹⁾ wurde das Hydantoin (13 g) mit rauchender Salpetersäure (60 g) auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Von der angewandten Menge Substanz wurde auf diese Weise jedoch nur ein geringer Teil in das Mono-Nitro-C-Dimethylhydantoin vom Schmp. 140—141° übergeführt, dem nach Franchimont die Konstitution zukommt:



4,165 mg Subst.: 0,937 ccm N (20°, 716 mm).

C ₉ H ₁₁ O ₄ N ₃	Ber. N 24,3	Gef. N 23,9
--	-------------	-------------

Methyläthylketoncyanhydrin und Ammoncarbonat

$\frac{1}{10}$ Mol. Cyanhydrin und $\frac{2}{10}$ Mol. Ammoncarbonat. Die Reaktion wird analog wie bei Acetoncyanhydrin durchgeführt. Die entstandenen Krystalle werden aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisiert und schmelzen nach dem Trocknen bei 145—146°. Ausbeute 88% d. Th.

Führt man diese Reaktion in wäßriger Lösung und bei 30—40° durch, so wird auch hier die Ausbeute nahezu quantitativ. Das C-Methyl-äthylhydantoin wurde von Ciamician und Silber (a. a. O.) auch aus Methyläthylketon und wäßriger Blausäure durch längere Lichteinwirkung erhalten.

4,300 mg Subst.: 8,150 mg CO₂, 2,325 mg H₂O. — 4,000 mg Subst.:
0,754 ccm N (24°, 717 mm).

C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₂	Ber. C 50,7	H 7,0	N 19,7
	Gef. C 50,64	„ 7,21	„ 19,7

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 7, 240.

Die Verseifung dieses Hydantoin erfolgt analog der des Dimethylhydantoin durch Erhitzen mit 60 Prozent Schwefelsäure. Auch die hierbei entstehende α -Aminoisovaleriansäure hat, wie die α -Aminoisobuttersäure, die Eigenschaft, Bariumcarbonat nicht zu zersetzen. Sie ist wasserlöslich, so daß sie wie jene vom Bariumsulfat durch Absaugen getrennt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkohol krystallin gefällt werden kann. Die Identität der erhaltenen Aminosäure mit der von F. Ehrlich¹⁾ dargestellten α -Aminoisovaleriansäure²⁾ kann man auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise als gesichert betrachten. Sie schmeckt süß und schmilzt nicht unter 300°; nach Slimmer³⁾ ist der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen 307,5°.

Carbaminsäures Ammoniak und Acetoncyanhydrin

Die Darstellung des carbaminsäuren Ammoniaks erfolgte nach Basaroff⁴⁾. Man leitet in abgekühlten absoluten Alkohol trockenes Kohlensäure- und Ammoniakgas; die in reichlichen Mengen entstehenden Krystalle werden mit dem Alkohol im Rohr auf 100—110° erhitzt, rasch abgepreßt und mit dem sorgfältig getrockneten Acetoncyanhydrin in einen Kolben gebracht.

Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Cyanhydrin und etwas mehr als $\frac{1}{10}$ Mol. Carbaminat. Das Gemisch der auf diese Weise vorbereiteten Substanzen wurde nun auf dem Wasserbade 3 Stunden auf 50—60° gehalten. Nach dieser Zeit war das Ganze eine homogene Lösung, aus der nach dem Abkühlen schön ausgebildete Krystalle zur Abscheidung kamen, bis schließlich der ganze Kolbeninhalt erstarrt war.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwies sich der Körper als das C-Dimethylhydantoin vom Schmp. 174—175°; Ausbeute etwa 75% d. Th. Dieselbe Versuchsanordnung mit dem Methyläthylketoncyanhydrin und Ammoncarbaminat ergab C-Methyläthylhydantoin vom Schmp. 145—146° und eine

¹⁾ Biochem. Ztschr. 8, 458; Chem. Zentralbl. 1908, I, 1682.

²⁾ Gulewitsch u. Wasmus, Ber. 39, 1184, 1189 (1906).

³⁾ Slimmer, Ber. 35, 406 (1902).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 1, 288 (1870).

Ausbeute von 78% d. Th. Durch Erhöhung der Reaktions-temperatur auf 60—65° stieg die Ausbeute in beiden Fällen um etwa 10%.

Acetoncyanhydrin und Harnstoff

Molekulare Mengen Acetoncyanhydrin und Harnstoff wurden ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade 10 Stunden auf 50 bis 60° gehalten. Mit Äther konnte dem Gemisch das unveränderte Acetoncyanhydrin entzogen werden; ebenso erwies der zurückgebliebene Harnstoff sich nach Gewicht und Schmelzpunkt nahezu unverändert.

Den gleichen negativen Erfolg hatten Versuche, Methyläthylketoncyanhydrin mit Harnstoff zu kondensieren, obwohl wir hier die Reaktionstemperatur auf 60—70° erhöht hatten (vgl. Pinner, a. a. O.).

Acetoncyanhydrin und Urethan

$\frac{1}{10}$ Mol. Acetoncyanhydrin und $\frac{1}{10}$ Mol. Urethan wurden mit soviel Alkohol versetzt, daß eine homogene Lösung entstand, die dann auf dem Wasserbade 5 Stunden bei 50—60° gehalten wurde. Es zeigte sich jedoch, daß keine Kondensation des Urethans mit dem Oxynitril eingetreten war. Ein analoger Versuch mit dem Methyläthylketoncyanhydrin blieb ebenfalls ergebnislos.

Darstellung reinen α -Aminoisobuttersäurenitrils

In frisch bereitetes Acetoncyanhydrin wird bis zur Sättigung ein kräftiger Strom trocknen Ammoniakgases geleitet. Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 65° steigt, da sonst Bildung von Iminonitrilen begünstigt wird¹⁾. Nach vollendeter Sättigung mit Ammoniak hält man noch einige Zeit die Temperatur auf 60°, läßt dann abkühlen und äthert das entstandene Aminonitril aus. Sehr wichtig ist es nun, die ätherische Lösung vollkommen zu trocknen, da sonst bei der Destillation ein beträchtlicher Teil des Aminonitrils durch Zersetzung verloren geht. Am besten verwendet man Chlorcalcium als Trockenmittel, da es das überschüssige Am-

¹⁾ Snessarew, a. a. O.

moniak und die Feuchtigkeit zugleich bindet. Die so getrocknete Ätherlösung des Aminonitrils wird nun der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei das Aminonitril bei 11 mm Druck und 48—50° übergeht. Ausbeute: 64 % d. Th.

Fügt man dem Oxynitril während des Einleitens von Ammoniak entwässertes Glaubersalz als wasserentziehendes Mittel hinzu, so steigt die Ausbeute an Aminonitril auf 85 % d. Th.

α -Aminoisobuttersäurenitril nach Curtius (a. a. O.)

Angewandt: 1 Mol. Aceton, 1 Mol. KCN in konz. wäßriger Lösung und 1 Mol. NH_4Cl in konz. wäßriger Lösung.

Die konz. wäßrigen Lösungen von KCN und Ammonchlorid wurden zusammengeworfen; sofort wurde die bereitgestellte Menge Aceton hinzugefügt und das Ganze kräftig durchgeschüttelt. Das Aminonitril wurde ausgeäthert und der Vakuumdestillation unterworfen; Ausbeute 60 % d. Th. Wir konnten aber feststellen, daß die Ausbeute wesentlich erhöht wird durch Sättigen des Reaktionsgemisches mit Ammoniak. Erwärmt man danach noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50°, so erhält man eine Ausbeute von etwa 80—85 % an reinem Aminonitril. Es riecht nach Campher, ist aber nicht sehr lange haltbar, da es sich unter Ammoniakabspaltung zersetzt¹⁾. Wir haben daher bei unseren weiteren Versuchen stets frisch bereitetes Aminonitril angewandt.

α -Aminoisobuttersäurenitril und Ammoncarbonat

Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Aminonitril, $\frac{1}{10}$ Mol. Ammoncarbonat und 50 ccm Alkohol (98 %). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade bei 50—60° so lange gehalten, bis homogene Lösung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen krystallisiert ein Teil des entstandenen C-Dimethylhydantoin aus; Ausbeute 73 % d. Th. Der Verlust von 27 % konnte zum Teil durch nochmaliges Behandeln des zurückgewonnenen Aminonitrils mit Ammoncarbonat aufgeholt werden, so daß die Ausbeute sich auf 98 % erhöhte.

Ein zweiter Versuch, der in wäßriger Lösung ausgeführt wurde, brachte eine Ausbeute von 98 %.

¹⁾ Snessarew u. Andere, a. a. O.

α -Aminoisovaleriansäurenitril

Das Verfahren zur Darstellung des α -Aminoisovaleriansäurenitrils aus dem Methyläthylketoncyanhydrin ist das gleiche wie bei α -Aminoisobuttersäurenitril.

 α -Aminoisovaleriansäurenitril und Ammoncarbonat

Dieser Versuch wurde nur in wäßriger Lösung durchgeführt. Unter sonst gleichen Bedingungen, wie sie bei der Reaktion zwischen α -Aminoisobuttersäurenitril und Ammoncarbonat beschrieben wurden, erhielten wir hier das entsprechende Hydantoin vom Schmp. 145—146° in einer Ausbeute von 97%.

 α -Aminoisobuttersäurenitril und gasförmige CO₂

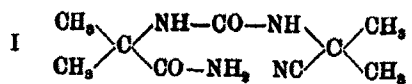
In reines α -Aminoisobuttersäurenitril wurde ein kräftiger Strom Kohlendioxyd eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit zähflüssiger und schließlich trüb. Wenige Augenblicke später war die ganze Flüssigkeit von Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als feinste Nadelchen erwiesen, angefüllt, bis schließlich das Einleitungsöhrchen verstopft war.

Nach dem Absaugen und dem Auswaschen mit Äther (um das nicht umgesetzte Aminonitril zu entfernen), in dem die Kryställchen unlöslich sind, wurde in Waschäther und Mutterlauge weiter Kohlendioxyd eingeleitet. Auf diese Weise konnte das gesamte Aminonitril in einen krystallinen Körper vom Schmp. 196—197° übergeführt werden. Dieser ist löslich in Wasser, Alkohol und Aceton; unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther.

4,105 mg Subst.: 7,69 mg CO₂, 2,76 mg H₂O. — 4,68 mg Subst.: 1,179 ccm N (27°, 719 mm).

C ₉ H ₁₆ O ₂ N ₄	Ber. C 50,9	H 7,5	N 26,43
	Gef. „ 51,1	„ 7,54	„ 26,4

Mit verdünnten Mineralsäuren spaltet der neue Körper keine Kohlensäure ab; er ist leicht löslich in Alkalien und spaltet in Alkalilösung erst beim gelinden Erwärmen Ammoniak ab und bildet dabei ein Alkalisalz. Das Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren und die Salzbildung mit Alkalien deuten darauf hin, daß für diesen Körper die Konstitution I die wahrscheinlichste ist:



Ein carbaminsaures Salz (vgl. Erlenmeyer, a. a. O.) kann deshalb nicht vorliegen, weil alle carbaminsauren Salze mit verd. Mineralsäuren CO_2 abspalten; dieser Körper aber nicht¹⁾.

20 Prozent. Salzsäure spaltet Ammoniak ab und der zuerst gelöste Körper wird in einen weniger löslichen umgewandelt, der aus der sauren Lösung spontan auskristallisiert. In der Mutterlauge ist Ammonchlorid nachzuweisen. Dieser neue Körper ist halogenfrei und zeigt den Schmp. 207° . Er ist löslich in verd. Soda- und Alkalilösung, scheint also eine Carbonsäure und nicht etwa ringförmig konstituiert zu sein. Die weitere Untersuchung dieser Körper ist vorgesehen.

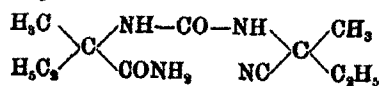
α -Aminoisovaleriansäurenitril und gasförmiges CO_2

Ein Kohlendioxidstrom, durch reines α -Aminoisovaleriansäurenitril geleitet, bewirkt die analoge Reaktion wie bei dem α -Aminoisobuttersäurenitril. Man erhält einen krystallisierten Körper vom Schmp. 186 — 187° , der ähnliche Eigenschaften besitzt wie der Körper vom Schmp. 196 — 197° .

3,890 mg Subst.: 7,753 mg CO_2 , 2,98 mg H_2O . — 3,940 mg Subst.: 0,358 ccm N (22° , 716 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$	Ber.	C 55,0	H 8,3	N 23,3
	Gef.	„ 55,2	„ 8,56	„ 23,1

Konstitution mit großer Wahrscheinlichkeit analog dem Körper vom Schmp. 186 — 197° :



α -Aminoisobuttersäurenitril
in wäßriger Lösung und Kohlendioxyd

Angewandt: $\frac{1}{10}$ Mol. Aminonitril und 10 ccm destilliertes Wasser. Reaktionstemperatur: 16 — 18° . In die Lösung wird ein lebhafter Strom Kohlendioxyd eingeleitet. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde krystallisiert in groben Nadeln C-Dimethylhydantoin vom Schmp. 174 — 175° aus; Ausbeute fast 100%.

¹⁾ Vgl. Drechsel, a. a. O. (Dies. Journ. 16. 184); vgl. Divers, a. a. O. (Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 1870, 269).

α-Aminoisovaleriansäurenitril in wäßriger Lösung
und gasförmige Kohlensäure

Auch bei diesem Versuch, der ganz analog dem vorigen zur Durchführung kam, erhielten wir quantitative Ausbeuten an dem entsprechenden C-Methyläthylhydantoin vom Schmelzpunkt 145—146°.

Acetessigestercyanhydrin und Ammoncarbonat

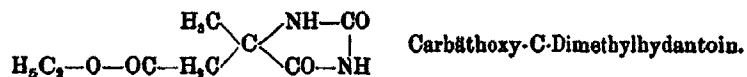
Nach Bucherer und Grolé¹⁾ dargestelltes Acetessigestercyanhydrin wurde mit einem geringen Überschuß von Ammoncarbonat vermischt und mit 20 ccm 50prozent. Alkohol versetzt. Nach 2stündigem Erwärmen auf 50—60° war eine homogene Lösung entstanden, die nach dem Abkühlen sich nicht wieder entmischte (Acetessigestercyanhydrin ist nur sehr wenig löslich in Wasser). Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle ab; grobe Prismen aus Alkohol, Schmp. 137°.

Der neue Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin und Petroläther, löslicher in Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

4,145 mg Subst.: 7,338 mg CO₂, 2,142 mg H₂O. — 4,640 mg Subst.: 0,618 ccm N (24°, 716 mm).

C ₆ H ₁₂ O ₃ N ₂	Ber. C 48	H 6	N 14
Gef. „	48,28	„ 5,78	„ 13,99

Die Analyse bestätigt die erwartete Konstitution:



Die Verseifung dieses nunmehr leicht zugänglichen Hydantoin zur 1-Amino-1-Methylbernsteinsäure ist inzwischen auch durchgeführt worden.

Benzaldehydcyanhydrin und Ammoncarbonat

$\frac{1}{10}$ Mol. reines Benzaldehydcyanhydrin wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und mit etwas mehr als $\frac{1}{10}$ Mol. Ammoncarbonat versetzt. Nach 7stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade auf 50—60° wurde mit destilliertem Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt, gut durchgerührt und auf der

¹⁾ Ber. 39, 986 (1906).

Nutsche scharf abgesaugt. Es hinterbleibt ein gelb gefärbter Körper, der das Hauptreaktionsprodukt darstellt.

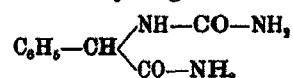
Das Filtrat ist trüb, nach einiger Zeit aber verschwindet die Trübung; kleine dunkle Öltröpfchen sammeln sich am Boden des Gefüßes an. Man trennt von den Öltröpfchen und dampft die Mutterlauge vorsichtig ein.

Das Hauptreaktionsprodukt wird mit Wasser digeriert, abgesaugt und mit Alkohol kalt nachgewaschen; es ist nunmehr krystallinisch und löst sich wenig in heißem Alkohol. Durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Alkohol, dem man besser noch etwas Wasser zusetzt, erhält man, falls man zum Schluß nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther wäscht, einen reinen Körper vom Schmp. 223°.

4,889 mg Subst.: 8,33 mg CO₂, 2,231 mg H₂O. — 4,290 mg Subst.: 0,848 ccm N (24°, 716 mm).

C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂	Ber. C 55,9	H 5,7	N 21,7
	Gef. „ 55,6	„ 5,7	„ 20,75

Die Verbindung dürfte identisch sein mit dem von Pinner¹⁾ dargestellten Ureido-Phenyllessigsäure-Amid vom Schmp. 223°.



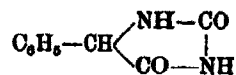
Mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht, gibt dieser Körper das bereits von Pinner (a. a. O.) dargestellte C-Phenyl-Hydantoin vom Schmp. 178°, das auch durch Mischschmelzpunkt mit dem unten beschriebenen C-Phenylhydantoin identifiziert werden konnte.

Nachdem die vereinigten Mutterlaugen auf ein geringes Volumen eingedampft worden sind, krystallisiert auf Zusatz von verdünnter Essigsäure ein Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 178° schmilzt und daher gleichfalls das von Pinner erhaltene C-Phenylhydantoin darstellt (vgl. oben).

4,710 mg Subst.: 11,058 CO₂, 1,865 mg H₂O. — 4,285 mg Subst.: 0,507 ccm N (18°, 720 mm).

C ₉ H ₉ O ₂ N ₂	Ber. C 61,3	H 4,5	N 15,9
	Gef. „ 61,0	„ 4,48	„ 16,2

Konstitution:



¹⁾ Ber. 20, 2351 (1887); 21, 2320 (1888).

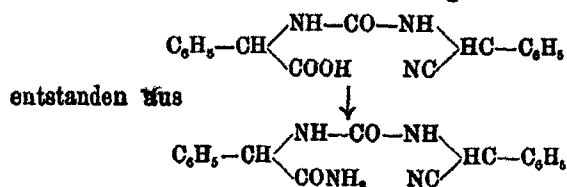
Die Ausbeuten an C-Phenylhydantoin und α -Ureidophenyl-essigsäureamid wurden durch den langwierigen Reinigungsprozeß gering und betragen jeweils nur etwa $\frac{1}{10}$ der ursprünglich in fester Form erhaltenen Produkte. Der Reaktionsmasse ist ein harziger Bestandteil beigemischt, der nur sehr schwer und unter großen Substanzverlusten entfernt werden konnte. Am besten vollzog sich die Reinigung mit genügend verdünntem Alkohol (etwa 40prozent.), in dem diese Harze nur in der Hitze löslich sind; während Phenylhydantoin und Ureidoamid schon in der Kälte ausgezogen werden.

Aus dem ausgewaschenen, in Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen, harzartigen Rückstand läßt sich durch Extraktion mit verdünntem, mäßig warmem Alkali noch ein dritter Körper isolieren, der beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung Ammoniak abspaltet und dann daraus mit Essigsäure gefällt werden kann. Der zu seiner Reinigung mehrere Male umgefällte Körper schmilzt bei einer über 280° gelegenen Temperatur unter Zersetzung. Die Analyse dieses Körpers war nur ungenau, und die daraus gezogenen Schlüsse sind daher unsicher.

4,32 mg Subst.: 10,58 mg CO_2 , 2,16 mg H_2O . — 2,7775 mg Subst.: 0,332 ccm N (24° , 717 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	Ber. C 66,2	H 5,1	N 14,45
	Gef. „ 66,85	„ 5,1	„ 13,59

Als mutmaßliche Konstitution ergibt sich:



infolge Ammoniakabspaltung durch Alkali, analog den Versuchen mit den Aminonitrilen + CO_2 (vgl. S. 310ff.).

Die Reaktion des Benzaldehydcyanhydrins mit Ammoncarbonat wurde in vielfachen Wiederholungen untersucht; wahrscheinlich fügt sie sich aber in die bisherige Erklärung der Reaktion zwischen Cyanhydrinen und Ammoncarbonat ein. Zur Aufklärung dieser eigenartigen Verhältnisse ist die Untersuchung von anderen Aldehydcyanhydrinen in Aussicht genommen.

Acetaldehydcyanhydrin und Ammoncarbonat

Die Darstellung des Acetaldehydcyanhydrins über die Aldehyd-Bisulfitverbindung zeitigte auch hier gute Ergebnisse. Über die Reaktion des Acetaldehydcyanhydrins mit Ammoncarbonat seien hier nur vorläufige Ergebnisse mitgeteilt.

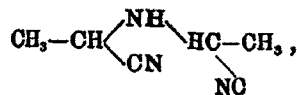
Das Acetaldehydcyanhydrin ist löslich in Wasser und gibt mit Ammoncarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung verschiedene Reaktionsprodukte, von denen einige festgestellt sind; zugleich sei die Aufarbeitung der Reaktionsmasse beschrieben.

Das 2 Stunden auf 50—60° gehaltene Gemisch von Ammoncarbonat und Acetaldehydcyanhydrin in wäßrig-alkoholischem Medium gab nach dieser Zeit eine homogene Lösung, die nach dem Erkalten, zur Entfernung evtl. nicht umgesetzten Oxy- bzw. Aminonitrils, mit Äther extrahiert wurde. Dieser Auszug schied nach dem Abdampfen des Äthers einen krystallinen Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Fällen mit Petroläther bei 65—67° schmolz.

4,380 mg Subst.: 9,355 mg CO₂, 2,78 mg H₂O. — 3,820 mg Subst.: 1,288 cem N (25°, 716 mm).

C ₆ H ₉ N ₃	Ber. C 58,46	H 7,3	N 34,1
	Gef. „ 58,25	„ 7,1	„ 33,95

Dieser Körper stellt das schon von Passavant¹⁾ erhaltene „ α -Amino-Dipropionitril“ dar, von der Konstitution:



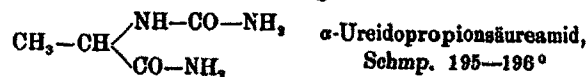
mit dem Schmp. 67°.

Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt krystallisiert nach längerem Stehen noch ein Körper vom Schmp. 195—196°, der in Alkohol löslich ist und sich daraus rein erhalten läßt.

3,705 mg Subst.: 4,985 mg CO₂, 2,30 mg H₂O. — 4,200 mg Subst.: 1,285 mg N (22°, 714 mm).

C ₄ H ₇ O ₂ N ₂	Ber. C 36,7	H 6,9	N 38
	Gef. „ 36,7	„ 6,95	„ 31,1

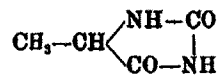
Daraus ergibt sich wohl folgende Konstitution:



¹⁾ Ann. Chem. 200, 120 (1880).

Dieses Ureidosäureamid wurde von Franchimont (s. a. O.) aus Aldehydammoniak, KCN, KOCN und verdünnter Schwefelsäure dargestellt; Franchimont gibt den Schmp. 196° an.

Der Körper ist löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Mit verdünnter Salzsäure läßt er sich unter Abspaltung von Ammoniak in das C-Methylhydantoin von der Konstitution:



überführen.

Das C-Methylhydantoin wurde von Heintz¹⁾ und Urech²⁾ aus Acetaldehydammoniak mit KCN, KOCN und verdünnter Schwefelsäure gewonnen und schmilzt nach Heintz bei 140°, nach Urech bei 145°. Von einer Analyse konnte abgesehen werden, da das erhaltene C-Methylhydantoin den Schmp. 145 bis 146° aufweist, der also mit dem von Urech angegebenen übereinstimmt.

Zu der Reaktion des Acetaldehydcyanhydrins mit Ammoncarbonat sei noch bemerkt, daß hierbei, im Gegensatz zu der Reaktion des Benzaldehydcyanhydrins mit Ammoncarbonat, das α -Ureidopropionsäureamid als Hauptprodukt entsteht, und zwar in einer Ausbeute von 68% d. Th.

¹⁾ Ann. Chem. 169, 125 (1871).

²⁾ Ber. 6, 1113 (1873).





Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 139 und 140

Autorenregister

- Anger, V., s. F. Feigl.
Asinger, F., Zur Kenntnis gemischt halogenerter Toluole, Benzaldehyde und einiger Derivate 139, 296.
Auwers, K. v. u. K. Dietrich, Über Struktur u. Umlagerung von N-Acyl-pyrazolen 139, 65.
Barsch, H., s. H. Th. Bucherer.
Behmel, G., s. H. John.
Biltz, H. u. H. Pardon, Neue Acetylderivate der Harnsäure 140, 209.
Brandt, W., s. H. Th. Bucherer.
Braun, F., s. F. Henrich.
Braun, W., s. W. Dilthey.
Bucherer, H. Th. u. H. Barsch, Über Oxynitrile ringförmiger Ketone 140, 151.
Bucherer, H. Th. u. W. Brandt, Über Cyanhydrine 140, 129.
Bucherer, H. Th. u. K. Dahlem, Über die α -Oxyhexahydrobenzoesäure 140, 251.
Bucherer, H. Th. u. H. Fischbeck, Hexahydrodiphenylamin u. seine Derivate 140, 69.
Bucherer, H. Th. u. W. Steiner, Über Reaktionen der α -Oxy- u. α -Aminonitrile. Synthese von Hydantoinen 140, 291.
Busch, M., N. Patrascanu u. W. Weber, Über die Kupplung von d-Aminosäuren mit Diazoniumsalzen 140, 117.
Crăciunescu, E., s. E. Macovski.
Čupr, V. u. J. Širůček, Aromatische Sulfonate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems 139, 245.
Dahlem, K., s. H. Th. Bucherer.
Dannehl, M., s. F. Henrich.
Dietrich, K., s. K. v. Auwers.
Dietrich, U., s. R. Stollé.
Dilthey, W., W. Braun u. O. Trösken, Zur Kenntnis des Tetraphenyl-cyclopentadienons und seiner Reduktionsprodukte 139, 1.
Dubský, J. V. u. J. Trtílek, Di- und Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren 140, 47. — Komplexe Additionsverbindungen des Kupfernitrats und -sulfats mit Chinolin 140, 185.
Eichler, Hermann, Ein neues Verfahren zur Herstellung der Chinoxazone 139, 113.
Engel, O., s. E. Wedekind.
Feigl, F., Zur Kenntnis d. Photopyridinreaktion 139, 843.
Feigl, F. u. V. Anger, Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion 139, 180.
Feist, F., Derivate des 1,6-Dimethyl-naphthalins 139, 261.
Ferber, E. u. E. Römer, Über einige neue Acetylen-Quecksilber-Komplexsalze 139, 277.
Fischbeck, H., s. H. Th. Bucherer.
Freytag, Hans, Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin.

- Über den qualitativen Nachweis weiterer primärer aromatischer Amine, über das Verhalten von Pyridinderivaten im UV-Licht und über die Natur des „Photopyridins“ 139, 44. — Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion 139, 344.
- Georgescu, A.**, s. J. Tănăsescu.
- Gopal Rao, G.**, s. K. M. Pandalai.
- Graf, R.**, Über eine neue Methode zur Reduktion von Nitrilen 140, 89.
- Gunzert, K. Th.**, s. R. Stollé.
- Haberland, G.**, s. K. H. Slotta.
- Haertlein, H.**, s. F. Henrich.
- Hamann, K.**, s. O. Schmitz-Dumont.
- Hansch, Fr.**, s. R. Stollé.
- Heiduschka, A.** u. R. Kuhn, Zur Kenntnis des Kaffeeöles 139, 269.
- Henrich, F.** u. F. Braun, Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Fluoreszenz u. chemischer Konstitution bei Benzoxazolinderivaten 139, 338.
- Henrich, F.** mit M. Dannehl, H. Haertlein u. W. Hoffmann, Über Derivate des p-Xylorcin (β -Orcin), ein Beitrag zur Kenntnis der Orcinfarbstoffe 140, 1.
- Hinsberg, O.**, Über β -Isobutylsulfid 140, 65.
- Hoffmann, W.**, s. F. Henrich.
- Hoyer, Hans**, Über das 4-Cyanhydrindon-(I) 139, 94. — Über die 1-Methyl-Hydrinden-4-Carbonsäure 139, 242.
- Hückel, W.** u. B. Radszat, Zur Frage nach der Darstellung der Enolformen von Ketonen 140, 247.
- Jäckh, J.**, s. E. Wedekind.
- John, Hanns**, Chinolinderivate, XLII, Derivate des 2-Phenyl-4'-amino-chinolins 139, 97. — Chinolinderivate, XLIII. α -alkylierte-2-Phenyl-chinoly-4'- β -aminoessigsäuren 139, 183. — Chinolinderivate, XLIV. Synthese α -arylierter 2-Phenyl-chinoly-4'- β -aminoessigsäuren 139, 237.
- John, H.** u. G. Behmel, Chinolinderivate, XLV. Derivate der 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure 139, 284.
- Komppa, G.** u. G. A. Nyman, Über Selenonaphthen 139, 229.
- Kriwoščukowa, A. F.**, s. W. N. Ufimzew.
- Kuhn, R.**, s. A. Heiduschka.
- Kuraš, M.**, s. G. Spacu.
- Lauersen, F.**, s. K. H. Slotta.
- Loek, G.** u. K. Schmidt, Über den 2,6-Dimethyl-benzaldehyd 140, 229.
- Lohaus, H.**, Über Isomerisationsprodukte der Pyridinsalze ungesättigter Säuren 139, 289.
- Lupaş, J.**, s. St. Secareanu.
- Macovski, E.**, A. Silberg, E. Ramontianu u. E. Crăciunescu, Synthesen in der Homoneurine Reihe. Homoneurine der Chinaalkaloide als qualitative Reagenzien für Jodionen 139, 254.
- Mauthner, F.**, Die Synthese des vicinalen Resacetophenons 139, 290. — Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen, II 139, 293.
- Merkle, M.**, s. R. Stollé.
- Müller, Arno**, Die Viscosität der ätherischen Öle 140, 56.
- Murata, Kazuya**, Synthesen von Thioharnstoffderivaten, I 140, 8.
- Nyman, G. A.**, s. G. Komppa.
- Pandalai, K. M.** u. G. Gopal Rao, Vergleich der Methoden zur quantitativen Bestimmung von Nitriten und eine Schnellmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Nitriten 140, 240.
- Pardon, H.**, s. H. Biltz.
- Patrascanu, N.**, s. M. Busch.
- Pfeiffer, P.** u. P. Schneider, Trimethyl-*allo-brasilin*. 4. Mitteilung zur Brasilin- und Hämatoxylfrage 140, 9.
- Pfeiffer, P.** u. Fr. Tappermann,

- Zur Kenntnis der Salze pyridinartiger Amine 140, 29.
 Pietsch, Ernst, s. H. John.
- Radzsa**, B., s. W. Hüchel.
Ramontianu, E., s. E. Macovski.
Rheinboldt, H., Konstitutionsformeln des Perowakits und verwandter Verbindungen 139, 318.
Rheinboldt, H. u. K. Schwenser, Über die Reduktion anorganischer Halide durch Magnesium bei Gegenwart von Äther 140, 273.
Rohde, G., Über Verbindungen aus Salicyliden- u. Hydrocyanalicylidenanilin sowie aus analogen u. verwandten Substanzen 139, 17, 27.
Römer, E., s. E. Ferber.
Roser, O., s. R. Stollé.
- Scheibler**, Helmuth u. Hans Stein, Umsetzungen von Esterenolaten mit Halogen-acyl-Verbindungen 139, 105.
Schiemann, Günther, Das Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen. 19. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen 140, 97.
Schmidt, K., s. G. Lock.
Schmitz-Dumont, O. u. K. Hamann, Über eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung aktiver Wasserstoffatome 139, 162, 167. — Über die Acylverbindungen polymerer Indole, zugleich Beitrag zur Methode der Bestimmung aktiver Wasserstoffatome 139, 167.
Schneider, P., s. P. Pfeiffer.
Schuster, H., s. D. Vorländer.
Schwenger, K., s. H. Rheinboldt.
Secareanu, St. u. J. Lupas, Neue Untersuchungen über 2,4,6-Trinitrobenzalaniline 140, 90. — Neue Untersuchungen über Kondensationsprodukte der 2,4,6-Trinitrobenzalaniline mit primären Aminen 140, 223.
Silberg, A., s. E. Macovski.
Širůček, J., s. V. Čupr.
Slotta, K. H. u. G. Haberland, Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure 139, 211.
- Slotta**, K. H. u. F. Lauersen, 2-Nitro-homoveratrumsäure 139, 220.
Spacu, G. u. M. Kuras, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Metallsalicylate 139, 322.
Stein, Hans, s. H. Scheibler.
Steiner, W., s. H. Th. Bucherer.
Stevens, T. S., Zur Gewinnung der Homopiperonylsäure 140, 46.
Stollé, R. u. W. Dietrich, Beiträge zur Kenntnis des Guanazols 139, 193.
Stollé, R. u. K. Th. Gunzert, Über p-Dimethylamino- und p-Diäthylamino-phenyl-hydrazin 139, 141.
Stollé, R. u. M. Merkle, Zur Konstitution der Isatyde 139, 329.
Stollé, R., M. Merkle u. Fr. Hanusch, Über eine neue Methode zur Darstellung von Imidazolidhydriden 140, 59.
Stollé, R. u. O. Roser, Abkömmlinge des Amino-5-tetrazols 139, 63.
- Tănăsescu**, J. u. A. Georgescu, Über die Nitrierung des Chalkons 139, 139.
Tappermann, Fr., s. R. Pfeiffer.
Theyerl, Sr. Antonella, s. R. Graf.
Trösken, O., s. W. Dilthey.
Trtílek, J., s. J. V. Dubský.
- Ufimzew**, W. N. u. A. F. Kriwoschlukowa, Über die Sulfonierung des Naphthalins 140, 172.
- Vorländer**, D. u. H. Schuster, Über die isomeren p-Aminoazoxybenzole 140, 193.
- Weber**, Wilh., s. M. Busch.
Wedekind, E. u. O. Engel, Zur Konstitution d. Santonsäure 139, 115.
Wedekind, E. u. J. Jäckh, Das Verhalten der Santonsäure beim oxydativen Abbau 139, 129.
- Zehenter**, J., Weitere Beiträge zur Kenntnis d. Oxyxylylsulfone. Über as-o- und as-m-Oxyxylyl-sulfon 139, 309.





Sachregister

- Acetessigesterecyanhydrin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 298.
- Aceto-mesitylen (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 230.
- Acetoncyanhydrin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 298.
- Acetphenon-oxalsäure-äthylester, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 92.
- Acetvanillin (K. H. Stotta u. F. Lauersen) 139, 221.
- 9-Acetyl-5-acetoxy-4-oxo-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210.
- 9-Acetyl-5-acetoxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210, 216.
- 7-Acetyl-8-acetoxy-xanthin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 218, 226.
- 9-Acetyl-5-amino-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210, 218.
- 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 211, 214, 224.
- 7-Acetyl-5-chlor-iso-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 214.
- Acetyl-derivate der Harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 209.
- Acetyl-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Acetyl-di-(7-methylindol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Acetyl-1,6-dimethyl-naphthochinon (F. Feist) 139, 268.
- Acetyl-diskatol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Acetylen-Quecksilber-Komplexsalze, Über einige neue — (E. Ferber u. E. Römer) 139, 277.
- 7-(9-)Acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 211, 222.
- 7-(9-)Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 214, 228.
- 9-Acetyl-4-methoxy-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210, 219.
- 7-Acetyl-4-methoxy-5-chlor-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 214, 227.
- Acetyl-8-methyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 834.
- 1-Acetyl-8-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
- 9-Acetyl-4-oxo-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 217.
- 1-Acetyl-8-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
- Acetyl-triindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Acetyl-tri-7-methylindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Acylgruppe bei den Polyoxyphe-nolen, Über die Wanderung der — (F. Mauthner) 139, 298.
- N-Acyl-pyrazole, Struktur u. Um-lagerung der — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 65.
- Alloxan-tetrahydrat (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 222.
- s-Amino-äthylaminocaprinsäure (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 60.
- s-Amino-äthylaminocaprinsäure-methylester (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 64.
- p-Aminoazoxybenzole, Über die iso-meren — (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 198.
- 2-Amino-benzoessäure, Photopyri-dinfarbstoff der — (H. Freytag) 139, 46.
- 4-Amino-benzoessäure-äthylester, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.
- 4-Amino-benzoessäure-(β -diäthyl-amino-äthyl)-ester, Photopyridin-farbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.

- 4-Amino-benzoesäure-isobutylester, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.
- α -Aminocaprylsäureamid (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 298.
- Amino-(1)-cyclohexancarbonsäure (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 152.
- 2-Amino-3,5-dichlor-benzaldehyd, Ersatz der Aminogruppe durch Brom — (F. Asinger) 139, 300.
- 2-Amino-3,5-dichlor-toluol, Ersatz der Aminogruppe durch Brom — (F. Asinger) 139, 299.
- Aminoguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 209.
- α -Aminohexahydrobenzoesäure (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 149.
- Amino-hexahydrobenzoesäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 89.
- Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 199.
- 4-Amino-hydrindon (H. Hoyer) 139, 94, 95.
- α -Aminoisobuttersäure (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 150.
- α -Aminoisobuttersäurenitril (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 295.
- α -Aminoisovaleriansäurenitril (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 295.
- Amino-3-nitrosamino-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.
- 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.
- Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 203, 205.
- Amino-3-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 205.
- 3-Amino-phthalsäure, Photopyridinfarbstoffe der — (H. Freytag) 139, 46.
- 3-Amino-phthal-2-methyl-ester-säure, Photopyridinfarbstoff der — (H. Freytag) 139, 46.
- 5-Amino-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210.
- 2-(3-)Amino-pyridin (H. Freytag) 139, 50.
- d-Aminosäuren, Kupplung mit Diazoniumsalzen — (M. Busch u. Mitarb.) 140, 117.
- Aminoterephthalsäure, Photopyridinfarbstoffe der — (H. Freytag) 139, 46.
- Amino-5-tetrazol, Abkömmlinge des — (R. Stollé u. O. Roser) 139, 68.
- Aminotetrazolnatrium (R. Stollé u. O. Roser) 139, 64.
- Amino-3-triazol-1,2,4-diazoniumchlorid-5 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
- Amino-p-Xylorcin (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 2.
- α -Anhydrobrasilon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 17.
- Anilino-carbonsäurechlorhydrat (H. Bucherer u. H. Barsch) 140, 158.
- Anisal-p-aminoazobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 207.
- Anisal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 204.
- p-Anisidin, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 48.
- o-(m-)(p-)Anisyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- Aposantonsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 190, 192.
- Aromatische Sulfonate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems (V. Čupr u. J. Štróček) 139, 245.
- Artemionsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 128.
- α -Arylierte 3-phenyl-chinoly-4'- β -aminoessigsäuren, Synthese — (H. John) 139, 237.
- Ätherische Öle, Die Viscosität der — (A. Müller) 140, 56.
- Äthoxy-2-[Δ^1 -homo-piperidein] (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 59.
- 2-Äthoxy-5-nitro-phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- o-(m-)(p-)Äthoxyphenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 5-Äthoxyl-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 215.
- Äthylamin (R. Graf) 140, 48.
- Azido-5-[(dimethylamido-4-benzol-1)-azo]-3-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.

- Azido-5-nitrosamino-3-triazol-1,2,4-
(R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 201.
- Azido-5-[(oxy-2-naphthyl-1-azo)-3-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 201.
- Azoresorubin (H. Eichler) 139, 113.
- Barium-methyl-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. I. Širůček) 139, 250.
- Barium- α -naphthol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.
- Benzal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 194.
- Benzal-p-aminobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 207.
- Benzalamino-4-guanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 210.
- Benzal-p-aminotriphenylamin (Stollé u. Gunzert) 139, 159.
- Benzaldehyd-amino-3-benzalhydrasino-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 199.
- Benzaldehydcyanhydrin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 296.
- Benzal-p-dimethylaminophenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 151.
- Beryllium-chlor-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
- Beryllium-methyl-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
- Beryllium- α - β -naphthol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.
- Benzoxazolderivate, zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Fluorescenz u. chemischer Konstitution bei — (F. Henrich u. F. Braun) 139, 338.
- Benzoyl-aceton, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 79, 4-Benzoylamino-hydrindon (H. Hoyer) 139, 96.
- Benzoyl-cinchonin (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 259.
- Benzoyl-cinchonin-monomethylbromid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 259.
- Benzoyl-cinchonin-monomethyljodid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 260.
- α - β -Benzoyl-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 169, 172.
- Benzoyl-di-[7-methylindol] (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.
- Benzoyl-diskatol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.
- Benzoyl-3-methyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 335.
- 1-Benzoyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82.
- 1-Benzoyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 90.
- 2-Benzyl-pyridin, Photoprodukt des — (H. Freytag) 139, 58.
- Bergamotteöl (A. Müller) 140, 58.
- Bernsteinsäure-pyridinium-betain (H. Lohaus) 139, 289.
- Birkenknopsenöl (A. Müller) 140, 58.
- Bis-(benzoldiazo)-glykokoll (M. Busch u. Mitarb.) 140, 121.
- Bis-(benzoldiazo)-methylamin (M. Busch u. Mitarb.) 140, 122.
- Bis-nitrobenzodiazo-glykokoll (M. Busch u. Mitarb.) 140, 122.
- Bis-(nitrobenzoldiazo)-tyrosin (M. Busch u. Mitarb.) 140, 123.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-4'-chinolyl)-methylendismin (H. John) 139, 103.
- N,N'-Bis-(2-phenyl-4'-chinolyl)-thioharnstoff (H. John) 139, 103.
- Borfluoridverfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen (G. Schiemann) 140, 97.
- Brasilin- u. Hämatoxylinfrage, Mitteilung zur — (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 9.
- Bromäthylamino-2-[Δ^1 -homo-piperidin]-hydrobromid (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 62.
- 2-Brom-3,5-dichlorbenzalbromid (F. Asinger) 139, 301.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlorbenzaldehyd (F. Asinger) 139, 305.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlorbenzaldehyd-phenylhydrazon (F. Asinger) 139, 302.
- 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitrobenzaldehyd (F. Asinger) 139, 306.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlorbenzaloxim (F. Asinger) 139, 302, 306.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlorbenzoesäure (F. Asinger) 139, 301, 305.

- 2-(4)-Brom-3,5-dichlor-6-(2)-nitrobenzaldehyd - phenylhydrazon (F. Asinger) 139, 303, 307.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlor-6-(2)-nitrobenzaloxim (F. Asinger) 139, 303, 307.
- 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzoesäure (F. Asinger) 139, 307.
- 2-(4)-Brom-3,5-dichlor-toluol (F. Asinger) 139, 299, 305.
- α -Bromhexahydrobenzoesäure (H. Th. Bucherer u. K. Dahlem) 140, 251.
- 4-Brom-hydrindon-(1) (H. Hoyer) 139, 242.
- 1-(4-)Brom-2-(1-)naphthyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- o-(m- λ -p-)Bromphenyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 6-Brom-2,4-xylyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 1-n-Butyryl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82.
- 1-n-Butyryl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82.
- Cadmium-amino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
- Cadmium-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
- Cadmium-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
- Cadmium-brom-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Cadmium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Cadmium-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
- Cadmium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
- Cadmium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
- Cadmium-phenol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
- Calcium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Calcium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
- Carbäthoxy-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Carbäthoxy-di-(7-methylindol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Carbäthoxy-diskatol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- 1-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82, 90.
- 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 90.
- o-(p-)Carbäthoxy-phenyl-esterdiazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 106.
- 1-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82, 90.
- 1-Carbäthoxy-5(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 89.
- Carbäthoxy-triindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- 1-Carbäthoxy-5(3)-phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 90.
- Carboxy-cyclohexyl-aminobenzoesäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 88.
- Cedernholzöl (A. Müller) 140, 58.
- Chalkon, Über die Nitrierung des — (J. Tănăsescu u. A. Georgescu) 139, 189.
- Chinin-di-bromallylat (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 256.
- Chinin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 256.
- Chinin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 257.
- Chinin-di-jodallylat (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 257.
- Chinolinderivate (H. John) 139, 97, 183, 237, 284.
- Chinoxazone, Ein neues Verfahren zur Herstellung der — (H. Eichler) 139, 113.
- Chlor-3-amino-5-triazol-1,2,4-chlorhydrat (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
- Chlor-1-dinitro-2,4-benzol (R. Stollé u. O. Roser) 139, 64.
- α -Chlor-hämin (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.
- 4-Chlor-5-nitro-2-toluyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 5-Chlor-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210.
- Cinchonin-di-bromallylat (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.

- Cinchonin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.
 Cinchonin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.
 Cinchonin-di-jodallylat (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.
 Cinnamalcyan-essigsäure, Pyridinsalz der — (H. Lohaus) 139, 239.
 Citronellöl (A. Müller) 140, 58.
 Collidin-dicarbonsäure-diäthyl-ester Photoprodukt des — (H. Freytag) 139, 52.
 4-Cyan-hydrindon (H. Hoyer) 139, 94.
 Cyanhydrine (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 129.
 Cyclohexanon (W. Hückel u. B. Radszat) 140, 249.
 5-Cyclohexanspirocyclopentan-3-on-1-carbonsäure (H. Th. Bucherer u. K. Dahlem) 140, 151.
 Cyclohexenylacetat (W. Hückel u. B. Radszat) 140, 249.
 Cyclohexylacetat (W. Hückel u. B. Radszat) 140, 249.
 Cyclohexylanilincarbonäure (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 153, 162.
 Cyclohexylanilinchlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 74, 153.
 Cyclohexyl-monoaceto-p-phenyldiamin (Bucherer u. Fischbeck) 140, 78.
 Cyclohexyl-monoaceto-p-phenyldiamincarbonäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 86.
 Cyclohexyl- α -(- β -naphthylamin-carbonäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 88.
 Cyclohexyl- α -(- β -naphthylamin-chlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 77.
 Cyclohexyl-p-phenyldiamin-chlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 78.
 Cyclohexyl-o-(p)-toluidin-carbonäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 85.
 Cyclohexyl-o-(p)-toluidinchlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 76, 75.
 Cyclohexyl-m-toluylen-diamincarbonäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 87.
 Desmotropo-santonin (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 128.
 Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 204.
 Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 204.
 Diacetyl-dihydrosantoninsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 126.
 Diacetyl-dihydrosantoninsäure-methylester (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 126.
 Diacetyl-3,3'-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 332.
 Diacetylguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 206.
 7,9-Diacetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 213, 226.
 Diacetyl-oxy-santoninsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 186.
 Diacetyl-oxy-santoninsäure-methylester (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 187.
 Diacetyl-3,3'-phenyl-1-methyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 336.
 p-Diäthylaminobenzoldiazonium-borfluorid (Stollé u. Gunzert) 139, 155.
 p-Diäthylaminobenzoldiazonium-chlorid (Stollé u. Gunzert) 139, 154.
 p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Ammonium (Stollé u. Gunzert) 139, 156.
 p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Kalium (Stollé u. Gunzert) 139, 156.
 p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium (Stollé u. Gunzert) 139, 155.
 p-Diäthylamino-phenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
 p-Diäthylamino-phenylhydrazin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 141.
 p-Diäthylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid (Stollé u. Gunzert) 139, 157.
 p-Diäthylamino-phenylhydrazinsulfosäure (Stollé u. Gunzert) 139, 157.
 Diäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren (J. V. Dubský u. J. Trtílek) 140, 47.
 Diazoresorufin (H. Eichler) 139, 113.

- Dibenzalmino-4-guanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 210.
- N,N'-Dibenzoyl-p-diäthylamino-phenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 158.
- N,N'-Dibenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 141, 152.
- Dibenzoyl-3,8'-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 383.
- Dibenzoylguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 206.
- Di-benzylamin (R. Graf) 140, 41.
- 3,5-Dibrom-benzaldehyd (F. Asinger) 139, 308.
- Dibrom-1,6-dimethyl-naphthalin (F. Feist) 139, 263.
- Dibrom-selenonaphthen (G. Kompfa u. G. A. Nyman) 139, 233.
- Dibrom-pyridin, Photoprodukt des — (H. Freytag) 139, 51.
- 3,4-Dicarbäthoxy-phenyl-esterdiazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 106.
- 3,5-Dichlor-p-acetoluid (F. Asinger) 139, 304.
- 3,5-Dichlor-anthranilsäure (F. Asinger) 139, 302.
- 2,6-Dichlor-4-cyanopyridin (R. Graf) 140, 44.
- Di-[chlorimino]-3,5-dihydro-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 207.
- 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan (R. Graf) 140, 44.
- 2,6-Dichlor-4-pyridylmethanol (R. Graf) 140, 45.
- 3,5-Dichlor-toluol (Bromierung) (F. Asinger) 139, 299.
- Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
- Di-cyclohexyl-m-toluyldiamin-dicarbonsäure-dinitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 87.
- o-(m)-(p)-Difluorbenzol (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,4-Difluor-5-chlor-3-jodtoluol (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,2'-(3,3')-(4,4'-)Difluordiphenyl (G. Schiemann) 140, 101.
- 4,4'-Difluor-3-diphenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 4,4'-Difluor-3,8'-ditolyl (G. Schiemann) 140, 101.
- 4,4'-Difluor-3,8'-ditolyl-6-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 4,6-Difluor-5-jod-1,3-dimethylbenzol (G. Schiemann) 140, 100.
- 1,4-(1,5-)Difuornaphthalin (G. Schiemann) 140, 100, 101.
- 4,4'-Difluor-2-nitro-diphenyl (G. Schiemann) 140, 106.
- 4,4'-Difluor-6-nitro-3,8'-ditolyl (G. Schiemann) 140, 105.
- 2,4-(2,5-)Difluorphenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,5-Difluortoluol (G. Schiemann) 140, 100.
- Dihydroapostansäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 133.
- Dihydrocollidin-dicarbonsäure-diäthyl-ester, Photoprodukt des — (H. Freytag) 139, 52.
- Dihydrolutidin-dicarbonsäure-ester, Photodehydrierung des — (H. Freytag) 139, 53.
- Dihydro-santolsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 140.
- Dihydro-santonsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 125.
- Di-isobuttersäure-amid (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 107, 111.
- 2,6-Dimethoxyacetophenon (F. Mauthner) 139, 291.
- 3,4-Dimethoxy-hydrindon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 25.
- 3,4-Dimethoxyhydrozimsäure (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 25.
- 3,4-Dimethoxyzimsäure (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 25.
- p-Dimethylaminobenzoldiazonium-borfluorid (R. Stollé u. Gunzert) 139, 143.
- p-Dimethylamino-diazobenzol-hydrosulfid-Schwefelwasserstoff (R. Stollé u. Gunzert) 139, 147.
- p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosäure (R. Stollé u. Gunzert) 139, 144.
- p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Amino-diäthylanilin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 150.
- p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Aminodimethylanilin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 148, 149.
- p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosaures Natrium (R. Stollé u. Gunzert) 139, 143.
- p-Dimethylaminophenyl-azo-benzoyl (R. Stollé u. Gunzert) 139, 154.

- p - Dimethylamino - phenyl - diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- p - Dimethylamino - phenylhydrazin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 141.
- p - Dimethylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid (R. Stollé u. Gunzert) 139, 150.
- p - Dimethylaminophenylhydrazin-sulfosäure (R. Stollé u. Gunzert) 139, 148.
- p - Dimethylaminophenylhydrazin-sulfosaures Natrium (R. Stollé u. Gunzert) 139, 148.
- 2,6-Dimethyl-benzaldehyd (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 229, 231.
- 2,6-Dimethyl-benzamid (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 231.
- 2,6-Dimethyl-benzoesäure (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 229.
- 2,6-Dimethyl-benzonitril (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 231.
- 2,6-Dimethyl-benzoylchlorid (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 231.
- Dimethyl-benzoyl-essigsäure (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 112.
- Dimethyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 107.
- 2,4-Dimethyl-6-brom-5-methoxyphenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 2,4-Dimethyl-6-brom-5-nitrophenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 3,5-Dimethyl-2-fluor-1-brom-6-nitrobenzol (G. Schiemann) 140, 105.
- 1,7-Dimethyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 213.
- C-(C,C')-Dimethylhydantoin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 293, 298 (301).
- Dimethylhydantoincarbonsäure-äthylester (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 302.
- Di-(7-methyl-indol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 169.
- Dimethyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 334.
- 1,7-Dimethyl-2-methoxy-8-acetyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 211, 224.
- 1,7-Dimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 212, 225.
- 1,6-Dimethyl-naphthalin, Derivate des — (F. Feist) 139, 261.
- 2,4-Dimethyl-5-nitrophenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 3,4-Dimethoxy-isonitroso-hydrindon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 25.
- Dimethyl-p-phenylen-diamin, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.
- 3,(5)4-Dimethyl-pyrazol, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 87.
- 2,6-Dimethyl-terephthalsäure (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 230.
- 4,6-Dinitro-7-(5-)brom-2,3-diaryldihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 236.
- 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-benzyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 238.
- 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-naphthyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 239.
- 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-phenyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 238.
- 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-toluyldihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 238.
- p-Dinitrodiazoniumbenzol (M. Busch u. Mitarb.) 140, 123.
- 4,6-Dinitro-1,3-m-nitrophenyl-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 95.
- 4,6-Dinitro-2-nitroso-benzoesäure-anilid (Secareanu u. Lupas) 140, 234.
- 4,6-Dinitro-1-(2-)oxy-1,3-benzyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 96, 237.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-diaryl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 235.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-metanitro-phenyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 237.
- 4,6-Dinitro-1-oxy- β -naphthyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 237.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-orthobrom-p-toluyldihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 237.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-parabromphenyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 237.
- 4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-phenyl-p-äthoxy-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 96.
- 4,6-Dinitro-2-(1-)oxy-1,6-phenyl-

- o-(p-)carboxy-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 95, 287.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-phenyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupag) 140, 287.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-phenyl-p-ethoxy-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupag) 140, 287.
- 4,6-Dinitro-1-oxy-toluyldihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupag) 140, 287.
- Dinitro-2,4-phenylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 139, 64.
- Dinitrosamino-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.
- Dinitrosoguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.
- 2,6-Dioxyacetophenon (H. Mauthner) 139, 292.
- 2,6-Dioxy-1,4-dimethyl-benzol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
- Di-[oxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 203.
- Di-o-phenanthrolin-mononitrat (P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann) 140, 35.
- p-Diphenylaminobenzoldiazoniumborfluorid (Stollé u. Gunzert) 139, 160.
- p-Diphenylaminobenzoldiazoniumchlorid (Stollé u. Gunzert) 139, 160.
- p-Diphenylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium (Stollé u. Gunzert) 139, 160.
- Diphenyl-cyclo-pentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 2.
- 2-(8)-(4)Diphenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 99.
- 2,2'-(3,3'-(4,4'-)Diphenylen-tetrazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 101.
- Diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 331.
- Diphenyl-selenonaphthyl-essigsäure (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 236.
- 3,3'-Ditolylen-4,4'-tetrazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 101.
- Ester-Enolate, Umsetzungen mit Halogen-acyl-Verbindungen (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 105.**
- o-(m-)(p-)Fluoranisol (G. Schiemann) 140, 105.
- 1-Fluorbenz-anthronbenzol (G. Schiemann) 140, 99.
- o-(p-)Fluorbenzoesäure-äthylester (G. Schiemann) 140, 106.
- Fluorbenzol (G. Schiemann) 140, 99.
- 2-Fluor-4-bromanisol (G. Schiemann) 140, 105.
- Fluorbrombenzol (G. Schiemann) 140, 99.
- 1-(2-)Fluor-4-(1-)brom-naphthalin (G. Schiemann) 140, 100.
- 1-Fluor-6-brom-2,4-xylyl (G. Schiemann) 140, 100.
- Fluor-chlor-jod-toluidin (G. Schiemann) 140, 99.
- 3-Fluor-6-chlor-2-jod-4-toluyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 2-Fluor-5-chlor-4-nitrotoluol (G. Schiemann) 140, 105.
- p-Fluor-N-diäthyl-anilin (G. Schiemann) 140, 105.
- p-Fluor-N-dimethyl-anilin (G. Schiemann) 140, 105.
- 1-Fluor-2,4-dimethyl-6-brom-5-methoxybenzol (G. Schiemann) 140, 105.
- 1-Fluor-2,4-dimethyl-5-nitrobenzol (G. Schiemann) 140, 105.
- 2-(3)-(4)Fluordiphenyl (G. Schiemann) 140, 99.
- o-(m-)Fluorjodbenzol (G. Schiemann) 140, 100, 103.
- 4-Fluor-3-jodtoluol (G. Schiemann) 140, 100.
- Fluor-jod-xylylidin (G. Schiemann) 140, 99.
- 5-Fluor-6-jod-2,4-xylyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 2-(6-)Fluor-1,4-(1,2-)kresol-methyläther (G. Schiemann) 140, 105.
- 3-Fluor-4-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann) 140, 105.
- 1-(2-)Fluornaphthalin (G. Schiemann) 140, 99.
- 4-Fluor-1-naphthyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
- 2-Fluor-4-nitroanisol (G. Schiemann) 140, 105.
- o-(m)(p-)Fluornitrobenzol (G. Schiemann) 140, 105.
- 2-Fluor-4-nitro-phenetol (G. Schiemann) 140, 105.
- 2-Fluor-3-nitrotoluol (G. Schiemann) 140, 105.

- o-(m-)(p-)Fluorphenetol (G. Schiemann) 140, 105.
 o-(p-)Fluorphenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
 4-Fluor-o-phthalsäure-diäthylester (G. Schiemann) 140, 106.
 o-(m-)(p-)Fluortoluol (G. Schiemann) 140, 99.
 4-Fluor-2-toluyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
 Fluorverbindungen, aromatische — (G. Schiemann) 140, 97.
 4-Fluor-1,3-xylo (G. Schiemann) 140, 99.
 Geraniumöl (A. Müller) 140, 58.
 Glutacondialdehyd (H. Freytag) 139, 56.
 Glykokolläthylester (M. Busch u. Mitarb.) 140, 124.
 Guanazol, Beiträge zur Kenntnis des (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.
 Guanazoldinitrat (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 207.
 Halide, anorganische — (Reduktion durch Magnesium bei Gegenwart von Äther) (H. Rheinboldt u. K. Schwender) 140, 273.
 Harnsäure, Acetylderivate der — (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 209.
 m-Hemipinsäure (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 25.
 m-Hemipinsäureanhydrid (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 26.
 Hexahydrodiphenylamin und seine Derivate (Bucherer u. Fischbeck) 140, 69.
 Homoneurine der Chinaalkaloide als qualitative Reagenzien für Jodionen (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 254.
 Homoneurinreihe, Synthesen in der — (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 254.
 Homopiperonylsäure, Zur Gewinnung der — (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 211; (T. S. Stevens) 140, 46.
 Hydantoine, Synthese — (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 291.
 Hydrocyansalicylidenanilin (G. Rohde) 139, 18.
 Hydrocyansalicyliden-p-toluidin (G. Rohde) 139, 86.
 Hydroxam-santolsäure-anhydrid (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 189.
 Imidazoldihydride, Über eine neue Methode zur Darstellung von — R. Stollé u. Mitarb. 140, 59.
 Indole, Acylverbindungen polymerer — (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 187.
 Isatyde, Zur Konstitution der — (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 329.
 Isobuttersäureamid (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 111.
 Isobuttersäureester, Einwirkung von Natriumamid auf — (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 110.
 β -Isobutylsulfid (O. Hinsberg) 140, 65.
 4-Jod-2,6-dimethylbenzoesäure (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 230.
 o-(m-)Jodphenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
 2-Jod-4-toluyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 100.
 Kaffeeöl, zur Kenntnis des — (A. Heiduschka u. R. Kuhn) 139, 269.
 Kalium-magnesiumfluorid (J. Zehenter) 139, 320.
 Kalium-Phenyl-essigester (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 107.
 Ketone, Darstellung der Enolformen von — (W. Hüchel u. B. Radszat) 140, 247.
 Kupfernitrat, Komplexe Additionsverbindungen mit Chinolin — (J. V. Dubský u. J. Trtílek) 140, 185.
 Kupfersulfat, Komplexe Additionsverbindungen mit Chinolin — (J. V. Dubský u. J. Trtílek) 140, 185.
 Lavendelöl (A. Müller) 140, 58.
 Liebstocköl (A. Müller) 140, 58.
 Magnesiumaminobenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 Magnesium-äthyl-benzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
 Magnesium-brombenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 Magnesium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
 Magnesium-chlor-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 Magnesium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.

- Magnesium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 139, 249.
- Magnesium- β -naphthol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 139, 252.
- Maleinsäureanhydrid + Diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Mandarinöl (A. Müller) 140, 58.
- Mesitylen (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 229.
- Metallsalicylate, Beiträge zur Kenntnis der — (G. Spacu u. M. Kuraš) 139, 322.
- β -Metasantonin, Aufspaltung von — (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 125.
- 2-Methoxy-5-bromphenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 2-Methoxy-5-nitrophenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 4-Methoxy-1-phenoxy-3-phenyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 2-Methoxy-3-(5-toluyldiazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
- 8-Methoxyl-Kaffein (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 220.
- 5-Methoxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210, 215.
- 2-(μ)-Methyl-6-acetyl-oxy-4,7-xyloxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 5.
- o-Methyl- α -aminocyclohexancarbonsäure-nitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 156.
- C, C'-Methyläthylhydantoin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 293.
- Methyläthylketoncyanhydrin (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 150, 293.
- 1-Methyl-4-brom-hydrinden (H. Hoyer) 139, 243.
- 7-Methyl-5-chlor-isoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 214.
- m-Methylcyclohexanocyanhydrin (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 145.
- m-Methylcyclohexylanilincarbon-säurenitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 169.
- o-Methylcyclohexylanilinnitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 155.
- 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 213.
- Methylendioxy-mandelsäure (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 217.
- 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 213, 216; (T. S. Stevens) 140, 46.
- 3,4-Methylendioxy-phenyl-chlor-essigsäure (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 216.
- (3,4-Methylendioxy-phenyl)-methoxy-essigsäure (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 217.
- 1-Methyl-hydrinden-4-carbonsäure (H. Hoyer) 139, 242.
- 1-Methyl-1-oxy-4-brom-hydrinden (H. Hoyer) 139, 243.
- o-(m)-Methyl-oxyhexamethencarbon-säurenitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 169.
- 2-(μ)-Methyl-6-oxy-4,7-xyloxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 5.
- Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrid (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 60.
- Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5-pikrat (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 61.
- 3(5)-Methyl-pyrazol, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 86.
- 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 90.
- Methyl-selenonaphthyl-keton (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 285.
- Monoacetyl-1,6-dimethylnaphthalin (F. Feist) 139, 265.
- Mono-acetyl-3-dimethyl-1-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 384.
- Mono-acetyl-3-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 381.
- Monoacetyl-3-methyl-1-phenyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 386.
- Monoacetyl-3-phenyl-1-methyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 337.
- Monobenzal-guanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 207.
- Monobenzoyl-p-amino-dimethylanilin (Stollé u. Gunzert) 139, 153.

- Monobenzoyl-p-aminotriphenylamin (Stollé u. Gunzert) 139, 159.
 Monobenzoyl-p-dimethylaminophenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 153.
 Monobenzoyl-3-diphenyl-1-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 333.
 Mono-benzylamin (R. Graf) 140, 41.
 Monobrom-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 233.
 Monochlor-santonin (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 123.
 Mono-cyclo-hexyl-p-phenylendiamin-carbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 85.
 Mononitro-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 234.
 Mononitrosoguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.
 3-Mononitroso-p-xyloicin (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
- Naphthalin**, Über die Sulfonierung des — (Ufimzew u. Kriwoschlükowa) 140, 172.
 Naphthalindisulfochloride (Ufimzew u. Kriwoschlükowa) 140, 176.
 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure (Ufimzew u. Kriwoschlükowa) 140, 177.
 α -(β -Naphthochinolin (P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann) 140, 83.
 β -Naphthylaminocarbonsäureamid (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 147.
 β -Naphthylaminonitril (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 147.
 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure (Ufimzew u. Kriwoschlükowa) 140, 177.
 1-(2-Naphthyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 99.
 1,5-Naphthylen-tetrazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 101.
 Nelkenöl (A. Müller) 140, 58.
- Nitrite**, Über eine neue Methode zur Reduktion von — (R. Graf) 140, 39.
Nitrile, Methoden zur quantitativen Bestimmung der — (K. M. Pandalai u. G. Gopal Rao) 140, 240.
 2-Nitro-acetvanillin (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 221, 224.
- p-Nitrobenzoldiazoglykokoll (M. Busch u. Mitarb.) 140, 126.
 p-Nitrobenzol-diazo-sarkosin (M. Busch u. Mitarb.) 140, 127.
 1-o-Nitrobenzoyl-4,5(3,4)-dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 87.
 1-o-Nitrobenzoyl-5(3)-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 86.
 1-o-Nitrobenzoyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 91.
 1-o-Nitrobenzoyl-5(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 89.
 2-Nitro-benzylalkohol (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 228.
 2-Nitro-benzylchlorid (K. H. Slotta) 139, 228.
 Nitrochalkone (J. Tănăsescu u. A. Georgescu) 139, 189.
 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzaldehyd (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 220.
 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylalkohol (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 225.
 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylbromid (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 223.
 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylchlorid (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 223, 225, 226.
 2-Nitro-3,4-dimethoxy-phenyl-acetonitril (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 226.
 2-Nitro-4,4'-diphenylen-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
 6-Nitro-3,3'-ditolylen-4,4'-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
 2-Nitro-homoveratrum-säure (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 220.
 2-Nitro-homoveratrum-säure-methylester (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 227.
 4-Nitro-hydrindon (H. Hoyer) 139, 94.
 4-Nitro-2-nitroso-benzoessäureanilid (Secareanu u. Lupas) 140, 235.
 o-(m-)(p-)Nitrophenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 105.
 1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-propenon-3 (J. Tănăsescu u. A. Georgescu) 139, 189.

- β -(2-Nitro-phenyl-)propionsäure (H. Hoyer) 139, 94.
 3-Nitro-pyridin, Photoprodukt des — (H. Freytag) 139, 51.
 2-Nitrosobenzoesäureanilid (Secareanu u. Lupag) 140, 236.
 Nitrosoorcin (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
 6-Nitro-2-toluyldiazoniumborfluorid (G. Schlemann) 140, 105.
 2-Nitro-vanillin (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 222, 224.
 2-Nitro-veratrum-aldehyd (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 220.
 2-Nitro-veratryl-chlorid (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 221.
- **Orcin**farbstoffe, Beitrag zur Kenntnis — (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
 Orcin (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
 Orcirufin (H. Eichler) 139, 118.
 N-oxo-C-oxy-acridon (Secareanu u. Lupag) 140, 237.
 1-Oxy-1'-cyandihydroxyphenyläther (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 129.
 α -Oxycyclohexancarbonsäure-nitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 156.
 α -Oxyhexahydrobenzoesäure (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 188, 154, 251.
 α -Oxyhexahydrobenzoesäureamid (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 188.
 α -Oxyhexahydrobenzoesäurenitril (H. Th. Bucherer u. W. Brandt) 140, 129.
 α -Oxyhexamethencarbonsäure (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 153.
 α -Oxyhexamethencarbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 78.
 Oxymethylen-aceton, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 86.
 Oxymethylen-acetophenon, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 88.
 Oxy-methyl-keton (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 21.
 Oxynitrile ringförmiger Ketone (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 151.
- 5-Oxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210.
 Oxyantonsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 186.
 Oxyantonsäuremethylester (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 186.
 8-Oxy-selenonaphthen (G. Kompfa u. G. A. Nyman) 139, 231.
 Oxyxylylsulfone, Weitere Beiträge zur Kenntnis der — (J. Zehenter) 139, 309.
 as-o-Oxyxylylsulfon-disulfosäure (J. Zehenter) 139, 314.
 as-o-Oxyxylylsulfonmono-sulfosäure (J. Zehenter) 139, 318.
- Patchouliöl** (A. Müller) 140, 58.
 Pentamethylen-1,2-imidazoldihydrid-4,5 (E. Stollé u. Mitarb.) 140, 60.
 Perowskit und verwandte Verbindungen, Konstitutionsformeln des — (H. Reinboldt) 139, 318.
 Petitgrainöl (A. Müller) 140, 58.
 o-(m-)Phenanthrolin (P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann) 140, 34.
 N-Phenylacetiminoläther (E. Stollé u. Mitarb.) 140, 61.
 1-[Phenyl-acetyl]-3-methyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82.
 2-Phenyl-4'-amino-chinolin, Derivate des — (H. John) 139, 97.
 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure (H. John) 139, 98.
 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 139, 99.
 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 139, 99.
 2-Phenyl-4'-äthylamino-chinolin (H. John) 139, 186.
 C,C'-Phenyläthylhydantoin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 301.
 Phenylbenzal-p-aminoazobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 208.
 p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 194, 205.
 2-Phenyl-4'-benzoylamino-chinolin (H. John) 139, 100.
 Phenyl-1-benzoyl-8-dioxindol (E. Stollé u. M. Merkle) 139, 332.
 Phenyl-benzoyl-essigester (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 105.

- 2-(*μ*)-Phenyl-benzoxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 2.
- 2-(*μ*)-Phenyl-6-benzoyloxy-4,7-xylorazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 6.
- 2-Phenyl-4'-benzylamino-chinolin (H. John) 139, 102.
- 2-Phenyl-4'-benzylidenamino-chinolin (H. John) 139, 102.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-i-amylester (H. John u. G. Behmel) 139, 285.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-n-butylester (H. John u. G. Behmel) 139, 285.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -aminoessigsäure-methylester (H. John) 139, 185.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-phenylester (H. John u. G. Behmel) 139, 286.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-p-phenetidid (H. John u. G. Behmel) 139, 287.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-n-propylester (H. John u. G. Behmel) 139, 284.
- 2-Phenyl-chinoly- β -aminoessigsäure-piperidid (H. John u. G. Behmel) 139, 288.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -äthyl)-(α -benzyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 186.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -äthyl- ω -phenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 241.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 185.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-benzylamid (H. John u. G. Behmel) 139, 286.
- 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure- α -pyridinamid (H. John u. G. Behmel) 139, 287.
- 2-Phenyl-chinoly-4'-diazoniumchlorid, Einwirkung von 8-Oxychinolin auf — (H. John) 139, 103.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -dimethyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 187.
- 2-Phenyl-chinoly-4'-harnstoff (H. John) 139, 101.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -isopropyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 188.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-isopropyl-phenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 240.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -methyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 186.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -pentadecyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 188.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -pentadecyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 188.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -phenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 238.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -propyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 187.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -propyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 187.
- 2-Phenyl-chinoly-4'-seleno-harnstoff (H. John) 139, 101.
- 2-Phenyl-chinoly-4'-thio-harnstoff (H. John) 139, 101.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-tolyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 239.
- 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-tolyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 240.
- 2-Phenyl-4'-diacetylamino-chinolin (H. John) 139, 100.
- Phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 99.
- Phenyl-diazonium-hexachlorozinnsalz (G. Schiemann) 140, 101.
- Phenyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 330.
- m-(p)-Phenylen-tetrazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 101.
- 2-Phenyl-4'-formylamino-chinolin (H. John) 139, 100.
- Phenyl-glycen (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 153.
- C-Phenylhydantoin (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 297.
- Phenylhydrazin-cyclohexan-carbonsäurenitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 161.
- Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5 (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 59, 60.
- Phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5-bromhydrat (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 61.
- Phenyl-keten-äthyl-benzoyl-acetal (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 105.

- Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal, Einwirkung von Kalium-äthylat auf — (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 109.
- Phenyl-malonsäure diäthylester (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 105.
- 2-Phenyl-4'-(p-methoxy)-benzyliden-amino-chinolin (H. John) 139, 102.
- 2-Phenyl-4'-methyl-amino-chinolin (H. John) 139, 185.
- 2-Phenyl-4'-(p-methyl)-benzyliden-amino-chinolin (H. John) 139, 102.
- Phenyl-1-methyl-1-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 336.
- 3-Phenyl-5-methyl-pyrazol-1-carbonamid (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 85.
- 1-Phenyl-3-o-nitrophenyl-propenon-3 (J. Tănăsescu u. A. Georgescu) 139, 189.
- 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4,7-xylozazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 6.
- Phenyl-propargylden-malonsäure (H. Lohaus) 139, 289.
- 3(5)-Phenyl-pyrazol, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 89.
- 3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbon-säure-äthylester, Derivate des — (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 93.
- Photopyridin-Reaktion mit primären aromatischen Aminen (H. Freytag) 139, 44.
- Photopyridinfarbstoffe (H. Freytag) 139, 44, 46.
- Photopyridinreaktion, Zur Kenntnis der — (F. Feigl) 139, 180, 343; (H. Freytag) 139, 344.
- Pikrylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 139, 63.
- Piperonylen-malonsäure (H. Lohaus) 139, 289.
- Piperonyl-propargylden-malonsäure, Pyridinsalz der — (H. Lohaus) 139, 289.
- Poleyöl (A. Müller) 140, 58.
- 1-Propionyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
- 1-Propionyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
- Pyridinartige Amine, Salze der — (P. Pfeiffer u. Fr. Tappermann) 140, 29.
- Pyridin-carbonsäure, Photoprodukt der — (H. Freytag) 139, 51.
- Pyridin-3-sulfonsäure, Photoprodukt der — (H. Freytag) 139, 51.
- 2,3,4,5-Pyridin-tetracarbon-säure, Photoprodukt der — (H. Freytag) 139, 51.
- 2-Pyridyl-amino-methan (R. Graf) 140, 43, 44.
- Resacetophenon, Synthese des vicinalen — (F. Mauthner) 139, 290.
- Resazurin (Secareanu u. Lupag) 140, 297.
- Resorufin (H. Eichler) 139, 113.
- Rosmarinöl (A. Müller) 140, 58.
- Salbeiöl (A. Müller) 140, 58.
- Salicylidenanilin (G. Rohde) 139, 17.
- Salicylidentoluidin (G. Rohde) 139, 18, 86.
- Sandelholzöl (A. Müller) 140, 58.
- Santolsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 139.
- α -Santoninoyd (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 128.
- Santoninsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 129.
- Santonsäure, Zur Konstitution der — (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 115.
- Santorsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 129.
- Selenindigo (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 229.
- Selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 229.
- Selenonaphthen-chinon (K. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 229.
- Selenonaphthen-monocarbon-säure (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 235.
- Spicöl (A. Müller) 140, 58.
- Strontium-amino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
- Strontium-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
- Strontium-brom-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Strontium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Strontium-chlor-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.
- Strontium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.

- Strontium-methyl-nitrobenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
- Strontium-phenol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
- Terephthal-bis-p-aminoazobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 208.
- Terephthal-bis-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 194, 206.
- Tetraarylpinakon (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 329.
- Tetrabrom-1,6-dimethylnaphthalin (F. Feist) 139, 265.
- 5,7-5',7'-Tetrachlor-4,4'-(6,6')-dibrom-indigo (F. Asinger) 139, 303, (807).
- 2,4,4',5-Tetrafluordiphenyl (G. Schiemann) 140, 100.
- Δ_1 -Tetrahydrobenzoesäure (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 153.
- α -Tetrahydro-santonin (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 127.
- α -Tetrahydro-santoninsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 127.
- Tetramethyl-hämatoxylonol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.
- Tetraphenyl-cyclo-pentadien (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 6, 14.
- Tetraphenyl-cyclo-pentadienol (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 3.
- Tetraphenyl-cyclo-pentadienon und seine Reduktionsprodukte (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 1, 3.
- Tetraphenyl-cyclo-pentenolon (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 1.
- Tetraphenyl-cyclo-pentenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 3.
- 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy-cyclo-pentadien (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 13.
- 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy- Δ -3,4-cyclo-penten (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 12.
- Tetraphenyl-8-oxy- Δ -4,5-cyclo-pentenon (W. Dilthey u. Mitarbeiter) 139, 14.
- 1,2,4,5-Tetraphenyl-pentan-dion (1,5) (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 3.
- Thiocarbo-diphenyl-diglycin-diäthylester (Kazuya Murata) 140, 8.
- Thiocarbo-diphenyl-diglycin-dimethylester (Kazuya Murata) 140, 8.
- Thiocarbodiphenylglycin (Kazuya Murata) 140, 8.
- Thioharnstoffderivate, Synthese von — (Kazuya Murata) 140, 8.
- p-Toluidin-carbonsäure-nitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 155.
- o-(m-)(-p-)Toluyldiazoniumborfluorid (G. Schiemann) 140, 99.
- 1-o-(m-,p-)Toluyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 84.
- 1-o-(m-,p-)Toluyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 84.
- Toluylsulfo-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- Toluylsulfo-diskatol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
- 6-o-Toluyl- μ -(2)-o-tolyl-benzoxazol (F. Henrich u. F. Braun) 139, 340.
- Triaceto-triketo-hexamethylen (F. Mauthner) 139, 293.
- Triacetylphloroglucin (F. Mauthner) 139, 293.
- Triacetyl-triketo-hexamethylen (F. Mauthner) 139, 294.
- Triacetyl-triketo-hexamethylen-p-nitro-phenylhydrazon (F. Mauthner) 139, 295.
- Triamidomesitylen, Photopyridinfarbstoff des — (H. Freytag) 139, 46.
- Triamino-triazol-1,3,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 209.
- Triäthylendiaminsalze des Kupfers der Sulfonsäuren (J. V. Dubský u. J. Trtílek) 140, 47.
- Triazol-1,2,4-bis-diazoniumchlorid-3,5 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
- 4,5,8-Tribrom-1,6-dimethylnaphthalin (F. Feist) 139, 264.
- Trichlor-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 264.
- 1,2,4-Trifluorbenzol (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,4,4'-Trifluordiphenyl (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,4,4'-Trifluor-5-diphenyl-diazoniumborfluorid (R. Schiemann) 140, 100.

- 4,4',6-Trifluor-3,3'-ditolyl (G. Schiemann) 140, 100.
- 2,4,5-Trimethoxy-acetophenon (F. Mauthner) 139, 294.
- 3,4,5-Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (K.H. Slotta u. G. Haberland) 139, 218.
- Trimethoxy-mandelsäurenitril (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 219.
- 1,3,7-Trimethyl-5-acetoxy-9-acetyl-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 221.
- 1,3,7-Trimethyl-4-acetoxy-5-methoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 221.
- 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-acetoxy-5-methoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 221.
- Trimethyl-9-acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 225.
- 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-methoxy-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210, 219.
- Trimethyl-allo-brasilin (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 9.
- α -Trimethyl-anhydrobrasilon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.
- Trimethyl-brasilon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 9.
- Trimethyl-brasilonol (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 9, 17, 18.
- β' -Trimethyl-brasilopinakon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.
- 1,3,7-Trimethyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 225.
- 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykoldimethyläther (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 221.
- 1,7,9-Trimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 213, 225.
- Trimethyloxyhydrochinon (F. Mauthner) 139, 294.
- 2,4,6-Trinitrobenzal-p-amino-benzoesäure (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
- 2,4,6-Trinitrobenzalaniline, Neue Untersuchungen über — (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 90, 233.
- 2,4,6-Trinitrobenzal-anthranilsäure (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
- 2,4,6-Trinitrobenzal-m-nitro-anilin (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
- 2,4,6-Trinitrobenzal-p-phenetidin (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
- Tri-p-toluy-l-amino-kresorcin (F. Henrich u. F. Braun) 139, 341.
- Tri-o-toluy-l-aminoresorcin (F. Henrich u. F. Braun) 139, 340.
- Uramil (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 210.
- Ureidophenyllessigsäureamid (H. Th. Bucherer u. W. Steiner) 140, 297.
- Ultraviolette Strahlen, Einwirkung auf Pyridin — (H. Freytag) 139, 44.
- Wetyveröl (A. Müller) 140, 58.
- Wasserstoffatome, Über eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung aktiver — (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 162.
- Wintergreenöl (A. Müller) 140, 58.
- p-Xylorcin, Über Derivate des — (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 1.
- 2,4-Xylyl-diazonium-borfluorid (G. Schiemann) 140, 99.
- Zimtal-p-aminoazobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 207.
- Zimtal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 194, 204.
- Zinkamino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
- Zink-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
- Zink-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
- Zink-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
- Zink-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
- Zink-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.





Formelregister

C₃-Gruppe

C₃H₃N₃ Aminoguanazol (Triamino-triazol-1,3,4) (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 209.

— 2 III —

C₃H₃N₂Cl₂ Dichlor-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 203.

C₃H₃O₂N₃ Azido-5-nitrosamino-3-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 201.

C₃H₃O₂N₂ Dinitrosoguanazol (Dinitrosamino-3,5-triazol-1,2,4) R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 199.

C₃H₃O₂N Mononitrosoguanazol (Amino-3-nitrosamino-5-triazol-1,2,4) (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 198.

C₃H₃N₂Cl₂ Amino-3-hydrazino-5-triazol-1,2,4-bis-chlorhydrat (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 199.

C₄-Gruppe

C₄H₇ON Isobuttersäure-amid (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 111.

C₆-Gruppe

C₆H₆N₂ 2-Pyridyl-amino-methan (R. Graf) 140, 44.

— 6 III —

C₆H₆N₂Cl₂ 2,6-Dichlor-4-pyridyl-amino-methan (R. Graf) 140, 45.

C₆H₆O₂N₂ Diacetylguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 206.

C₇-Gruppe

C₇H₁₃N₂ Amino-hexahydro-benzoesäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 89.

— 7 III —

C₇H₅Cl₂Br₂ 2-Brom-3,5-dichlorbenzalbromid (F. Asinger) 139, 301.

C₇H₅OBr₂ 3,5-Dibrom-benzaldehyd (F. Asinger) 139, 303.

C₇H₅O₂N₂ Pikrylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 139, 63.

C₇H₅O₂N Dinitro-2,4-phenylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 139, 64.

C₇H₅Cl₂Br 2-(4-)Brom-3,5-dichlortoluol (F. Asinger) 139, 299 (305).

C₇H₅O₂N₂ 9-Acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 223.

C₇H₅O₂N 2-Nitro-benzylalkohol (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 228.

C₇H₅O₂N₂ 9-Acetyl-5-amino-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 218.

— 7 IV —

- $C_7H_5OCl_2Br$ 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd (F. Asinger) 189, 800.
 $C_7H_5OCl_2Br$ 2-(4-)Brom-3,5-dichlor-benzoesäure (F. Asinger) 189, 802 (805).
 $C_7H_5O_2N_2Ag$ Silbersalz des Pikrylaminotetrazols (R. Stollé u. O. Roser) 189, 84.
 $C_7H_5O_2N_2Cl$ 7-Acetyl-5-chlor-*A*-4,8-isoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 227.

— 7 V —

- $C_7H_5ONCl_2Br$ 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldehyd (F. Asinger) 189, 806.
 $C_7H_5ONCl_2Br$ 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzoesäure (F. Asinger) 189, 807.
 $C_7H_5ONCl_2Br$ 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldoxim (F. Asinger) 189, 807.
 $C_7H_5ONCl_2Br$ 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldoxim (F. Asinger) 189, 802.

 C_6 -Gruppe

- $C_6H_8O_2$ 2,6-Dioxyacetophenon (F. Mauthner) 189, 292.
 $C_6H_{11}O_2.HCl$ Amino-*p*-Xylorcin-chlorhydrat (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 4.
 $C_6H_{13}N_2.2HCl$ *p*-Dimethylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid (R. Stollé u. Gunzert) 189, 151.
 $C_6H_{10}S$ β -Isobutylsulfid (O. Hinsberg) 140, 65.

— 8 III —

- $C_6H_3Cl_3Se$ Trichlor-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 189, 284.
 $C_6H_3Br_3Se$ Dibrom-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 189, 288.
 $C_6H_5ON_2$ Amino-8-[oxy-4-phenyl-azo]-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 189, 206.
 $C_6H_5O_2N_2$ *p*-Nitrobenzoldiazo-glykokoll (M. Busch u. Mitarb.) 140, 126.
 $C_6H_5O_2N$ Mononitroso-*p*-Xylorcin (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 8.
 $C_6H_{10}O_2N_2$ 1,7-Dimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 225. — 1,8,7-Trimethyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 230.
 $C_6H_{11}N_2S.H_2S$ *p*-Dimethylamino-diazobenzol-hydro-sulfid-Schwefelwasserstoff (R. Stollé u. Gunzert) 189, 148.
 $C_6H_{10}O_2N$ Di-isobuttersäure-amid (H. Scheibler u. H. Stein) 189, 111.
 $C_6H_{10}N_2Br_2$ Bromäthylamino-2-[*A*¹-homopiperidein]-hydrobromid (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 62.

— 8 IV —

- $C_6H_5O_2NSe$ Mononitro-selenonaphthen (G. Komppa u. G. A. Nyman) 189, 284.
 $C_6H_5O_2N_2Cl$ 7-Acetyl-4-methoxy-5-chlor-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 227.
 $C_6H_{10}N_2F_2B$ *p*-Dimethylaminobenzoldiazonium-borfluorid (R. Stollé u. Gunzert) 189, 148.
 $C_6H_{11}O_2N_2S$ *p*-Dimethylamino-diazobenzolsulfosäure (R. Stollé u. Gunzert) 189, 145.
 $C_6H_{10}O_2N_2S$ *p*-Dimethylaminophenylhydrazin-sulfosäure (R. Stollé u. Gunzert) 189, 148.

— 8 V —

- $C_8H_{10}O_2N_2SNa$ p-Dimethylaminodiazobenzolsulfosaures Natrium (R. Stollé u. Gunzert) 139, 143, 144.
 $C_8H_{11}O_2N_2SNa$ p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosaures Natrium (R. Stollé u. Gunzert) 139, 149.

 C_9 -Gruppe

- $C_9H_9N_3$ Monobenzal-guanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 207.
 $C_9H_{10}O$ 2,6-Dimethyl-benzaldehyd (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 232.
 $C_9H_{10}N_2$ Benzalmino-4-guanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 210.

— 9 III —

- $C_9H_7O_3N$ 4-Nitro-Hydrindon (H. Hoyer) 139, 95.
 C_9H_9OCl 2,6-Dimethyl-benzoylchlorid (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 231.
 $C_9H_9O_2J$ 4-Jod-2,6-dimethylbenzoesäure (G. Lock u. K. Schmidt) 140, 230.
 C_9H_9ON 4-Amino-Hydrindon (H. Hoyer) 139, 96.
 $C_9H_{10}O_2N_4$ p-Nitrobenzol-diazo-sarkosin (M. Busch u. Mitarb.) 140, 127.
 $C_9H_{10}O_7N_4$ 9-Acetyl-5-acetoxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 217.

— 9 IV —

- $C_9H_9O_2N_2Cl$ 9-Acetyl-4-chlor-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 215.
 $C_9H_{10}O_4NCl$ 2-Nitro-3,4-dimethoxybenzylchlorid (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 226.
 $C_9H_{10}O_4NBr$ 2-Nitro-3,4-dimethoxybenzylbromid (K. H. Slotta u. F. Lauersen) 139, 228.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{10}O_2$ 3,4-Methylendioxy-mandelsäure-methylester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 216. — (3,4-Methylendioxy-phenyl)-methoxy-essigsäure (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 217.
 $C_{10}H_{11}N_3$ Azido-5[(dimethylamido-4-benzol-1)-azo]-3-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
 $C_{10}H_{11}O_3$ 2,6-Dimethoxyacetophenon (F. Mauthner) 139, 292.
 $C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$ p-Diäthylaminophenylhydrazin-dihydrochlorid (R. Stollé u. Gunzert) 139, 157.

— 10 III —

- $C_{10}H_7ON$ 4-Cyan-Hydrindon (H. Hoyer) 139, 96.
 $C_{10}H_9OSe$ Methyl-selenonaphthylketon (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 235.
 $C_{10}H_9O_2Cl$ 3,4-Methylendioxy-phenyl-chloressigester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 217.
 $C_{10}H_{11}O_2N$ 2-(μ)-Methyl-6-oxy-4,7-Xyloxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 5.
 $C_{10}H_{11}OBr$ 1-Methyl-1-Oxy-4-Brom-Hydrinden (H. Hoyer) 139, 243.
 $C_{10}H_{13}O_4N_4$ 1,7-Dimethyl-2-methoxy-9-acetyl-6,8-dioxypurin (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 224. — Nitrobenzoldiazoglykokollester M. Busch u. Mitarb. 140, 126.
 $C_{10}H_{13}O_7N_4$ 9-Acetyl-4-methoxy-5-acetoxy-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 219.
 $C_{10}H_{14}O_4N_2$ 1-Carbäthoxy-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 91.

— 10 IV —

- $C_{10}H_{14}N_2F_2B$ p-Diäthylaminobenzoldiazonium-borfluorid (Stollé u. Gunzert) 139, 155.
 $C_{10}H_{17}O_2N_2S$ p-Diäthylamino-phenylhydrazinsulfosäure (Stollé u. Gunzert) 139, 157.
 $C_{10}H_{18}O_2N_2S$ p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Ammonium (Stollé u. Gunzert) 139, 156.

— 10 V —

- $C_{10}H_{14}O_2N_2SNa$ p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium (Stollé u. Gunzert) 139, 156.
 $C_{10}H_{14}O_2N_2SK$ p-Diäthylamino-diazobenzolsulfosaures Kalium (Stollé u. Gunzert) 139, 156.

 C_{11} -Gruppe

- $C_{11}H_{13}O_2$ 1-Methyl-hydrinden-4-carbonsäure (H. Hoyer) 139, 244.

— 11 III —

- $C_{11}H_9O_2N_3$ 1-o-Nitrobenzoyl-5(8-)methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 86.
 $C_{11}H_{11}O_2N$ Acetyl-3-methyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 834.
 $C_{11}H_{13}O_4N$ Trimethoxy-mandelsäure-nitril (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 219.
 $C_{11}H_{16}O_2N_4$ 7(9-)Acetyl-harnsäureglykol-diäthyläther (H. Biltz und H. Pardon) 140, 228 (222).

 C_{12} -Gruppe

- $C_{12}H_8Br_4$ Tetrabrom-1,6-dimethyl-naphthalin (F. Feist) 139, 265.
 $C_{12}H_8Br_3$ 4,5,8-Tribrom-1,6-dimethyl-naphthalin (F. Feist) 139, 264.
 $C_{12}H_{10}Br_2$ Dibrom-1,6-dimethyl-naphthalin (F. Feist) 139, 268.
 $C_{12}H_{12}O_2$ 3,4-Methylendioxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 218. — Triacetyl-triketo-hexamethylen (F. Mauthner) 139, 294.
 $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$ Cyclohexylanilinchlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 74.
 $C_{12}H_{18}N_2 \cdot HCl$ Cyclohexyl-p-phenylendiamin-chlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 78.

— 12 III —

- $C_{12}H_9ON_3$ Asido-5-[(oxy-2-naphthyl-1)-azo]-3-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 202.
 $C_{12}H_9O_2N_5$ p-Dinitrodiazoniumbenzol (M. Busch u. Mitarb.) 140, 123.
 $C_{12}H_{11}O_2N_3$ 1-o-Nitrobenzoyl-4,5(3,4-)dimethyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 88.
 $C_{12}H_{13}ON_2$ 1-Acetyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
 $C_{12}H_{17}O_2N_2$ 1-Carbäthoxy-5(8-)phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 89.
 $C_{12}H_{18}O_2N$ 2-(μ)-Methyl-6-Acetyl-oxy-4,7-Xyloxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 5.
 $C_{12}H_{16}O_2N_4$ 1,3,7-Trimethyl-5-acetoxyl-9-acetyl-pseudoharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 221.

— 12 IV —

- $C_{12}H_{10}O_6S_2Cd.6H_2O$ Cadmium-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
 $C_{12}H_{10}O_6S_2Cd.4H_2O$ Cadmium-phenol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_{10}O_6S_2Sr.5H_2O$ Strontium-phenol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.

— 12 V —

- $C_{12}H_9O_6S_2Cl_2Ca$ Calcium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2Cl_2Cd.6H_2O$ Cadmium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2Br_2Cd.2H_2O$ Cadmium-brom-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2J_2Cd.6H_2O$ Cadmium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_9O_6S_2Cl_2Mg.6H_2O$ Magnesium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 246.
 $C_{12}H_9O_6S_2Br_2Mg.6H_2O$ Magnesium-brom-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2J_2Mg.6H_2O$ Magnesium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2Cl_2Sr.H_2O$ Strontium-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2Br_2Sr.2H_2O$ Strontium-brom-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2J_2Sr.H_2O$ Strontium-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_9O_6S_2Cl_2Zn.6H_2O$ Zink-chlorbenzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 247.
 $C_{12}H_9O_6S_2J_2Zn.6H_2O$ Zink-jod-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_{11}O_6N_2S_2Zn.2H_2O$ Zinkamino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_{11}O_6N_2S_2Mg.6H_2O$ Magnesiumamino-benzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 248.
 $C_{12}H_{11}O_6N_2S_2Ca.8H_2O$ Calcium-amino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
 $C_{12}H_{11}O_6N_2S_2Sr.8\frac{1}{2}H_2O$ Strontium-amino-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.

— 12 VI —

- $C_{12}H_9O_{10}N_2S_2Cl_2Zn.9H_2O$ Zink-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{12}H_9O_{10}N_2S_2Cl_2Mg.8H_2O$ Magnesium-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{12}H_9O_{10}N_2S_2Cl_2Be.8H_2O$ Beryllium-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{12}H_9O_{10}N_2S_2Cl_2Cd.9H_2O$ Cadmium-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{12}H_9O_{10}N_2S_2Cl_2Sr.H_2O$ Strontium-chlor-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.

C₁₃-Gruppe

- C₁₃H₁₆O₂** Dimethyl-benzoyl-essigester (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 112.
C₁₃H₁₆O₄ Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal (H. Scheibler u. H. Stein) 139, 110.
C₁₃H₁₇N₃ Phenylhydrazin-cyclohexancarbonsäurenitril (H. Th. Bucherer u. H. Barsch) 140, 161. — Mono-cyclohexyl-phenylendiamincarbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 86.
C₁₃H₁₇N.HCl Cyclohexyl-p-toluidinchlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 75.

— 18 III —

- C₁₃H₁₄ON₂** 1-Propionyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. — 1-Propionyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.
C₁₃H₁₄O₂N₂ 1-Carbäthoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. — 1-Carbäthoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 82.
C₁₃H₁₁O₃N₃ 2,4,6-Trinitrobenzal-m-nitro-anilin (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
C₁₃H₁₃ON₂ α-Benzoyl-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
C₁₃H₁₅O₂N₄ 1,3,7-Trimethyl-9-acetyl-4-methoxy-5-acetoxyl-dihydroharnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) 140, 220.

— 18 IV —

- C₁₃H₈N₂Cl₂Br** 2-(4-)Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd-phenylhydrazon (F. Asinger) 139, 302 (306).

— 18 V —

- C₁₃H₆O₂N₂Cl₂Br** 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (F. Asinger) 139, 307.

C₁₄-Gruppe

- C₁₄H₁₂O₂** Acetyl-1,6-dimethyl-naphthochinon (F. Feist) 139, 268.
C₁₄H₁₄O Monoacetyl-1,6-dimethyl-naphthalin (F. Feist) 139, 266.
C₁₄H₁₂N.HCl Dibenzylamin-chlorhydrat (R. Graf) 140, 42.
C₁₄H₁₃N₂ Cyclohexyl-o-(p-)toluidin-carbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 85.
C₁₄H₁₃O₇ 3,4,5-Trimethoxy-O-acetyl-mandelsäure-methylester (K. H. Slotta u. G. Haberland) 139, 218, 219.
C₁₄H₁₉N₂ Cyclohexyl-m-toluylen-diamincarbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 87.
C₁₄H₂₀O₂ Aposantonsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 132.
C₁₄H₂₂O₂ Dihydroapasantonsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 133.

— 14 III —

- C₁₄H₈O₆N₄** 2,4,6-Trinitrobenzal-anthranihsäure. 2,4,6-Trinitrobenzal-p-amino-benzoesäure (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 94.
C₁₄H₁₁O₂N Phenyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 331.
C₁₄H₁₃O₂N₂ Bis-(benzoldiazo)-glykokoll (M. Busch u. Mitarb.) 140, 121.

- $C_{11}H_{11}O_2N_2$ 1-o-Nitrobenzoyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 92.
 $C_{11}H_{11}ON_2$ 1-n-Butyryl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 81.

— 14 V —

- $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Be \cdot 9H_2O$ Beryllium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Mg \cdot 8H_2O$ Magnesium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Cd \cdot 9H_2O$ Cadmium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Zn \cdot 8H_2O$ Zink-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 249.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Ca \cdot 6H_2O$ Calcium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Sr \cdot 2H_2O$ Strontium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.
 $C_{11}H_{11}O_{10}N_2S_2Ba \cdot H_2O$ Barium-methyl-nitro-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 250.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{11}N_2$ 2-Phenyl-4'-amino-chinolin (H. John) 139, 99.
 $C_{10}H_{11}N_2$ Benzal-p-dimethylaminophenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 151.
 $C_{10}H_{10}O_4$ Santonsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 124.
 $C_{10}H_{10}O_4$ Dihydro-santonsäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 125.
 $C_{10}H_{10}O_5$ Dihydro-santolsäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 140.

— 15 III —

- $C_{10}H_{11}O_2N$ Nitrochalkon (J. Tănăsescu u. A. Georgescu) 139, 192.
 $C_{10}H_{11}O_7N_4$ 2, 4, 6-Trinitrobenzal-p-phenetidin (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 94.
 $C_{10}H_{11}O_3N$ 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4,7-Xylozazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 6.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ p-Dimethylaminophenyl-azo-benzoyl (Stollé u. Gunzert) 139, 154.
 $C_{10}H_{11}ON_2$ Monobenzoyl-p-amino-dimethylanilin (Stollé u. Gunzert) 139, 153.
 $C_{10}H_{16}O_2N_2$ Carboxy-cyclohexyl-amino-benzoesäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 88.
 $C_{10}H_{17}ON_2$ Monobenzoyl-p-dimethyl-aminophenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 158.
 $C_{10}H_{19}ON_2$ Cyclohexyl-monoaceto-p-phenylendiamincarbonäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 86.

 C_{10} -Gruppe

- $C_{10}H_{11}N_2$ 2-Phenyl-4'-methylamino-chinolin (H. John) 139, 185.
 $C_{10}H_{11}N_2$ Benzal-amino-3-benzal-hydrazino-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 200.
 $C_{10}H_{10}N \cdot HCl$ Cyclohexyl- α (β)-naphthylamin-chlorhydrat (Bucherer u. Fischbeck) 140, 78.

— 16 III —

- $C_{16}H_{11}O_5N_3$ 1-o-Nitrobenzoyl-5(8)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 189, 89.
 $C_{16}H_{11}ON_2$ 2-Phenyl-4'-formylamino-chinolin (H. John) 189, 100.
 $C_{16}H_{11}ON_2$ 2-Phenyl-chinoly-4'-harnstoff (H. John) 189, 101.
 $C_{16}H_{11}O_2N_2$ 4-Benzoylamino-hydrindon (H. Hoyer) 189, 96.
 $C_{16}H_{11}O_3N_2$ Dibenzoylguanazol (R. Stollé u. W. Dietrich) 189, 207.
 $C_{16}H_{11}O_3N$ Benzoyl-8-methyl-1-dioxindol (R. Stollé u. M. Merkle) 189, 895.
 $C_{16}H_{11}N_2S$ 2-Phenyl-chinoly-4'-thio-harnstoff (H. John) 189, 101.
 $C_{16}H_{11}N_2Se$ 2-Phenyl-chinoly-4'-seleno-harnstoff (H. John) 189, 101, 102.
 $C_{16}H_{11}O_7N_2$ Methyl-1-phenyl-2-imidazoldihydrid-4,5-pikrat (R. Stollé u. Mitarb.) 140, 61.
 $C_{16}H_{11}ON_6$ Benzaldehyd-amino-8-benzalhydrazino-5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 189, 200.
 $C_{16}H_{11}O_4S$ as-o-Oxyxylylsulfon (J. Zehenter) 189, 811.
 $C_{16}H_{11}O_5S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ as-o-Oxyxylylsulfonmonosulfosäure (J. Zehenter) 189, 818.
 $C_{16}H_{11}O_{10}S_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ as-o-Oxyxylylsulfondisulfosäure (J. Zehenter) 189, 814.
 $C_{16}H_{19}ON_2$ Cyclohexyl-monoaceto-p-phenylendiamin (Bucherer u. Fischbeck) 140, 79.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{11}O_6S_2Mg \cdot 6H_2O$ Magnesium-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 189, 246.
 $C_{16}H_{11}O_6S_2Cd \cdot 6H_2O$ Cadmium-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 189, 246.
 $C_{16}H_{11}O_6S_2Zn \cdot 6H_2O$ Zink-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 189, 246.
 $C_{16}H_{11}O_6S_2Sr \cdot H_2O$ Strontium-äthyl-benzol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 189, 246.
 $C_{16}H_{11}O_3N_2S$ p-Dimethylamino-diazobenzolsulfosaures p-Aminodimethylanilin (R. Stollé u. Gunzert) 189, 149.

— 16 V —

- $C_{16}H_4O_2N_2Cl_4Br_2$ 5,7-5',7'-Tetrachlor-4,4'-dibrom-indigo (F. Asinger) 189, 804.

 C_{17} -Gruppe

- $C_{17}H_{16}N_2$ 2-Phenyl-4'-äthylamino-chinolin (H. John) 189, 186.
 $C_{17}H_{14}O_6$ Oxyantonsäure-methylester (E. Wedekind u. J. Jäckh) 189, 186.

— 17 III —

- $C_{17}H_{14}ON_2$ 1-Benzoyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 189, 88, 84.
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$ 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John) 189, 99. — 2-Phenyl-chinoly-4'-β-aminoessigsäure (H. John) 189, 185.
 $C_{17}H_{16}ON_2$ Cyclohexyl-α-(β)-naphthylaminocarbonsäurenitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 88.

— 17 IV —

- $C_{17}H_{16}O_4N_2S$ Thiocarbodiphenylglycin (Kazuya Murata) 140, 8.

C₁₈-Gruppe

C₁₈H₁₃N₃·HCl p-Diäthylaminophenylhydrazon-hydrochlorid des p-Tolylaldehyds (Stollé u. Gunzert) 139, 158.

— 18 III —

C₁₈H₁₁O₂N₇ 4,6-Dinitro-1,8-m-nitrophenyl-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupag) 140, 95.

C₁₈H₁₃O₂N₇ 1-(Phenyl-acetyl)-3-methyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 83. — 1-o-(m-,p-)Toluy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol; 1-o-(m-,p-)Toluy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. K. Dietrich) 139, 84. — Acetyl-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.

C₁₈H₁₆O₂N₃ 2-Phenyl-chinoly-4'-β-(α-methyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 186. — 2-Phenyl-4'-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John) 139, 99.

C₁₈H₁₆O₂N₃ Dimethyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 334.

C₁₈H₁₇O₂N₃ Triacetyl-triketo-hexamethylen-p-nitro-phenylhydrazon (F. Mauthner) 139, 295.

C₁₈H₁₈O₂N₇ Di-[acetoxy-4-phenyl-azo]-3,5-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 205.

— 18 IV —

C₁₈H₁₃O₄N₃Br 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-phenyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupag) 140, 238.

C₁₈H₁₄N₃F₃B p-Diphenylaminobenzoldiazonium-borfluorid (Stollé u. Gunzert) 139, 160.

C₁₈H₂₁O₂N₃S p-Dimethylamino-diazo-benzolsulfosaures p-Amino-diäthylanilin (R. Stollé u. Gunzert) 139, 150.

— 18 V —

C₁₈H₁₄O₂N₃SNa p-Diphenylamino-diazobenzolsulfosaures Natrium (Stollé u. Gunzert) 139, 161.

C₁₉-Gruppe

C₁₉H₁₆O₅ α-Trimethyl-anhydrobrasilon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.

C₁₉H₂₀O₅ α-(β)-Trimethyl-allo-brasilin (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.

C₁₉H₂₀O₅ Trimethyl-brasilonol (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.

C₁₉H₂₀O₅ Oxy-methyl-keton (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 21.

C₁₉H₂₄O₅ Diacetyl-oxy-santonensäure (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 137.

C₁₉H₂₈O₅ Diacetyl-dihydro-santonensäure (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 126.

— 19 III —

C₁₉H₁₆O₂N₃ 2-Phenyl-4'-diacetylamino-chinolin (H. John) 139, 100.

C₁₉H₁₈O₂N₃ Carbäthoxy-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172. — 2-Phenyl-chinoly-4'-β-(α-äthyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 187. — 2-Phenyl-chinoly-4'-β-(α-äthyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 185. — 2-Phenyl-chinoly-4'-β-(α-dimethyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 187.

C₂₀-Gruppe

C₂₀H₂₄O₇ Tetramethyl-hämatoxy-lonol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.

- $C_{20}H_{20}O_6$ Diacetyl-oxy-santonensäure-methylester (E. Wedekind u. J. Jäckh) 139, 187.
 $C_{20}H_{20}O_6$ Diacetyl-dihydro-santonensäure-methylester (E. Wedekind u. O. Engel) 139, 127.

— 20 III —

- $C_{20}H_{19}O_9N_3$ 4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-phenyl-o-(p-)carboxy-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 95.
 $C_{20}H_{18}O_8N_3$ Maleinsäureanhydrid + Diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
 $C_{20}H_{17}O_8N_3$ Anisal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 204.
 $C_{20}H_{17}O_8N_3$ 4,6-Dinitro-2-oxy-1,3-benzyl-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 96.
 $C_{20}H_{17}O_8N_7$ Di-(acetoxy-4-phenyl-azo)-3,5-acetyl-4-triazol-1,2,4 (R. Stollé u. W. Dietrich) 139, 204.
 $C_{20}H_{18}O_8N_3$ Mono-acetyl-3-dimethyl-1,1'-isatyd (E. Stollé u. M. Merkle) 139, 395.
 $C_{20}H_{20}ON_3$ Acetyl-diskatol. Acetyl-di-(7-methylindol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
 $C_{20}H_{20}O_3N_3$ 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -methyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 186. — 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -isopropyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 188. — 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -propyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 187. — 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-n-propylester (H. John u. G. Behmel) 139, 284.

— 20 IV —

- $C_{20}H_{14}O_6S_2Mg.6H_2O$ Magnesium- β -naphthol-sulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 252.
 $C_{20}H_{14}O_6S_2Bo.4H_2O$ Beryllium-(α -naphthol-sulfonat) (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.
 $C_{20}H_{14}O_6S_2Ba.1\frac{1}{2}H_2O$ Barium-(α -naphthol-sulfonat) (V. Čupr u. J. Širůček) 139, 251.
 $C_{20}H_{16}O_4N_6Br$ 4,6-Dinitro-brom-1-oxy-2,3-benzyl-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 238.

 C_{21} -Gruppe

- $C_{21}H_{17}ON_3$ Zimtal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 204.
 $C_{21}H_{17}O_3N_7$ Bis-(nitrobenzolazo)-tyrosin (M. Busch u. Mitarb.) 140, 128.
 $C_{21}H_{20}O_3N_3$ Carbäthoxy-di-(7-methylindol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172. — 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-n-butylester (H. John u. G. Behmel) 139, 285.
 $C_{21}H_{20}O_3N_4$ Di-cyclohexyl-m-tolylendiamin-dicarbonensäure-dinitril (Bucherer u. Fischbeck) 140, 87.

 C_{22} -Gruppe

- $C_{22}H_{16}N_3$ 2-Phenyl-4'-benzylidamino-chinolin (H. John) 139, 102.
 $C_{22}H_{18}N_3$ 2-Phenyl-4'-benzylamino-chinolin (H. John) 139, 102, 103.

— 23 III —

- $C_{22}H_{16}ON_3$ 2-Phenyl-4'-benzoylamino-chinolin (H. John) 139, 100.
 $C_{22}H_{16}O_3Se$ Diphenyl-selenonaphthyl-essigsäure (G. Komppa u. G. A. Nyman) 139, 286.

- $C_{23}H_{17}O_3N$ 2-(μ)-Phenyl-6-Benzoyloxy-4,7-Xyl-oxazol (F. Henrich u. Mitarb.) 140, 6.
 $C_{23}H_{15}ON_4$ 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure- α -pyridinamid (H. John u. G. Behmel) 139, 287.
 $C_{23}H_{21}O_2N_5$ N,N'-Dibenzoyl-p-dimethylamino-phenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 152.
 $C_{23}H_{21}O_7N_5$ 4,6-Dinitro-2-oxo-1,8-phenyl-p-äthoxy-dihydrobenzotriazol (St. Secareanu u. J. Lupas) 140, 96.
 $C_{23}H_{23}ON_5$ 2-Phenyl-chinoly- β -aminoessigsäure-piperidid (H. John u. G. Behmel) 139, 288.
 $C_{23}H_{24}O_2N_5$ 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -propyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 137. — 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-i-amylester (H. John u. G. Behmel) 139, 286.

C₂₃-Gruppe

- $C_{23}H_{16}N_3$ 2-Phenyl-4'-(p-methyl)-benzylidenamino-chinolin (H. John) 139, 102.

— 23 III —

- $C_{23}H_{16}ON_3$ β -Benzoyl-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
 — 2-Phenyl-4'-(p-methoxy)-benzylidenamino-chinolin (H. John) 139, 102.
 $C_{23}H_{18}O_2N_3$ 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -phenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 239. — 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-phenylester (H. John u. G. Behmel) 139, 286.
 $C_{23}H_{18}O_4N_3$ Phenyl-1-methyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 336.

— 23 IV —

- $C_{23}H_{20}O_2N_2S$ Tolylsulfo-diindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.

C₂₄-Gruppe

- $C_{24}H_{20}O_2N_3$ 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-tolyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 239. — 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -benzyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 240.
 $C_{24}H_{21}ON_3$ 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-benzylamid (H. John u. G. Behmel) 139, 286.
 $C_{24}H_{25}O_2N_3$ N,N'-Dibenzoyl-p-diäthylaminophenylhydrazin (Stollé u. Gunzert) 139, 159.

C₂₅-Gruppe

- $C_{25}H_{19}N_3$ Phenylbenzal-p-aminoazobenzol (D. Vorländer und H. Schuster) 140, 208.
 $C_{25}H_{20}N_3$ Benzal-p-aminotriphenylamin (Stollé u. Gunzert) 139, 159.

— 25 III —

- $C_{25}H_{19}ON_3$ p-Phenylbenzal-p-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 205.
 $C_{25}H_{20}ON_3$ Monobenzoyl-p-aminotriphenylamin (Stollé u. Gunzert) 139, 159.
 $C_{25}H_{20}O_2N_3$ Monoacetyl-3-phenyl-1-methyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 337. — Monoacetyl-3-methyl-1-phenyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 337.

- $C_{20}H_{22}O_2N_2$ Benzoyl-di-[7-methylindol] (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165. — 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -äthyl- ω -phenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 241.
 $C_{20}H_{24}O_2N_2$ 2-Phenyl-4-chinoly- β -aminoessigsäure-p-phenetidid (H. John u. G. Behmel) 139, 587.

— 25 IV —

- $C_{25}H_{34}O_2N_2S$ Toluylsulfo-diskatol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
 $C_{25}H_{32}ON_2Br_2$ Cinchonin-dihomoneurin-bromid (Cinchonin-di-bromallylat) (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.
 $C_{25}H_{32}ON_2J_2$ Cinchonin-dihomoneurin-jodid (Cinchonin-di-jodallylat) (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 258.

 C_{26} -Gruppe

- $C_{26}H_{28}ON_2$ Acetyl-triindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.
 $C_{26}H_{24}O_2N_2$ 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-tolyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 240. — 2-Phenyl-chinoly-4'- β -(α -p-isopropylphenyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 250.
 $C_{26}H_{26}O_2N_2$ Benzoyl-cinchonin (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 259.

— 26 IV —

- $C_{30}H_{16}O_4N_2Br$ 4,6-Dinitro-1-oxy-2,3-naphthyl-dihydrobenzotriazol (Secareanu u. Lupas) 140, 239.
 $C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2 \cdot 3H_2O$ Chinin-dihomoneurin-bromid (Chinin-di-bromallylat) (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 256.
 $C_{30}H_{24}O_2N_2J_2 \cdot 3H_2O$ Chinin-dihomoneurin-jodid (Chinin-di-jodallylat) (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 257.

 C_{27} -Gruppe

- $C_{27}H_{22}O_2N_2$ Diacetyl-3,8'-phenyl-1-methyl-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 336.
 $C_{27}H_{26}O_2N_2$ Carbäthoxy-triindol (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.

— 27 IV —

- $C_{27}H_{20}O_2N_2Br$ Benzoyl-cinchonin-monomethyl-bromid (E. Macovski u. Mitarb.) 139, 259.
 $C_{27}H_{20}O_2N_2J$ Benzoyl-cinchonin-monomethyl-jodid (E. Macovski u. Mitarbeiter) 139, 260.

 C_{28} -Gruppe

- $C_{28}H_{20}O_4N_2$ Diphenyl-1-1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 332.

 C_{29} -Gruppe

- $C_{29}H_{24}O$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-oxy- Δ -3,4-cyclo-penten (W. Dilthey u. Mitarb.) 139, 12.

— 29 III —

- $C_{29}H_{26}ON_2$ Acetyl-tri-7-(methylindol) (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 172.

C₃₀-Gruppe

- C₃₀H₂₂O₅N₂** Monoacetyl-3-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 331.
C₃₀H₂₂O₅N₂ Tri-*o*-toluyl-aminoresorcin (F. Henrich u. F. Braun) 139, 340.

C₃₁-Gruppe

- C₃₁H₂₄N₄** N,N'-Bis-(3-phenyl-4'-chinolyl)-methylen-diamin (H. John) 139, 103.
 — 81 III —
C₃₁H₂₃N₄S N,N'-Bis-(3-phenyl-4'-chinolyl)-thioharnstoff (H. John) 139, 103.
C₃₁H₂₇O₅N Tri-*p*-toluyl-aminokresorcin (F. Henrich u. F. Braun) 139, 341.

C₃₂-Gruppe

- C₃₂H₂₄N₆** Terephthal-bis-*p*-aminoazobenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 208.
 — 82 III —
C₃₂H₂₄O₂N₆ Terephthal-bis-*p*-aminoazoxybenzol (D. Vorländer u. H. Schuster) 140, 208.
C₃₂H₂₄O₅N₂ Diacetyl-3,3'-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 332.

C₃₃-Gruppe

- C₃₃H₂₆O₂N₃** 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-pentadecyl)-aminoessigsäure (H. John) 139, 188.

C₃₄-Gruppe

- C₃₄H₂₂O₄N₄FeCl** α-Chlor-Hämin (Schmitz-Dumont u. Hamann) 139, 165.

C₃₅-Gruppe

- C₃₅H₂₄O₅N₂** Monobenzoyl-3-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 333.
C₃₅H₂₀O₂N₃ 2-Phenyl-chinolyl-4'-β-(α-pentadecyl)-aminoessigsäure-äthylester (H. John) 139, 188.

C₃₈-Gruppe

- C₃₈H₂₈O₁₂** β-Trimethyl-brasilopinakon (P. Pfeiffer u. P. Schneider) 140, 18.

C₄₂-Gruppe

- C₄₂H₂₈O₆N₂** Dibenzoyl-3,3'-diphenyl-1,1'-isatyd (R. Stollé u. M. Merkle) 139, 334.

